

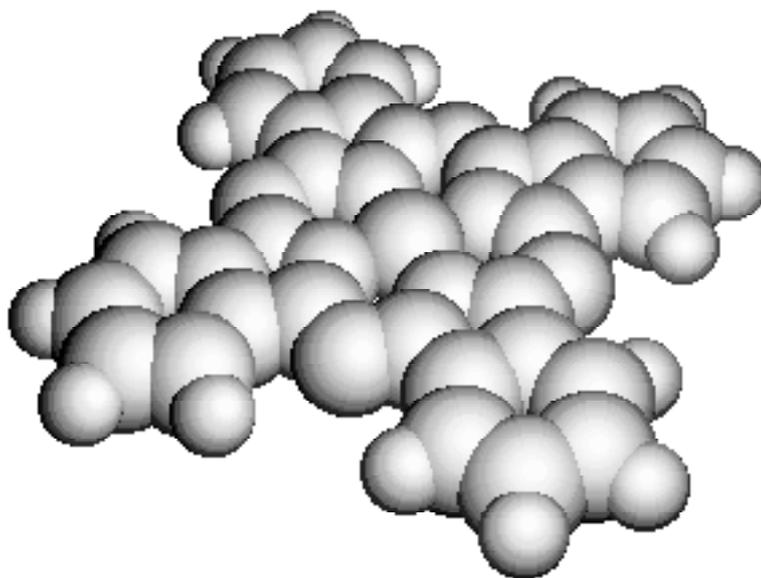
# N<sub>4</sub>-Chelatelektroden für die Organische Elektrosynthese

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs 6 (Biologie-Chemie-Geographie)  
der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg  
vorgelegt von

*Rolf Jansen*

aus Dorsten



Duisburg 1994

Berichterstatter:

Prof. Dr. F. Beck

Prof. Dr. J. W. Schultze

Tag der mündlichen Prüfung:

19. September 1994

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Fritz Beck angeregt und betreut. Die praktischen Arbeiten wurden von Januar 1989 bis Juni 1992 im Fachgebiet Elektrochemie des Fachbereichs 6 (Biologie-Chemie-Geographie) der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Fritz Beck für die interessante Themenstellung, für seinen wissenschaftlichen Rat, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und für die Bereitstellung der Möglichkeiten und Mittel zur Durchführung der Arbeit.

Ich danke Herrn Dr. Holger Krohn für die vielen technischen Hinweise und für seine Unterstützung beim apparativen Aufbau.

Ich danke allen Mitarbeitern im Fachgebiet Elektrochemie für anregende Diskussionen, für die gute Zusammenarbeit und für das angenehme Arbeitsklima.

Ich danke Herrn Ibsch im Fachgebiet Anorganische Chemie für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme.

Ich danke Herrn Dipl.-Phys. Stephan Welzel-Gerth im Fachgebiet Experimentelle Tieftemperaturphysik für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Der BASF AG danke ich für die Bereitstellung von  $N_4$ -Chelaten, Lacken und Tensiden. Der Firma DuPont danke ich für die Bereitstellung der Teflondispersion.



# Inhalt



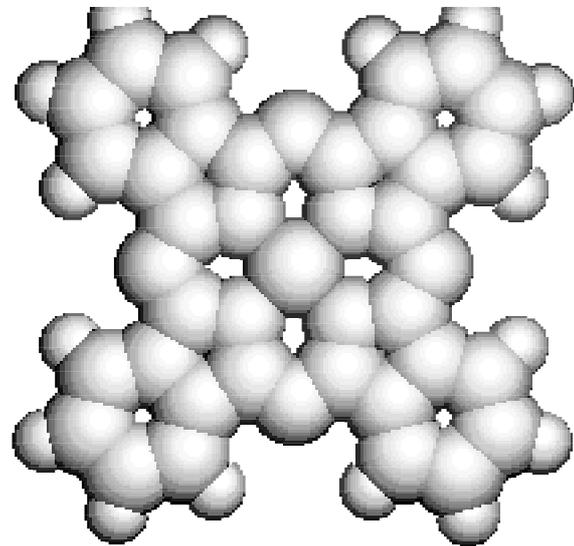
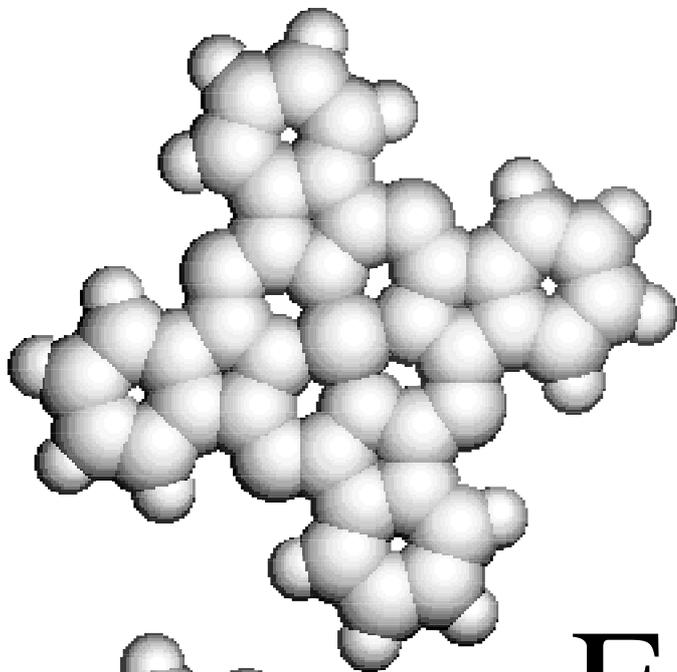
# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
1	Allgemeines zu den $N_4$ -Chelaten .....	3
2	Katalyse, Elektrokatalyse und Redoxkatalyse mit $N_4$ -Chelaten ..	5
3	Elektrochemie der $N_4$ -Chelate .....	12
4	Zielsetzung der Arbeit .....	17
<b>2</b>	<b>Experimentelles</b> .....	<b>23</b>
1	Allgemeine Meßbedingungen .....	23
2	Bezugselektroden .....	23
3	$N_4$ -Chelate .....	24
4	Elektrolyte und Chemikalien .....	26
5	Herstellung der Arbeitselektroden .....	28
1	Basismaterial .....	28
2	Elektrodendesign .....	28
3	Herstellung der Aufdampfschichten .....	30
1	Allgemeines .....	30
2	Neuer Verdampfer für organische Substanzen .....	30
3	Anordnung der Substrate in der Aufdampfanlage .....	32
4	Temperaturregelung .....	33
5	Eichung des Schichtdickenmonitors .....	35
6	Aufdampfen unter Plasmabedingungen .....	37
4	Herstellung polymergebundener Schichten .....	38
1	PTFE als Binder .....	38
2	Klarlacke als Binder .....	39
<b>6</b>	<b>Elektrochemische Meßzellen</b> .....	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>Elektrochemische Methoden</b> .....	<b>44</b>
1	Zyklovoltammetrie, Chronoamperometrie, Chronopotentiometrie .....	46
2	Messungen mit der rotierenden Ring-/Scheibenelektrode .....	48
3	Impedanzspektroskopie .....	49
4	Potentiodynamische Impedanzmessungen .....	50
5	Messungen mit der modulierten rotierenden Scheibenelektrode .....	51
6	Elektrolysen .....	51
1	HPLC-Analytik .....	51
<b>8</b>	<b>Widerstandsmessungen</b> .....	<b>52</b>

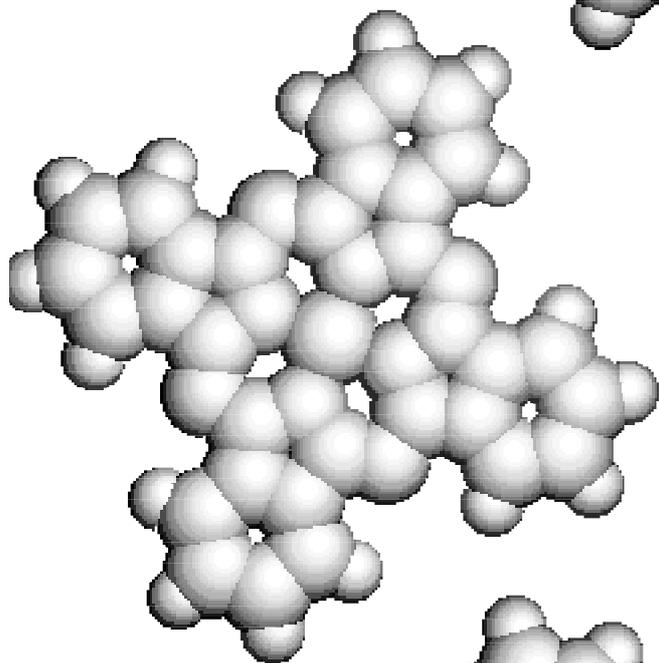
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>57</b>
1	<b>Entwicklung von N<sub>4</sub>-Chelatelektroden</b>	<b>57</b>
1	Aufdampfschichten	57
2	Ausfällschichten aus konzentrierter Schwefelsäure	59
3	Plasmaaufdampfschichten	61
4	Versuche zur elektrophoretischen Schichtbildung	64
5	Dispersionselektrode	65
6	Polymerverbundsichten	66
2	<b>Langsame zyklische Voltammetrie</b>	<b>69</b>
1	Übersichtszyklovoltammogramme im Acetonitrilelektrolyten	69
2	Innere Zyklen im Acetonitrilelektrolyten: Kristallmodifikationen von CuPc- und NiPc-Dünnschichten	76
3	Einflüsse des Lösungsmittel-/Elektrolytsystems	83
1	Acetonitrilelektrolyte	83
2	Saure wäßrige Elektrolyte	83
3	Neutrale wäßrige Elektrolyte	87
4	CuPc/PTFE-Schichten in wäßrigen Elektrolyten	89
4	Elektrochromie	93
5	Kathodisches Verhalten im negativen Potentialbereich	95
3	<b>Schnelle Messungen</b>	<b>99</b>
1	Spannungsgeschwindigkeitsreihe	99
2	Einschaltmessungen	101
4	<b>Insertionsgrade und Ladungsstöchiometrie</b>	<b>104</b>
5	<b>Redoxkapazität und Zyklenstabilität der CuPc-Verbundsichten</b>	<b>112</b>
1	Relative Redoxkapazität	114
2	Zyklenstabilität der Verbundsichten	117
6	<b>Experimente mit der rotierenden Ring-/Scheibenelektrode</b>	<b>118</b>
1	Einführung	118
2	Messungen mit Kupferphthalocyanin	119
1	Schichtdickenreihe	124
2	Wasserreihe	127
3	Temperaturreihe	129
4	Drehzahlreihe	131
3	RRSE-Untersuchungen mit den anderen N <sub>4</sub> -Chelaten	133
1	Nickelphthalocyanin	133
2	Cobalt- und Eisenphthalocyanin	136
3	Kupfer- und Cobalttetraphenylporphin und Cobalttetraazaannulen	139
6	Simultane Voltammetrie von Scheibe und Ring	141

7	RRSE-Untersuchungen in wäßrigen Elektrolyten .....	143
8	Einfluß von nucleophilen Additiven .....	147
<b>7</b>	<b>Oberflächenoxidation .....</b>	<b>149</b>
1	Kapazitive Ströme in den Zyklovoltammogrammen .....	149
2	Impedanzspektroskopie .....	151
3	Potentiodynamische Impedanz .....	159
<b>8</b>	<b>Spezifischer Widerstand, Schichtdicke und Rauigkeit von CuPc/PTFE-Verbundschichten .....</b>	<b>168</b>
1	Widerstandsmessungen .....	168
2	Widerstand und Rauigkeit .....	169
3	Spezifischer Widerstand .....	173
4	Spannungsabhängigkeit des Widerstands .....	175
<b>9</b>	<b>Röntgendiffraktometrie .....</b>	<b>176</b>
<b>10</b>	<b>REM-Aufnahmen .....</b>	<b>178</b>
1	CuPc-Aufdampfschichten .....	178
2	CuPc/PTFE-Verbundschichten .....	179
<b>11</b>	<b>TEM-Aufnahmen .....</b>	<b>183</b>
<b>12</b>	<b>Anodische Oxidationen von organischen Verbindungen an N<sub>4</sub>-Chelatelektroden .....</b>	<b>187</b>
1	Hydrochinon .....	187
1	Zyklovoltammetrie an CuPc-, Platin- und Glaskohlenstoffelektroden .....	187
2	Hydrochinonoxidation an CuPc, NiPc, CoPc und FePc: Korrelation mit der MePc-Oberflächenoxidation .....	191
3	Hydrochinonoxidation an CuPc/PTFE-Verbundelektroden .....	194
4	Galvanostatische Elektrolyse von Hydrochinon .....	197
2	Oxalsäure .....	198
3	2-Propanol .....	199
4	Cystein .....	201
1	Neutraler Elektrolyt .....	202
2	Cysteinoxidation an CuPc, NiPc, CoPc und FePc: Korrelation mit der MePc-Oberflächenoxidation .....	204
3	Saurer Elektrolyt .....	209
4	Alkalischer Elektrolyt .....	210
5	Cysteinoxidation an der rotierenden Scheibenelektrode .....	213
6	Kinetisches Modell für die potentiostatische Oxidation von Cystein an der rotierenden Scheibenelektrode .....	215
7	Elektrolysen von L-Cystein .....	221
5	Ethanthiol .....	225
6	Thiophenol .....	232

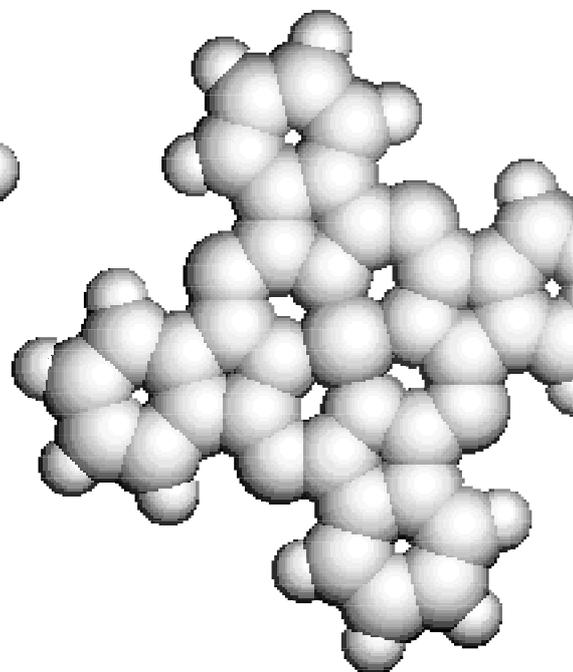
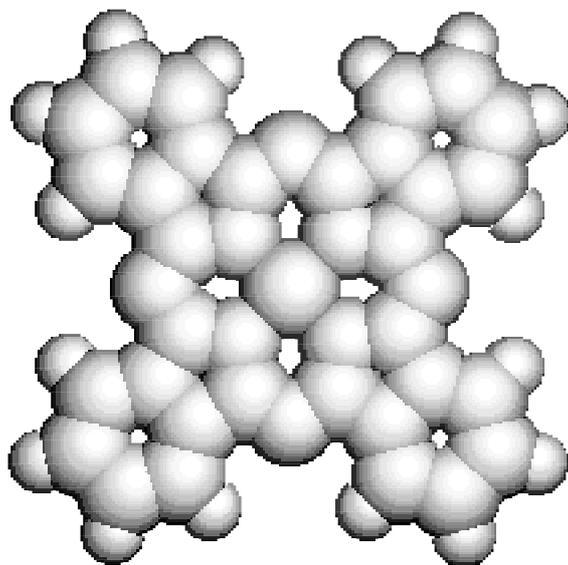
<b>4</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>237</b>
1	Redoxverhalten der $N_4$ -Chelate .....	237
2	Anodische Insertion von Anionen .....	241
1	Insertion aus wäßrigen Elektrolyten .....	241
2	Insertion aus Acetonitrilelektrolyten .....	242
1	Abhängigkeit von Spannungsgeschwindigkeit und Schichtdicke .....	243
2	Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Anioneninsertion .....	244
3	Anodische Auflösung von $N_4$ -Chelaten .....	245
1	Aktive anodische Auflösung .....	246
2	Insertionsinduzierte anodische Auflösung .....	247
4	Oberflächenredoxzustände .....	250
1	Interpretation der empirischen Modellschaltbilder zur Erklärung des Impedanzverhaltens .....	262
1	CuPc und NiPc im Acetonitrilelektrolyten .....	262
2	MePc im wäßrigen Elektrolyten .....	263
2	Potentiodynamisches Impedanzverhalten .....	263
5	Ladungstransport in polymergebundenen MePc-Verbundschichten .....	264
6	Mechanismus der anodischen Oxidation von organischen Verbindungen an $N_4$ -Chelaten .....	266
7	Möglichkeiten zur Realisierung von $N_4$ -Chelatsyntheseelektroden .....	269
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>273</b>
<b>6</b>	<b>Abkürzungen und Symbole</b> .....	<b>279</b>
1	Abkürzungen .....	279
2	Symbole .....	282



# Einleitung



***1***



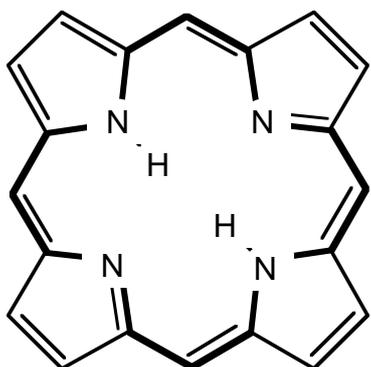


# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines zu den $N_4$ -Chelaten

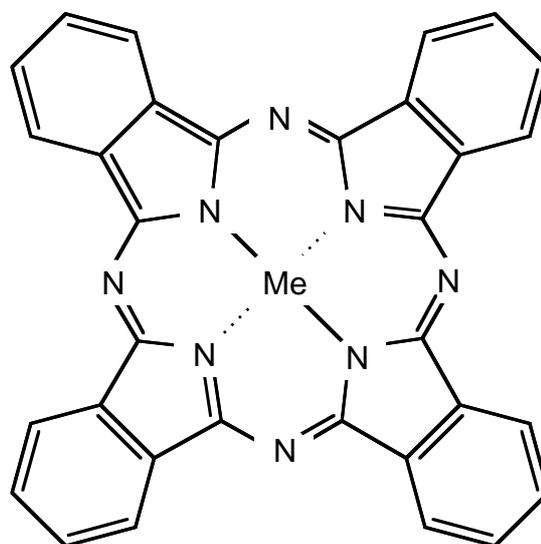
$N_4$ -Chelatliganden sind organische, planare Makrozyklen mit einem über den ganzen Ring konjugierten  $\pi$ -System. Charakteristisch ist die quadratische Anordnung von vier Stickstoffatomen im Inneren des Makrozyklus. Diese Stickstoffatome sind in der Lage, Metallionen chelatisierend zu komplexieren. Mit zweiwertigen Kationen bilden sich ungeladene Chelate. Die  $N_4$ -Chelate sind aufgrund ihres ausgedehnten, aromatischen  $\pi$ -Systems stark gefärbt.

Die Porphyrine<sup>1</sup> bilden die bekannteste Gruppe unter den  $N_4$ -Chelaten. Die Basisstruktur ist die des **Porphins**, in dem vier Pyrroleinheiten in der 2,5-Position über Methin-gruppen zyklisch miteinander verknüpft sind. Zu dieser Gruppe zählen natürliche Por-



**Porphin**

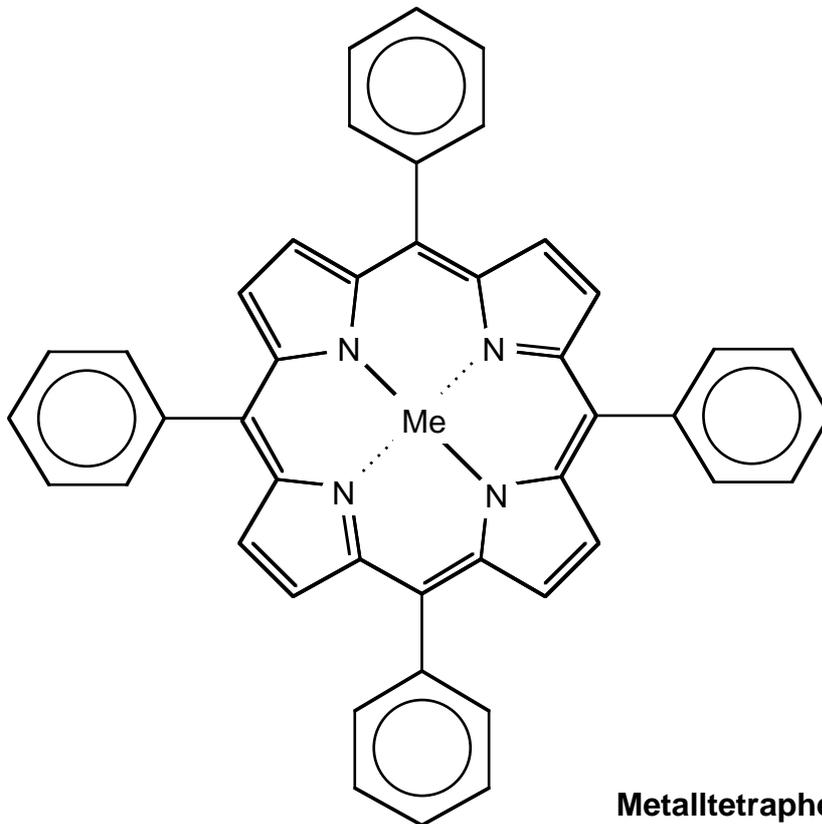
phyrine wie Häm, Chlorophyll und eine Anzahl aktiver Zentren von Enzymen, aber auch die synthetischen Porphyrine **Phthalocyanin** und **Tetraphenylporphin**.



**Metallphthalocyanin (MePc)**

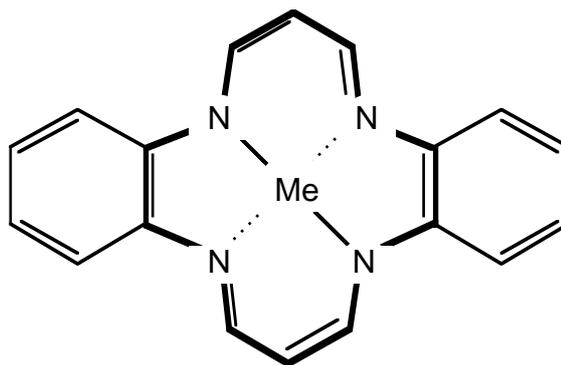
<sup>1</sup> D. Dolphin, Herausgeber, „*The Porphyrines*“, **Bd. 5**, Academic Press, NY, (1978).

Beim Phthalocyanin ( $H_2Pc$ ) – formal Tetrabenzotetraazaporphin – sind die vier Pyrrolringe mit je einem Benzolkern kondensiert, außerdem sind die Methingruppen durch  $-N=$ -Brücken ersetzt. Das Tetraphenylporphin ( $H_2TPP$ ) ergibt sich aus dem Porphin durch die Substitution der vier H-Atome an den Methinbrücken durch Phenylreste.



Die **natürlichen Porphyrine** weisen ein komplexeres Substitutionsmuster auf. Häm ist der Fe(II)-Komplex eines Porphins, das in der Peripherie mit Methyl-, Vinyl- und 2-Carboxyethylresten substituiert ist. Die Stammverbindung des Chlorophylls ist das Dihydroporphin (Chlorin). Es ist im Grunde gleich substituiert wie Häm, allerdings ist ein 2-Carboxyethylrest mit dem langkettigen, ungesättigten Alkohol Phytol verestert. Zusätzlich ist periphär ein 2-Carbomethoxycyclopentenonring, der als Diekmann-Kondensationsprodukt gesehen werden kann, über drei gemeinsame C-Atome angebunden. Im Zentrum des Chlorophylls ist im Gegensatz zum Häm ein Mg(II)-Atom chelatisiert.

Die energieärmste Resonanzstruktur der Porphyrine erstreckt sich, wie am Porphin-Molekül nachgezeichnet, über die 16 Atome des inneren Rings und ist als dianionisches  $18-\pi$ -System entsprechend der  $(4n + 2)$ -Regel von Hückel aromatisch. Das Dibenzotetraaza-[14]-annulen (im folgenden **Tetraazaannulen**,  $H_2TAA$ ) hat zwar das aromatische [14]-Annulen zur Basis, der dianionische Ligand ist aber mit 16  $\pi$ -Elektronen (entlang des nachgezeichneten Pfades - s. nächste Seite) selber nicht aromatisch.



### Metalltetraazaannulen (MeTAA)

Strukturell mit den Porphyrinen verwandt ist das Vitamin B<sub>12</sub> oder Cobalamin. Dem zugrundeliegenden Ringsystem (Corrin) fehlt eine der vier Methinbrücken. Die betroffenen Pyrroleinheiten sind statt dessen direkt aneinander gebunden. Der Corrinring ist im Cobalamin hochsubstituiert und enthält Co(III) als Zentralatom, das neben der äquatorialen Chelatisierung noch zwei zusätzliche axiale Liganden, CN<sup>-</sup> und nucleotidartig gebundenes 5,6-Dimethyl-benzimidazol, aufweist.

### 1.2 Katalyse, Elektrokatalyse und Redoxkatalyse mit N<sub>4</sub>-Chelaten

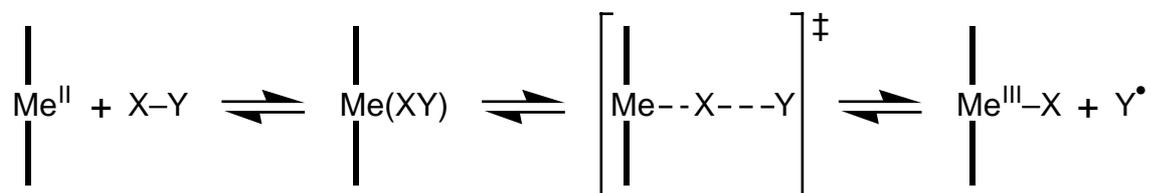
Die N<sub>4</sub>-Chelate übernehmen in der belebten Natur vielfältige Aufgaben, z. B. Gas-transport und Gasspeicherung (Hämoglobin, Myoglobin), sie wirken als Sensibilisatoren in den Photoredoxprozessen der Photosynthese (Chlorophyll) und nicht zuletzt als Redoxkatalysatoren (Cytochrom, Cytochrom-oxidase, Katalasen und Peroxidasen).

Alle diese Fähigkeiten beruhen im Grunde auf der Kombination zweier molekularer Eigenschaften. Erstens können N<sub>4</sub>-Chelatliganden positive bzw. negative Ladungen mit ihrem ausgedehnten, aromatischen π-System reversibel stabilisieren (bei Übergangsmetall-N<sub>4</sub>-Chelaten unter Beteiligung von d-Orbitalen des Metalls, die energetisch zwischen HOMO und LUMO des Liganden liegen). Zweitens stehen axiale Positionen zur weiteren Koordination zur Verfügung. Der Ladungstransfer zu dort koordinierten Molekülen verläuft nach dem klassischen, intramolekularen „inner sphere“-Mechanismus<sup>2</sup> und damit grundsätzlich leichter als ein intermolekularer „outer sphere“-Tunnelprozeß.

Die **Bilder 1 bis 3** (nächste Seite) zeigen schematische Reduktionsreaktionen an N<sub>4</sub>-Chelatmolekülen. Bei X-Y oder A=B handelt es sich um organische oder anorganische Spezies. Die N<sub>4</sub>-Chelatliganden sind senkrecht zur Papierebene eingezeichnet.

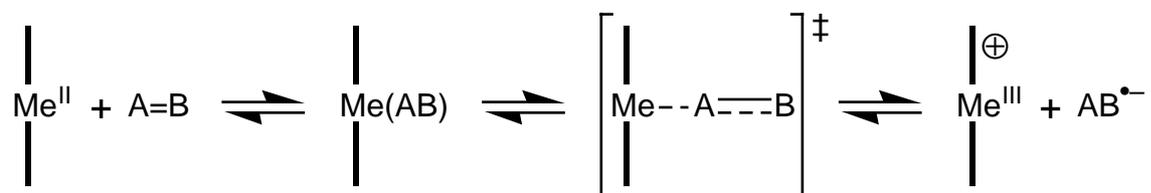
<sup>2</sup> H. Taube, H. Meyers und R. L. Rich, J. Am. Chem. Soc., **75** (1953) 4118;  
H. Taube und H. Meyers, J. Am. Chem. Soc., **76** (1954) 2103.  
H. Taube, „Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution“, Academic Press, NY, (1970).

Korrespondierende Oxidationsreaktionen lassen sich rückwärts formulieren. Die reduktive Spaltung von z. B. Alkylhalogeniden könnte entsprechend **Bild 1** verlaufen.



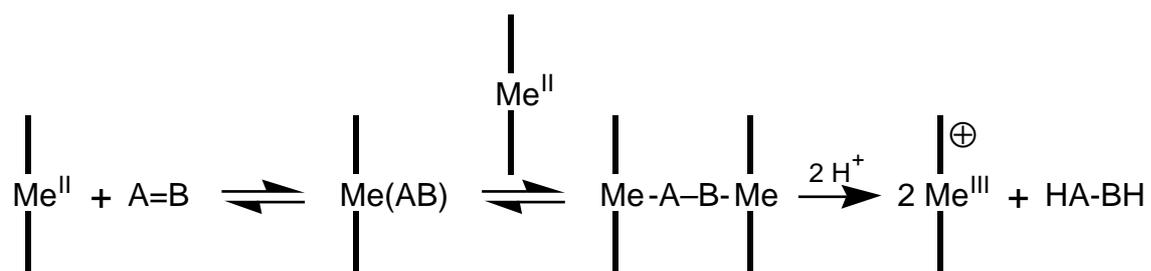
**Bild 1:** Reduktive Spaltung von X-Y

In **Bild 2** wird A=B zu einem Radikalanion reduziert, das z. B. nach Protonierung und einem weiteren, analogen Reduktions-/Protonierungsschritt letztlich zu HA–BH hydriert werden kann.



**Bild 2:** Reduktion der A=B-Doppelbindung

Wie **Bild 3** zeigt, können die beiden Reduktionsschritte auch gleichzeitig unter Bildung eines zweikernigen Komplexes erfolgen, der dann im Anschluß protolysiert wird.



**Bild 3:** Hydrierung von A=B

A=B steht für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, für Carbonyl-, Carboxyl-, Nitro- oder Sulfongruppen, aber auch für Moleküle wie CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und natürlich für O<sub>2</sub>.

Auch wenn die axialen Positionen im N<sub>4</sub>-Chelat bereits besetzt sind, kann es zu Ladungstransferreaktionen zwischen dem N<sub>4</sub>-Chelat und einem angreifenden Molekül kommen. Denkbar ist sowohl ein Ladungstransport durch einen axialen Liganden hindurch als auch ein π-Transfer über den N<sub>4</sub>-Chelatliganden selbst. Beide Fälle verlaufen aber eher nach dem „outer sphere“-Mechanismus.

In den abgebildeten Reaktionen ändert das N<sub>4</sub>-Chelat seine Oxidationsstufe. Am N<sub>4</sub>-Chelat selbst werden aber weder Bindungen irreversibel gebrochen noch irreversibel feste Bindungen gebildet. Ein einfacher Ladungstransfer reicht also aus, um das N<sub>4</sub>-Chelat zu rezyklisieren und damit den Prozeß zu einem Katalysezyklus zu schließen. Die N<sub>4</sub>-Chelate eignen sich daher prinzipiell zur **Katalyse**. Die natürlichen N<sub>4</sub>-Chelate sind allerdings sehr teuer und u. a. thermisch zu instabil. In dieser Hinsicht ausgezeichnete Eigenschaften weisen die Metallphthalocyanine<sup>3-6</sup> auf. Sie können technisch preiswert hergestellt werden; CuPc wird zu > 50 000 t/a als Blaupigment in Farben und Lacken, Kunststoffen, Tinten u. v. a. eingesetzt. Wegen ihrer Unlöslichkeit in den meisten gängigen Lösungsmitteln und ihrer herausragenden chemischen und thermischen Stabilität – im Vakuum läßt sich CuPc bis 900 °C unzersetzt sublimieren – wurden Metallphthalocyanine als heterogene Katalysatoren sowohl für Reaktionen in Lösung als auch für Gasphasenreaktionen untersucht.

Wie das Häm aktivieren Metallphthalocyanine den Sauerstoff. Sehr früh schon wurde über die katalytische Oxidation von Fettsäuren, Ketonen, Aromaten, Cycloaliphaten und von Pinen an NiPc berichtet.<sup>7</sup> Alkene lassen sich katalytisch an CuPc oxidieren.<sup>8</sup> Die Luftoxidation von Phenylalkanen und Phenylcycloalkanen, z. B. von Cumol zu Cumolhydroperoxid, wird durch MnPc, FePc, CoPc, NiPc, CuPc und ZnPc katalysiert.<sup>9</sup>

- 
- <sup>3</sup> F. H. Moser und A. L. Thomas, „*Phthalocyanine Compounds*“, Reinhold Publishing Corp., NY, Chapman & Hall Ltd., London, 1963.
- <sup>4</sup> R. Sappok, Ullmanns Enzycl. Techn. Chem., 4. Aufl., **18** (1979) 501.
- <sup>5</sup> F. H. Moser und A. L. Thomas, „*The Phthalocyanines*“, I & II, CRC Press, Boca Raton, FL, 1983.
- <sup>6</sup> D. Wöhrle und G. Meyer, Kontakte (Darmstadt), **1985**(3), 38 und D. Wöhrle, *ibid.*, **1986**(1), 24.
- <sup>7</sup> C. Paquot, C. R. Acad. Sci. Paris, **209** (1939) 171.  
C. Paquot, Bull. Soc. Chim. France, **8** (1941) 695.  
C. Paquot, C. R. Acad. Sci. Paris, **214** (1942) 173.  
C. Paquot, Bull. Soc. Chim. France, **12** (1945) 450.  
C. Paquot und F. de Goursac, Bull. Soc. Chim. France, **17** (1950) 2.
- <sup>8</sup> M. Baldwin, US-Pat. 2 688 603 (9/1954).
- <sup>9</sup> H. Hock und H. Kropf, DBP 1 041 960 (Ruhrchemie, 1954).  
H. Hock und H. Kropf, J. Prakt. Chem., **9** (1959) 173.  
H. Kropf, J. Prakt. Chem., **13** (1961) 285.  
H. Kropf, Erdöl Kohle, **15** (1962) 78.  
H. Kropf, Tetrahedron Lett., **1962**, 577.  
H. Kropf, W. Gebert und K. Franke, Tetrahedron Lett., **1968**, 5527.  
H. Kropf und W. Knabjohann, Liebigs Ann. Chem., **739** (1970) 95.  
H. Kropf und K. Knaack, Tetrahedron, **28** (1972) 1143.  
H. Kropf, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **11** (1972) 239.  
H. Kropf und B. Kasper, Liebigs Ann. Chem., **1975**(12) 2232.  
H. Kropf, W. Vogel und I. Kybury, Liebigs Ann. Chem., **1976**(7-8), 2232.  
H. Kropf, W. Vogel und P. Seckel, Liebigs Ann. Chem., **1977**(7), 1125.  
H. Kropf und D. Gürtler, Liebigs Ann. Chem., **1976**(3), 519.

Jedoch katalysieren die Phthalocyanine von Mn, Fe und Co auch die Zersetzung der Hydroperoxide und sind daher für die praktische Anwendung wenig geeignet. Hier findet man die Katalasewirkung des Häm wieder. Einen ausgeprägten Einfluß auf die Kinetik der Peroxidzerersetzung haben Viskosität und Polarität des Lösungsmittels.<sup>10</sup>

Weitere Beispiele sind die MePc-katalysierten Luftoxidationen von sekundären Alkoholen zu Ketonen<sup>11, 12</sup>, von 2,6-Dialkylphenolen zu 2,6-Dialkylbenzochinonen<sup>13</sup>, von Halocumol zu Haloacetophenon<sup>14</sup>, von Propen zu Propylenoxid, von Acetaldehyd zu Peressigsäure und von p-Methoxytoluol zu p-Methoxybenzaldehyd<sup>15</sup>. Für die Luftoxidation von Mercaptanen zu Disulfiden werden Phthalocyanine als heterogene und homogene Katalysatoren eingesetzt<sup>16-18</sup>, so z. B. im technischen Ausmaß beim „Süßen“ von Rohölen und Raffineriezwischenprodukten.<sup>19-21</sup> Bei den homogenen Katalysatoren handelt es sich um die wasserlöslichen Tetrasulfonsäurederivate MeTSPc.<sup>22</sup>

Cobalt-, Rhodium- oder Iridiumphthalocyanin katalysieren die Übertragung von CO bei der Carbonylierung von Alkoholen.<sup>23</sup> Die Decarboxylierung von Brenztraubensäure<sup>24</sup> sowie die Decarbonylierung von Furfural<sup>25</sup> und die Hydrodenitrogenierung von Pyrrol<sup>26</sup> sind Beispiele für MePc-katalysierte Eliminierungen.

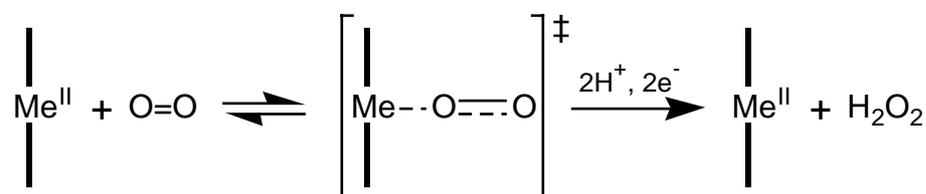
- 
- <sup>10</sup> H. Kropf, *Liebigs Ann. Chem.*, **637** (1960) 111.  
H. Kropf, J. Spangenberg, A. Gunst und J. Hinrichsen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**(12), 1923.  
H. Kropf und S. Ivanow, *Izv. Khim.*, **20** (1987) 27.
- <sup>11</sup> F. Steinbach und K. Hiltner, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **83** (1973) 126.  
F. Steinbach und H. H. Schmidt, *J. Catal.*, **39** (1975) 190.
- <sup>12</sup> N. Takamiya, M. Takano, N. Miyata, und H. Shoji, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1981**(3), 326, vgl. *CA95*(5):41775m.
- <sup>13</sup> V. M. Kothari und J. J. Tazuma, *J. Catal.*, **41** (1976) 180.
- <sup>14</sup> D. Vofsi, M. Martan und J. F. Cohen, *DOS 2 302 751*, 1973, vgl. *CA79*(17):104946k.
- <sup>15</sup> J. Imamura, *Sekiyu Gakkaishi*, **29** (1986) 354, vgl. *CA106*(10):69064y.
- <sup>16</sup> F. Steinbach und H. H. Schmidt, *J. Catal.*, **29** (1973) 515.  
F. Steinbach und H. H. Schmidt, *J. Catal.*, **52** (1978) 302.
- <sup>17</sup> Yu. M. Afanas'ev, A. V. Gladkii, L. F. Sokolina, und V. A. Borodataya, *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), **52** (1979) 405.
- <sup>18</sup> A. G. Akhmadullina, I. K. Khrushcheva, A. M. Mazgarov und N. M. Abramova, *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, **1985**(8) 42.
- <sup>19</sup> S. Takase, M. Nambu, H. Watanabe und T. Shioiri, *US 3 565 959*, 1971, vgl. *CA75*(4):23609t.
- <sup>20</sup> R. Laleuf und J. Nechtschein, *GB 1 260 030*, 1972, vgl. *CA76*(24):145401k.
- <sup>21</sup> D. H. J. Carlson, *US 4 276 194*, 1981, vgl. *CA95*(12):100393k.
- <sup>22</sup> Universal Oil Products, *GB 849 998*, 1959.  
Universal Oil Products, *NL 76/8824*, 1978, vgl. *CA89*(14):117037w.
- <sup>23</sup> L. Schmerling und E. H. Homeier, *US 4 100 359*, 1978, vgl. *CA90*(3):22340w.
- <sup>24</sup> L. M. Il'ina, S. A. Borisenkova, A. P. Rudenko und E. V. Lavrova, *Vestn. Mosk. Univ., Khim.*, **13** (1972) 249, vgl. *CA77*(24):152649w.
- <sup>25</sup> N. Takamiya, K. Koizumi, M. Takano und S. Murai, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1979**(9), 1141, vgl. *CA92*(5):41665p.
- <sup>26</sup> N. Takamiya, K. Koizumi und M. Takano, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1980**(12), 1819, vgl. *CA94*(15):120562x.

Die Zersetzung von HCOOH<sup>27</sup> und die Oxidation bzw. die Zersetzung kleiner, anorganischer Moleküle, CO, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, wird durch MePc katalysiert.

Der H-D-Austausch zwischen Deuterium und Wasser, die Knallgasreaktion und die p-o-Wasserstoffumlagerung werden durch Phthalocyanine katalysiert.<sup>28</sup> Hierzu ist die Aktivierung der H<sub>2</sub>-Bindung durch den Katalysator notwendig. Später wurde auch von katalytischen Gasphasenhydrierungen und -dehydrierungen an MePc, beispielsweise im System Allylalkohol/Propanol/Propanal/Acrolein, berichtet.<sup>29</sup> Die Zentren für die H<sub>2</sub>-Aktivierung sollen die Stickstoffatome des Pc-Liganden sein, das Substrat ist am zentralen Metallatom koordiniert. Hierfür wurde der Ausdruck bifunktionaler Katalysator geprägt. Bifunktionelle Katalysatoren sind demnach solche, bei denen zwei unterschiedliche Substrate an zwei unterschiedlichen Zentren aktiviert und dadurch zur Reaktion gebracht werden.<sup>29b</sup>

Hier drängt sich der Vergleich mit den klassischen Hydrierkatalysatoren Pt, Pd, Ir, Ni usw. auf. Die genannten Metalle weisen mittlere Adsorptionenthalpien für Wasserstoff auf. Diese reichen gerade aus, die H<sub>2</sub>-Bindung zu spalten und damit den Wasserstoff zu aktivieren. Bei zu kleinen Adsorptionenthalpien ist das nicht möglich, und zu hohe führen zu einer irreversibel festen Me-H-Bindung, so daß der Wasserstoff nicht mehr auf ein Substratmolekül übertragen werden kann.

Bei den Reaktionen in den Bildern 1-3 ist der Katalysezyklus noch nicht geschlossen. Hierzu muß das N<sub>4</sub>-Chelat erst in seine ursprüngliche Oxidationsstufe zurückversetzt werden. Bei den Übertragungsreaktionen von O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> geschieht das direkt bei der Reaktion mit dem Substrat, es erfolgt ja netto kein Ladungstransport über den Katalysator. Das Beispiel der O<sub>2</sub>-Reduktion analog zu Bild 2 oder 3 zeigt jedoch, daß sich der Katalysezyklus in anderen Fällen nur durch einen zusätzlichen, beispielsweise kathodischen, Ladungstransfer schließen läßt, wie etwa bei der **Elektrokatalyse** in **Bild 4**.



**Bild 4:** Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion

<sup>27</sup> W. Hanke, Z. Anorg. Allg. Chem., **343** (1966) 121 und W. Hanke, *ibid.*, **347** (1966) 67.

<sup>28</sup> M. Calvin, E. G. Cockbain und M. Polanyi, Trans Faraday Soc., **32** (1936) 1436.

M. Calvin, D. D. Eley und M. Polanyi, Trans Faraday Soc., **32** (1936) 1443.

<sup>29</sup> a) H. Kropf und K. Knaack, Liebigs Ann. Chem., **757** (1972) 121.

b) H. Kropf und D. H. Witt in „Katalyse an Phthalocyaninen“, Symposium, 10.5.72 in Hamburg, H. Kropf und F. Steinbach, Herausgeber, S. 139, Thieme, Stuttgart 1973.

Faßt man die Reaktion in **Bild 4** elementar auf, so erfolgt der elektrochemische Ladungsdurchtritt im Moment und am Ort der Umsetzung. Grundsätzlich ist es für die Ladungsbilanz natürlich unerheblich, wann und wo der Ladungstransfer in die Reaktion eingreift. Wichtig ist nur, daß eine gewisse Menge von aktivem Katalysator ständig vorhanden ist. In diesem Sinn verallgemeinert, handelt es sich bei **Bild 4** um eine Redoxkatalyse. Der Redoxkatalysator wird in einem chemischen Schritt verbraucht und in einem elektrochemischen Schritt zurückgeführt.\* Hierzu kann er sowohl im Elektrolyten gelöst als auch auf der Elektrode fixiert sein. Im ersten Fall spricht man von **homogener Redoxkatalyse** und im zweiten Fall von **heterogener Redoxkatalyse**.<sup>30</sup>

Die Elektrokatalyse an der Sauerstoffelektrode entsprechend Bild 4 gehört zu den bestuntersuchten Aspekten der  $N_4$ -Chelate. In einer Vielzahl von Arbeiten, initiiert durch die ersten Ergebnisse von JASINSKI<sup>31</sup>, wurden die mechanistischen Details aufgeklärt und die  $N_4$ -Chelate speziell im Hinblick auf eine Anwendung für edelmetallfreie Sauerstoffelektroden in Brennstoffzellen untersucht.<sup>32-40</sup>

\* oder gleichwertig: Der Redoxkatalysator wird in einem elektrochemischen Schritt gebildet und in einem chemischen Schritt zurückgeführt.

<sup>30</sup> F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **77** (1973) 353.

F. Beck, B. Wermeckes, E. Zimmer, DECHEMA-Monographien, **1988**.

<sup>31</sup> R. Jasinski, Nature (London), **201** (1964) 1212.

R. Jasinski, J. Electrochem. Soc., **112** (1965) 526.

<sup>32</sup> H. Jahnke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **72** (1968) 1953.

H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann in „Katalyse an Phthalocyaninen“, Symposium, 10.5.72 in Hamburg, H. Kropf und F. Steinbach, Herausgeber, S. 71, Thieme, Stuttgart 1973.

H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann, Bosch Techn. Berichte, **4** (1973) 98.

H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann in „Electrocatalysis“, M. W. Breiter, Herausgeber, S. 303, The Electrochem. Soc., Princeton, 1974.

H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann, Topics in Current Chemistry, **61** (1976) 135.

<sup>33</sup> H. Alt, H. Binder, W. Lindner und G. Sandstede in „From Electrocatalysis to Fuel Cells“, G. Sandstede, Herausgeber, Univ. of Washington Press, Seattle, 1971.

G. Sandstede, Chem.-Ing.-Tech., **43** (1971) 495.

H. Alt, H. Binder, W. Lindner und G. Sandstede, J. Electroanal. Chem., **31** (1971) 19.

H. Alt, H. Binder und G. Sandstede, J. Catal., **28** (1973) 8.

H. Behret, H. Binder, W. Clauberg und G. Sandstede in „Proceed. Symp. Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage“, J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan und F. G. Will, Herausgeber, S. 519, The Electrochem. Soc., Princeton, 1977.

H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstede, Z. Phys. Chem. N.F., **113** (1978) 97.

H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstede, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **83** (1979) 139.

H. Behret, H. Binder, G. Sandstede und G. G. Scherer, J. Electroanal. Chem., **117** (1981) 29.

<sup>34</sup> H. Meier, E. Zimmerhackl, W. Albrecht und U. Tschirwitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972) 1104 und **77** (1973) 843.

<sup>35</sup> F. Beck, J. Heiß, H. Hiller und R. Polster in „Katalyse an Phthalocyaninen“, Symposium, 10.5.72 in Hamburg, H. Kropf und F. Steinbach, Herausgeber, S. 53, Thieme, Stuttgart 1973.

F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **77** (1973) 353 = Zitat 30.

F. Beck, W. Dammert, J. Heiß, H. Hiller und R. Polster, Z. Naturforsch., Teil A, **28** (1973) 1009.

Die elektrokatalytische Aktivität von poly-FePc und von CoTAA ist durchaus mit derjenigen von Platin vergleichbar. Allerdings erfolgt die Sauerstoffreduktion nur an FePc, wegen seiner ausgeprägten Katalasewirkung, bis zum H<sub>2</sub>O. Bei anderen N<sub>4</sub>-Chelaten, speziell bei den Ni- und Cu-Derivaten, bleibt die Sauerstoffreduktion auf der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stufe stehen. Kritisch ist aber vor allem die Langzeitstabilität der Elektroden. Gerade die aktiveren N<sub>4</sub>-Chelate zeigten sich deutlich weniger stabil als die inaktiven. Dieser Effekt wird damit erklärt, daß der chemische Schritt, die Komplexierung von O<sub>2</sub>, bei aktivem Elektrokatalysator schneller abläuft als der kathodische Schritt, so daß die polare Form  $\text{MePc}^+\cdots\text{O}_2^-$  in überhohen Oberflächenkonzentrationen vorliegt. In polaren Elektrolyten ist, so die weitere Annahme, die polare Form leichter löslich und/oder anfälliger für eine Auslaugung des Zentralatoms.<sup>35</sup> Andererseits mögen aber auch reaktive Zwischenprodukte (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) den N<sub>4</sub>-Chelatliganden angreifen und ihn deaktivieren.

Weitere kathodische elektrokatalytische Reduktionen sind bekannt. Die Reduktion von Thionylchlorid in Li/SOCl<sub>2</sub>-Zellen wird durch die Gegenwart von FePc und CoPc auf der Kathode (meist Graphit) oder durch gelöstes MeTSPc (Metalltetrasulfophthalocyanin) katalysiert.<sup>41</sup> Auch gelöste Tetraphenylporphine des Cu, Ni, Co, Fe und Mn sind hierbei aktiv.<sup>42</sup> CO<sub>2</sub> kann an CoPc bzw. NiPc-Elektroden zu Ameisensäure und teilweise sogar bis zu Methanol reduziert werden.<sup>43</sup> An py-CoTPP auf Glaskohlenstoff (Glassy

---

<sup>35</sup> F. Beck, *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1977) 239.

F. Beck, *J. Electroanal. Chem.*, **81** (1977) 197.

<sup>36</sup> M. Savy, P. Andro, C. Bernard und G. Magner, *Electrochim. Acta*, **18** (1973) 191.

M. Savy, C. Bernard und G. Magner, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 383.

A. J. Appleby, J. Fleisch und M. Savy, *J. Catal.*, **44** (1976) 281.

A. J. Appleby und M. Savy, *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 1315.

O. Contamin, E. Levart, G. Magner, M. Savy, G. Scarbeck, *J. Electroanal. Chem.*, **237** (1987) 39.

D. van den Ham, Ch. Hinnen, G. Magner und M. Savy, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 4743.

Ch. Hinnen, F. Coowar und M. Savy, *J. Electroanal. Chem.*, **264** (1989) 167.

<sup>37</sup> Ch. Kretschmer und K. Wiesener, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **257** (1976) 39.

<sup>38</sup> F. van den Brink, W. Visscher und E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*,

**157** (1983) 283, **157** (1983) 305, **172** (1984) 301 und **175** (1984) 279.

A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **214** (1986) 523.

<sup>39</sup> J. H. Zagal, P. Bindra und E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1506.

<sup>40</sup> J. H. Zagal, M. Páez, J. Sturm und S. Ureta-Zañartu, *J. Electroanal. Chem.*, **181** (1984) 295.

<sup>41</sup> N. Doddapaneni, *Proc. - Electrochem. Soc.*, **84-12**(Chem. Phys. Electrocatal.) (1984) 630.

R. J. Nowak, D. R. Rolison, J. J. Smith und S. Szpak, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 1313.

A. J. Hills und N. A. Hampson, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1859.

K. M. Abraham, M. Alamgir und W. P. Kilroy, *J. Power Sources*, **26** (1989) 597.

<sup>42</sup> O. A. Baturina, L. S. Kanevskii, V. S. Bagotskii, V. V. Volod'ko, A. L. Karasev und A. A. Revina, *J. Power Sources*, **36** (1991) 127.

<sup>43</sup> S. Kapusta und N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 1511.

M. N. Mahmood, D. Masheder und C. J. Harty, *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 1223.

N. Furuya und K. Matsui, *J. Electroanal. Chem.*, **271** (1989) 181.

Carbon = GC) in einem Phosphatpuffer erfolgt die Reduktion nur bis zum CO.<sup>44</sup> Die kathodische Reduktion von CO zu Formaldehyd an CoPc-modifizierten C-Fiber-Elektroden wurde beschrieben.<sup>45</sup> An FePc-modifizierten Gasdiffusionselektroden wurde die kathodische Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> untersucht.<sup>46</sup>

MeTSPc, aus Lösung auf Graphit aufgezogen, ergeben auflösungsstabile Monoschichten und dienen als Elektrokatalysatoren für die anodische Oxidation von Hydrazin<sup>47</sup>, Cystein<sup>48</sup>, Thiosulfat<sup>49</sup> und 2-Mercaptoethanol<sup>50</sup>. Hydroxylamin vergiftet den Katalysator.<sup>51</sup> Oxalat kann photoelektrokatalytisch an CuPc-Aufdampfschichten umgesetzt werden.<sup>52</sup> Die anodische Oxidation von Hydrochinon und Brenzcatechin verläuft an elektropolymerisierten Filmen von Ni-Tetraaminophthalocyanin, auf Glaskohlenstoff mit höherer heterogener Geschwindigkeitskonstante als an blankem GC.<sup>53</sup>

### 1.3 Elektrochemie der N<sub>4</sub>-Chelate

Neben ihren elektrokatalytischen Eigenschaften zeigen N<sub>4</sub>-Chelate in Lösung, im Festkörper und in adsorbierter Monolage eine ausgedehnte eigene Elektrochemie.

Die Elektrochemie **in Lösung** wird durch mehrere kathodische und anodische, reversible 1- und 2e<sup>-</sup>-Stufen geprägt, deren Halbstufenpotentiale schon lange bekannt sind.<sup>54-58</sup> Bei den Hauptgruppenmetallphthalocyaninen wird ausschließlich der Pc-Ligand umgeladen. Die Potentialdifferenz der ersten Oxidationsstufe zur ersten Reduktionsstufe

---

<sup>44</sup> T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka und M. Enyo, *J. Electroanal. Chem.*, **318** (1991) 309.

<sup>45</sup> K. Kusuda, R. Ishihara, H. Yamaguchi und I. Izumi, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 657.

<sup>46</sup> N. Furuya und H. Yoshida, *J. Electroanal. Chem.*, **263** (1989) 171.

<sup>47</sup> J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.*, **109** (1980) 389.

J. H. Zagal und S. Ureta-Zañartu, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 2242.

J. H. Zagal, S. Lira und S. Ureta-Zañartu, *J. Electroanal. Chem.*, **210** (1986) 95.

<sup>48</sup> J. H. Zagal, C. Fierro und R. Rozas, *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 403.

J. H. Zagal und P. Herrera, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 449.

<sup>49</sup> R. V. Gonzalez und J. H. Zagal, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **27** (1982) 118, vgl CA**96**(26):225276b.

<sup>50</sup> J. H. Zagal und C. Páez, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 243.

<sup>51</sup> J. H. Zagal, E. Villar und S. Ureta-Zañartu, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 343.

<sup>52</sup> S. Meshitsuka und K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73** (1977) 236.

<sup>53</sup> H. Li und T. F. Guarr, *Synthetic Metals*, **38** (1990) 243.

<sup>54</sup> L. D. Rollmann und R. T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1455.

<sup>55</sup> K. M. Kadish, L. K. Thompson, D. Beroiz und L. A. Bottomley, *ACS Symp. Ser.*, **38** (1977) 51.

<sup>56</sup> A. B. P. Lever, S. Licoccia, K. Magnell, P. C. Minor und B. S. Ramaswamy, *Adv. Chem. Ser. (ACS)*, **201** (1982) 237.

<sup>57</sup> K. M. Kadish, J. L. Cornillon, C. L. Yao, T. Malinski, G. Gritzner, *J. Electroanal. Chem.* **235** (1987) 189.

<sup>58</sup> F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77** (1973) 353 = Zitat 30 und 35.

entspricht mit ca. 1,6 V der HOMO/LUMO-Lücke des Liganden. Die Phthalocyanin-komplexe von Mn, Fe und Co zeigen aber auch Redoxschritte, die energetisch innerhalb dieser Lücke liegen und an denen d-Orbitale des zentralen Metallions beteiligt sind.

**Im Festkörper** sind die Phthalocyanine p-Halbleiter, mit spezifischen Leitfähigkeiten, je nach Zentralatom, Modifikation und Reinheit, zwischen 10<sup>-6</sup> und 10<sup>-16</sup> S/cm.<sup>59</sup> Folgerichtig wurden dünne Phthalocyaninschichten als Halbleiterelektroden untersucht. Der kathodische Ladungsdurchtritt ist bei MePc-Dünnschichten (Me = Zn, Fe) auf Gold bei Potentialen  $U_{SHE} < 240$  mV gehemmt, während bei höheren positiven Potentialen ein reversibler Ladungsaustausch beobachtet wird. Das Flachbandpotential der MePc liegt demnach bei etwa 240 mV.<sup>60</sup> Über Photooxidationen und Photoreduktionen an MePc- und MeTPP-Elektroden wurde berichtet.<sup>61, 62</sup> Schottky-Zellen mit dünnen MePc-Schichten zeigen photovoltaische Eigenschaften und Gleichrichterverhalten.<sup>63, 64</sup>

Etlliche kristalline Modifikationen der Phthalocyanine sind bekannt. Davon gibt **Bild 5** die beiden wichtigsten, die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Modifikation, am Beispiel von CuPc wieder. Die einzelnen Moleküle sind in Stapeln entlang der *c*-Achse angeordnet.  $\alpha$ -CuPc ist mit  $\rho = 1,641$  g/cm<sup>3</sup> die dichtere Form, während  $\beta$ -CuPc,  $\rho = 1,627$  g/cm<sup>3</sup>, thermodynamisch um 10,75 kJ/mol stabiler ist. Die höhere Stabilität der  $\beta$ -Modifikation erklärt sich durch die zusätzliche axiale Koordination des Metallzentrums mit Stickstoffatomen des jeweiligen oberen und unteren Nachbarmoleküls (**Bild 5**: oben rechts).

Die Metalltetraphenylporphine bilden keine Stapel. Die Moleküle sind im Verbund geschichtet und aufgrund von Packungseffekten leicht deformiert. Die peripheren Phenylgruppen sind beweglich und aus den Molekülebenen herausgedreht.<sup>65, 66</sup>

Durch die Stapelstruktur der Phthalocyanine kommt es im Molekülgitter zu durchgehenden Kanälen, in die oxidativ oder reduktiv Anionen bzw. Kationen eingelagert werden können. Beispielsweise wird polykristallines NiPc in Gegenwart von elementarem Iod

<sup>59</sup> H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **77** (1973) 843.  
H. Meier, „Organic Semiconductors“, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

<sup>60</sup> H. Tachikawa und L. R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., **100** (1978) 4379.  
F.-R. Fan und L. R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., **101** (1979) 4779.

<sup>61</sup> R. O. Loufty und L. F. McIntyre, Can. J. Chem., **61** (1983) 72.

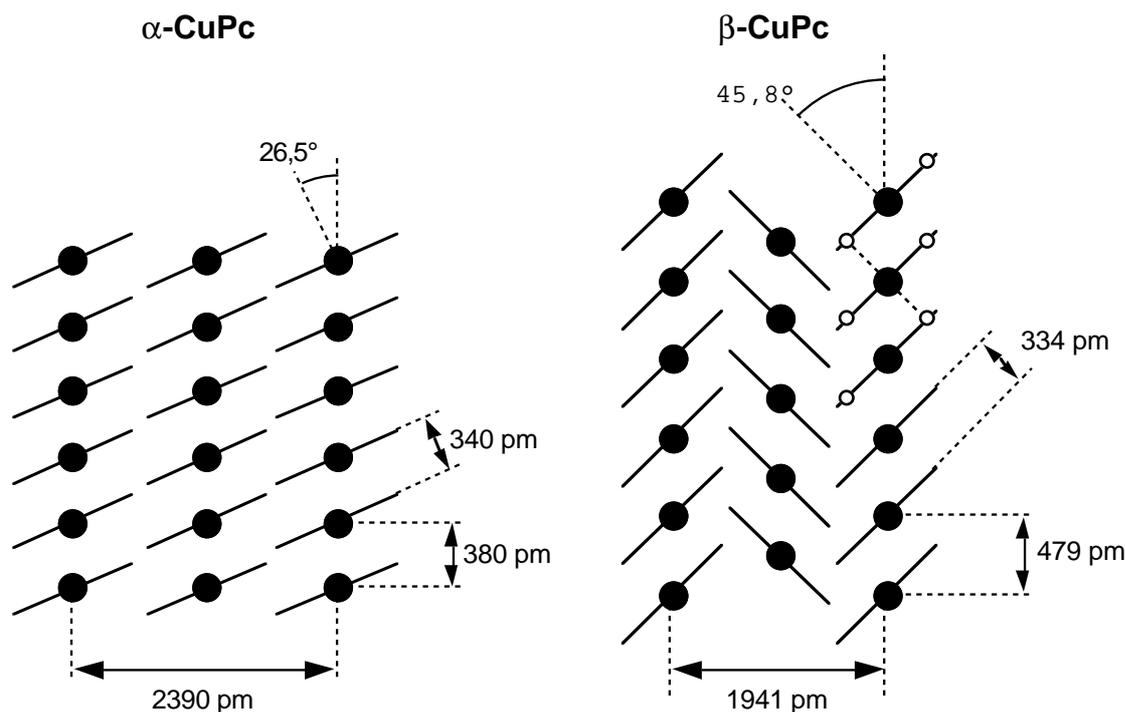
<sup>62</sup> D. Wöhrle, D. Schlettwein, M. Kirschenmann, M. Kaneko und A. Yamada, J. Macromol. Sci., Chem., **A27** (1990) 1239.  
D. Schlettwein, M. Kaneko, A. Yamada, D. Wöhrle, N. I. Jaeger, J. Phys. Chem., **95** (1991) 1748.

<sup>63</sup> F.-R. Fan und L. R. Faulkner, J. Chem. Phys., **69** (1978) 3334 und **69** (1978) 3341.

<sup>64</sup> R. O. Loufty und J. H. Sharp, J. Chem. Phys., **71** (1979) 1211.  
R. O. Loufty, J. H. Sharp, C. K. Hsiao und R. Ho, J. Appl. Phys., **52** (1981) 5218.

<sup>65</sup> M. J. Hamor, T. J. Hamor und J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., **86** (1964) 1938.

<sup>66</sup> E. B. Fleischer, C. K. Miller und L. E. Webb, J. Am. Chem. Soc., **86** (1964) 2342.



**Bild 5:**  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation von Kupferphthalocyanin; ● Cu-Atome, ○ N-Atome, — Pc-Molekülebenen (senkrecht zur Papierebene)

zu NiPcI oxidiert, wobei Triiodanionen zur Ladungskompensation ins Molekülgerüst eingebaut werden. Der Nachweis gelang durch Röntgendiffraktometrie, Röntgenstrukturanalyse<sup>67</sup> und durch hochauflösende ( $2 \text{ \AA}$ ) Elektronenmikroskopie<sup>68</sup>. Die nahezu metallische Leitfähigkeit von  $\text{NiPc}(\text{I}_3)_{0,33}$  (bis  $750 \text{ S/cm}$ ;  $\beta$ -NiPc:  $10^{-14} \text{ S/cm}$ ) stimulierte zusätzlich die bis dahin ohnehin stürmische Entwicklung der „Synthetischen Metalle“, die mit dem ebenfalls ioddotierten, elektrisch leitfähigen Polyacetylen ihren Anfang nahm und sich in der Folge in die parallelen Arbeitsgebiete „Leitfähige Polymere“ und „Leitfähige Molekülkristalle“ aufteilte. Die gebrochene Oxidationsstufe ist entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit. Mittlerweile wurden auf chemischem und/oder elektrochemischem Wege eine ganze Reihe von Anionen ( $\text{I}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Tos}^-$  und diverse Sulfonate) in die Kristallgitter von  $\text{H}_2\text{Pc}$ ,  $\text{MePc}$  (Me = Ni, Cu, Zn) und in cofacial über Sauerstoff kondensierte  $\text{MePcO}$  (Me = Si, Ge) eingebaut und die kristallographischen, elektrischen, magnetischen, optischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der salzartigen Produkte untersucht.<sup>69</sup>

**Bild 6** (nächste Seite) zeigt in zwei Ansichten die Struktur von  $\text{NiPc}(\text{ClO}_4)_{0,42}$  nach Daten von MARKS et al.<sup>67, 69</sup> Das monokline  $\beta$ -NiPc mit gekippten Molekülebenen (vgl.

<sup>67</sup> C. J. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman und T. J. Marks, *Science*, **200** (1978) 47.

C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6702.

<sup>68</sup> T. Kobayashi, K. Yase und N. Uyeda, *Acta Cryst.*, **B40** (1984) 263.

<sup>69</sup> T. J. Marks, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 886.

Bild 5) ändert seine Struktur bei der Insertion von Anionen in ein tetragonales Gitter mit waagerechten Ebenen. Bei der Auslagerung der Ionen bildet sich die wieder monokline, aber von  $\beta$ -NiPc verschiedene  $\gamma$ -Phase. Bei den Tetraphenylporphinen gibt es keine durchgehenden Kanäle, also auch keine Ioneninsertion.

**Bild 6:** Kristallstruktur von  $NiPc(ClO_4)_{0,42}$  nach Röntgenstrukturdaten von MARKS et al.<sup>67, 69</sup>

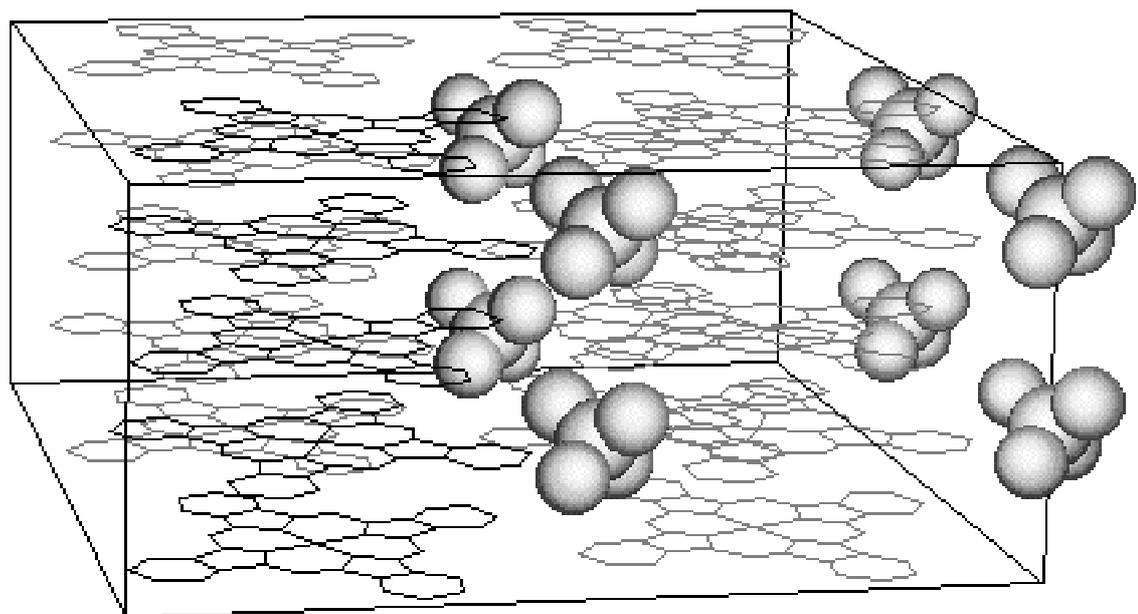
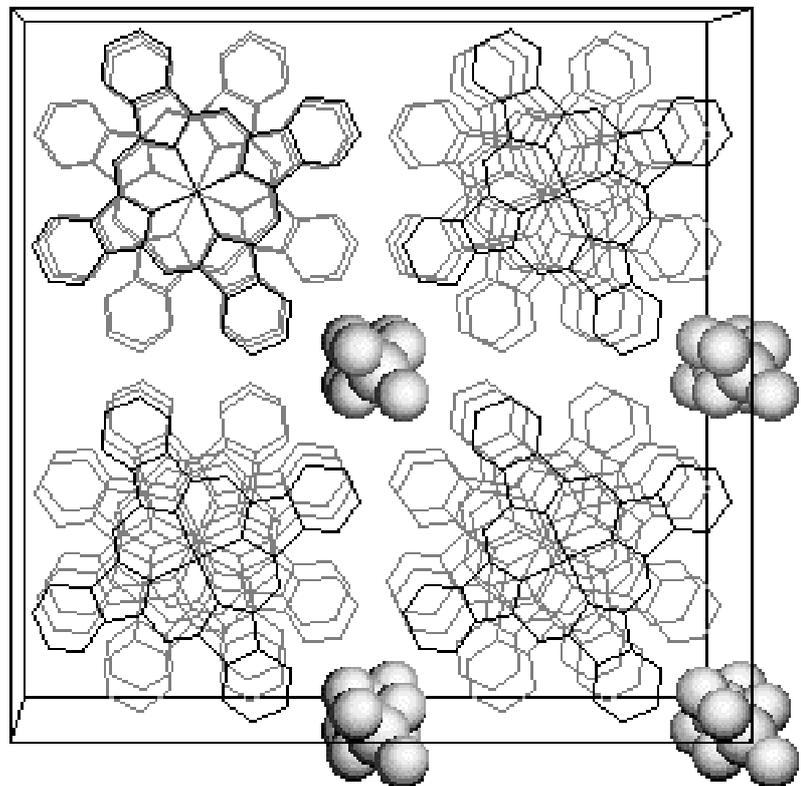
$$a = 1396 \text{ pm}$$

$$c = 647 \text{ pm}$$

$$\text{Rahmen} = 2a \times 4c$$

a) Blick in Stapelrichtung  $\rightarrow$

b) Seitenansicht  $\downarrow$



Die Einlagerung von Ionen in das MePc-Wirtsgitter steht in voller Analogie zur Graphitintercalation. Wie beim Graphit lassen sich die Ionen auch bei den Phthalocyaninen auf elektrochemischen Wege ein- und auslagern. Die Analogie erstreckt sich sogar, wie

in der vorliegenden Arbeit erstmalig gezeigt werden wird, auf das Auftreten von definierten Insertionsstufen.

Anodisch in dünne MePc-Filme insertierte Anionen können kathodisch wieder entfernt werden<sup>70</sup>, und kathodisch eingelagerte Kationen ( $H^+$  sowie  $Li^+$ ,  $Na^+$  und  $K^+$ ) lassen sich entsprechend anodisch auslagern<sup>71</sup>. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Ioneninsertion zur elektrochemischen Energiespeicherung einzusetzen. Limitierend ist hier der angesichts der großen MePc-Molmasse kleine Insertionsgrad  $y$ , der für Anionen aus sterischen Gründen immer deutlich unter 1 bleibt.<sup>72</sup> Damit ergeben sich relativ geringe theoretische Ladungsdichten (Chemoelektrische Äquivalente  $m_e$ )\*. Hinzu kommen große kinetische Hemmungen bei der Ein- und Auslagerung der Ionen, weshalb auch Wirkungsgrade und Energiedichten solcher Systeme vergleichsweise gering sind. Dagegen wurden für die Insertion von Lithiumkationen Insertionsgrade bis 17 gefunden.<sup>73</sup> Solche extrem hohen Werte wurden später zum Teil auf eine katalytische Zersetzung des Propylencarbonatelektrolyten zurückgeführt und mußten revidiert werden.<sup>74, 75</sup> Dennoch stehen weiterhin Li-Insertionsgrade zwischen 6 und 9 und somit konkurrenzfähige Ladungs- und Energiedichten für MePc als aktive Massen im Raum.<sup>76, 77</sup>

Tetrasulfonierte Phthalocyanine MeTSPc lassen sich als **adsorbierte Monolage** auf Graphit aufziehen. Die Sulfonsäuregruppen verestern dabei teilweise mit Oberflächengruppen des Graphits, so daß die Adsorbatschichten recht widerstandsfähig sind. Es werden mehrere Redoxpeaks beobachtet. Die Oxidations-/Rereduktionspeakpaare sind nur wenig gegeneinander verschoben und spiegelbildlich. Der Ladungsdurchtritt erfolgt somit reversibel, unter Erhalt der Adsorbatschicht. Die umgesetzten Ladungsmengen sprechen für eine Beteiligung der gesamten Monolage.<sup>78, 79</sup>

- 
- <sup>70</sup> J. M. Green und L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 2950.  
 J. L. Kahl, L. R. Faulkner, K. Dwarakanath und H. Tachikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 5434.
- <sup>71</sup> B. Schumann, D. Wöhrle und N. I. Jaeger, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 2144.
- <sup>72</sup> J. G. Gaudiello, G. E. Kellog, S. M. Tetrick und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 5259.
- \*  $y_{ClO_4^-} = 0,84$ ;  $M_{CuPc} = 576,08$  g/mol  $\Rightarrow m_e' = 34$  Ah/kg, (vgl. Polypyrrol:  $m_e' = 90$  Ah/kg).
- <sup>73</sup> J. Yamaki und A. Yamaji, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 5.
- <sup>74</sup> M. Arakawa, J. Yamaki und T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2605.
- <sup>75</sup> D. Wöhrle, M. Kirschenmann und N. I. Jaeger, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1150.
- <sup>76</sup> H. Djellab und F. Dalard, *J. Electroanal. Chem.*, **221** (1987) 105;  
 $y_{Li^+} = 6$ ;  $M_{H_2Pc} = 514,55$  g/mol  $\Rightarrow m_e' = 289$  Ah/kg; bei 1,65 V gegen Li  $\Rightarrow 477$  Wh/kg.
- <sup>77</sup> S. Okada und J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2437;  
 $y_{Li^+} = 9$ ;  $M_{FePc} = 568,38$  g/mol  $\Rightarrow m_e' = 382$  Ah/kg.
- <sup>78</sup> J. Zagal, R. K. Sen und E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **83** (1977) 207.  
 J. Zagal, P. Bindra und E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1506 = Zitat 39.  
 S. Gupta, H. Huang und E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 2165.
- <sup>79</sup> A. B. P. Lever, M. R. Hempstead, C. C. Leznoff, W. Liu, M. Melnik, W. A. Nevin und P. Seymour, *Pure & Appl. Chem.*, **58** (1986) 1467.

## 1.4 Zielsetzung der Arbeit

Die elektrokatalytischen Eigenschaften von  $N_4$ -Chelatelektroden sind bereits für eine Vielzahl von Reaktionen nachgewiesen worden. Die  $N_4$ -Chelate können dabei nach dem Prinzip der heterogenen Redoxkatalyse als auf der Elektrode fixierte Mediatoren fungieren. Die Stabilität solcher Elektroden läßt aber im allgemeinen zu wünschen übrig. Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von stabilen  $N_4$ -Chelatelektroden für die organische Elektrosynthese. Hierzu müssen Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Herstellungsverfahren ausgelotet werden. Die hergestellten Elektroden müssen elektrochemisch und physikalisch charakterisiert werden und in der Praxis an ausgesuchten Modellsystemen ihre katalytische Aktivität beweisen.

Von zentralem Interesse ist die Standzeit der Elektroden. Eine grundlegende Untersuchung des  $N_4$ -Chelatabbaus in wäßrigen und besonders auch in organischen Elektrolyten kann zu diesem Punkt wertvolle Informationen beisteuern. Nicht nur in diesem Zusammenhang sind die Redoxprozesse der  $N_4$ -Chelate in Lösung, im Festkörper und in adsorbierter Monolage zu untersuchen, vielmehr interessiert auch das Verhältnis der Redoxumladung der  $N_4$ -Chelate zu ihrer katalytischen Aktivität. Naturgemäß kommt dabei den Redoxprozessen an der Phasengrenze fest/flüssig besondere Bedeutung zu. Die  $N_4$ -Chelatoberflächenmoleküle dickerer Schichten lassen sich dabei als adsorbierte Monolage auffassen.

Unter den Möglichkeiten,  $N_4$ -Chelatelektroden zu realisieren, kommen vor allem solche in Frage, die zu relativ dicken Schichten führen, da man damit bei einer arbeitenden Elektrode einen gewissen Materialverlust hinnehmen kann. Mit  $N_4$ -Chelatmonoschichten modifizierte Elektroden werden daher ganz ausgeklammert. Aufgrund der relativ schlechten elektrischen Leitfähigkeit der  $N_4$ -Chelate dürfen die Schichten allerdings nicht zu dick werden, unter Umständen muß die Leitfähigkeit durch Zusatz von Leitruß erhöht werden. Ein inertes Trägermaterial mit guter elektrischer Leitfähigkeit ist vorteilhaft.  $N_4$ -Chelatpelletelektroden sollen nicht untersucht werden.

$N_4$ -Chelatschichten lassen sich mit und ohne Binder herstellen. Zu der zweiten Kategorie gehören im Hochvakuum sublimierte (PVD = **p**hysical **v**apor **d**eposition), nanokristalline „Aufdampfschichten“ von 10-1000 nm Schichtdicke.<sup>80</sup> Unter Plasmabedingungen aufgedampft (P-CVD<sup>81</sup> = **p**lasma induced **c**hemical **v**apor **d**eposition), können sol-

---

<sup>80</sup> M. A. Barrett, Z. Borkowska, M. W. Humphreys und R. Parsons, *Thin Solid Films*, **28** (1975) 289.  
W. Katz, C. A. Evans, Jr., D. R. Eaton und L. R. Faulkner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978) 1561.  
R. E. Davis und L. R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1980) 1349.

<sup>81</sup> S. Vepřek, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **36** (1988) 248.

che Schichten, je nach Plasmaintensität, an den Kristallitgrenzen chemisch vernetzt oder unter Beibehaltung des  $N_4$ -Chelatskeletts total durchpolymerisiert werden. Bei zu hohen Intensitäten werden die  $N_4$ -Chelate noch in der Gasphase zerstört, und die Bruchstücke scheiden sich zu einer undefinierbaren, amorphen Polymerschicht ab.<sup>82</sup> Dementsprechend können die Eigenschaften von P-CVD-Schichten sehr stark variieren.

Mit Pyromellitsäurederivaten wie 1,2,4,5-Tetracyanobenzol lassen sich über eine Polycyclotetramerisierung in Gegenwart von Metallionen Polymetallphthalocyanine herstellen.<sup>83</sup> Aus der Gasphase polymerisiert 1,2,4,5-Tetracyanobenzol unter Reaktion mit diversen Metalloberflächen (Ti, Fe, Ni, Cu) schichtbildend zu poly-MePc.<sup>84</sup> Tetraaminophthalocyanine lassen sich zu elektrisch leitfähigen Filmen elektropolymerisieren.<sup>85</sup>

Die Aufdampfschichten weisen eine geringe Variationsbreite auf und sind daher die erste Wahl für die Grundlagenuntersuchungen dieser Arbeit. Die poly- $N_4$ -Chelatschichten haben den Vorteil einer potentiell höheren Stabilität, sind aber nicht so gut definiert und schlechter reproduzierbar. Stellvertretend sollen poly-MepPc-Schichten über P-CVD hergestellt und elektrochemisch charakterisiert werden.

Gängige Binder für Kompositelektroden sind Kunststoffdispersionen und lösliche Polymere. Das aktive Material, hier das  $N_4$ -Chelat, wird darin feindispersiert. Die Zubereitung wird durch geeignete Verfahren auf den Träger aufgebracht, getrocknet und/oder eingebrannt bzw. anders nachbehandelt.<sup>86</sup> Wäßrige PTFE-Dispersionen sind besonders interessant, da sie sich leicht zu äußerst resistenten PTFE-Filmen verarbeiten lassen. Mit  $N_4$ -Chelaten und Leitrußen pigmentiert, ergeben sich damit poröse, hydrophobe Katalysatorschichten, die bereits für Gasdiffusionselektroden zur Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen untersucht wurden.<sup>87-90</sup> Die Verwendung von  $N_4$ -Chelatpigmenten in Lacken, insbesondere des Blaupigmentes Kupferphthalocyanin, ist nun absolut nichts neues. Ob solche „Lackschichten“ aber elektrochemisch aktiv sind, bleibt zu prüfen.

$N_4$ -Chelate können in leitfähige Polymere eingebettet werden. So lassen sich CoTSPc-Anionen in Polyanilin insertieren.<sup>91</sup> Eine andere Methode ist die Koabscheidung von

---

82 R. K. Sadihr, K. F. Schoch, Jr. und S. Wood, *Synthetic Metals*, **26** (1988) 391.

83 D. Wöhrle, *Adv. Polymer Sci.*, **50** (1983) 45.

84 D. Wöhrle, R. Bannehr, B. Schumann, G. Meyer und N. Jaeger, *J. Mol. Catal.*, **21** (1983) 255.

85 H. Li und T. F. Guarr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 832.

86 M. Kaneko und D. Wöhrle, *Adv. Polymer Sci.*, **84** (1988) 141.

87 J. Manassen, *J. Catal.*, **33** (1974) 133.

88 R. Larsson, L. Y. Johansson und L. Joensson, *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981) 489.

89 T. Hirai, J. Yamaki und A. Yamaji, *J. Appl. Electrochem.*, **15** (1985) 77.

90 M. N. Mahmood, D. Mashedor und C. J. Harty, *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 1223.

91 R. Jiang und Shaojun Dong, *J. Electroanal. Chem.*, **246** (1988) 101.

Polypyrrol und Phthalocyaninpartikeln aus pyrrolhaltigen MePc/H<sub>2</sub>O oder MePc/CH<sub>3</sub>CN-Dispersionen.<sup>92</sup> Leitfähige Polymere sind allerdings von sich aus nicht besonders stabil und kommen daher für einen Einsatz in der Organischen Elektrosynthese und somit für diese Arbeit kaum in Betracht.

Kupfer-, Nickel-, Cobalt- und Eisenphthalocyanin, Kupfer- und Cobalttetrphenylporphin sowie Cobalttetraazaannulen sind die ausgesuchten N<sub>4</sub>-Chelate. Den Phthalocyaninen fällt wegen der besseren Verfügbarkeit die höhere Priorität zu.

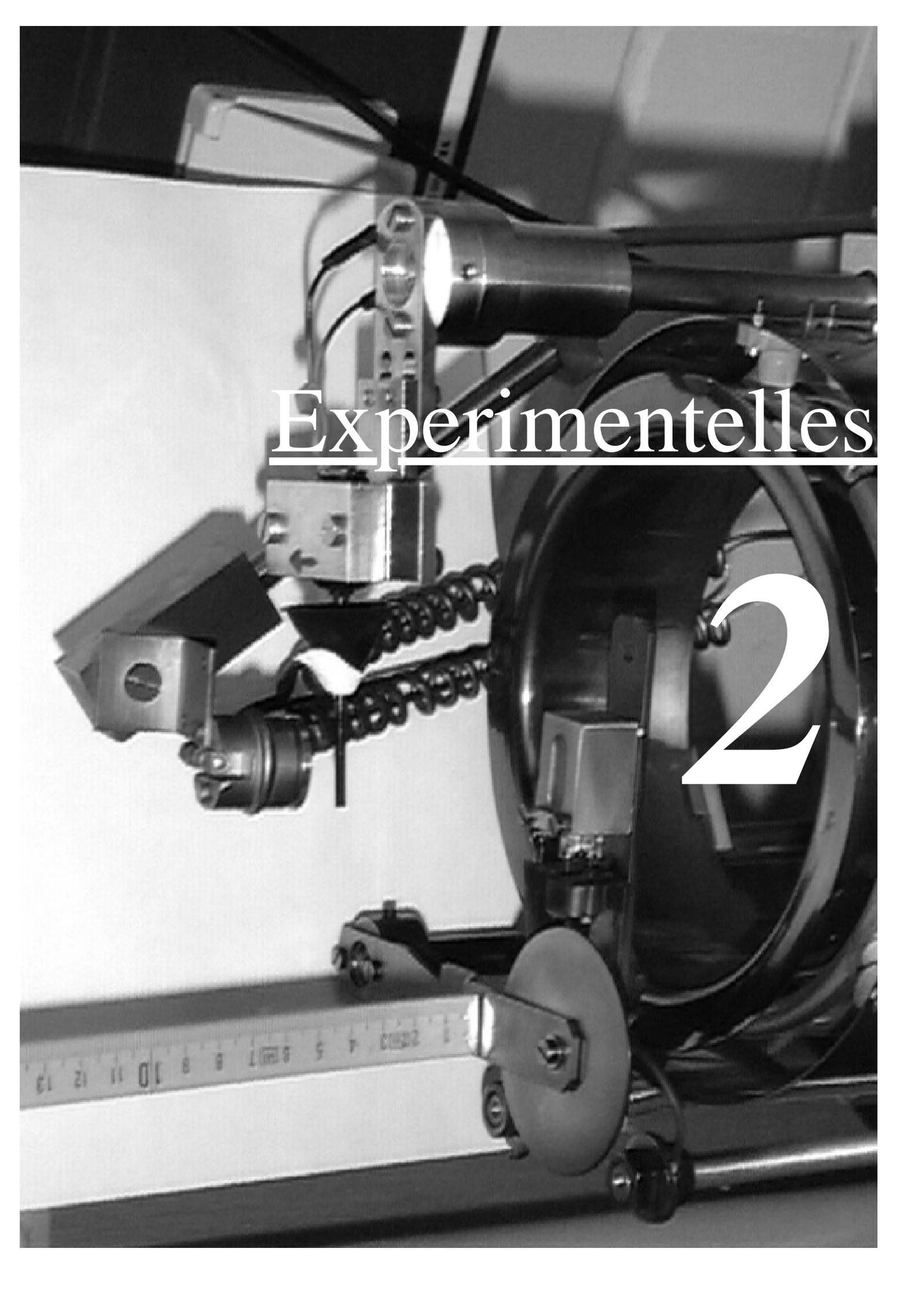
Das Trägermaterial sollte in jeder Beziehung inert sein, u. a. muß es bei guter elektrischer Leitfähigkeit in einem angemessenen Potentialbereich stabil bleiben. Aus naheliegenden Gründen darf es selber nicht elektrokatalytisch wirken; Edelmetalle scheiden damit für Untersuchungen zu den elektrokatalytischen Eigenschaften der N<sub>4</sub>-Chelate aus. Geeignet hierfür scheint Glaskohlenstoff (GC = **G**lassy **C**arbon). Für praktische Elektroden sollen aber auch andere Träger beispielsweise Edelstahl untersucht werden. Platin und Gold sollen nur zu Vergleichszwecken herangezogen werden. Bei den rotierenden Elektroden handelt es sich aus praktischen Gründen um Au- oder Pt-Scheiben bzw. um Pt-Pt-Ring/Scheiben.

Die vorliegende Arbeit ist vorwiegend auf anodische Untersuchungen ausgerichtet, da sich erste N<sub>4</sub>-Chelatelektroden als wenig stabil bei negativen Potentialen erwiesen.

---

<sup>92</sup> M. Dahlhaus, Dissertation, Universität - GH- Duisburg, 1993.





# Experimentelles

# 2



# 2 Experimentelles

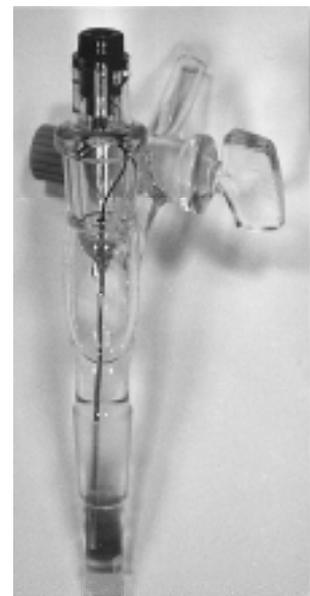
## 2.1 Allgemeine Meßbedingungen

Einfache zykelvoltammetrische Messungen wurden bei 20-25 °C (Raumtemperatur) an Luft und ungerührt durchgeführt. Bei den Elektrolysen wurde magnetisch gerührt. Elektrolysezelle, Rührkern und Elektronikrührer, *Compact HP1*, wurden so aufeinander abgestimmt, daß eine Rührung bei maximaler Drehzahl möglich war.

Bei Meßreihen, Impedanzmessungen und Elektrolysen wurden die Elektrolyte temperiert – die Standardtemperatur war 20 °C. Hierzu wurde entweder die Meßzelle bis zum Elektrolytpegel in das Bad des Thermostaten getaucht, oder es wurden Mantelzellen verwendet, die an den Kreislauf des Thermostaten, in jedem Fall ein *MGW Lauda C6*, angeschlossen wurden. Messungen an der rotierenden (Ring-)Scheiben Elektrode, Impedanzmessungen, Elektrolysen und Messungen mit Potentialen  $U_{SHE} < 200$  mV erfolgten unter Argon 4.6. Vor der jeweiligen Messung wurde der Elektrolyt gründlich mit Argon gespült, und während der Messung wurde Argon übergeleitet. Der *Standardelektrolyt* war 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ . Das *Standardzykelvoltammogramm* wurde von 200 bis 1600 mV  $U_{SHE}$  und zurück mit 10 mV/s aufgenommen.

## 2.2 Bezugselektroden

Alle Messungen wurden mit Bezugselektrode durchgeführt. Die Bezugselektroden wurden an jedem Meßtag vor ihrem Einsatz gegen nur hierzu gebrauchte Kalibrierbezugselektroden gemessen. Alle Potentiale dieser Arbeit sind auf das Standardwasserstoffpotential umgerechnet und als  $U_{SHE}$  gekennzeichnet. In sauren wäßrigen Elektrolyten wurde eine saure Quecksilber-(I)-sulfatelektrode ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1$  mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), *Metrohm 6.0724.100*,  $U_s = U_{SHE} - 674$  mV, benutzt. In neutralen wäßrigen Elektrolyten kam eine NaCl-gesättigte Kalomelektrode ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{sat. NaCl}$ ), *Metrohm 6.0724.110*,  $U_{SSCE} = U_{SHE} - 236$  mV, zum Einsatz. Die Messungen in Acetonitril erfolgten auf Basis einer selbstgefertigten  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Elektrode ( $\text{Ag}/0,01$  mol/l  $\text{AgClO}_4 + 0,1$  mol/l  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , **Bild 7**),  $U_{\text{Ag}} = U_{SHE} - 495 \pm 5$  mV\*. Anfangs wurde dazu eine ethanolische Silberchloridelektrode



**Bild 7:**  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Bezugselektrode

\* 500 mV bei frischer Füllung; Elektrolytwechsel bei  $U_{SHE} < 490$  mV.

(Ag/AgCl/sat. LiCl in Ethanol) Metrohm 6.0724.140,  $U_{\text{AgCl}} = U_{\text{SHE}} - 143 \text{ mV}$ , verwendet. Die saure Quecksilbersulfatelektrode wurde mit ihresgleichen und die anderen Elektroden mit einer zweiten NaCl-gesättigten Kalomelektrode kalibriert. Der Elektrolytkontakt fand, so wie bei den eigentlichen Messungen auch, über G3-Fritten statt. Immer wenn erforderlich, wurden mit Grundelektrolyt gefüllte Zwischengefäße benutzt, um die Reaktion und/oder Vermischung verschiedener Elektrolyte in den beteiligten Halbzellen zu unterdrücken.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Bezugselektroden kam es selbst nach Umrechnung auf das Standardwasserstoffpotential zu Differenzen bei der Potentialbestimmung. Dieser Effekt fiel besonders beim Acetonitrilelektrolyten auf. Die Potentiale, die mit der ethanolischen Silberchloridelektrode gemessen wurden, lagen (als  $U_{\text{SHE}}$ ) durchgehend um 75-100 mV positiver als bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode. Der Grund ist in der Elektrolytzusammensetzung und dem Auftreten von Diffusionspotentialen zu suchen. Potentiale, die im organischen Elektrolyten gemessen werden, lassen sich eben nur mit einiger Unsicherheit auf wäßrige Bezugssysteme übertragen. Bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode im CH<sub>3</sub>CN-Standardelektrolyten (0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>) spielten Diffusionspotentiale keine Rolle, da ihre Füllung (0,01 mol/l AgClO<sub>4</sub> + 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN) im wesentlichen dem Standardelektrolyten entsprach. Unsicher dagegen war die Kalibrierung mit der SSCE. Bei der ethanolischen Silberchloridelektrode konnte beides, nämlich die Potentialmessung im Acetonitrilelektrolyten und die Kalibrierung mit der wäßrigen SSCE, durch Diffusionspotentiale verfälscht werden. Alleine deshalb sind die Messungen mit der Silberchloridelektrode nicht falsch, denn die absolute Größe der verfälschenden Diffusionspotentiale ist nicht bekannt, zudem zeigt eine Vorzeichenabschätzung, daß sich die Diffusionspotentiale bei Messung und Kalibrierung in einigem Ausmaße kompensieren. Die Ag/Ag<sup>+</sup>-Potentiale stimmten erwartungsgemäß mit Werten überein, die mit der SSCE als Bezugselektrode gewonnen wurden, das Diffusionspotential zwischen SSCE und Standardelektrolyt einerseits und zwischen SSCE und Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode andererseits sind eben gleich.

Letztlich wurde der Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode der Vorzug gegeben. Die Ergebnisse, die mit der ethanolischen Silberchloridelektrode erhalten wurden, tragen einen entsprechenden Vermerk, wurden jedoch nicht um die genannten 75-100 mV korrigiert.

### 2.3 N<sub>4</sub>-Chelate

Einige N<sub>4</sub>-Chelate waren von der BASF AG zur Verfügung gestellt worden, weitere wurden eingekauft. Alle sind in **Tabelle 1** nach Herkunft und Reinheit aufgeführt.

N <sub>4</sub> -Chelat		Herkunft	Reinheit
Kupferphthalocyanin	CuPc	BASF	> 99 %
Kupferphthalocyanin	CuPc	Fluka	~ 95 %
Nickelphthalocyanin	NiPc	Fluka	~ 97 %
Cobaltphthalocyanin	CoPc	Fluka	> 97 %
Eisenphthalocyanin	FePc	BASF	–
Eisenphthalocyanin	FePc	Johnson Matthey	–
Kupfer-5,10,15,20-tetraphenylporphin	CuTPP	Aldrich	–
Cobalt-5,10,15,20-tetraphenylporphin	CoTPP	Aldrich	–
Cobalttetraazaannulen	CoTAA	BASF	–

**Tabelle 1:** Herkunft und Reinheit der verwendeten N<sub>4</sub>-Chelate

Das CuPc der BASF ist äußerst feinpulverig und lässt sich besonders gut dispergieren. Bei der Firma Shimadzu GmbH Langenfeld wurde das BASF-CuPc in Dispersionen in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN mit einem *Shimadzu SALD-1100 Laser Diffractive Particle Size Analyzer* auf seine Teilchengrößenverteilung untersucht. Es ergaben sich zwei logarithmische Normalverteilungen, von denen die eine, um  $343 \cdot 1,6^{\pm 1}$  nm die Primärteilchen und die andere, um  $16,7 \cdot 1,9^{\pm 1}$  μm die Sekundärteilchen repräsentierte. Einzig deren Mengenverhältnis hing von der Dispergiermethode (Einrühren oder Ultraschall) ab.

Zur weiteren Charakterisierung des BASF-CuPc wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme an einem *Siemens D 500 Diffraktometer* aufgenommen. Sie stimmten exakt mit Literaturdaten zu „Pigment-Blue“ überein.<sup>93</sup> Es handelt sich dabei weder um α- noch um β-CuPc.

Die anderen N<sub>4</sub>-Chelate wurden hauptsächlich zur Sublimation in der Aufdampfanlage eingesetzt und nicht näher auf ihre Qualität hin untersucht.

Zur Herstellung von Eichlösungen wurden CuPc und NiPc bei 600 °C im Röhrenofen im Argonstrom unter Normaldruck sublimiert. Es wurden sehr feine, bis zu 3 cm lange, metallisch glänzende, rotviolette Nadeln erhalten.

<sup>93</sup> Diffractive-Index #36-1884

## 2.4 Elektrolyte und Chemikalien

Die Elektrolyte waren im allgemeinen 0,1 molar in Acetonitril oder in tridest. Wasser. Es wurden verschiedene Acetonitrilqualitäten verwendet.

Acetonitrilsorte	Herkunft	Reinheit
Zur Synthese	Merck	> 99 %
— —	Riedel-de Haën	(GC) 99,5 %
Chromasolv	Riedel-de Haën	(GC) 99,9 %
Spektranal	Riedel-de Haën	(GC) 99,9 %

**Tabelle 2:** Herkunft und Reinheit des verwendeten Acetonitrils

Das Acetonitril Riedel-de Haën 99,5 % (GC) wurde zumeist vor Gebrauch über eine adiabatische 70 cm Vigreux-Kolonnen mit einem Rücklaufverhältnis von 10:1 destilliert. Im übrigen wurde das Acetonitril ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Der Wassergehalt in der Vorratsflasche lag bei 10-30 mmol/l.

In **Tabelle 3** sind die verwendeten Leitsalze aufgeführt. Das Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat enthält bei Anlieferung ca. 1 mol% Bromid und wurde aus Wasser/Ethanol- und Wasser/Methanolmischungen je einmal umkristallisiert.

Leitsalz	Herkunft	Reinheit
KF (p. a.)	Merck	> 99 %
LiBF <sub>4</sub> (pract.)	Fluka	> 98 %
LiClO <sub>4</sub> (p. a.)	Fluka	> 98 %
LiOH (p. a.)	Merck	~ 99 %
NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (purum)	Fluka	> 98 %
NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (purum)	Fluka	> 98 %

**Tabelle 3:** Herkunft und Reinheit der Leitsalze

Die Elektrolyte wurden durch Einwaage entsprechender Mengen Leitsalzes in 250 bis 500 ml Meßkolben angesetzt und darin unter Vermeidung direkter Sonneneinstrahlung aufbewahrt. Die vergleichsweise geringen Vorratsmengen wurden zügig, innerhalb 1-3 Tagen aufgebraucht. Ältere Elektrolyte wurden verworfen.

Die Herkunft und Reinheit aller weiteren Chemikalien sind in **Tabelle 4** aufgelistet.

Chemikalie		Herkunft	Reinheit
Bis(2-ethylhexyl)-adipat	(zur Synthese)	Merck-Schuchardt	> 98 %
L-Cystein	(BIOSYNTH)	Riedel-de Haën	99 %
L-Cysteinsäure-Monohydrat		Aldrich	98 %
L-Cystin	(BIOSYNTH)	Riedel-de Haën	99 %
Diethylenglykoldiethylether	(zur Synthese)	Merck-Schuchardt	> 98 %
Dodecylhydrogensulfat	(LAB)	Merck	99 %
Ethanol	(zur Synthese)	Merck	> 99 %
Ethanthiol		Aldrich	97 %
Hydrochinon	(p. a.)	Fluka	> 99 %
Lithiumiodid	(purum)	Fluka	> 98 %
Methanol	(p. a.)	Merck	> 99,8 %
NaCl	(p. a.)	Merck	> 99,5 %
Oxalsäure-Dihydrat	(p. a.)	Merck	> 99,9 %
HClO <sub>4</sub> , 70-72 %	(p. a.)	Merck	
2-Propanol	(p. a.)	Merck	> 99,7 %
Quarz (SiO <sub>2</sub> ), pulv.	(purum)	Fluka	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 95-97 %	(p. a.)	Merck	
AgClO <sub>4</sub>		Riedel-de Haën	> 98,5 %
Thiophenol	(f. Gentechnologie)	Merck	99 %
<i>Technische Chemikalien und Hilfsmittel</i>			
AC-Einbrennüberzugslack (FF92-0684)*		BASF	
NC-Kombiüberzugslack (LK43-0144)**		BASF	
Wäßrige Teflondispersion 30-N***		Du Pont	
Nichtionisches Tensid Lutensol AO 109****		BASF	
Leitruß Corax L, (23 nm Primärteilchen)		Degussa	
Diamantsprays 1/4, 1, 3, 6 und 12 µm		Jean-Wirtz	

**Tabelle 4:** Herkunft und Reinheit der Chemikalien

\* ~ 50 % Binder (Monomere: n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Styrol, 2-Hydroxyethylmethacrylat), ~ 35 % Melaminharz (= ~ 50 % FK in Isobutanol/Xylol), ~10 % Butylglykolacetat, ~ 5% Additive.

\*\* ~ 25 % NC-Lösung, ~ 15 % NC-Wollelösung, ~ 5 % Schellacklösung, ~ 25 % Xylol und ~ 30 % Isobutanol/Butanol/Ethylacetat.

\*\*\* 56,91 % PTFE (Trocknungsrückstand 300 °C, 25 mbar, eigene Analyse), Teilchengröße = 230 nm, nichtionisches Tensid und organische Base (Amin, Dispersion = pH 10) in unbekannter Menge.

\*\*\*\* 90%ige wäßrige Lösung von Lutensol AO 10 = (HO-C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>10</sub>H.

## 2.5 Herstellung der Arbeitselektroden

### 2.5.1 Basismaterial

Basismaterial		Herkunft		Abmessungen
Glaskohlenstoff (Sigradur K)	Stäbchen	Sigri		$\sim 3 \text{ mm } \varnothing \times 40 \text{ mm}^*$
	Streifen			$2 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3$
	Plättchen			$2 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$
Edelstahl (V2A)	Stäbchen	Thyssen		$3 \text{ mm } \varnothing \times 40 \text{ mm}$
	(V2A, Remanit 4301) Streifen			$1 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3$
Platindraht (Pt/Ir-Legierung 90:10)		Degussa		$1 \text{ mm } \varnothing \times 25 \text{ mm}$
120 nm ITO(einseitig)/PETP-Folie** ( $\sim 80 \Omega/\square$ )		Renker		$0,18 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3$

**Tabelle 5:** Herkunft und Abmessungen der Elektrodenmaterialien

Die Basismaterialien, ausgenommen die ITO/PETP-Folie, wurden vor jedem Gebrauch mit  $1 \mu\text{m}$  Diamantspray poliert. Zum Polieren der Stäbchen wurde ein *IKA-Rührmotor 015/2* zweckentfremdet. Die Stäbchen wurden in das Bohrfutter des Rührers eingespannt und bei  $2500 \text{ U/min}$  mit politurgetränktem Zellstoff locker gerieben. Neue Stäbchen wurden beginnend mit  $12 \mu\text{m}$  Diamantspray über  $6$  und  $3 \mu\text{m}$  schrittweise bis auf  $1 \mu\text{m}$  herunterpoliert. Eine größere Edelstahlplatte war vor dem Zuschnitt mit  $1 \mu\text{m}$  Diamantspray poliert und mit einer Klebefolie geschützt worden, die später, kurz vor Gebrauch, von den zugeschnittenen Streifen wieder entfernt wurde. Die rotierenden Scheiben- und Ring-/Scheibenelektroden waren aus Gold oder Platin und wurden mit  $1/4 \mu\text{m}$  Diamantspray poliert.

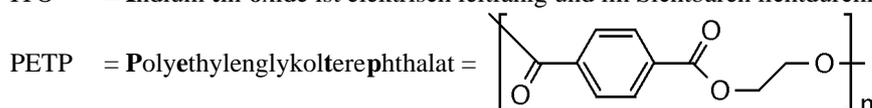
### 2.5.2 Elektrodendesign

Der Platindraht war bis auf  $15 \text{ mm}$  ( $A = 0,47 \text{ cm}^2$ ) in ein Rohr,  $l = 200 \text{ mm}$ ,  $\varnothing = 8 \text{ mm}$ , aus *Schott-AR-Glas* eingeschmolzen.

Für die GC- und Edelstahlstäbchen wurden V2A-Stäbe,  $l = 150 \text{ mm}$ ,  $\varnothing = 6 \text{ mm}$ , als Halterung verwendet. Die Stäbchen wurden  $15 \text{ mm}$  tief mit Teflonband in eine Bohrung des Halters eingepreßt, **Bild 8**. Der Halter war mit einem schützenden PE-Schlauch überzo-

\* Maßhaltigkeit beim Durchmesser ca.  $\pm 0,15 \text{ mm}$ .

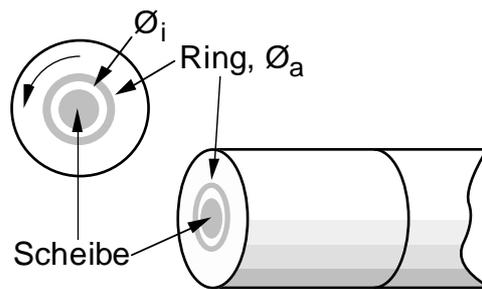
\*\* ITO = Indium tin oxide ist elektrisch leitfähig und im Sichtbaren lichtdurchlässig.



gen und konnte mit einem Viton-O-Ring *FPM 80 Shore*  $2,9 \times 1,78$  elektrolytdicht versiegelt werden. Die aktive Elektrodenfläche lag bei  $2,1 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ . Der Innenwiderstand solcher Elektroden war i. a.  $< 0,5 \Omega$ .

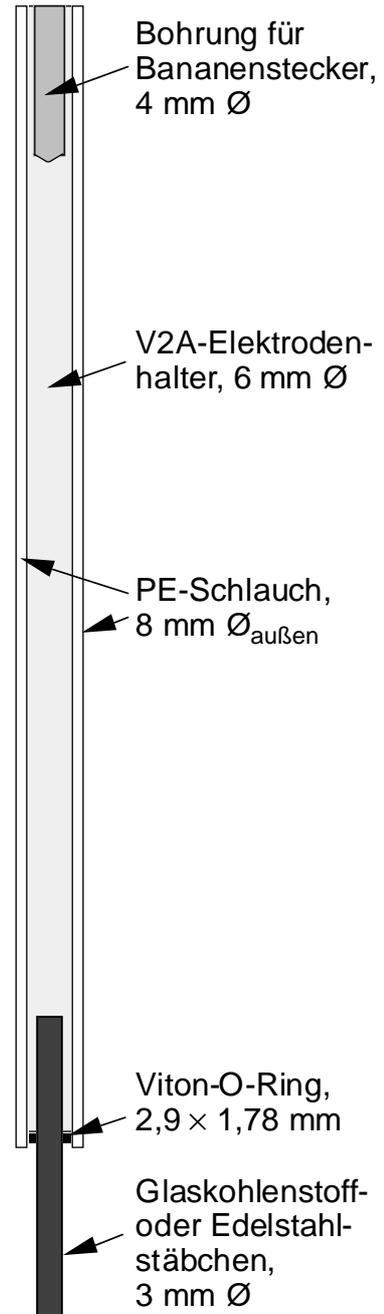
Die Streifen- und Plattenelektroden wurden mit einer Klemmschraube an einen V2A-Halter befestigt. Die Kontaktstelle wurde mit Teflonband abgebunden und wurde nicht in den Elektrolyten getaucht.

Für die Messungen an der rotierenden Scheibe und Ring/Scheibe fanden die in **Tabelle 6** aufgeführten Gold- bzw. Platinelektroden der *Pine Instrument Company* Verwendung. **Bild 9** zeigt den Kopf der rotierenden Ring-/Scheibenelektrode. Die Scheibe ist auswechselbar.



**Bild 9:** AFDTI36-Pt-Pt-RRSE

Das Übertragungsverhältnis der RRSE wurde nach den Abmessungen in **Tabelle 6** zu  $N_{th} = 0,2251$  berechnet<sup>94</sup> und ließ sich potentiodynamisch, mit  $10 \text{ mV/s}$  und  $1600 \text{ U/min}$ , in wässriger  $0,5 \text{ mmol/l KI/1 mol/l H}_2\text{SO}_4$  sowie in  $1 \text{ mmol/l LiI} + 0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  mit  $N_{exp} = 0,223$  am  $\text{I}_2/\text{I}^-$ -Redoxsystem experimentell bestätigen.



**Bild 8:** GC-Stabelektrode

Typ	Scheibe		Ring		
	Ø/mm	A/cm <sup>2</sup>	Ø <sub>i</sub> /mm	Ø <sub>a</sub> /mm	A/cm <sup>2</sup>
AFMDI1980-Pt-RSE	5	0,196	—	—	—
AFMDI1980-Au-RSE	5	0,196	—	—	—
AFDTI36-Pt-Pt-RRSE	5	0,196	7,5	8,5	0,126

**Tabelle 6:** Rotierende Scheiben- und Ring-/Scheibenelektroden der *Pine Instrument Company*

<sup>94</sup> A. J. Bard und L. R. Faulkner, „*Electrochemical Methods*“, Seiten 300 und 302, Wiley, NY, (1980).

### 2.5.3 Herstellung der Aufdampfschichten

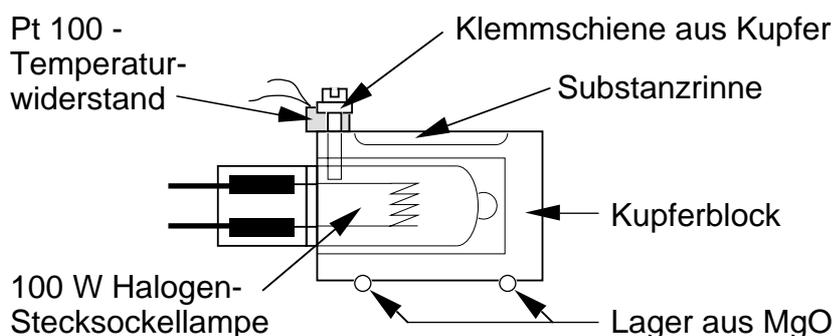
#### 2.5.3.1 Allgemeines

Zur Herstellung der Aufdampfschichten wurde das *Edwards-coating-system E306 A* eingesetzt. Dabei handelt es sich im wesentlichen um eine Vakuumlöcke, die über zwei in Reihe geschaltete Pumpensysteme, eine Drehschieberpumpe *Edwards E2M8* und eine Diffusionspumpe *Edwards EO4*, evakuiert wird und in die Verdampfer, Blende und Substrathalterung, außerdem der Meßkopf eines Schichtdickenmonitors *Edwards FTM5* (Quarzmikrowaage mit Wasserkühlung,  $\sim 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und ein Hochspannungssystem zur Erzeugung eines Glimmplasmas (3 kV/2,54 cm über zwei parallele Ringelektroden) eingebaut sind. Die Anlage ist mit einem Schutzgasanschluß versehen und bietet mit freien Stativstangen und zusätzlichen Vakuumdurchführungen Raum für Erweiterungen.

#### 2.5.3.2 Neuer Verdampfer für organische Substanzen

Von Haus aus ist die Aufdampfanlage mit einem Verdampfer für Metalle, z. B. Gold ausgestattet. Dabei handelt es sich um ein Widerstandsglühschiffchen aus Molybdän, das über die Stromversorgung grob manuell geregelt wird. Als Verdampfer für organische Substanzen, mit ihren vergleichsweise niedrigen Siedepunkten, ist das Glühschiffchen unbrauchbar, da es im angestrebten Temperaturbereich  $\ll 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht ausreichend regelbar ist, das heißt es wird viel zu schnell viel zu heiß. Ein Verdampfer mit weniger Energiezufuhr bei höherer thermischer Masse schien hier geeigneter.

Der neue Verdampfer in **Bild 10** besteht aus einem Kupferblock ( $20 \times 20 \times 30\text{ mm}^3$ ) mit Substanzrinne (3 mm tief, 10 mm breit, 20 mm lang) und Bohrung (13 mm  $\varnothing$ , 25 mm tief) und außerdem einer Klemmschiene und einer Halogenstecksockellampe (12 V/100 W, *BLV 116210*).



**Bild 10:** Verdampfer für organische Substanzen

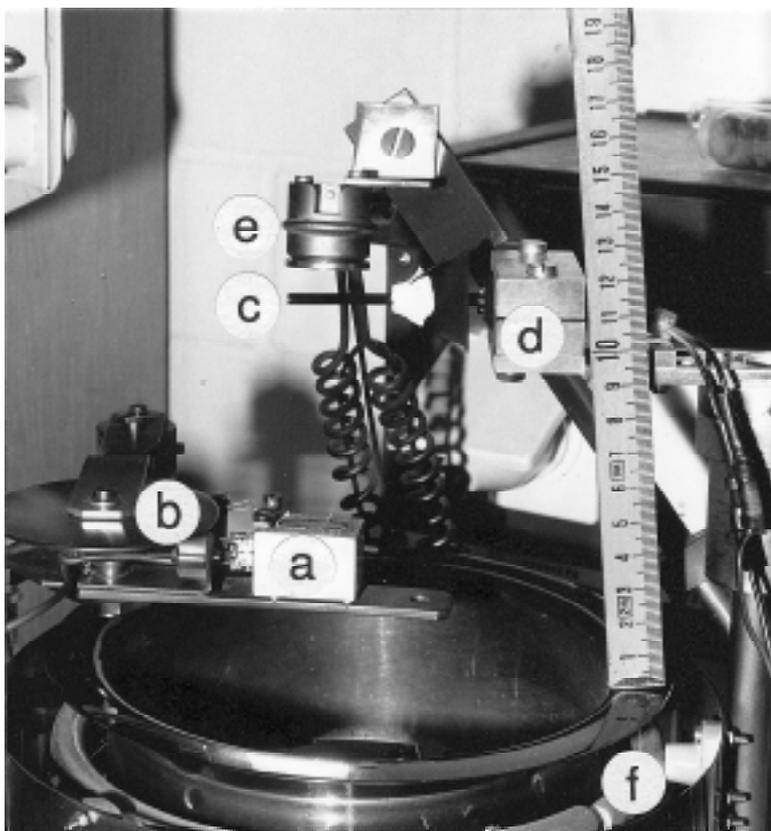
Um den Wirkungsgrad der Halogenlampe zu erhöhen, war das Innere des Kupferblocks rußgeschwärzt. Die Klemmschiene diente zur Befestigung eines Pt 100-Temperaturwiderstandes *Degussa Typ WS81* und mußte von Zeit zu Zeit nachgezogen werden, um einen guten Sitz des Fühlers zu gewährleisten. Zur thermischen Isolierung ruhte der Block auf zwei Magnesiastäbchen. Mit dieser Anordnung waren bei  $10^{-5}$  mbar, Temperaturen bis zu 850 °C erreichbar. Die Lampe wurde mit Wechselstrom über einen 12 V/200 W-Trafo gespeist. Nach 3 Jahren war immer noch die erste Lampe in Betrieb.

In Gegenwart von Sauerstoff und bei hohen Temperaturen lief der Kupferblock an. Die Bildung von Kupferoxid ist jedoch reversibel, und der metallische Glanz stellte sich ab ca. 500 °C im Argonvakuum wieder ein. Die Aufdampfanlage wurde nicht zuletzt deshalb vor jeder Aufdampfung je dreimal mit Argon geflutet und wieder evakuiert.

Die Substanzrinne wurde mit dem  $N_4$ -Chelat gestrichen gefüllt. Bei ersten Versuchen, CuPc-Pulver zu verdampfen, kam es zu eruptionsartigen „Sublimationsverzügen“. Das CuPc wurde dabei zum großen Teil aus der Rinne geschleudert. Nachdem die  $N_4$ -Chelate vor dem Verdampfen im Verhältnis 1:5 mit Quarzpulver verrieben wurden, trat während des Verdampfens nur noch ein leichtes Sprühen des Gemischs auf. Die Verdampfungsreste wiesen keine Anzeichen von Thermolyse (Verkohlung u. ä.) auf und ließen sich leicht mit einem Pinsel vom Block entfernen. **Bild 11** zeigt die geöffnete Aufdampfanlage, nach beendeter Aufdampfung von CuPc auf ein GC-Stäbchen.

**Bild 11:** Geöffnete Aufdampfanlage

- a) Verdampfer, vgl. Bild 10
- b) Blende, von außen bedienbar
- c) GC-Stäbchen
- d) Halter mit Elektromotor
- e) Sensorkopf des Schichtdickenmonitors, Quarzhalter mit Kühlwasserleitungen
- f) Glimmplasmaeinrichtung (eine Ringelektrode ist sichtbar)



### 2.5.3.3 Anordnung der Substrate in der Aufdampfanlage

#### GC-Stäbchen

Die GC-Stäbchen müssen unter Rotation bedampft werden. Dazu wurden sie über eine Kupplung auf die Getriebewelle (485:1) eines *Faulhaber 1524 E 012 S*-Mikromotors gesteckt. Die Stäbchen rotierten horizontal, 68 mm über dem Verdampfer zentriert, bei 12 V Gleichspannung mit 25 U/min.

#### RSE und RRSE

Der Kopf der jeweiligen rotierenden Scheibenelektrode (RSE) wurde im Abstand von 55 mm über der Verdampfermitte mit einer Muffe befestigt. Vorher wurde die Stirnseite der Elektrode mit einer Klebefolie, in die ein Loch mit dem exakten Durchmesser der Pt- bzw. Au-Scheibe gestanzt war (das Stanzwerkzeug war entsprechend nachgeschliffen worden), sorgfältig abgeklebt. Zusätzlich wurde der Rest der Elektrode mit schützendem Teflonband umwickelt.

Die Pt-Scheiben des RRSE-Wechselsystems wurden jeweils zu viert nebeneinander in 10 mm Distanz von Scheiben- zu Scheibenmitte, in eine Halterung montiert, die parallel zum Verdampfer im Abstand von 55 mm befestigt wurde. Bei Bedarf wurden auch einzelne Scheiben bedampft. Vor dem Einbau wurden die Scheiben mit Teflonband abgewickelt, so daß nur die Stirnseite zum Bedampfen frei war.

#### ITO/PETP-Folie

Die ITO/PETP-Folie wurde in Stücken zu  $40 \times 80 \text{ mm}^2$  horizontal mit der ITO-Seite nach unten 55 mm über dem Verdampfer befestigt. Nach der Bedampfung wurde die Folie mit einer Schere in Streifen zu  $10 \times 40 \text{ mm}^2$  geschnitten.

#### NaCl-Kristalle für TEM-Aufnahmen

NaCl-Kristallbruchstücke mit planparallelen Scherebenen wurden locker auf eine doppelseitige Klebefolie aufgesetzt, so daß eine Ebene zur Bedampfung frei war. Die Folie wurde auf einen Objektträger geklebt, und dieser wurde 55 mm über dem Verdampfer in die Aufdampfanlage eingebaut. Die bedampften Kristalle ließen sich leicht von der Klebefolie trennen und wurden vorsichtig in wenig tridest. Wasser aufgelöst. Die sichtbare, zusammenhängend aufschwimmende Aufdampfschicht wurde zum Vermessen im TEM mit Kupfernetzchen (2 mm Ø, 30 µm Draht-Ø, 60 µm Maschenweite) aufgefischt.

### Sensorkopf des Schichtdickenmonitors

Der Sensor (Quarzplättchen) wurde im absoluten Abstand von 79 mm und im seitlichen Abstand von 15 mm zum Oberflächenmittelpunkt des Heizblocks fixiert, so daß das Lot des Quarzes auf diesen Mittelpunkt zeigte.

#### 2.5.3.4 Temperaturregelung

Bei ersten Aufdampfversuchen zeigte es sich, daß die Temperatur des Heizblocks auch nach Beginn der Verdampfung weiter gesteigert werden mußte, um die Verdampfung überhaupt in Gang zu halten. Bei linearer Temperatursteigerung ließen sich konstante Aufdampffraten erzielen. Die manuelle Temperaturregelung erwies sich allerdings als ungenau. Hierfür wurde ein programmierbarer, elektronischer, stetiger PID-Regler\* *JUMO Dicon SM* mit Rampenfunktion eingesetzt. Die Halogenlampe wurde damit über einen Wechselspannungssteller (0-10 V, 240 V/2 kW, *FG-Elektronik NS 64*) und einen 12 V-Trafo angesteuert. Zusätzliche, externe Schalter dienen zum separaten Abschalten des Lampenstroms, zum Umschalten zwischen zwei Soll-Temperaturen und zum Anhalten der Soll-Temperaturrampe. Der Regler war ab Werk auf Pt 100 geeicht, mußte aber parametrisch an die Regelstrecke angepaßt werden. Im einzelnen war einzustellen:

- *Soll-Wert* und bei Rampenfunktion *Rampensteigung*.
- *Proportionalbereich*  $X_P$  – der prozentuale Bereich um den Soll-Wert, in dem sich eine Regelabweichung proportional auf den Stellgrad auswirkt, ein Ist-Wert ober- bzw. unterhalb dieses Bereichs führt zu entweder 0 % oder 100 % Stellgrad.
- *Nachstellzeit*  $T_n$  – benötigt der reine I-Regler, um bei gleicher Regelabweichung den gleichen Stellgrad zu erzielen wie ein reiner P-Regler.
- *Vorhaltezeit*  $T_v$  – benötigt der reine P-Regler, um bei gleicher Änderung der Regelabweichung den gleichen Stellgrad zu erzielen wie ein reiner D-Regler.

Die Regelparameter wurden nach einem Standardverfahren aus dem Störungsverhalten (Temperatur-/Zeiteinschaltkurve) ermittelt<sup>95</sup> und durch Probeaufdampfungen der verschiedenen  $N_4$ -Chelate feinabgestimmt. Ziel waren Aufdampffraten um 1 nm/s.

---

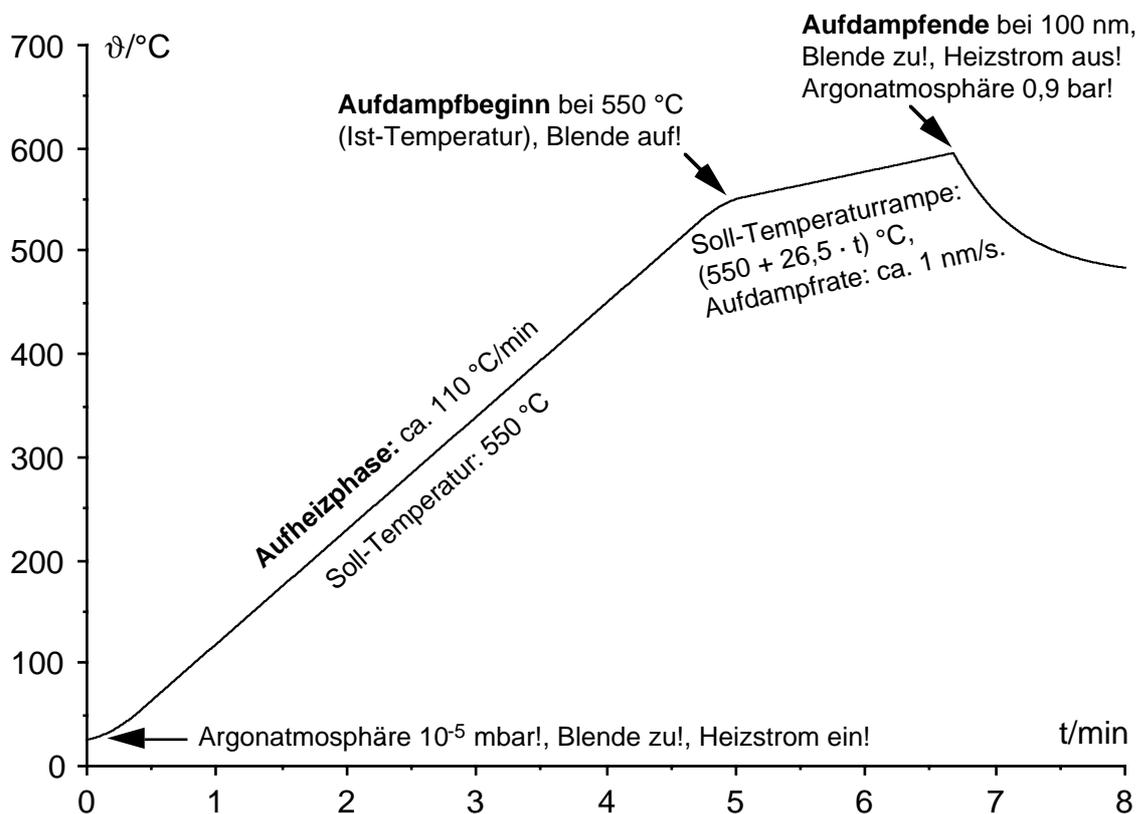
\* Proportionalregler mit integrierendem und differenzierendem Anteil, der **P**-Anteil reagiert auf die Größe der Regelabweichung, der **I**-Anteil auf Dauer und Größe der Regelabweichung und der **D**-Anteil auf die Änderungsgeschwindigkeit der Regelabweichung (Regelabw. = Ist-Wert - Soll-Wert).

<sup>95</sup> Dieter Weber, „Elektronische Regler - Grundlagen, Bauformen und Einstellkriterien“, JUMO - M. K. Juchheim GmbH, Fulda 1990.

<b>N<sub>4</sub>-Chelat</b>	$\vartheta_{\text{soll}}$ °C	$X_P$ %	$T_n$ s	$T_v$ s	$d\vartheta/dt$ °C/min
Fe-, Co-, Ni- und CuPc	550	3,5	22	5	26,5
Co- und CuTPP	440	4,0	24	5	15
CoTAA	385	5,0	27	6	14

**Tabelle 7:** Parameter zur Temperaturregelung des Verdampfers

Der Ablauf einer typischen Aufdampfung läßt sich leicht an **Bild 12** erklären. Die Aufdampfanlage ist bereits beschickt, mit Argon gespült und bis auf  $10^{-5}$  mbar evakuiert – die Pumpen müssen zur Aufrechterhaltung dieses Unterdrucks weiter in Betrieb bleiben. Die Blende ist zu. Die Ist-Temperatur betrage ca. 25 °C. Der Temperaturregler wird auf eine Soll-Temperatur von 550 °C eingestellt und reagiert darauf mit 100 % Stellgrad.



**Bild 12:** Schematische (Ist-)Temperatur-/Zeitkurve beim Aufdampfen von MePc

Der Heizstrom wird eingeschaltet. Nach kurzer Verzögerung steigt die Temperatur mit ca. 110 °C/min. Bei ca. 530 °C beginnt der Proportionalbereich, und der Regler nimmt aufgrund seines P-Anteils (kleiner werdende Regelabweichung) und seines D-Anteils (zu schnelle Annäherung an den Soll-Wert) die Heizleistung kontinuierlich zurück. Für einen stufenlosen Übergang wird die Rampenfunktion bereits bei 520 °C manuell zugeschaltet, d. h. der Regler erhöht den Soll-Wert, zuvor 550 °C, nun kontinuierlich mit

26,5 °C/min. Dadurch wird eine vorerst bleibende Regelabweichung erzielt, so daß der I-Anteil des Reglers der stellgradmindernden Tendenz von P- und D-Anteil entgegenwirken kann.\* Bei optimaler Abstimmung der Reglerparameter wird dadurch die Ist-Temperatur schnell und glatt an die stetig steigende Soll-Temperatur herangeführt. Bei 550 °C wird die Blende geöffnet, und am Schichtdickenmonitor kann die Zunahme der Schichtdicke verfolgt werden. Die Anzeige der Aufdampftrate schwankt im Mittel zwischen 0,7 und 1,3 nm/s. Bei der gewünschten Schichtdicke, 100 nm in **Bild 12**, wird die Blende geschlossen, der Heizstrom ausgeschaltet und die Anlage bis auf 0,9 bar mit Argon geflutet. Der Verdampfungsprozeß hört damit schlagartig auf, und bei dem leichten Unterdruck bleibt die Glocke luftdicht verschlossen. Sie wird erst belüftet, nachdem die Blocktemperatur unter 150 °C gefallen ist – etwa 30 min nach Aufdampfende.

Die abgelesene Schichtdicke muß noch in die wahre Schichtdicke umgerechnet werden (s. hierzu nächstes Kapitel).

#### 2.5.3.5 *Eichung des Schichtdickenmonitors*

Der Schichtdickenmonitor *Edwards FTM5* arbeitet nach dem Prinzip der Quarzmikrowaage und besteht aus einem wassergekühlten Quarzhalter, einem Oszillator und einer elektronischen Anzeigeeinheit. Zur Bestimmung der Schichtdicke wird die Änderung der Eigenfrequenz eines Schwingquarzplättchens durch die Fremdmassenbelegung ausgenutzt. Die Resonanzfrequenz eines frischen Quarzes beträgt 6 MHz. Wenn diese infolge sukzessiver Bedampfung auf 5,1 MHz abgesunken ist, muß der Quarz ausgewechselt werden (der Schichtdickenmonitor gibt eine entsprechende Zustandsmeldung). Im genannten Frequenzbereich besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der Periodendauer und der Massenänderung. Bei bekannter Dichte des aufgedampften Materials und bei gegebenem Querschnitt läßt sich aus der Massenänderung die Schichtdicke ermitteln. Tatsächlich lautet die Anzeige des *FTM5* auf nm – dem Gerät muß hierzu eine geeignete Dichte eingegeben werden. Gemessen wird allerdings auch beim *FTM5* die Massenänderung, und die war für diese Arbeit die primär interessierende Größe. Dementsprechend war der Schichtdickenmonitor auf Masse zu eichen. Der Dichteparameter des Geräts wurde deshalb auf 1 g/cm<sup>3</sup> gesetzt.

Naturgemäß wird nur dasjenige Material erfaßt, das sich auf dem Quarz selbst niederschlägt. Die eigentlich interessierende Massenbelegung des Substrats erschließt sich daraus durch Vergleich. Die direkte Übereinstimmung wäre dann erreicht, wenn sich

---

\* Würde man mit dem Zuschalten der Rampenfunktion warten, bis sich die Temperatur auf den Sollwert eingeregelt hat, so käme es unweigerlich zu einer Stufe im Temperaturverlauf.

Quarzplättchen und Substrat in exakt derselben Position zum Verdampfer befinden. In der Praxis müssen jedoch mögliche Abweichungen über einen Geometriefaktor korrigiert werden, und dieser läßt sich zuverlässig nur experimentell, das heißt durch Testaufdampfungen, ermitteln.

Es wurden GC-Stäbchen mit CuPc oder NiPc bis  $100 \pm 10$  nm (Anzeige) bedampft. Die Stäbchendurchmesser variierten zwischen 3,192 und 3,207 mm und mußten im Geometriefaktor berücksichtigt werden. Zur Abdeckung des nicht zu bedampfenden Stäbchenteils wurde ein PE-Schlauch aufgezogen und mit einem Distanzstück, einem an den Stirnseiten geschliffenen Glasröhrchen, justiert, so daß immer eine exakte Schichtlänge von 16,61 mm erhalten wurde. Die Schichtlänge ging somit als Konstante in den Eichfaktor ein und mußte nicht explizit berücksichtigt werden. Die MePc-Schichten wurden quantitativ in konz. Schwefelsäure aufgelöst. Die Lösungen wurden zurückgewogen (12-15 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ca. 8  $\mu\text{g}$  MePc) und photometrisch in 1 cm Küvetten bei 790,9 nm (CuPc) bzw. 774,5 nm (NiPc) gegen reine konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Blindprobe mit einem *Perkin Elmer Lambda 5 UV/VIS Spectrometer* gemessen. Die photometrischen Eichgeraden von Extinktion  $E$  auf die Massenkonzentration  $c_m / \frac{\mu\text{g}(\text{MePc})}{\text{g}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$  wurden durch Ansetzen von Konzentrationsreihen und Vermessen bei den genannten Wellenlängen ermittelt. Das hierzu verwendete CuPc und NiPc war zuvor unter Stickstoff 4.6 im Quarzglasrohr im Röhrenofen *Thermolyne Corp. 1300 W* bei 600 °C bei Normaldruck sublimiert worden. Für die Eichgeraden und zum Auflösen der Schichten wurde dieselbe  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Aus den Eichgeraden ließen sich die Konzentrationen mit typisch  $\pm 1$  % Standardabweichung ablesen. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die hygroskopische Schwefelsäure nur so kurz wie eben nötig bei offenen Gefäßen zu handhaben. Alle Wägungen erfolgten mit einer *Sartorius R16op* Semimikrowaage (die letzte Stelle ist 10  $\mu\text{g}$ , d. h. die letzte sichere Stelle ist 100  $\mu\text{g}$ ). Anfangs bestanden Schwierigkeiten, die Aufdampfungen reproduzierbar zu gestalten. Problematisch war vor allem das Einhalten enger Grenzen bei der Aufdampftrate durch manuelles Ein- und Ausschalten des Heizstromes, das erst nach einiger Übung im Umgang mit der Aufdampfanlage gelang. Erst später wurde die Aufdampftrate viel genauer über die automatische Temperaturregelung kontrolliert. Ein Beispiel für CuPc (aus 25 Kalibrierversuchen):

photom. Eichgerade:	$c_m = (-0,00558 + 1,2928 \cdot E) \frac{\mu\text{g CuPc}}{\text{g H}_2\text{SO}_4}$
$M_{\text{CuPc}}$ :	576,08 g/mol
Monitoranzeige:	102,8 nm CuPc
$\emptyset_{\text{Stäbchen}}$ :	3,204 mm
$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ :	14,10254 g
$E_{(\lambda = 790,9 \text{ nm})}$ :	0,444

$$n_{\text{CuPc}}: \frac{14,10254 \text{ g}}{576,08 \text{ g/mol}} \cdot (-0,00558 + 1,2928 \cdot 0,444) \mu\text{g/g} = 13,92 \text{ nmol}$$

$$\text{Geometriefaktor } f_g: \frac{13,92 \text{ nmol}}{102,8 \text{ nm} \cdot 3,204 \text{ mm}} = 0,04225 \frac{\text{nmol}}{\text{nm} \cdot \text{mm}}$$

Die aufwendige photometrische Eichung wurde nur zur exakten Bestimmung der Insertionsgrade von CuPc und NiPc durchgeführt. Hernach wurde der Schichtdickenmonitor coulometrisch über diese Insertionsgrade kalibriert.

### 2.5.3.6 Aufdampfen unter Plasmabedingungen

Seinerzeit standen weder Schichtdickenmonitor noch Temperaturregler zur Verfügung und die Ergebnisse waren nicht danach, diese Experimente zu einem späteren Zeitpunkt zu wiederholen. Die Temperatur wurde manuell durch Ein- und Ausschalten des Heizstromes geregelt. Der Temperatur-/Zeitverlauf entsprach dabei im wesentlichen demjenigen in Bild 12. Es wurden nur GC-Stäbchen, ohne Schichtdickenkontrolle bedampft. Das Glimmplasma zündet nur bei Drücken zwischen  $4 \cdot 10^{-2}$  und  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar. Aufdampfungen unter Plasmabedingungen fanden daher bei einem Druck von ca.  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar statt, der bei laufenden Pumpen durch Einschleusen von Argon über ein Nadelventil eingestellt wurde. Die Verdampfung setzte wegen des höheren Drucks um ca.  $50^\circ\text{C}$  später ein als bei den normalen Aufdampfungen. Die Intensität des Glimmplasmas hing u. a. von der Spannung zwischen den beiden Ringelektroden (vgl. Bild 11) ab, die sich über einen Regeltrafo zwischen 0 und 3 kV, Skala 0-11, einstellen ließ.

Nach Plasmaaufdampfungen wiesen elektrisch isolierte GC-Stäbchen unterschiedliche Farben an Rumpf und Spitze auf. Elektrostatische Effekte wurden vermutet, und die Stäbchen wurden über einen Schleifkontakt an der Getriebewelle auf Masse gelegt. In anderen Fällen wurde versucht, das Potential des Stäbchens zu kontrollieren. Ein Edelstahlstab ( $l = 150 \text{ mm}$ ,  $\varnothing = 5 \text{ mm}$ ) wurde parallel, auf gleicher Höhe, in 30 mm Abstand zum GC-Stäbchen elektrisch isoliert befestigt und diente als Bezugs elektrode (BE). Mit dem GC-Stäbchen als Arbeitselektrode (AE) und mit Boden- und Deckelplatte sowie den anderen metallischen, auf Masse liegenden Einbauten der Vakuumkammer als Gegenelektroden (GE) ließ sich eine Dreielektrodenanordnung realisieren. Ein entsprechend angeschlossener Potentiostat *Bank Wenking LB 75 L* war unter Plasmabedingungen auch tatsächlich in der Lage, im Bereich zwischen  $-900$  und  $1000 \text{ mV}$  vorgegebene Potentiale am GC-Stäbchen (AE) bezüglich Edelstahlstab (BE) einzustellen. Der hierzu notwendige Strom zwischen GC-Stäbchen (AE) und Kammereinbauten (GE) erreichte bis zu  $\pm 10 \text{ mA}$  und war stabil. Das elektrisch leitende Medium war das Plasma, beim Abschalten des Plasmas brach der Strom zusammen. Wie sich der Strom aber zwischen

GC-Stäbchen und seinen offenen elektrischen Kontakten, nämlich Getriebewelle mit Schleifkontakt, verteilte, war nicht abschätzbar. Der Aufwand, alle Kontakte elektrisch, d. h. gasdicht, zu isolieren war nach den ersten Ergebnissen nicht zu rechtfertigen.

## 2.5.4 Herstellung polymergebundener Schichten

Zur Herstellung der polymergebundenen Schichten wurde das CuPc der BASF und das CoPc von Fluka ohne Vorbehandlung eingesetzt.

### 2.5.4.1 PTFE als Binder

Die PTFE-Dispersion Du Pont 30-N hatte einen Feststoffanteil von gemessenen 56,9 % (nominell 60 %). Eine wäßrige 2,25%ige Tensidlösung wurde mit dem nichtionischen Tensid Lutensol AO 109 (BASF) angesetzt.\*

Der für 15 g PTFE-Dispersion berechnete CuPc- sowie Rußanteil wurde in ein 100 ml Becherglas eingewogen und 30 g kochend heiße Tensidlösung wurde langsam eingerührt – ein kleiner Magnetrührer *Compact HP1* stand auf der austarierten Oberschalenwaage *Sartorius Universal*. Die direkte Einwaage steigerte die Genauigkeit des Ansatzes. Das CuPc und der Ruß ließen sich so ohne Klumpen dispergieren. Die Dispersion wurde unter Rühren kurz aufgekocht. Nachdem sie auf ca. 35 °C (Handwärme) abgekühlt war, wurde 15 g der PTFE-Dispersion eingerührt. In den auf diese Weise hergestellten CuPc/PTFE- oder CuPc/Ruß/PTFE-Dispersionen setzte sich der Feststoff auf die Dauer zwar ab, konnte aber mühelos durch Aufschütteln redispergiert werden.

Das Fluka CoPc ist nicht so feinpulverig wie das BASF CuPc. Deshalb wurde die CoPc-Dispersion vor Zugabe der PTFE-Dispersion mit einem *IKA Ultra-Turrax T25* bei 10 000 U/min 2 h nachbehandelt. In einem Fall wurde auch mit einer CuPc-Dispersion so verfahren.

Das CoPc wurde versuchsweise auch in einer „Einfachmethode“ dispergiert. Hierzu wurde die auf 15 g PTFE-Dispersion berechnete Menge in einem Mörser unter stetem Verreiben und tropfenweiser Zugabe der Tensidlösung langsam angeteigt, insgesamt mit 30 g Tensidlösung verdünnt und schließlich die PTFE-Dispersion eingerührt.

Zur Herstellung von ca. 5 µm dicken Schichten wurde 5-10 µl/cm<sup>2</sup> der jeweiligen Dispersion auf den vorher auf einer *Sartorius R16op* Semimikrowaage gewogenen Träger

---

\* 5 g Lutensol AO 109 (= 90 % AO 10) auf 195 g H<sub>2</sub>O = 4,5 g Lutensol AO 10 auf 195,5 g H<sub>2</sub>O.

aufgetragen. GC-Stäbchen rotierten dabei mit ca. 85 U/min um ihre Längsachse. Edelstahlstreifen wurden mittels Zerstäuber mit der Dispersion gleichmäßig besprüht. Der Wasseranteil der frisch aufgetragenen Schichten verdunstete ohne weiteres Zutun an Luft innerhalb ca. 2 min. Im Quarzglasrohr in einem auf 300 °C vorgeheizten Röhrenofen *Thermolyne Corp. 1300 W* wurden die Tenside, dasjenige in der PTFE-Dispersion und das Lutensol AO 10, unter Wasserstrahlpumpenvakuum innerhalb 1 h abgezogen. Ein Tropfen Lutensol AO 109 auf einem Objektträger verdampfte unter diesen Bedingungen innerhalb 10 min rückstandsfrei. Mit *Oxisorb* nachgereinigter Stickstoff 4.6 wurde durch eine Gasleitung aus Glas eingeschleust und im weiteren zum Spülen beim nächsten Schritt, 30 min Tempern bei 400 °C, verwendet. Bei dieser Temperatur zerflossen die PTFE-Partikel filmbildend. Auf diese Weise ließen sich gut haftende, einigmaßen abriebfeste Schichten herstellen. Über die Auswaage von ca. 1 mg/cm<sup>2</sup> ließ sich die MePc-Stoffmenge berechnen. Das gewichtete harmonische Mittel\* der Dichten von PTFE, MePc und Ruß diente zur Ermittlung der nominellen Schichtdicke  $d_n$ .

#### 2.5.4.2 Klarlacke als Binder

Als Lacke wurden der AC-Einbrennüberzugslack und der NC-Kombiüberzugslack, beide BASF, eingesetzt. Während der Einbrennlack (20 min bei 135 °C) sogar mehrere Wochen ohne sichtbare Veränderungen in CH<sub>3</sub>CN gelagert werden konnte, war der NC-Kombilack (1 h lufttrocknen) bereits nach einigen Stunden in CH<sub>3</sub>CN stark gequollen und weich und löste sich über Nacht von der Unterlage (Edelstahlstreifen) ab. Als Binder kam deshalb nur der Einbrennlack in Frage. Nach Verarbeitung und 4 Tagen an Luft verblieben 41,3 % der anfänglichen AC-Einbrennlackmasse. Vom NC-Kombilack war nach 4 Tagen an Luft noch 11,1 % der Ausgangsmasse übrig.

Die Lacke ließen sich in denkbar einfacher Weise mit dem BASF-CuPc pigmentieren. 1 g CuPc wurde eingewogen, und eine entsprechende Menge des Lacks wurde eingerührt. Nach der Pigmentierung war der Einbrennlack zu viskos und wurde mit Xylol bis auf 1:8 weiter verdünnt. Dem Verdünnungsverhältnis liegt die Masse des verarbeiteten Lacks (41,3 % der ursprünglichen Masse + Masse des CuPc) zugrunde.

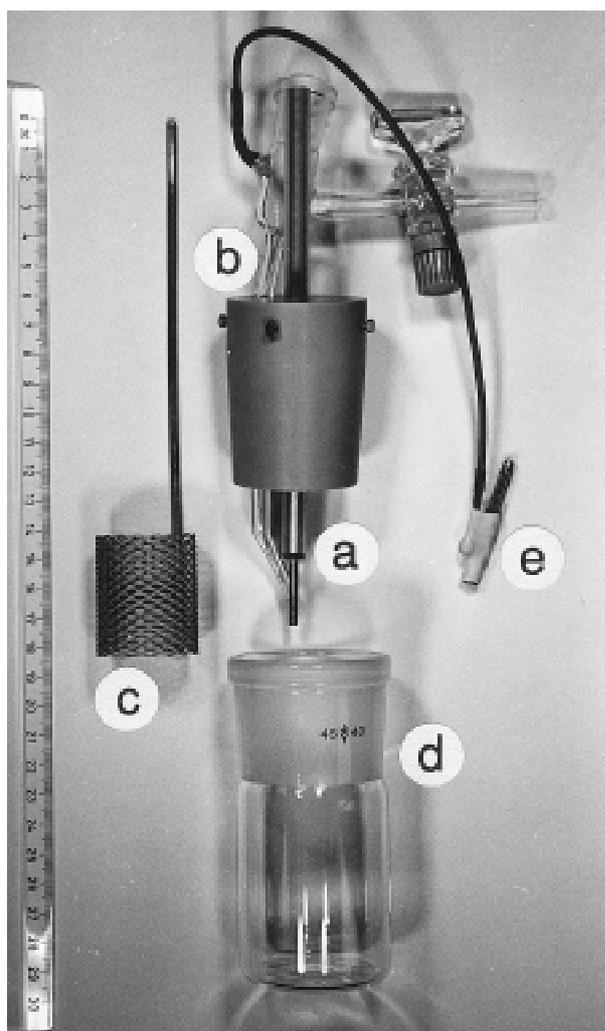
Der Einbrennlack wurde durch Tauchlackierung in 3 Gängen auf GC-Stäbchen aufgetragen und im Trockenschrank 20 min bei 135 °C an Luft eingebrannt.

---

\*  $\bar{x}_H = \frac{w_1 + w_2 + \dots + w_n}{\frac{w_1}{x_1} + \frac{w_2}{x_2} + \dots + \frac{w_n}{x_n}}$ ; für  $x_i$  sind die Einzeldichten und für  $w_i$  die Massenteile einzusetzen.

## 2.6 Elektrochemische Meßzellen

Die elektrochemischen Messungen an GC-Stäbchen- (Bild 8) und Pt-Drahtelektroden wurden zumeist in der Zelle in **Bild 13** ausgeführt. In einigen Fällen wurde auch eine Konfiguration wie in Bild 14 verwendet. Alle Zelleinbauten in **Bild 13** sind mit Klemmschrauben in einem Polypropylenstopfen fixiert. Ein zusätzlicher Durchlaß für ein Gas-einleitungsrohr (nicht gezeigt) ist vorhanden. Die Arbeitselektrode (**a**) ist zentrosymmetrisch von der Gegenelektrode (**c**), einem Zylinder ( $h = 40 \text{ mm}$ ,  $\varnothing = 33 \text{ mm}$ ) aus platinierterm Titanstreckmetall (Degussa), umgeben. Durch die Luggin-Kapillare aus Glas, mit angesetztem Zwischengefäß (**b**) zur Aufnahme der Bezugs-elektrode, ist ein Platindraht ( $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$ , Pt/Ir(90:10), Degussa) gezogen. Dieser tritt seitlich am Zwischengefäß aus, ist mit einer hochflexiblen, isolierten Kupferlitze verlängert und elektrisch über einen  $10 \mu\text{F}$  Tantalkondensator an den Büschelstecker (**e**) gekoppelt. Am anderen Ende schließt er exakt mit der Öffnung der Luggin-Kapillare ab. Durch den Pt-Draht wird bei



- a) GC-Stabarbeitselektrode
- b) Luggin-Kapillare mit Zwischengefäß
- c) Gegenelektrode, Zylinder aus platinierterm Ti-Streckmetall, ( $h = 40 \text{ mm}$ ,  $\varnothing = 33 \text{ mm}$ )
- d) Zellegefäß aus Duran-Glas
- e) Büschelstecker mit  $10 \mu\text{F}$  Kondensator



**Bild 13:** Elektrochemische Zelle für die Impedanzspektroskopie und Zykovoltammetrie an GC-Stab- und Pt-Drahtelektroden; für 80-100 ml Elektrolyt

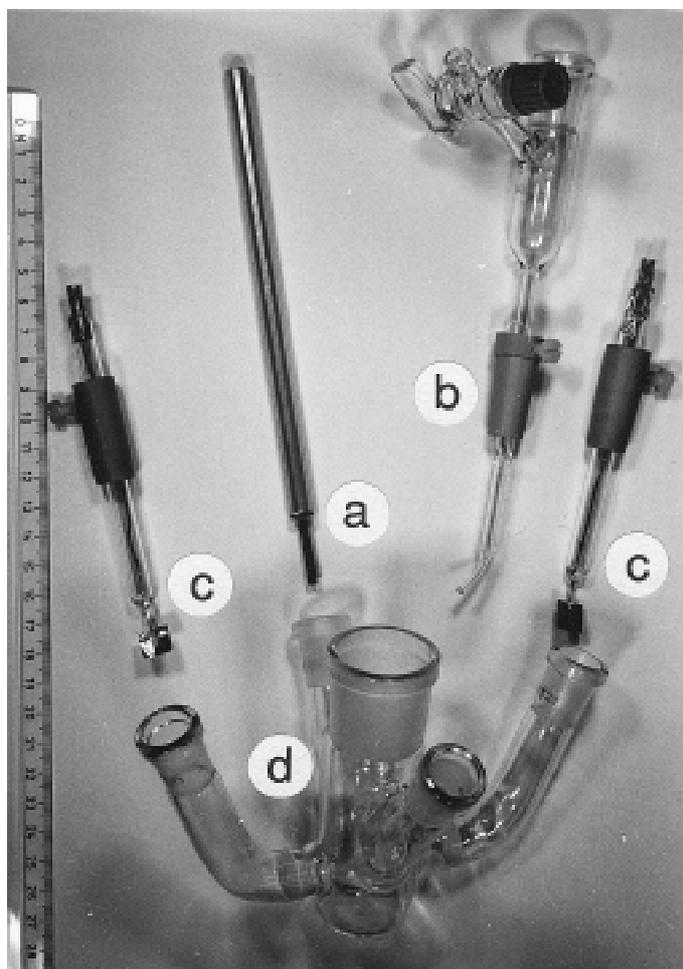
sich rasch verändernden Potentialen die hohe Impedanz der Bezugselektrode/Elektrolytstrecke kurzgeschlossen. Der Kondensator garantiert, daß langsame Potentialänderungen wie gewohnt über die elektrolytische Bezugselektrode abgegriffen werden. Dieses ist eine gängige Methode insbesondere bei der Wechselstromimpedanzspektroskopie. Damit lassen sich Impedanzen auch bei Frequenzen über 10 kHz einwandfrei messen.

Bei langsamen Messungen erwies sich der Pt-Draht nicht als störend, so daß die langsame zyklische Voltammetrie und die Impedanzspektroskopie in derselben Zelle durchgeführt werden konnten. Bei leistungsstarken Potentiostaten, die es auf zerstörerische 100 W bei 100 V Zellspannung bringen, wie z. B. das *EG&G PAR Model 273* (vgl. nächstes Kapitel), dient der über einen Kondensator parallel geschaltete Platindraht auch als Sicherung gegen eine leergelaufene Luggin-Kapillare. Irgendein Potential, wenn auch undefiniert, stellt sich auch am Pt-Draht ein und wird dann, wenn die elektrolytische Bezugselektrode versagt, zur Regelung des Potentiostaten herangezogen.

GC- und V2A-Streifen wurden immer in Zellen wie in **Bild 14** vermessen. Hierbei handelt es sich um eine durch G4-Fritten geteilte Zelle (**d**) mit zwei Hälsen (rechts und links) für zwei Pt-Blechgegenelektroden (**c**, je 2 cm<sup>2</sup>) und zwei weiteren Stutzen (hinten)

**Bild 14:** Elektrochemische Zelle für die Zyklovoltammetrie, Chronoamperometrie und Chronopotentiometrie; für 25-50 ml Elektrolyt

- a) Arbeitselektrode
- b) Luggin-Kapillare mit Zwischengefäß
- c) Pt-Blechgegenelektroden, je 2 cm<sup>2</sup>
- d) Zellengefäß aus Duran-Glas

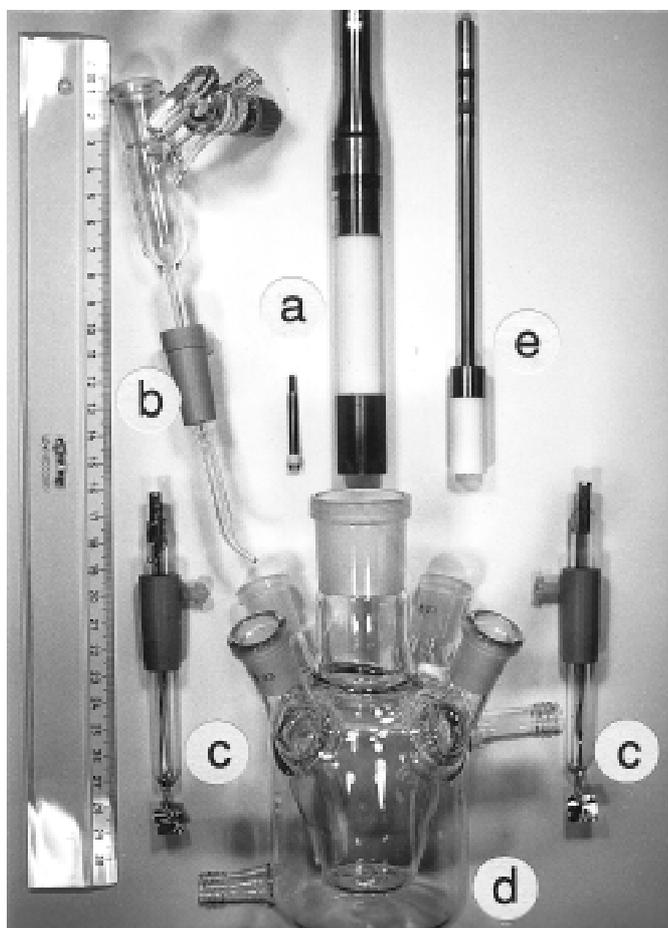


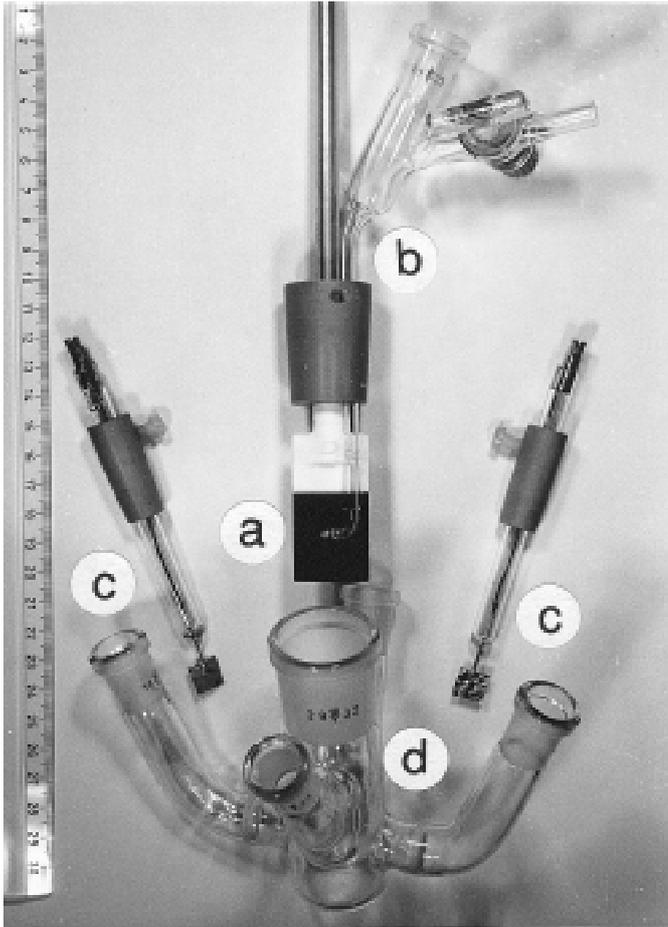
und vorne) zur Aufnahme der Arbeitselektrode (**a**) und der Luggin-Kapillare mit Zwischengefäß (**b**). Die große Öffnung in der Mitte wurde entweder zur Befestigung eines Gaseinleitungsrohres genutzt oder mit einem Glasschliffstopfen verschlossen.

Für die Messungen an der rotierenden Scheiben- bzw. Ring-/Scheibenelektrode fand die Mantelzelle in **Bild 15** Verwendung. Die RRSE (**a**) oder RSE (**e**) wurden von oben durch die zentrale NS29/32-Öffnung eingeführt. Das Bild zeigt eine *Pine-AFDTI36-Pt-Pt-Ring-/Scheibenelektrode* (Wechselsystem, einzelne Scheibe links, vgl. Bild 9) (**a**) und eine *Pine-AFMDII980-Pt-Scheibenelektrode* (vgl. Tabelle 6) (**e**). Beim Einsatz der RRSE (**a**) wurde die Schlifföffnung durch einen PP-Ring bis auf einen Luftspalt zum Schaft der Elektrode hin verengt. Bei den Messungen mit der RSE (**e**) konnte das Motorgehäuse bis auf die Öffnung abgesenkt werden, so daß diese einigermaßen abgedichtet war. Verbliebene Undichtigkeiten wurden in beiden Fällen durch stetiges Einleiten von Argon kompensiert. Die vier seitlichen Hälse dienten zur Aufnahme der Luggin-Kapillare mit Zwischengefäß (**b**), der zwei Pt-Blechgegenelektroden (je 2 cm<sup>2</sup>) (**c**) und eines Gaseinleitungsrohres (nicht gezeigt). Der Zellmantel wurde an einen Thermostaten *MGW Lauda C6* angeschlossen.

**Bild 15:** Elektrochemische Zelle für die Messungen mit der RSE und RRSE; für bis zu 80 ml Elektrolyt

- a) RRSE-System, Wechselscheibe links
- e) RSE-System
- b) Luggin-Kapillare mit Zwischengefäß
- c) Pt-Blechgegenelektroden, je 2 cm<sup>2</sup>
- d) Zellengefäß aus Duran-Glas





**Bild 16:** Elektrolysezelle, für 40 ml Elektrolyt

- a) Arbeitselektrode, MePc/PTFE-beschichteter Glaskohlenstoff,  $15 \text{ cm}^2$
- b) Luggin-Kapillare mit Zwischengefäß
- c) Pt-Blechgegenelektroden, je  $2 \text{ cm}^2$
- d) Zellengefäß aus Duran-Glas

Die Elektrolysen wurden in der Zelle in **Bild 16** durchgeführt. Das Zellengefäß (**d**) ist das gleiche wie in Bild 14. Wie schon ausgeführt sind die beiden Hälse für die Pt-Blechgegenelektroden (**c**) (rechts u. links) durch G4-Fritten vom Hauptgefäß getrennt, in das die Arbeitselektrode (**a**) und die Luggin-Kapillare mit Zwischengefäß für die Bezugselektrode (**b**), mittels Klemmschrauben in einem 29/32er PP-Stopfen fixiert, eingelassen wurden. Die beiden Stutzen (vorne und hinten) wurden mit einem Gaseinleitungsrohr und einem kleinen Rückflußkühler (beide nicht gezeigt) bestückt. Als Arbeitselektroden wurden MePc/PTFE-beschichtete Glaskohlenstoffplättchen ( $2 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$ ) verwendet, die bis auf  $15 \text{ cm}^2$  mit Teflonband abgewickelt waren. Mit  $40 \text{ ml} : 15 \text{ cm}^2$  hatte man zwecks kleiner Elektrolysezeiten ein äußerst günstiges Verhältnis von Elektrolytvolumen zu Elektrodenfläche, das sich mit herkömmlichen Topfzellen nur schwer erreichen läßt. Durch einen vergleichsweise großen, magnetischen Dreiecksrührkern wurde bei maximaler Drehzahl des Rührmotors für extrem turbulente Konvektion gesorgt. Um zu verhindern, daß sich Bläschen in die Spitze der Luggin-Kapillare setzen, wurde dort locker gezwirbeltes Teflonband eingeführt. Die geringe Gegenelektrodenfläche von insgesamt nur  $4 \text{ cm}^2$  erwies sich als unproblematisch, denn an den Pt-Gegenelektroden kam es im wäßrigen Elektrolyten zur Wasserstoffentwicklung.

## 2.7 Elektrochemische Methoden

Bei allen elektrochemischen Messungen diente ein gewöhnlicher *MS-DOS*-Computer, *Epson AX3*, der Steuerung und Meßwerterfassung. Hierzu sowie zur Auswertung und graphischen Darstellung der Meßkurven wurden von R. JANSEN die umfangreichen, universell einsetzbaren Computerprogramme CVA und ECHEM entwickelt.\* Die Meßgeräte waren über eine IEEE-488-Schnittstelle mit dem Computer verbunden, **Bild 17**. Für die Verknüpfung der Geräte untereinander wurden abgeschirmte BNC-Kabel verwendet. Die Eingänge am Meßgerät/Plotter *HP 7090 A* mußten jeweils manuell umgestöpselt werden.

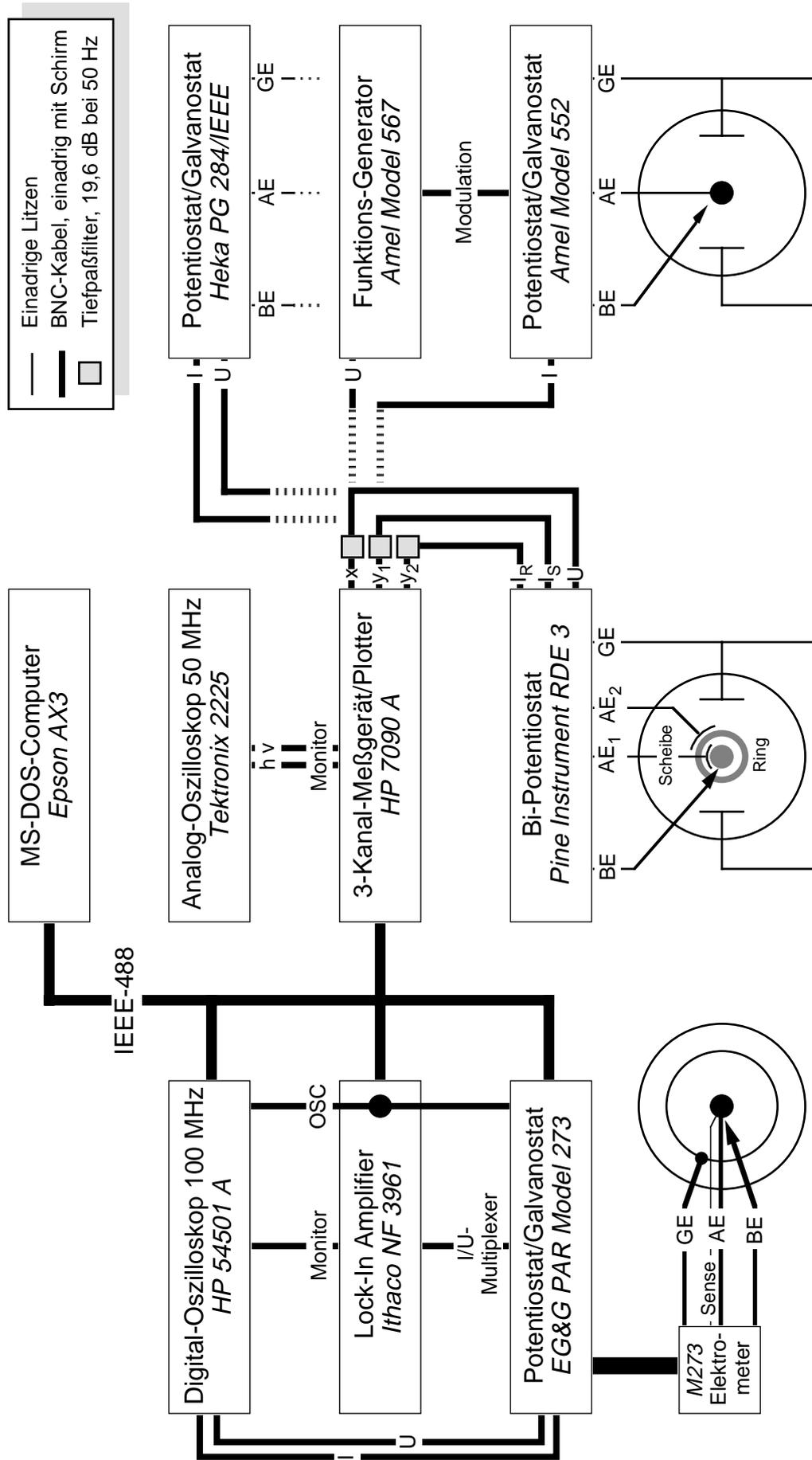
Die Meßgeräte wurden einer regelmäßigen Kontrolle unterzogen. Dazu wurden sie gegeneinander und mit Hilfe einer Widerstandsdekade sowie des Digitalmultimeters *Keithley DMM 199* vermessen und gegebenenfalls nachjustiert. Die Abweichungen der Potentiostaten untereinander waren minimal.

Der Meßplatz war so konfiguriert, daß an drei Stationen (in **Bild 17**: links, Mitte und rechts), je nach Auslastung des Computers auch parallel, verschiedene Messungen durchgeführt werden konnten. Für einfache Messungen wie z. B. Zyklovoltammetrie war jeder Meßstand geeignet und wurde bei Bedarf auch dazu eingesetzt. Die elektrochemischen Zellen wurden entsprechend ausgetauscht – in **Bild 17** ist die gängigste Konfiguration dargestellt.

---

\* Die Programme sind mit Quelltexten bei der Universität Duisburg hinterlegt und können dort, *Universität -GH- Duisburg, FB6 - Elektrochemie, Lotharstraße 1, 47048 Duisburg*, angefordert werden (zwei 3,5''-HD-Disketten einsenden). Es handelt sich im einzelnen um:

- CVA** Interaktives Programm zur Meßwerterfassung mit dem *Measuring Plotting System HP 7090 A* und/oder dem Oszilloskop *HP 54501 A* via IEEE-488, Meßkurven lassen sich umrechnen, integrieren und graphisch am Bildschirm und/oder Plotter ausgegeben.
- ECHEM** Interaktives Programm zur Zyklovoltammetrie, Chronoamperometrie, Chronopotentiometrie und Impedanzspektroskopie mit dem Potentiostat/Galvanostat *EG&G PAR M273* und dem Lock-In-Amplifier (optional) *Ithaco NF 3961*. Messungen werden als Online-Diagramme am Bildschirm dargestellt und können mit CVA weiterverarbeitet werden.
- CVA** für den *Apple Macintosh*; ohne Meßwerterfassung, sonst erweiterte Funktionalität. Die Diagramme in dieser Arbeit wurden mit der *Macintosh*-Version erzeugt.
- FITDIFF** für den *Apple Macintosh*; interaktives Programm zur Simulation und Kurvenanpassung von Differentialgleichungs- und Funktionssystemen, u. a. Anpassung von komplexen Funktionen an Impedanzdaten.



**Bild 17:** Blockdiagramm des elektrochemischen Meßplatzes mit drei Stationen:

**Links:** Zyklovoltammetrie, Chronoamperometrie, Chronopotentiometrie, Impedanzspektroskopie und Potentiodynamische Methode  
**Mitte:** Zyklovoltammetrie an der Rotierenden Scheibe (RDE), Potentiostatische und Galvanostatische Methode

### 2.7.1 Zykl voltammetrie, Chronoamperometrie, Chronopotentiometrie

Die Zelle (Bild 13 oder 14) wurde mit Elektrolyt gefüllt, die Elektroden wurden eingesetzt und entsprechend Bild 17 angeschlossen.

Die Messungen mit dem *EG&G PAR Model 273* Potentiostaten/Galvanostaten, Bild 17: links, verliefen weitestgehend computergestützt über das Programm ECHM. Die Meßparameter, nämlich Potentialbereich, Strombereich, Filtereinstellung, *I*-*R*-Kompensation, Spannungsgeschwindigkeit bzw. Zeitprogramm wurden in den Computer eingegeben, wodurch der Potentiostat initialisiert wurde. Die berechnete Meßdauer wurde dabei automatisch in 1000 einzelne Meßpunkte mit konstantem Zeitabstand  $\Delta t$  unterteilt. Jeder Meßpunkt bestand aus einem beliebigen Tupel der Meßgrößen ( $t, I, U, Q$ ).

Die A/D-Wandlung des Stroms  $I$  erfolgte im Potentiostaten mit 12 Bit Auflösung, d. h. der gewählte Strommeßbereich wurde in ein Raster mit einer Feinheit von  $\frac{1}{2^{12}} = \frac{1}{4096}$  aufgeteilt. Beispielsweise wurde der Meßbereich von  $\pm 1$  mA zur Überlaufsicherung intern auf  $\pm 2,048$  mA erweitert. Die sich ergebende Spannweite von 4,096 mA wurde dann mit einer Feinheit von  $\frac{4,096 \text{ mA}}{4096} = 1 \mu\text{A}$  gerastert. Die Genauigkeit der Strommessung war somit allein durch die A/D-Wandlung bedingt auf 1 ‰ der Meßbereichsanzeige begrenzt. Wurde nicht im optimalen Meßbereich gearbeitet, so wies die Meßkurve mitunter deutlich sichtbare (digitale) Stufen auf. Die A/D-Wandlung der Spannung  $U$  erfolgte mit 14 Bit Auflösung in den Meßbereichen  $\pm 2$  V bzw.  $\pm 10$  V, also mit einem Rasterabstand von  $\frac{1}{16384}$ , d. h. mit Genauigkeiten von 0,25 mV bzw. 1,25 mV.

Bei langsamen Messungen waren die vor den A/D-Wandlern im *EG&G PAR Model 273* eingebauten Tiefpaßfilter mit einer Grenzfrequenz von 5,3 Hz zur Dämpfung von  $I$  und  $U$  zugeschaltet.

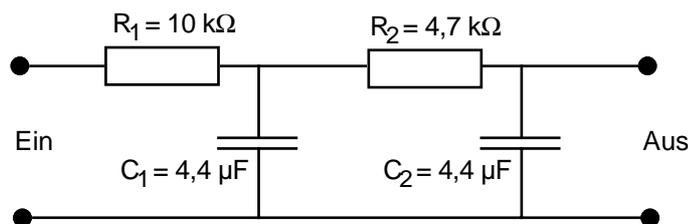
Das *EG&G PAR Model 273* ist in der Lage, die Meßpunkte mit einer Rate von 250 Einzelmessungen pro Sekunde (u. U. auch schneller) zu sampeln. Hinter jedem Meßpunkt stehen also viele Einzelmessungen, die zur Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses jeweils gemittelt wurden. Die Zahl der Einzelmessungen pro Meßpunkt ist vom Zeitabstand  $\Delta t$  zwischen den Meßpunkten abhängig. Im typischen potentiodynamischen Experiment, mit 10 mV/s von 300 bis 1600 mV und zurück, ergibt sich bei 1000 Meßpunkten ein  $\Delta t$  von 0,26 s, d. h. 65 Samples pro Meßpunkt. Die Meßpunkte wurden kontinuierlich vom Computer übernommen und graphisch (on line) dargestellt. Der erste Meßpunkt stand jeweils nach  $\Delta t$ , im Beispiel also nach 0,26 s, zur Übernahme bereit. Ein Zyklus war nach 1000 Meßpunkten beendet und wurde zur späteren Weiterverarbeitung abgespeichert. Ein Folgezyklus begann dann wieder mit Meßpunkt Nr. 1. Zwischen zwei Zyklen lag, durch das Abspeichern bedingt, eine Meßpause von ca. 0,5 s.

Die Ladung  $Q$  wurde durch einfache Summation der Strommeßwerte und Multiplikation mit  $\Delta t$  im Computer berechnet.\*

$$Q_i = \sum_{j=1}^i I_j \Delta t$$

Im allgemeinen wurde ohne  $I$ - $R$ -Kompensation gearbeitet. Für eine Spannungsgeschwindigkeitsreihe wurde der Elektrolytwiderstand aus einem Impedanzspektrum ermittelt und in den Potentiostaten zur  $I$ - $R$ -Kompensation über positive statische Rückkopplung eingegeben. Auf die Möglichkeit der dynamischen  $I$ - $R$ -Kompensation mittels periodischer Stromunterbrechung wurde verzichtet.

Die Messungen mit dem *Amel Model 552* Potentiostat/Galvanostat sowie mit dem *Heka PG 284* Potentiostat/Galvanostat (Bild 17: rechts) wurden mit dem Meßgerät/Plotter *HP 7090 A* aufgenommen. Das Gerät besitzt 3 galvanisch getrennte schwebende Spannungseingänge mit je 1 M $\Omega$  Eingangsimpedanz und 12 Bit A/D-Wandlung, weiterhin einen Meßwertspeicher zur Aufnahme von 3 mal 1000 Meßwerten und eine eigene Zeitbasis, so daß sich Meßkurven autark, das heißt ohne steuerndes Eingreifen durch Mensch oder Computer, aufnehmen ließen. Die Eingänge waren mit Eigenbau-Tiefpaßfiltern (**Bild 18**) bestückt. Der Eingangswiderstand änderte sich dadurch auf 1,0147 M $\Omega$  (um 1,47 %), so daß die Meßwerte mit dem Faktor 1,0147 zu korrigieren waren.



**Bild 18:** Tiefpaßfilter mit 19,6 dB Dämpfung bei 50 Hz

\* Integration nach der Rechteckformel. Häufig werden Integrationsformeln höherer Ordnung (Trapezregel, Simpson-Regel oder allg. Newton/Cotes-Formeln) auch für Meßkurven eingesetzt. Diese Integrationsformeln sind aber zumindest für diese Art Meßkurven unangebracht. Beispielsweise unterscheidet sich die Trapezregel von der Rechteckformel nur durch die Behandlung der Endwerte. Bei der Trapezregel gehen die Endwerte mit halbiertem  $\Delta t$  in das Integral ein. Gemessen wurden die Endwerte aber so wie alle anderen Meßwerte auch, als Zeitmittelwert über ein ganzes  $\Delta t$ . Wenn überhaupt, dann wäre vom ersten bzw. letzten Meßwert nur das erste bzw. letzte (unbekannte) Sample (von im Beispiel 65) zu halbieren. Bei den anderen genannten Integrationsmethoden werden auch innere Stützstellen unterschiedlich gewichtet und scheiden somit ganz aus. Die Integration der Meßkurven dieser Arbeit erfolgte daher grundsätzlich nach der einfachen Rechteckformel.

Die Messungen wurden bis zur Übernahme durch den Computer im *HP 7090 A* zwischengespeichert und ließen sich am Oszilloskop *Tektronix 2225* verfolgen. Die Einstellungen an den Potentiostaten bzw. am Funktionsgenerator *Amel Model 567* waren manuell vorzunehmen. Der Funktionsgenerator ließ sich über Triggerleitungen (in Bild 17 nicht gezeigt), die auf Computerseite an eine Digital-I/O-Interfacesteckkarte angeschlossen waren, starten und stoppen. Der im *Heka PG 284* eingebaute Funktionsgenerator konnte über das IEEE-488 Interface gestartet und angehalten werden. Mit einem kleinen Programm ließen sich somit auch diese Geräte automatisch zyklisieren – nach jedem Zyklus wurde die Messung aus dem Speicher des *HP 7090 A* in den Computer übertragen, dort gesichert und sofort der nächste Zyklus über die Triggerleitung bzw. via IEEE-488 gestartet. Durch die Datenübertragung und das Abspeichern entstanden zwischen den einzelnen Zyklen Pausen von ca. 4 s. Einzelmessungen wurden mit dem Programm CVA erfaßt und verarbeitet.

### 2.7.2 Messungen mit der rotierenden Ring-/Scheibenelektrode

Für die Messungen an der rotierenden Ring-/Scheibenelektrode wurde die Zelle in Bild 15 an den Bi-Potentiostaten mit eingebautem Dreieckspannungsgenerator *Pine Instrument Company RDE 3* angeschlossen (Bild 17: Mitte). Die Elektrode wurde durch den *Pine Instrument Company Model ASRP Analytical Rotator* angetrieben und die Drehzahl mittels *Pine Instrument Company ASR Speed Control* eingestellt. Die Meßwerterfassung erfolgte mit dem Meßgerät/Plotter *HP 7090 A* (vgl. voriges Kapitel). Alle Einstellungen waren von Hand vorzunehmen, die Messungen wurden von Hand gestartet und die Meßkurven einzeln, auf manuelles Kommando, mit dem Programm CVA in den Computer übertragen.

Es wurden potentiodynamische Stromspannungskurven der Scheibe aufgenommen. Parallel dazu wurde der Ringstrom registriert. Das Potential des Rings wurde dazu auf das Startpotential der Scheibe eingestellt und festgehalten.

In einigen Experimenten wurden schnelle zyklische Voltammogramme des Rings bei gleichzeitiger langsamer Steigerung des Scheibenpotentials aufgenommen. Der Funktionsgenerator *Amel Model 567* wurde dabei zur Kontrolle des Ringpotentials an den Bi-Potentiostaten angeschlossen. Das Scheibenpotential wurde wie gehabt über den internen Dreieckspannungsgenerator angesteuert.

### 2.7.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie wurde in der Zelle in Bild 13 mit dem *EG&G PAR Model 273* Potentiostaten und dem *Ithaco NF 3961 Two Phase Lock-in Amplifier* betrieben (Bild 17: links). Die Messung eines Impedanzspektrums erfolgte automatisiert mit dem Programm *ECHEM*, unter graphischer Darstellung des Meßverlaufs in Nyquist- und Bode-Diagrammen (Frequenzebene). Auf der Zeitebene ließ sich die Messung mit dem Speicheroszilloskop *HP 54501 A* verfolgen. Der Lock-in Amplifier mußte für einwandfreie Ergebnisse ca. alle 3 Monate nachjustiert werden.

Der interne Oszillator des Lock-in Amplifiers (Frequenzbereich 5 Hz-120 kHz) war am Soll-Spannungseingang des Potentiostaten angeschlossen und sorgte für eine sinusförmige Modulation der Spannung zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode mit  $\pm 9$  mV. Der Lock-in Amplifier war am *I/U*-Multiplexer des Potentiostaten angeschlossen. Je nach Stellung des Multiplexers lagen hier entweder das Stromsignal *I* oder das Spannungssignal *U*, beide im Potentiostaten vom Gleichstromanteil bereinigt, an. *I* war dabei wie üblich in ein Spannungssignal konvertiert. Der Lock-in Amplifier filterte aus dem jeweiligen Signal den Anteil mit der Modulationsfrequenz heraus und ermittelte dessen Amplitude und dessen Phasenverschiebung zum internen Oszillator.

Die Frequenz des Oszillators wurde bei 100 kHz beginnend, in 10 Schritten pro Dekade bis auf 5 Hz (untere Grenze), vom Computer durchgestimmt. Dabei wurden Analysefrequenzbereich, Zeitkonstante und Bandpaßfilter des Lock-in Amplifiers automatisch nachgestellt. Bei jedem Frequenzschritt wurden vom Lock-in Amplifier der Reihe nach Strom- und Spannungssignal des Potentiostaten vermessen und die Werte zum Computer übertragen. Der Computer forderte dabei jeweils solange neue Meßwerte vom Lock-in Amplifier an, bis die Standardabweichung der gesammelten Werte unter 0,3 % lag. Dabei wurden mindestens 20 und maximal 100 Werte gesammelt. Aus den Mittelwerten wurden im Computer die Impedanz  $|Z|$ , die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen *U* und *I* sowie Real- und Imaginärteil der Impedanz  $Z'$  und  $Z''$  berechnet und angezeigt. Zur späteren Auswertung wurden die Frequenz *f*, sowie Real- und Imaginärteil der Impedanz  $Z'$  und  $Z''$  samt ihren nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelten Varianzen abgespeichert. Die Meßwerte wurden bei der Anpassung der komplexen Funktionen von Modellschaltbildern mit den Varianzen gewichtet. Die Anpassungen erfolgten nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus (Kleinstquadratmethode) mit dem von R. JANSEN erstellten Programm *FITDIFF* auf einem *Apple Macintosh* Computer.

Einige Messungen wurden zum Vergleich an dem von *EG&G* konfektionierten Impedanzmeßstand *M388 (M273/Solatron FRA 1255)* bis hinunter auf 0,1 Hz durchgeführt.

### 2.7.4 Potentiodynamische Impedanzmessungen

Parallel zur Aufnahme eines normalen Zykovoltammogramms, wie sie in Kapitel 2.7.1 beschrieben ist, wurde durch Wechselfspannungsmodulation die Impedanz  $|Z|$  samt Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen Strom und Spannung registriert. Die Meßanordnung war dieselbe (Bild 17: links) wie für die Impedanzspektroskopie im Kapitel zuvor. Dort wurde ein festes Elektrodenpotential mit  $\pm 9$  mV moduliert und die Frequenz der Modulation durchgestimmt. Hier wurde ein sich änderndes Elektrodenpotential mit  $\pm 1$  mV und unveränderlichen 1000 Hz moduliert. Der Lock-in Amplifier *Ithaco NF 3961* mußte wie gehabt Amplitude und Phasenverschiebung von Strom und Spannung im Multiplexverfahren bestimmen. Die Messungen wurden vollautomatisch mit dem Programm ECHEM durchgeführt und registriert.

Im typischen Fall, 10 mV/s von 300 bis 1600 mV und zurück, bleibt bei 1000 Meßpunkten, wie bereits ausgeführt, nur 0,26 s für die Erfassung eines Meßpunkts. In diesen 0,26 s müßte der Lock-in Amplifier Strom- und Spannungssignal nach jeweiligem Umschalten des Multiplexers im Potentiostaten *EG&G PAR Model 273* zuverlässig ermitteln. Es zeigte sich aber, daß der Lock-in Amplifier beim Umschalten erheblich gestört wurde und je nach Unterschied der Signalpegel einige Sekunden brauchte, um sich auf die neuen Verhältnisse einzustellen. Auch Rauschen und dadurch hervorgerufene Sättigungseffekte des Vorverstärkers wirkten sich diesbezüglich negativ aus. Bei geschickter Umschaltung – die Empfindlichkeit des Lock-in Amplifiers wurde im richtigen Moment, es kam auf Millisekunden an, nachgestellt – und rauscharmen Signalen war es in 990 von 1000 Fällen immerhin möglich,  $I$  und  $U$  innerhalb je 1 s zu vermessen. Restliche 10 Fälle machten sich als undefinierte Spikes in der Meßkurve bemerkbar.

Im 100 mA- und im 1 A-Strommeßbereich des Potentiostaten, zeigten sich Amplitude und Phasenverschiebung des Spannungssignals während der Aufnahme eines Zykovoltammogramms als weitgehend konstant. Bei Meßbereichen unter 10 mA dagegen spiegelten sich Lastwechsel im Potentiostaten deutlich in Amplitude und Phasenverschiebung von  $U$  wider. Beim *EG&G PAR Model 273* hat man die Möglichkeit, das Stromsignal unmittelbar vor dem A/D-Wandler bis zu 50fach zu verstärken. Der Verstärker wie auch die eingebauten Tiefpaßfilter kommen erst hinter dem  $I/U$ -Multiplexerausgang zum Tragen, d. h. der Lock-in Amplifier sieht immer unverfälschte Signale. Somit war es möglich, alle potentiodynamischen Impedanzmessungen im 100 mA-Strommeßbereich bei 10- bis 50facher Verstärkung und Tiefpaßfilterung (5,3 Hz-Grenzfrequenz) durchzuführen. Dementsprechend brauchte das Spannungssignal nur einmal, zu Beginn eines zykovoltametrischen Experiments, mit dem Lock-in Amplifier vermessen zu werden, so daß man sich während desselben auf die Erfassung von Amplitude und Pha-

senverschiebung des Stromsignals  $I$  beschränken konnte. Die Impedanz  $|Z|$  ergab sich als Quotient der Amplituden von  $U$  und  $I$ , die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen Strom und Spannung wurde aus der Differenz zwischen  $\varphi_U$  und  $\varphi_I$  ermittelt, das sind die beiden Phasenverschiebungen jeweils zum internen Oszillator des Lock-in Amplifiers.

### 2.7.5 Messungen mit der modulierten rotierenden Scheibenelektrode

Die Messungen mit der modulierten rotierenden Scheibenelektrode erfolgten mit einer Anordnung, die im wesentlichen derjenigen in Bild 17: links entsprach. Jedoch wurde die elektrochemische Zelle in Bild 15 mit der RSE (Bild 15e) verwendet. Zudem wurde mit dem Oszillator des Lock-in Amplifiers *Ithaco NF 3961* nicht die Soll-Spannung des Potentiostaten, sondern der Antrieb der rotierenden Scheibenelektrode, *AFMDI1980* mit *MSRX Analytical Rotator* und *MSRX Speed Control*, alles *Pine Instrument Company*, bei einer Basisdrehzahl von 1000 U/min sinusförmig, mit  $\pm 600$  U/min und 5 Hz moduliert. Der Eingang des Lock-in Amplifiers war an den auf Stromausgang geschalteten  $I/U$ -Multiplexer des Potentiostaten *EG&G PAR Model 273* angeschlossen. Der Lock-in Amplifier registrierte nur den Stromanteil mit der Modulationsfrequenz (5 Hz), das war der durch Stofftransport begrenzte Teilstrom. Dieser wurde parallel zur normalen Zyklovoltammetrie bzw. Chronoamperometrie mit dem Programm *ECHEM* aufgezeichnet.

### 2.7.6 Elektrolysen

Für die Elektrolysen wurde der Potentiostat/Galvanostat *EG&G PAR Model 273* (Bild 17: links) mit der Elektrolysezelle Bild 16 verwendet. Es wurden potentiostatische und galvanostatische Elektrolysen von Cystein durchgeführt. In beiden Fällen wurden Potential und Strom gemessen und die Meßwerte als Zeitreihe (zu 1000 Punkten) mit dem Programm *ECHEM* vom Computer in Echtzeit erfaßt. Der Strom wurde durch den Computer zur Kontrolle des Umsatzes direkt integriert. Während der Elektrolysen wurden Potential und Strom on line computergraphisch über die Zeit aufgetragen und gelangten zusammen mit der integralen Ladungsmenge auch numerisch zur Anzeige.

#### 2.7.6.1 HPLC-Analytik

Die HPLC wurde zur Analyse der Cysteinelektrolyseausträge genutzt. Es kam eine *Waters Chromatography-Pump 6000A* mit einer analytischen Säule (25 cm, 4 mm Ø)

mit Nucleosil-100-5 C18 zum Einsatz. Daran war ein UV/vis-Diodenarraydetektor *HPLC Detection System HP 1040 A* von *Hewlett Packard* angeschlossen, der über einen Tischcomputer *HP 85 B* mit der HPLC-Software *HP 1090* gesteuert wurde. Damit wurden simultane Chromatogramme für die Wellenlängen 190, 200 und 220 nm registriert. Bei jedem von der Software erkannten Peak (bei einer der genannten Wellenlängen) wurden drei komplette UV-Spektren von 200-400 nm, jeweils bei Peakanfang, -maximum und -auslauf, erfaßt und ausgedruckt.

Als Laufmittel diente 0,02 mol/l  $\text{HClO}_4$  in tridest. Wasser bei einem Fluß von 1 ml/min.

Zur Eichung wurden Verdünnungsreihen (jeweils mit den Faktoren: 1,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{4}$ ) von 0,1 mol/l Cystein, 0,025 mol/l Cystin und 0,01 mol/l Cysteinsäure in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ /Wasser erstellt.

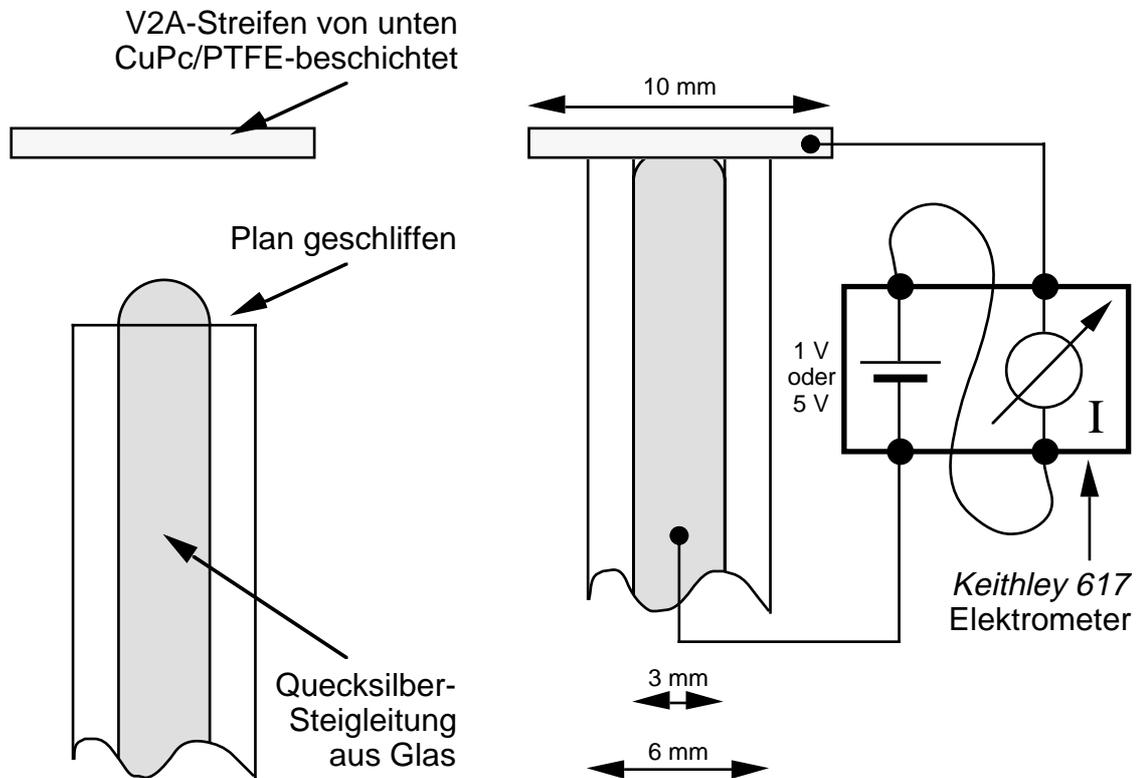
Die Retentionszeiten lagen je nach Konzentration für Cystein zwischen 9,77 und 9,75 min, für Cystin zwischen 8,31 und 8,37 min und für Cysteinsäure bei 7,92 min. Die Trennung von Cysteinsäure und Cystin war nicht vollständig. Auch mit anderen Laufmitteln, Säulen usw. blieb diese Trennung ein Problem. Es zeigte sich jedoch, daß bei den Elektrolysen nur wenig Cysteinsäure, die gleichzeitig einen kleinen Extinktionskoeffizienten aufwies, entstanden war (s. Kapitel 3.12.4.7). Die Konzentration von Cystin im Elektrolyten ließ sich deshalb wie auch die von Cystein genau bestimmen. Für die Cysteinsäure können dagegen nur ungefähre Konzentrationsangaben gemacht werden.

## 2.8 Widerstandsmessungen

Der Durchgangswiderstand von CuPc/PTFE-Schichten auf polierten V2A-Streifen wurde nach der Quecksilbermethode ermittelt. In einer Steigleitung, einem Glasrohr mit 3 mm Innendurchmesser, wurde das Quecksilber angehoben, bis oben eine Halbkugel mit ca. 1,5 mm Höhe herausragte. Das Glasrohr wurde vorsichtig von unten an die Meßstelle, einem waagrecht befestigten, einseitig mit CuPc/PTFE beschichteten V2A-Streifen, herangeführt. Nachdem die Quecksilberhalbkugel die CuPc/PTFE-Schicht berührte, verflachte sie mit abnehmendem Abstand und wurde gleichzeitig in das Rohr zurückgedrängt. Sobald das Rohr die Schicht berührte, entsprach die Kontaktfläche Quecksilber/(CuPc/ PTFE) angenähert dem Querschnitt des Rohres von  $0,0707 \text{ cm}^2$  (**Bild 19**).

Die Widerstandsmessung erfolgte mit einem *Keithley 617 Digital Electrometer*. Zwischen Quecksilber und V2A-Streifen wurde mit der im Elektrometer eingebauten Gleichspannungsquelle 1 bzw. 5 V angelegt. Der resultierende Strom ( $I_{min} = 10^{-15} \text{ A}$ )

wurde gemessen und vom Elektrometer automatisch in einen Widerstandswert umgerechnet ( $R_{max} = 5 \cdot 10^{15} \Omega$ ). Der Schichtwiderstand wurde an rund 30 ( $\pm 2$ ) gleichverteilten Rasterpunkten gemessen. Die gesamte Kontaktfläche betrug demnach etwa  $2 \text{ cm}^2$ .

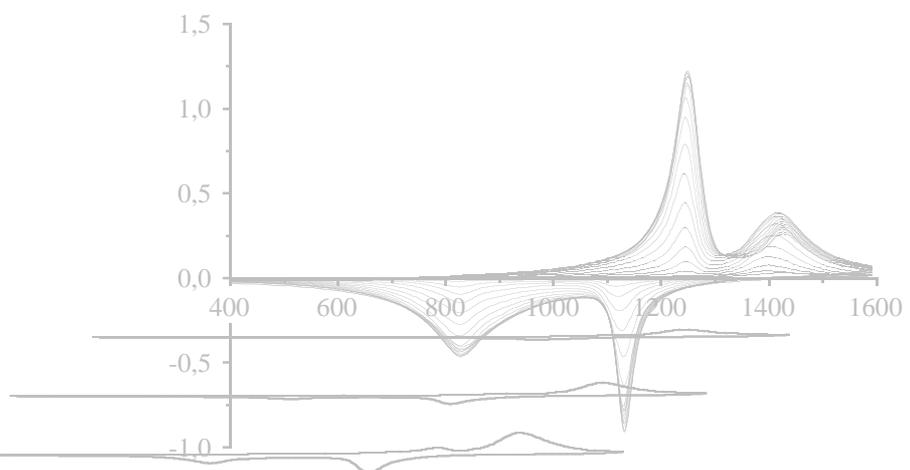


**Bild 19:** Widerstandsmessung nach der Quecksilbermethode (Maßstab 4:1), das Quecksilber wird mit einem Gummibällchen gehoben; der Hg-Meniskus bei Berührung der Meßstelle (rechts) ist übertrieben dargestellt

Für möglichst homogene Schichten waren die CuPc/PTFE-Dispersionen mit einem Zerstäuber auf die polierten V2A-Streifen aufgesprüht und wie in Kapitel 2.5.4.1 beschrieben verarbeitet worden. Die erhaltenen Schichten sahen in der Tat recht gleichmäßig aus. Trotzdem streuten die für eine Schicht erhaltenen Einzelwiderstände um bis zu 5 Zehnerpotenzen. Deshalb wurde die Oberflächenrauigkeit der Schichten mit einem Tastschnittgerät\* *Perthometer S6P* der Firma *Feinprüf-Mahr-Perthen* untersucht. Dazu wurde der Taster (*Feinprüf-Mahr-Perthen RFHTB-50*, kegelförmige Diamantspitze,  $90^\circ$  Öffnungswinkel,  $5 \mu\text{m}$  Spitzenradius) an 6 verschiedenen Stellen über die jeweilige Schicht gefahren und ihr Profil aufgezeichnet. Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands einer Schicht wurde der Einfluß ihrer Rauigkeit berücksichtigt.

\* Die Funktionsweise entspricht im wesentlichen derjenigen eines herkömmlichen Schallplattenspielers. Die durch Oberflächenrauigkeit hervorgerufenen Signale werden jedoch nicht in Schallwellen umgewandelt, sondern „nur“ auf einem Meßstreifen aufgezeichnet.

Die nominellen Schichtdicken  $d_n$  wurden durch Wägung, unter Verwendung der nominellen Dichten, ermittelt. Abschließend wurden an verschiedenen Stellen der Schichten mehrere Ritzungen angebracht und mit dem Tastschnittgerät vermessen. Die Ritztiefen ließen sich leicht aus den Meßstreifen ablesen und wurden zur wahren Schichtdicke  $d_w$  aufgemittelt.



# Ergebnisse

# 3



# 3 Ergebnisse

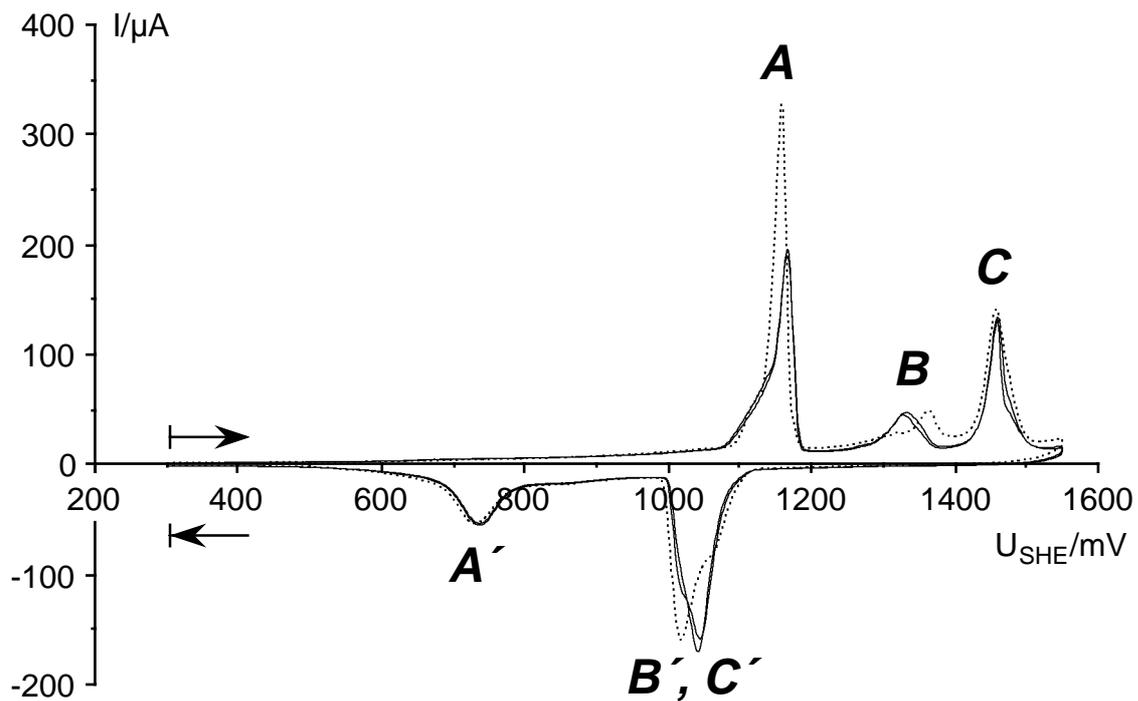
## 3.1 Entwicklung von N<sub>4</sub>-Chelatelektroden

Die Entwicklung von N<sub>4</sub>-Chelatelektroden stand zunächst im Vordergrund dieser Arbeit. Zur Charakterisierung der Elektroden bot sich die langsame Zyklovoltammetrie als einfache und zuverlässige Methode an. Besonders aussagekräftig erwiesen sich die Zyklovoltammogramme, die im Acetonitrilelektrolyten im positiven Potentialbereich aufgenommen wurden. Im Gegensatz zum wäßrigen Elektrolyten ließen sich hier verschiedenste Elektrodenprozesse deutlich auflösen und quantitativ interpretieren, vgl. Kapitel 3.2. Die Aufdampfschichten im Bereich 10-100 nm Dicke nehmen, wegen der ausgezeichneten Reproduzierbarkeit, eine herausragende Stellung ein. Alle nach anderen Methoden hergestellten Elektroden mußten sich an ihnen messen lassen.

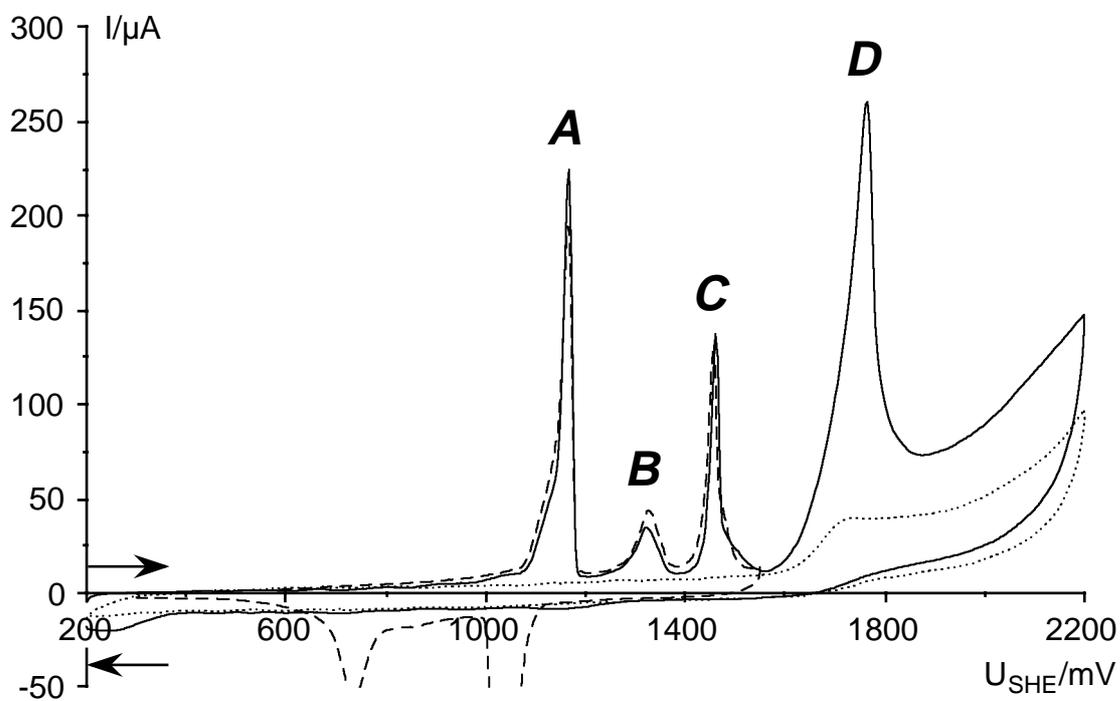
### 3.1.1 Aufdampfschichten

Polierte Glaskohlenstoffstäbchen wurden mit CuPc, NiPc, CoPc, FePc, CuTPP, CoTPP oder CoTAA bedampft. Allgemein wurden äußerst homogene glänzende Beschichtungen erhalten. Bedingt durch den schwarzen Hintergrund des Glaskohlenstoffs erschienen die Dünnschichten in anderen als ihren natürlichen Farben. Auf hellem Untergrund waren CuPc-Aufdampfschichten rein blau. Auf Glaskohlenstoff dagegen glänzten sie in grünlich-goldener Farbe. NiPc ist grünstichig-blau und wirkte auf GC grünstichig-golden. Die Farbe des CoPc, normalerweise rotstichig-blau, wurde auf GC zu braungold. Einzig das Grünscharze des FePc blieb auch auf Glaskohlenstoff weitgehend erhalten. Die anderen normalerweise rotbraunen N<sub>4</sub>-Chelate, CuTPP, CoTPP und CoTAA, ergaben auf Glaskohlenstoff dunkelblaue Schichten. Im übrigen waren die Farbnuancen schichtdickenabhängig.

Die Zyklovoltammogramme in **Bild 20** wurden an einer 32 nm dicken CuPc-Aufdampfschicht in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN aufgenommen. Man erkennt drei anodische Oxidationspeaks und zwei kathodische Rereduktionspeaks. Der erste Zyklus unterschied sich von den Folgezyklen, die ihrerseits kaum voneinander abwichen. Beim Durchlaufen des Oxidationspeaks **A** änderte sich die Schichtfarbe nach rotviolett und wechselte bei den Rereduktionspeaks nach tiefblau. In den Zyklen 2 und 3 traten nur noch Farbwechsel zwischen tiefblau (rereduziert) und rotviolett (oxidiert) auf, s. Kapitel 3.2.4. Die Oxidationspeaks stehen für die Insertion von Perchlorationen in das CuPc-Gitter. Bei den Rereduktionspeaks wurden diese wieder ausgelagert vgl. Kapitel 1.3. Weitere Befunde hierzu sind in den Kapiteln 3.2 bis 3.5 enthalten, s. auch Kapitel 4.1 und 4.2.



**Bild 20:** 32 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, 20 °C, unter Argon  
 ..... 1. Zyklus ——— 2. und 3. Zyklus



**Bild 21:** 32 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, 20 °C, unter Argon  
 ——— 6. Zyklus (nach 5 Formierzyklen bis 1600 mV) ..... 7. Zyklus  
 - - - - 3. Zyklus einer anderen Elektrode (vgl. Bild 20)

In **Bild 21** sind Zyklovoltammogramme bis 2200 mV  $U_{SHE}$  einer zweiten, gleichartigen CuPc-Elektrode dargestellt. Der gezeigte 6. Zyklus schloß sich an 5 Formierzyklen (wie in Bild 20) bis 1600 mV  $U_{SHE}$  an. Auf die drei bereits bekannten Oxidationspeaks, **A** (1167 mV), **B** (1323 mV) und **C** (1460 mV), folgte ein vierter Peak **D** bei 1764 mV, in dessen Verlauf sich die Schicht in braunorangen Schlieren vollständig auflöste. Die Reduktionspeaks im Rücklauf blieben aus. Dafür machte sich ein leicht erhöhter kathodischer Grundstrom unterhalb 300 mV bemerkbar, der wohl von der Reduktion der zuvor gelösten Oxidationsprodukte herrührte. Dementsprechend fehlten im folgenden 7. Zyklus alle Oxidationspeaks, bis auf einen angedeuteten Peak bei **D**. Dieser fand sich dann auch noch im 8. Zyklus (nicht gezeigt) wieder.

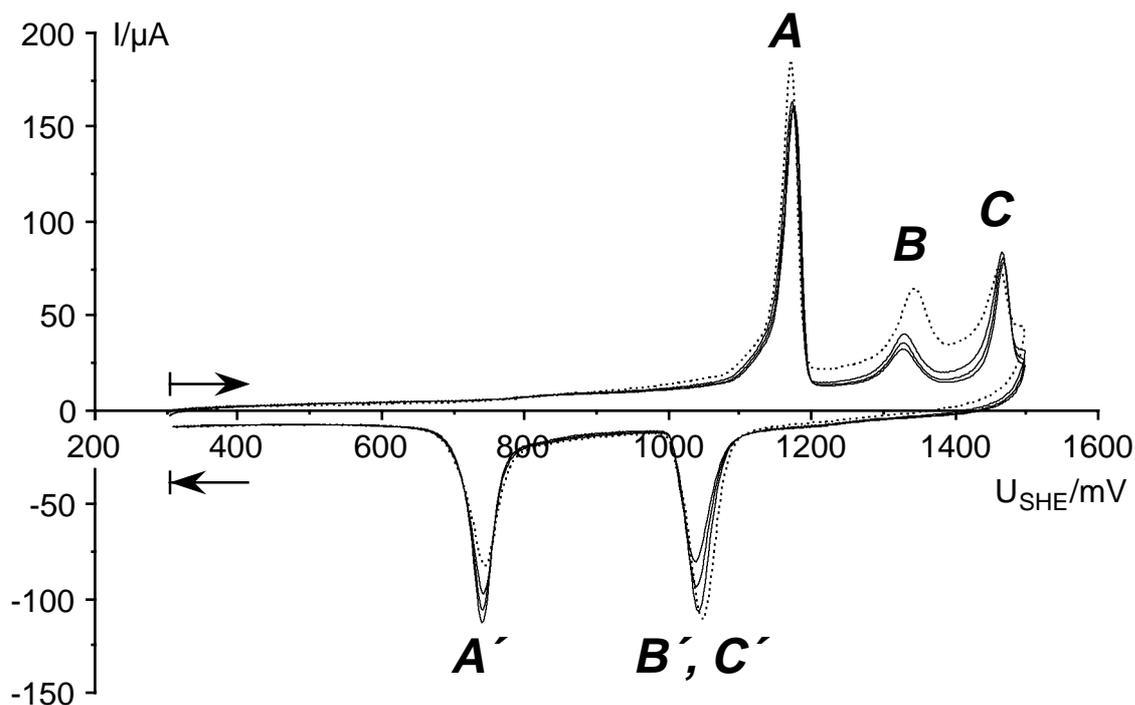
Zur Untermauerung der Behauptung der guten Reproduzierbarkeit der Aufdampfschichten ist in Bild 21 zusätzlich der 3. Zyklus aus Bild 20 eingezeichnet. Die fast exakte Übereinstimmung zum 6. Zyklus der anderen Elektrode, der immerhin über 5 Monate später aufgenommen wurde, belegt diese Behauptung eindrucksvoll.

### 3.1.2 Ausfällschichten aus konzentrierter Schwefelsäure

Dünne, bis zu 25 nm dicke MePc-Schichten ließen sich durch Fällung aus konz.  $H_2SO_4$  auf Glaskohlenstoff herstellen. Das GC-Stäbchen wurde mit 5-10  $\mu$ l der (braun)grün-schwarzen MePc/ $H_2SO_4$ -Lösung auf 2  $cm^2$  gleichmäßig benetzt und um zwei Achsen rotiert, mit 600 U/min um seine Längsachse und mit 3 U/min um eine dazu senkrechte, exzentrische Achse. Unter dem rotierenden Stäbchen befand sich zur Erhöhung der Luftfeuchtigkeit ein Wasserbad mit 40 °C. Alles war mit einer Klarsichtfolie abgedeckt. Die hygroskopische Schwefelsäure wurde durch die Luftfeuchtigkeit zunehmend verdünnt, dadurch wurde das MePc unlöslich und setzte sich auf dem Stäbchen ab. Nach 30-60 min wurde die inzwischen wasserklare Schwefelsäure vorsichtig durch Eintauchen in destilliertes Wasser abgespült, dabei ging immer auch ein gewisser Anteil, um 10-30 %, des MePc verloren. Solche Spülverluste ließen sich allen Bemühungen zum Trotz nicht vermeiden. Die aufgezogenen Schichten waren nicht so homogen wie die Aufdampfschichten, sie schimmerten metallisch-rotviolett, waren fleckig und ließen sich mit feuchtem Zellstoff leichter abreiben als die Aufdampfschichten.

Die Zyklovoltammogramme in **Bild 22**, die von einer CuPc-Ausfällschicht in 0,1 mol/l  $LiClO_4$  in  $CH_3CN$  aufgenommen wurden, weisen keine großen Unterschiede zu denjenigen der Aufdampfschichten auf. Man erkennt die drei anodischen Peaks (**A-C**) und ihre beiden kathodischen Pendanten. Die Peaks waren nicht so feinstrukturiert, und der 1. Zyklus wich nicht so stark von den Folgezyklen ab wie bei den Aufdampfschichten.

Bei den Rereduktionspeaks hatten sich die Ladungsverhältnisse verschoben. Im Gegensatz zu den Aufdampfschichten lassen sich die kathodischen Peaks den anodischen besser zuordnen. Demnach gehört der kathodische Peak bei 1045 mV im wesentlichen zu den anodischen Peaks **B** und **C**. Und der kathodische Peak bei 745 mV gehört zu **A**. Ein geringer Anteil von **A**, ca. 3 %, wurde schon bei **B'**, **C'** vorzeitig rereduziert. Dieser Anteil war bei den Aufdampfschichten erheblich größer, s. Kapitel 3.4.



**Bild 22:** 20 nm CuPc-Ausfällschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 ..... 1. Zyklus    ——— 2.-4. Zyklus

Auch an den CuPc-Ausfällschichten ließ sich ein anodischer Peak **D** erzeugen, bei dem sie sich vollständig auflösten.

In einer Variation der Ausfällmethode wurden zunächst 10 μl einer Lösung von 17,5 mg CuPc in 10 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ca. 2 cm<sup>2</sup> Glaskohlenstoffstäbchen aufgetragen. Die Schwefelsäure wurde dann im Wasserstrahlpumpenvakuum bei hoher Temperatur, 150 oder 300 °C, innerhalb von 90 bzw. 5 min vom rotierenden Stäbchen abgeraucht. Die Zyklovoltammogramme zeigten aber im Vergleich zu den Ausfällschichten deutliche Veränderungen (bei 150 °C weniger als bei 300 °C). Das CuPc wurde bei der Abrauchprozedur chemisch verändert. Wahrscheinlich wurde es in unbekanntem Ausmaß sulfoniert. Die Zyklenfestigkeit dieser Schichten war geringer als bei vergleichbaren Ausfäll- oder Aufdampfschichten, so daß keine weiteren Versuche in dieser Richtung mehr unternommen wurden.

### 3.1.3 Plasmaaufdampfschichten\*

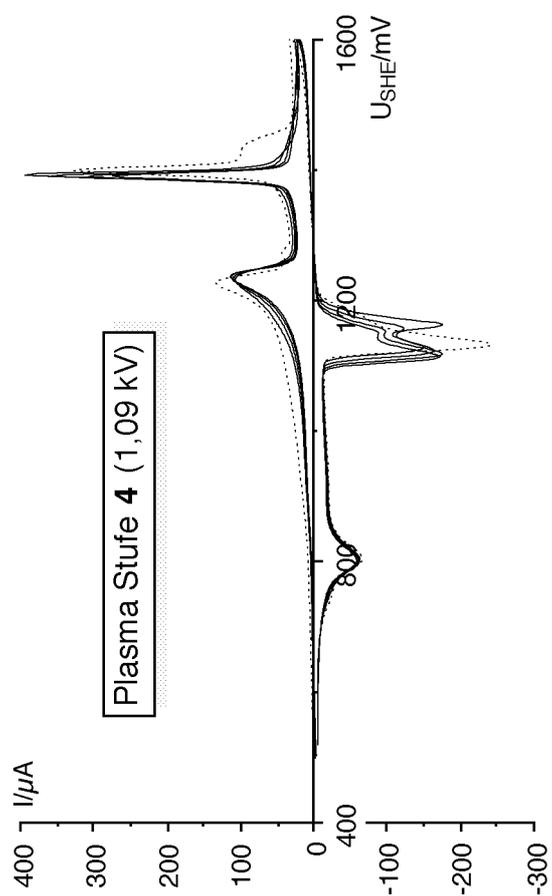
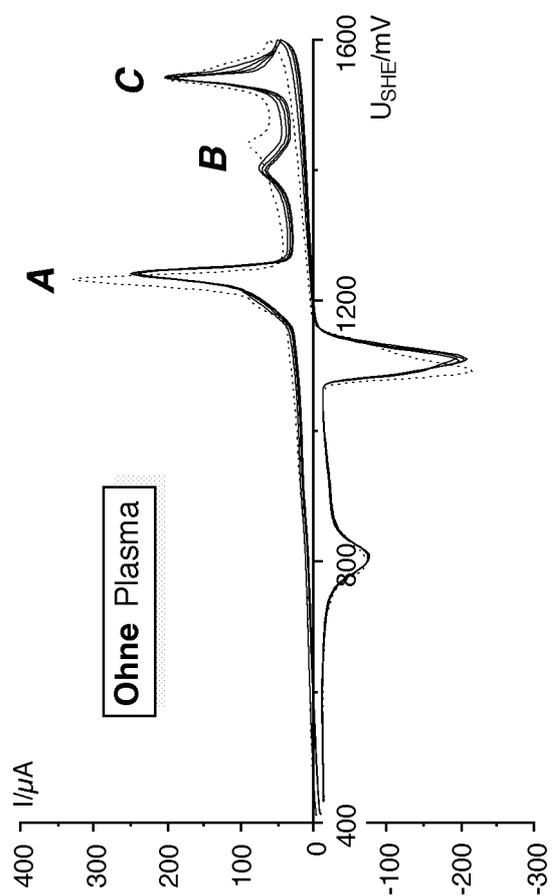
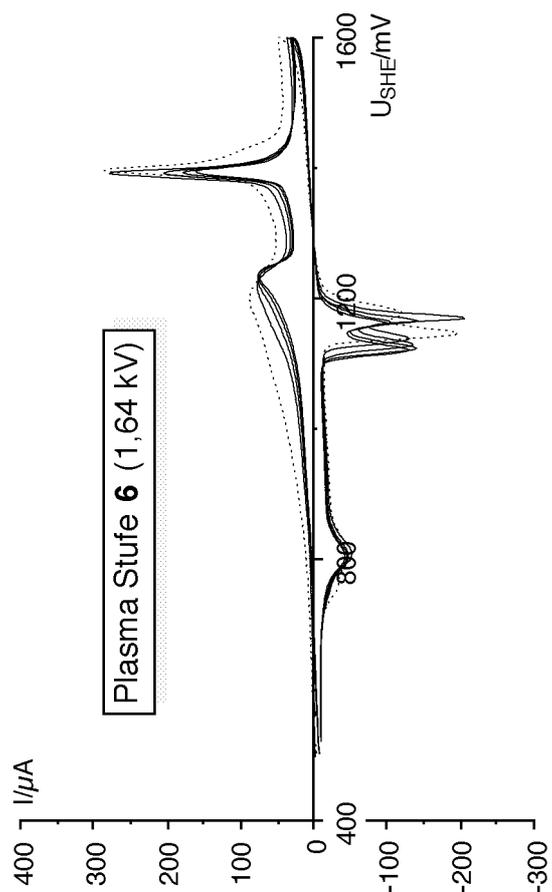
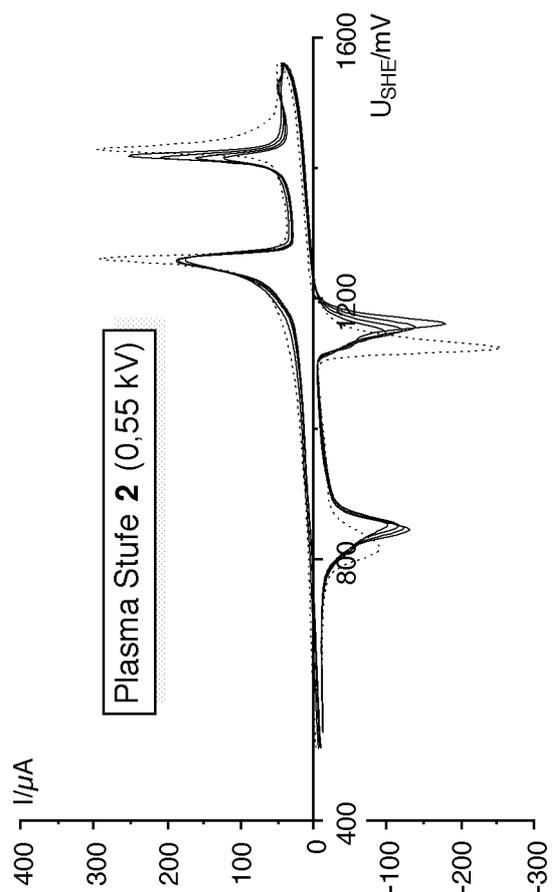
Die Farbe der CuPc-Plasmaaufdampfschichten auf Glaskohlenstoff variierte mit der Plasmaintensität zwischen grünlich-gold (niedrige Intensität; normale CuPc-Aufdampfschicht), rotviolett (mittlere und hohe Intensität) und tiefblau (höchste Intensität). Die Aufdampftrate hatte hierbei allerdings einen großen Einfluß. Bei kleiner Aufdampftrate waren die Schichten schon bei mittleren Intensitäten tiefblau. Bei hohen Aufdampfraten hingegen waren sie auch bei der höchsten Intensität noch rotviolett. Dieser Effekt beruht natürlich darauf, daß sich je nach Plasmaintensität und Aufdampftrate unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse zwischen CuPc-Molekülen einerseits und Argonionen sowie Elektronen andererseits einstellen. Somit wurde das verdampfte CuPc auch in unterschiedlichem Ausmaße ionisiert.

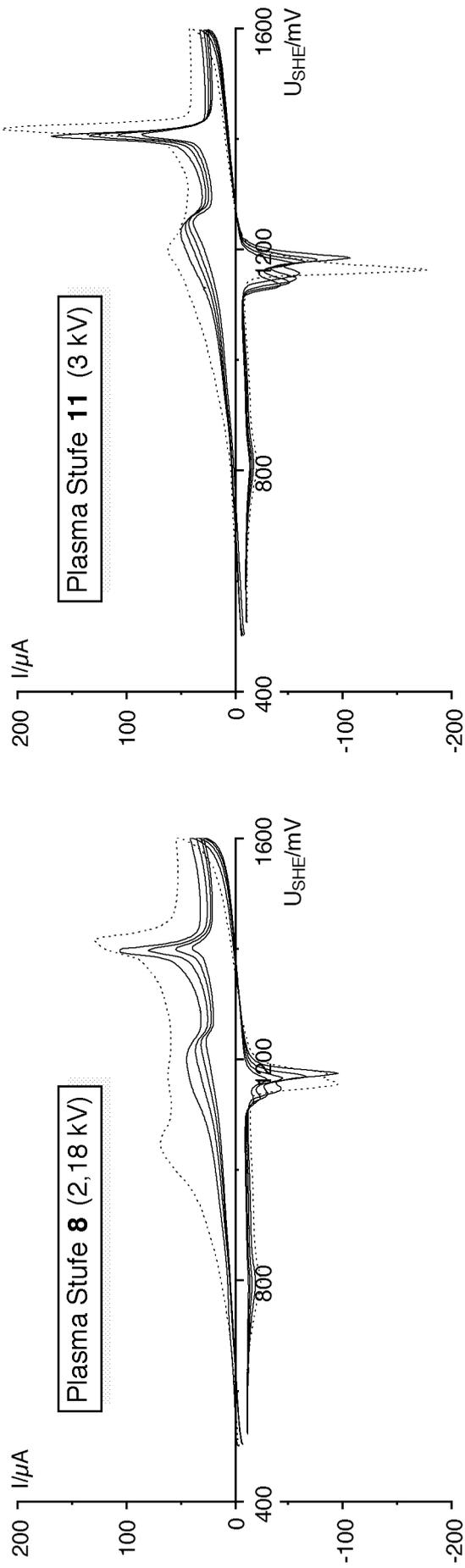
Beim Auftreffen des ionisierten CuPc auf das Substrat reagierte es mit weiterem CuPc unter Polymerisation. Dabei mußte in jedem Fall ein Ladungsausgleich erfolgen, sei es durch Freisetzen von geladenen Teilchen (wie z. B. Protonen bzw. Elektronen; je nach Ladung der CuPc-Ionen) oder durch äußere Ableitung. Auf elektrisch isolierte GC-Stäbchen schieden sich selbst bei höchsten Aufdampfraten nur Schichten mit vergleichsweise geringer elektrochemischer Aktivität ab, während auf Gehäusemasse gelegte GC-Stäbchen, was die Menge aktiven Materials anbelangte, normal beschichtet wurden. Die Freisetzung geladener Teilchen ins Plasma war wohl gehemmt, so daß die Schichtbildung bei elektrisch isoliertem Substrat durch elektrostatische Abstoßung behindert wurde. Unter intermittierenden Plasmabedingungen, Ein-/Ausschalten des Plasmas im 1- oder 3s-Takt, ließen sich auch auf elektrisch isolierten GC-Stäbchen aktive Schichten erzeugen. Bei Anlegen eines Potentials von -0,9 V an das GC-Stäbchen (bezüglich eines freien Edelstahlstabes, s. Kapitel 2.5.6) war die erhaltene Schicht von solchen, bei Substrat auf Masse, nicht zu unterscheiden. Bei +1,0 V dagegen ergab sich eine Schicht mit sehr geringer Aktivität. Demnach wurden im Plasma CuPc-Kationen erzeugt.

Das elektrochemische Verhalten der Plasmaaufdampfschichten reagierte empfindlich auf die Änderung von Plasma- und Aufdampfbedingungen. Je nach Plasmaintensität (angelegte Spannung zwischen den Ringelektroden) unterschieden sich Plasma-CuPc-Schichten in ihren Zyklovoltammogrammen in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  bezüglich ihres Peakmusters kaum bis sehr stark von normalen Aufdampfschichten, wobei alle Zwischenstufen möglich waren, **Bild 23**.

---

\* Die Aufdampfanlage war seinerzeit noch nicht mit Schichtdickenmonitor und Temperaturregelung ausgestattet (s. Kapitel 2.5.3), so daß hier nur qualitative Angaben über Aufdampfraten und Schichtdicken möglich sind. Bedingt durch die fehlende Temperaturregelung konnten die Aufdampfbedingungen von Versuch zu Versuch nicht so exakt eingehalten werden wie das später der Fall war.





**Bild 23:** CuPc-Schichten auf Glaskohlenstoffstäbchen,  $2,1 \text{ cm}^2$ , bei verschiedenen Plasmaintensitäten (Stufen 0...11: 0...3 kV) aufgedampft; während der Bedampfung waren die GC-Stäbchen auf Masse gelegt, s. Kapitel 2.5.6  
 Zyklovoltammogramme mit  $10 \text{ mV/s}$  in  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, Bezugselektrode: Ag/AgCl/sat. LiCl/EtOH (Die Potentiale lagen um ca.  $75 \text{ mV}$  positiver als bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode (Standard), s. Kapitel 2.2)  
 ..... 1. Zyklus — 2. bis 5. Zyklen

Mit zunehmender Plasmaintensität wurde die Menge des aktiven Materials geringer, gleichzeitig wurde Peak *A* zugunsten von *B* kleiner, und Peak *C* verschwand bei Plasmaaufdampfschichten ganz. Der positivere der beiden Rereduktionspeaks spaltete sich bei Schichten mit höherer Plasmaintensität auf, der Rereduktionspeak bei 800 mV wurde kleiner. Im Potentialbereich von 300 bis 1600 mV  $U_{SHE}$ , in dem die normalen Aufdampfschichten stabil waren, zeigten Plasmaaufdampfschichten erste Auflösungserscheinungen, sie hüllten sich beim Zyklisieren in tief rotviolette Schlieren. Schichten, die bei hohen Plasmaintensitäten aufgedampft wurden, waren anfälliger.

In Gegenwart von Sauerstoffspuren im Plasma ließen sich abriebfeste Plasma-CuPc-Schichten erzeugen, die zwar ein vollkommen anderes Zykelvoltammogramm als normales CuPc zeigten, dafür aber eine herausragende Zyklenfestigkeit bei ca. 1/5 der normalen Redoxkapazität aufwiesen. Allerdings wurde der Glaskohlenstoff, der im Argon-Plasma stabil ist, unter diesen Bedingungen sichtbar angegriffen. Möglicherweise haftet das CuPc auf der durch O-Radikale angegriffenen Glaskohlenstoffoberfläche besser als auf der polierten Oberfläche. Auch das CuPc dürfte O-Radikalen gegenüber instabil sein und wurde wohl zum Teil in Fragmente zerlegt, die sich undefiniert zusammen mit weiteren CuPc-Molekülen auf dem Substrat polymerisierten. Bei einigen Aufdampfversuchen dieser Art war das CuPc offensichtlich vollständig „verbrannt“, denn CuPc konnte zykelvoltammetrisch nicht mehr nachgewiesen werden. Die Plasmaaufdampfschichten waren allgemein nicht so reproduzierbar, wie es zur Erforschung von Grundlagen nötig gewesen wäre, und es wurden keine weiteren Plasmaaufdampfungen mehr durchgeführt.

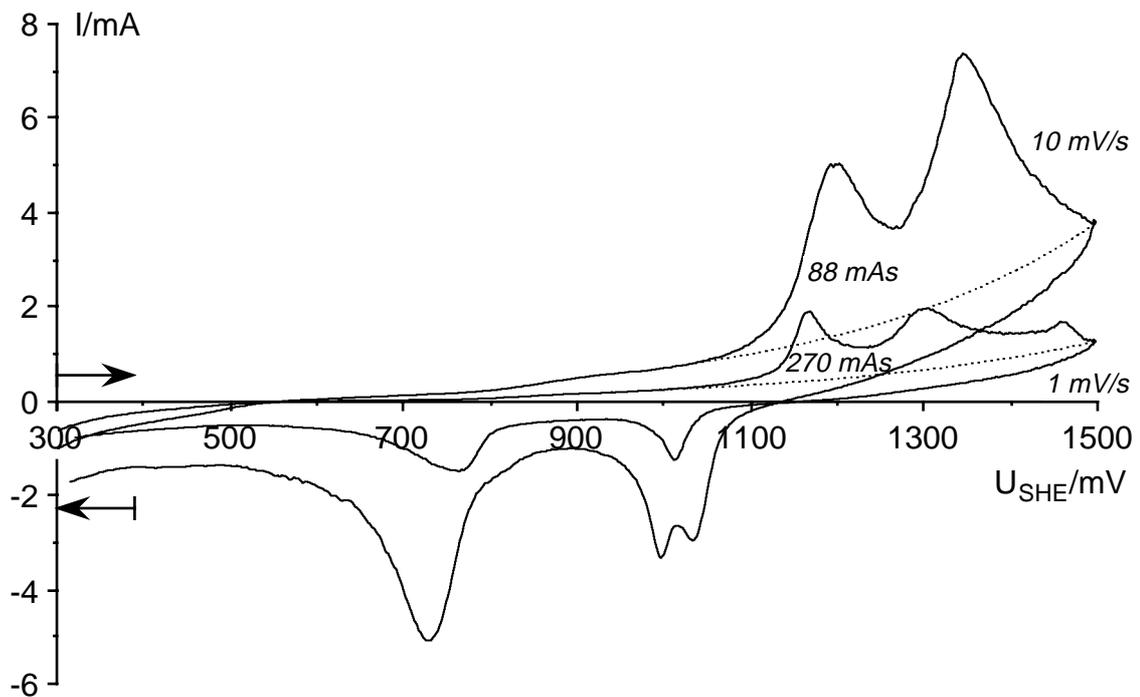
#### 3.1.4 Versuche zur elektrophoretischen Schichtbildung

Für den Versuch der elektrophoretischen Schichtbildung wurden 0,25 g eines aus konz.  $H_2SO_4$  umkristallisierten CuPc in 200 ml Isopropanol dispergiert. Mit einer 2-Elektrodenanordnung, bestehend aus einer Pt-Draht-Arbeits Elektrode und einer dazu konzentrischen Pt-Netz-Gegenelektrode wurde die elektrophoretische Schichtbildung versucht. Weder bei positiven noch bei negativen Zellspannungen von bis zu 300 V konnte an einer der beiden Elektroden eine Schichtbildung beobachtet werden. Selbst bei 300 V waren die Ströme kleiner als 500  $\mu A$  und wahrscheinlich Faraday'scher Natur.

In einem weiteren Versuch wurden ca. 20  $\mu g$  CuPc auf eine 500  $cm^2$  Wasseroberfläche (tridest.) gebracht. Bei Anlegen von 300 V zwischen zwei Elektroden (3 cm Abstand), die in diese Grenzschicht eintauchten, konnte keine Bewegung des deutlich sichtbaren, aufschwimmenden CuPc-Films festgestellt werden. Der Strom war kleiner als 1 mA. Weitere Versuche in Richtung Elektrophorese wurden nicht mehr unternommen.

### 3.1.5 Dispersionselektrode

Für die CuPc-Dispersionselektrode wurden 0,15 g des BASF-CuPc in 80 ml des Standardelektrolyten 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  dispergiert. Als Arbeitselektrode (Feeder) diente ein Pt-Netz. Gerührt wurde magnetisch bei mittlerer Drehzahl.



**Bild 24:** CuPc-Dispersionselektrode, 150 mg auf 80 ml Elektrolyt, Pt-Netz-Feeder, Pt-Draht-Gegenelektrode, magnetische Rührung, Zyklovoltammogramme mit 1 u.10 mV/s in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$

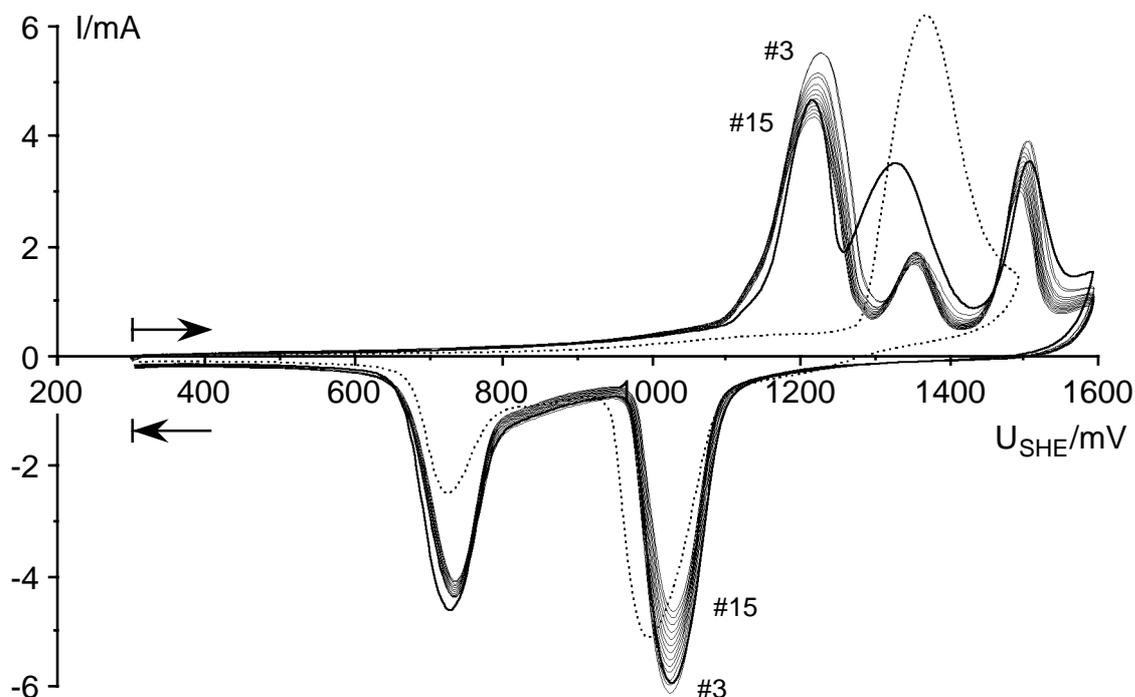
— Zyklovoltammogramme      ..... geschätzte Basislinien

(Die Ladungsmengen beziehen sich auf die Flächen oberhalb der Basislinien!)

**Bild 24** zeigt Zyklovoltammogramme der Dispersion mit 1 und 10 mV/s. Bei 10 mV/s ergaben sich größere Ströme, und die Peaks verschoben sich aufgrund von Widerstandspolarisation zu höheren Überspannungen, daher fehlte der dritte Peak. Bei 1 mV/s wurde den Ladungsmengen nach nur etwa 1,5 % und bei 10 mV/s nur etwa 0,5 % des gesamten CuPc anodisch umgesetzt. Entsprechend konnte keine Farbänderung während des Zyklisierens beobachtet werden. Bei Versuchsende befanden sich CuPc-Agglomerate im Pt-Netz. Die Stromausbeute der Rereduktion von 0,75 bei 1 mV/s war viel zu hoch für die Annahme, daß die Redoxreaktionen einzig an dispergierten CuPc-Partikeln stattfanden. Für diesen Fall hätte die Stromausbeute maximal  $0,015^2 = 0,000225$  betragen dürfen (gleiche Dauer von Hin- und Rücklauf, statistische Verteilung der Partikel). Jedoch spricht die Tatsache, daß bei der niedrigen Spannungsgeschwindigkeit mehr umgesetzt wurde als bei der hohen, dafür, daß sich auch dispergierte Partikel am Redoxprozeß beteiligten, der Hauptanteil entfiel dennoch auf die Agglomerate im Pt-Netz.

### 3.1.6 Polymerverbundschichten

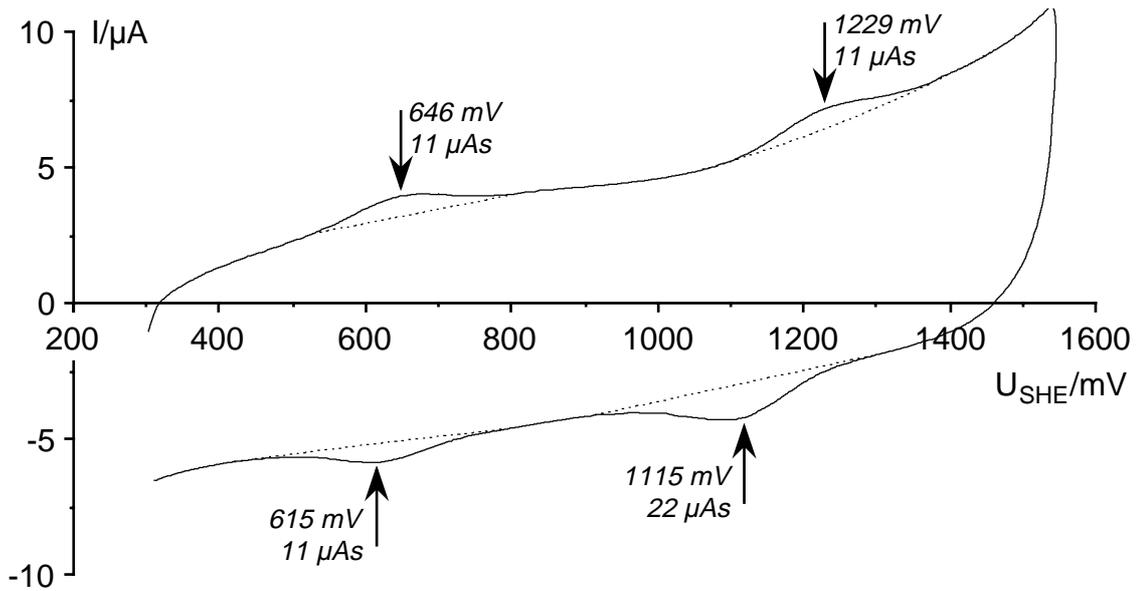
**Bild 25** zeigt Zyklovoltammogramme einer 5  $\mu\text{m}$  dicken CuPc/Ruß/PTFE(25:25:50)-Schicht in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  in Acetonitril.



**Bild 25:** 5  $\mu\text{m}$  CuPc/Ruß/PTFE(25:25:50) auf GC-Streifen, 3,5  $\text{cm}^2$ , Zyklovoltammogramme, 10  $\text{mV/s}$ , 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt

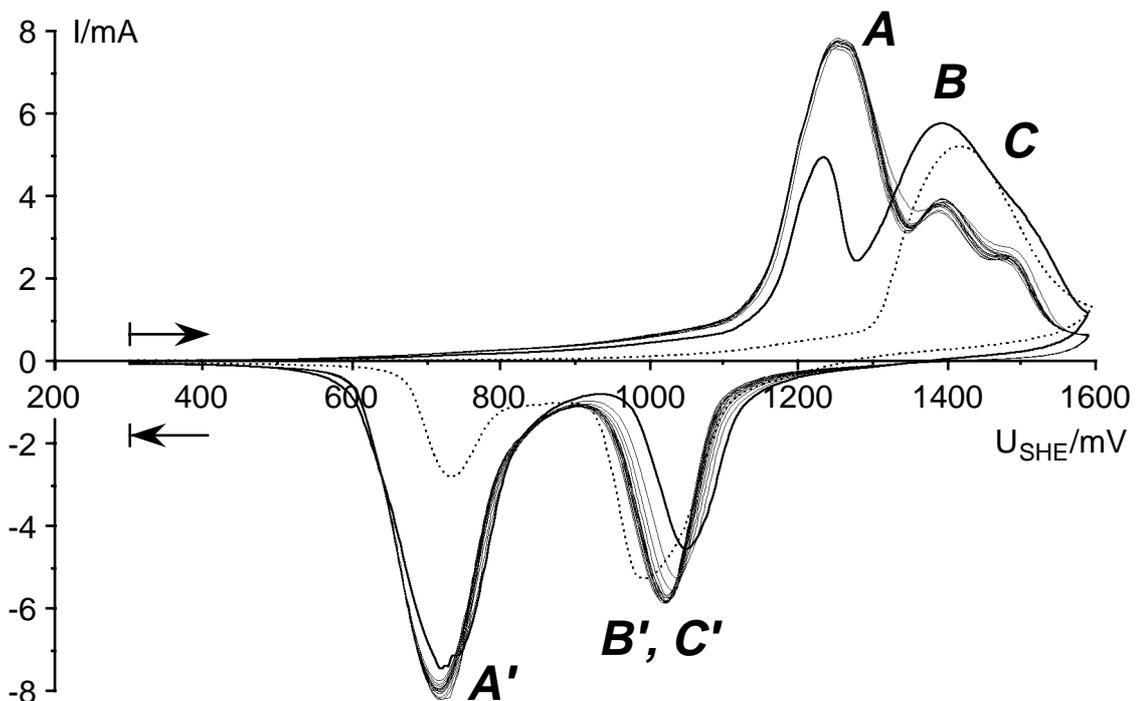
..... 1. Zyklus    ——— 2. Zyklus    ——— 3.-15. Zyklus

Die CuPc/Ruß/PTFE-Schicht zeigte einen deutlichen Formiereffekt. Nach dem dritten Zyklus wurden die Stromspannungskurven stationär und spiegelten das gleiche elektrochemische Verhalten wider wie die Zyklovoltammogramme der Aufdampf- und Ausfällschichten, nur aufgrund der größeren Schichtdicke mit entsprechend skalierten Strömen, vgl. Bilder 20-22. Die Peaks waren breiter, die Peakpotentiale lagen deshalb und auch wegen des größeren  $I \cdot R$  positiver bzw. negativer als bei den Dünnschichten. Die Fußpotentiale stimmten hingegen überein. Die Peakströme nahmen von Zyklus zu Zyklus leicht ab. Der Elektrolyt wurde beim Zyklieren gelbbraun. Offensichtlich ging ein Teil des CuPc in Lösung. **Bild 26** zeigt Zyklovoltammogramme mit 10  $\text{mV/s}$  dieser Lösung an einer blanken Glaskohlenstoffelektrode. Im Gegensatz zum frischen Elektrolyten ergaben sich hier zwei kleine, jedoch deutlich erkennbare, reversible Oxidations-/Rereduktionspeakaare, die den Oxidationsstufen von adsorbiertem bzw. gelöstem CuPc zugeordnet werden müssen, s. Kapitel 3.6. Am Ende war das Glaszelleengefäß vermutlich durch CuPc-Niederschlag leicht bläulich verfärbt.



**Bild 26:** GC-Stabelektrode, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramm mit 10 mV/s im gebrauchten, gelbbraunen 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Elektrolyten (vgl. Bild 25), ungerührt

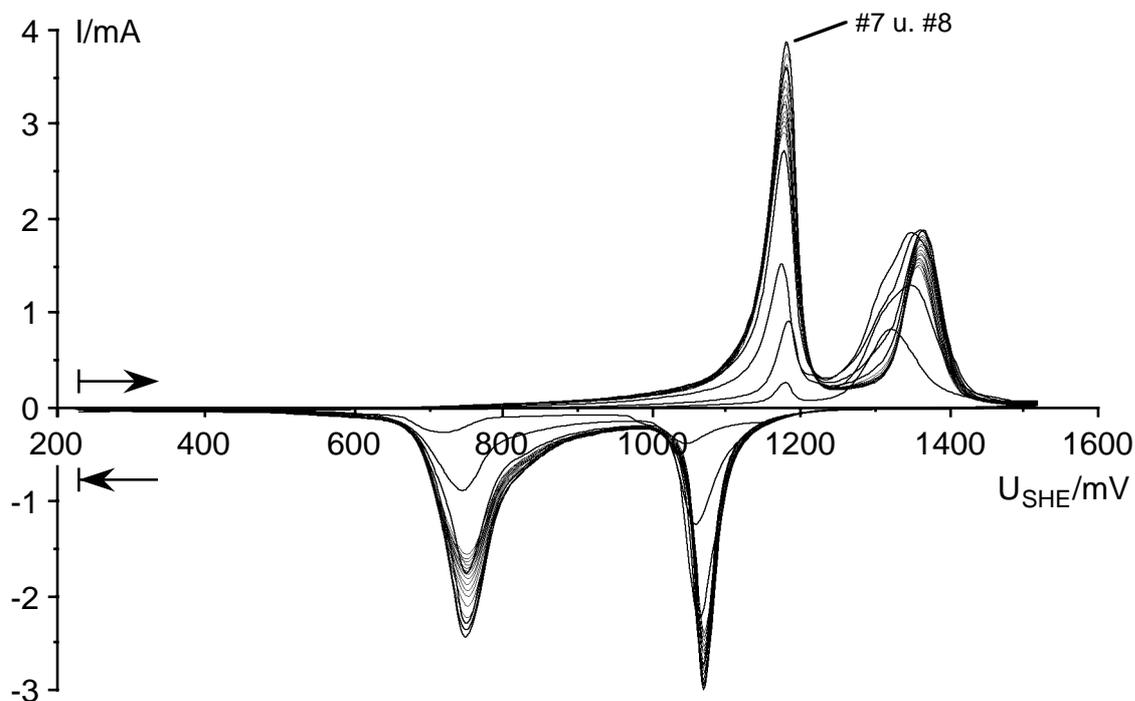
Die N<sub>4</sub>-Chelate haben nur eine geringe Eigenleitfähigkeit ( $< 10^{-8}$  S/cm), und so war zunächst davon ausgegangen worden, daß dickere N<sub>4</sub>-Chelatverbundschichten nur bei Zusatz von Leitruß elektrochemisch aktiv sind. Überraschenderweise zeigten sich CuPc/PTFE-Schichten ohne Leitruß nicht weniger aktiv als solche mit Leitruß, **Bild 27**.



**Bild 27:** 4 μm CuPc/PTFE(50:50) auf GC-Streifen, 3,5 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 ..... 1. Zyklus    ——— 2. Zyklus    ——— 3.-15. Zyklus

Wie schon das rußgefüllte System, zeigte auch die CuPc/PTFE(50:50)-Schicht ein ausgeprägtes Formierverhalten. Nach dem 3. Zyklus stellte sich das stationäre Verhalten ein. Die Peaks waren noch breiter als bei der CuPc/Ruß/PTFE-Schicht, und die anodischen Peaks überlappten sich sehr stark. Der dritte anodische Peak *C* erreichte offenbar nicht seine volle Größe, und entsprechend war auch *B'*, *C'* vergleichsweise klein. Dennoch blieb die Redoxkapazität nicht weit hinter derjenigen der rußhaltigen Schichten zurück, s. Kapitel 3.5.1. Die Zyklenstabilität war dagegen besser als beim rußgefüllten System, die Peakströme nahmen innerhalb von 15 Zyklen nur unmerklich ab, und der Elektrolyt verfärbte sich nicht, vgl. Kapitel 3.5.2.

CuPc-pigmentierter Einbrennlack auf Glaskohlenstoff wurde mit 10 mV/s in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN zyklisiert. Auch hier mußte kein Leitruß zugesetzt werden, um eine aktive Schicht zu erhalten, **Bild 28**.



**Bild 28:** 1,8 µm CuPc/Einbrennlack(50:50) auf GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, 20 Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt

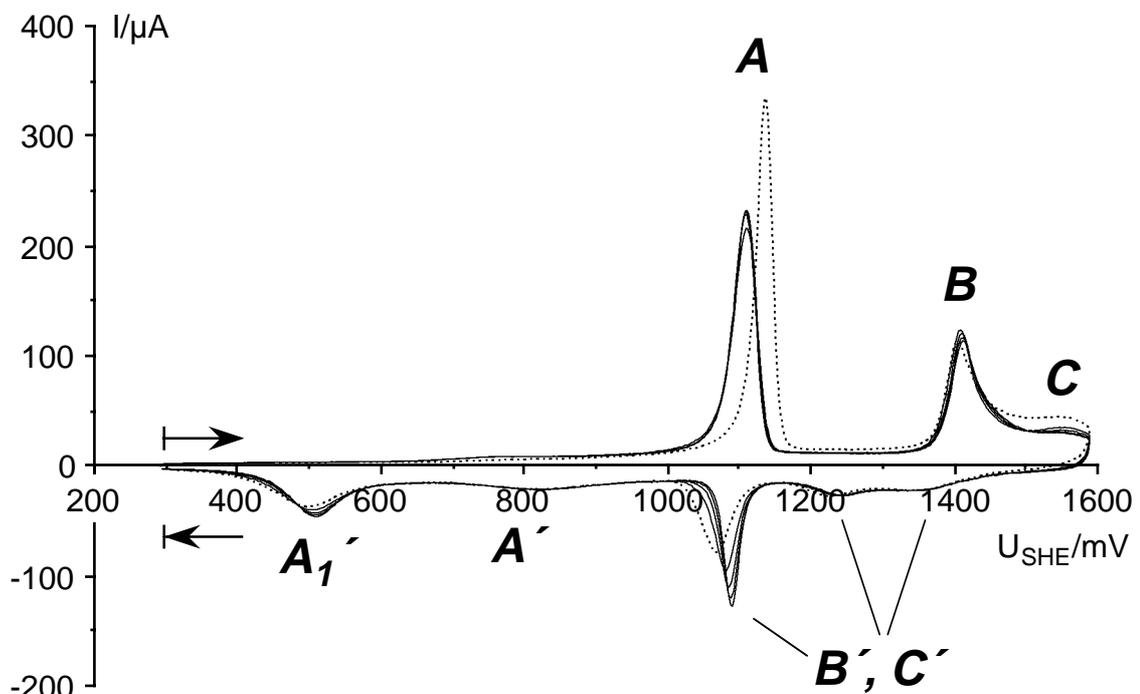
Die CuPc/Einbrennlackschichten mußten allerdings länger formiert werden, 7 Zyklen bei der 50:50-Schicht, um ihre volle Redoxkapazität zu entfalten. Diese fiel im übrigen geringer aus als bei vergleichbaren CuPc/PTFE-Schichten, s. Kapitel 3.5.1. Man erkennt das typische CuPc-Voltammogramm, jedoch fehlt der dritte anodische Peak *C*. Wegen der Tauchlackierung waren die Schichten dünner, also waren auch die Peakstromdichten geringer, und die Peaks waren nicht so verbreitert wie bei den CuPc/PTFE-Schichten. Die Peakpotentiale stimmen deshalb besser mit denjenigen der Dünnschichten überein.

### 3.2 Langsame zyklische Voltammetrie

Im vorhergehenden Kapitel 3.1 sind Zyklovoltammogramme diverser CuPc-Elektroden im Acetonitrilelektrolyten gegenübergestellt, um die Einflüsse durch die verschiedenen Herstellungsverfahren hervorzuheben. Dieses Kapitel befaßt sich mit Zyklovoltammogrammen aller N<sub>4</sub>-Chelatelektroden unter verschiedensten Bedingungen und stellt daraus abgeleitete Größen wie Insertionsgrade und Redoxkapazitäten zusammen.

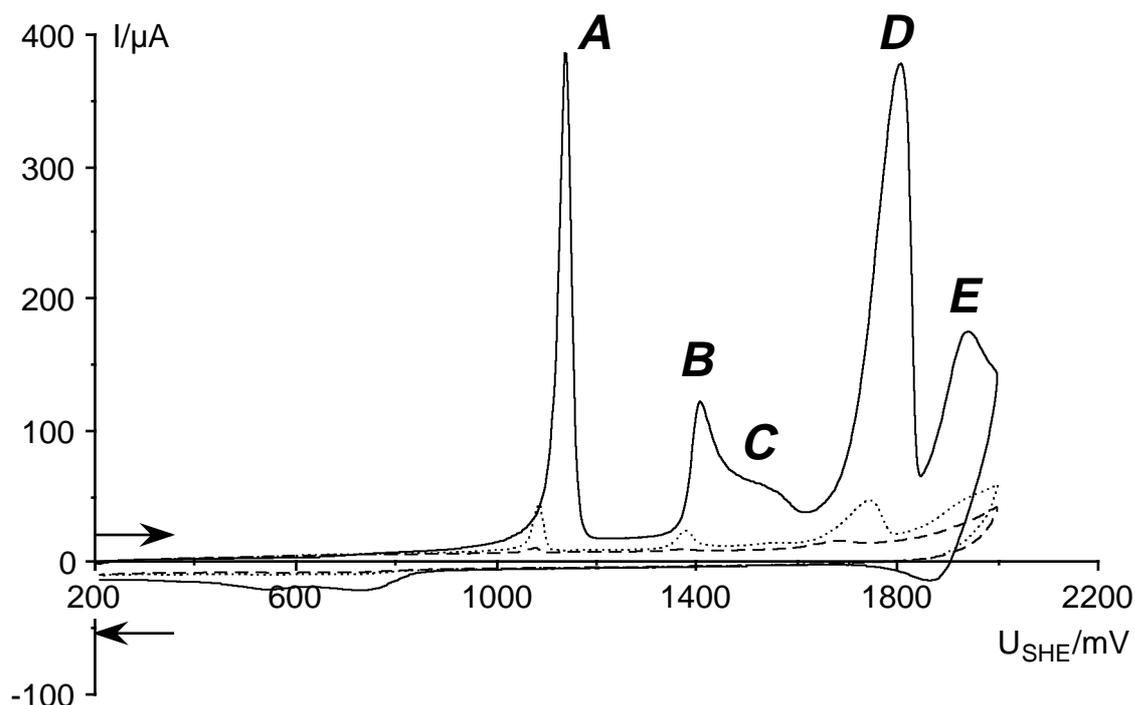
#### 3.2.1 Übersichtszyklovoltammogramme im Acetonitrilelektrolyten

Die **Bilder 29** und **30** zeigen Zyklovoltammogramme, die an NiPc-Aufdampfschichten aufgenommen wurden. Die vergleichbaren CuPc-Voltammogramme sind in Kapitel 3.1, Bilder 20 u. 21, aufgetragen. Wie für CuPc wurden auch für NiPc mehrere Oxidations- und Rereduktionspeaks erhalten. Auch NiPc erwies sich bis 1600 mV  $U_{SHE}$  als einigermaßen zyklenfest. Die großen Potentialdifferenzen zwischen den Redoxpeakpaaren, sowohl von CuPc als auch von NiPc, sprechen für eine hohe kinetische Hemmung der zugrundeliegenden Prozesse, nämlich der anodischen Insertion von Perchloratanionen ins MePc-Stapelgitter und ihrer kathodischen Auslagerung, s. Kapitel 4.1 und 4.2.



**Bild 29:** 42 nm NiPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 ..... 1. Zyklus ——— 2.-5. Zyklus

Der erste Zyklus unterschied sich auch beim NiPc deutlich von den Folgezyklen. Peak *A* des ersten Zyklus lag um 25 mV deutlich positiver als im zweiten Zyklus. Beim CuPc war es umgekehrt. NiPc zeigte auch sonst ein anderes Peakmuster als CuPc. Während die Rereduktion beim CuPc in zwei kathodischen Peaks stattfand, ließen sich beim NiPc noch drei weitere, allerdings kleinere Reduktionspeaks ausmachen. Der erste anodische Peak *A* lag beim NiPc mit 1108 mV (2. Zyklus) um 60 mV negativer als Peak *A* (2. Zyklus) von CuPc. Peak *C* kommt in **Bild 29** nur undeutlich hervor, sein Vorhandensein wird aber durch **Bild 30** bestätigt.

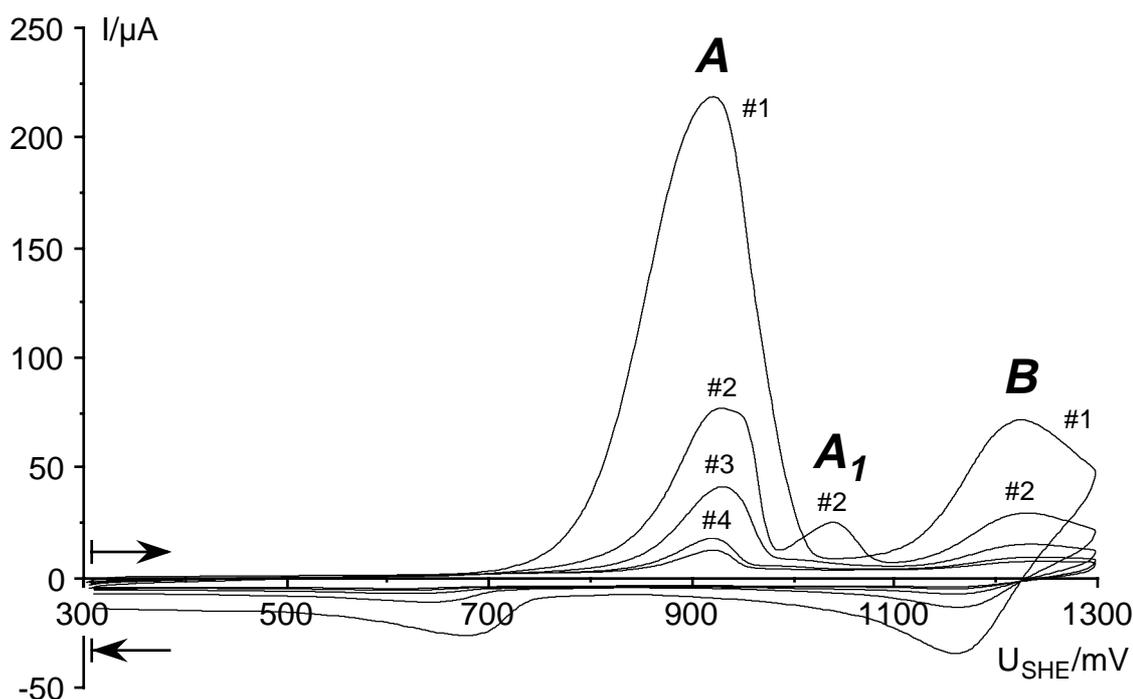


**Bild 30:** 54 nm NiPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 — 1. Zyklus    ..... 2. Zyklus    - - - - 3. Zyklus

Zwischen 1700-2000 mV  $U_{SHE}$  traten noch zwei weitere Oxidationspeaks *D* und *E* auf, **Bild 30**, in deren Verlauf sich die NiPc-Schicht deutlich sichtbar in dunkelgrünen Schlieren anodisch auflöste. Die Rereduktionspeaks im Rücklauf blieben daher aus. Ein Teil des sich gelöst in der Diffusionsschicht befindenden NiPc wurde möglicherweise unterhalb 800 mV schichtbildend rereduziert, so daß es im zweiten Zyklus nochmals zu kleinen anodischen Insertionspeaks kam. Im 3. Zyklus war dann aber der NiPc-Vorrat auf und vor dem GC-Stab restlos verbraucht bzw. abdiffundiert, so daß nur noch die typische Glaskohlenstoffgrundkurve zustande kam. Am Ende war die Elektrode blank.

Die NiPc-Ausfallschichten zeigten im wesentlichen das gleiche zykovoltammetrische Verhalten wie die Aufdampfschichten und werden hier nicht weiter besprochen.

Cobalt- und Eisenphthalocyaninaufdampfschichten gaben grundsätzlich andere Zyklovoltammogramme als CuPc und NiPc. Im Bereich bis 1600 mV  $U_{SHE}$  dominierte bei den letztgenannten die Festkörperelektrochemie das Geschehen, also die reversible Ein- und Auslagerung von Anionen ins Molekülgitter. Erst bei höheren Potentialen kam die anodische Auflösung hinzu. Die Zyklovoltammogramme von CoPc und FePc in den **Bildern 31** und **32** zeigen eine Dominanz der anodischen Auflösung über die Anioneninsertion, sofern diese überhaupt zum Tragen kam.

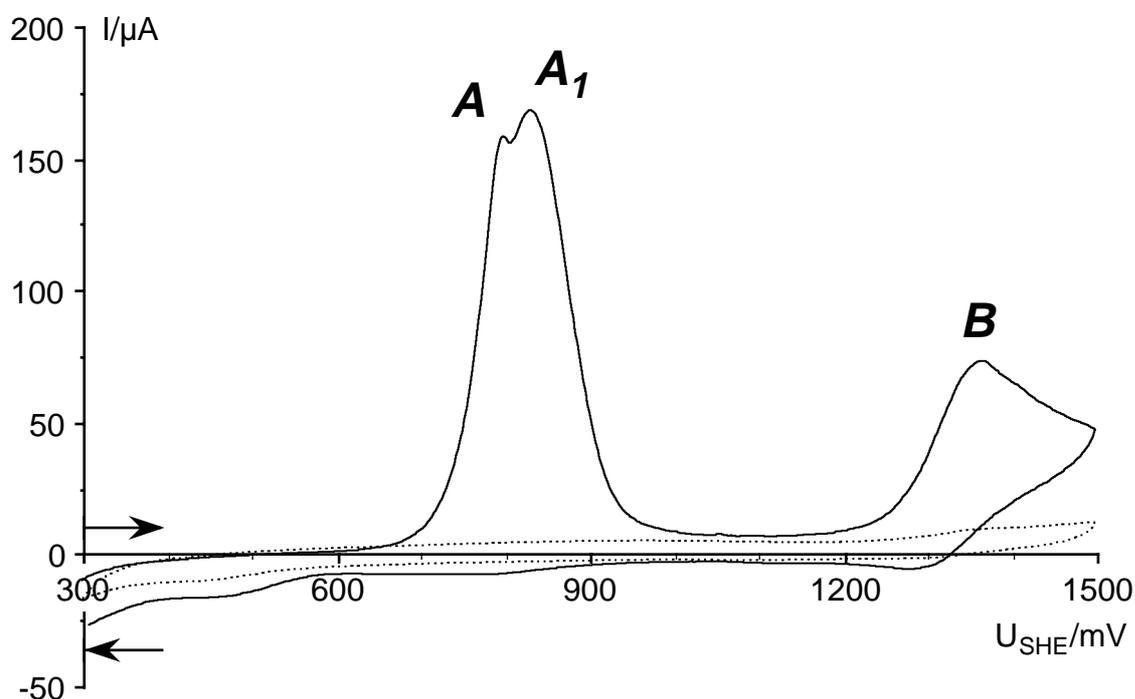


**Bild 31:** ca. 45 nm CoPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 1.-5. Zyklus, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt

Für CoPc wurden Zyklovoltammogramme mit sehr breiten Peaks erhalten, deren Größe von Zyklus zu Zyklus rasch abnahm. Nennenswerte Rereduktionspeaks tauchten nur im Rücklauf des 1. Zyklus auf. Daran änderte sich nur wenig, wenn man die Zyklen schon hinter dem ersten anodischen Peak umkehrte, und immer waren die GC-Elektroden bei Versuchsende blank. Die anodischen Peaks lagen mit Peakpotentialen von 920 und 1230 mV  $U_{SHE}$  (1. Zyklus) vergleichsweise negativ, und die Potentialdifferenzen zu den entsprechenden Rereduktionspeaks bei 680 bzw. 1160 mV  $U_{SHE}$  fielen deutlich geringer aus als bei Kupfer- oder Nickelphthalocyanin. Zyklovoltammogramme, die von CoPc-Ausfallschichten aufgenommen wurden, ergaben das gleiche Bild.

In **Bild 32** sind Zyklovoltammogramme einer FePc-Aufdampfschicht in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN dargestellt. Schon im ersten Zyklus ging das eingesetzte FePc fast restlos verloren. Während des ersten Oxidationspeaks schlug die Schichtfarbe von cyan

nach magenta um, nach der Rereduktion zeigte sich nur noch ein sehr schwacher blau-grüner Schimmer. Insgesamt erkennt man drei Oxidationspeaks und drei sehr schwache Reduktionspeaks. Die erste Oxidation splittete sich in die stark überlappten Peaks *A* und *A*<sub>1</sub> auf. Wie schon für CoPc fiel auch für FePc die Differenz zwischen den korrespondierenden Oxidations- und Reduktionspeaks mit ca. 100 mV eher gering aus, so daß hierfür schon deshalb die Anionenein- bzw. -auslagerung ausgeschlossen werden kann. Die Peaks *A* lagen negativer als beim CoPc. Unterhalb 600 mV machte sich die beginnende Sauerstoffreduktion bemerkbar. Nach den gezeigten zwei Zyklen war augenscheinlich kein FePc mehr auf dem Glaskohlenstoff vorhanden.



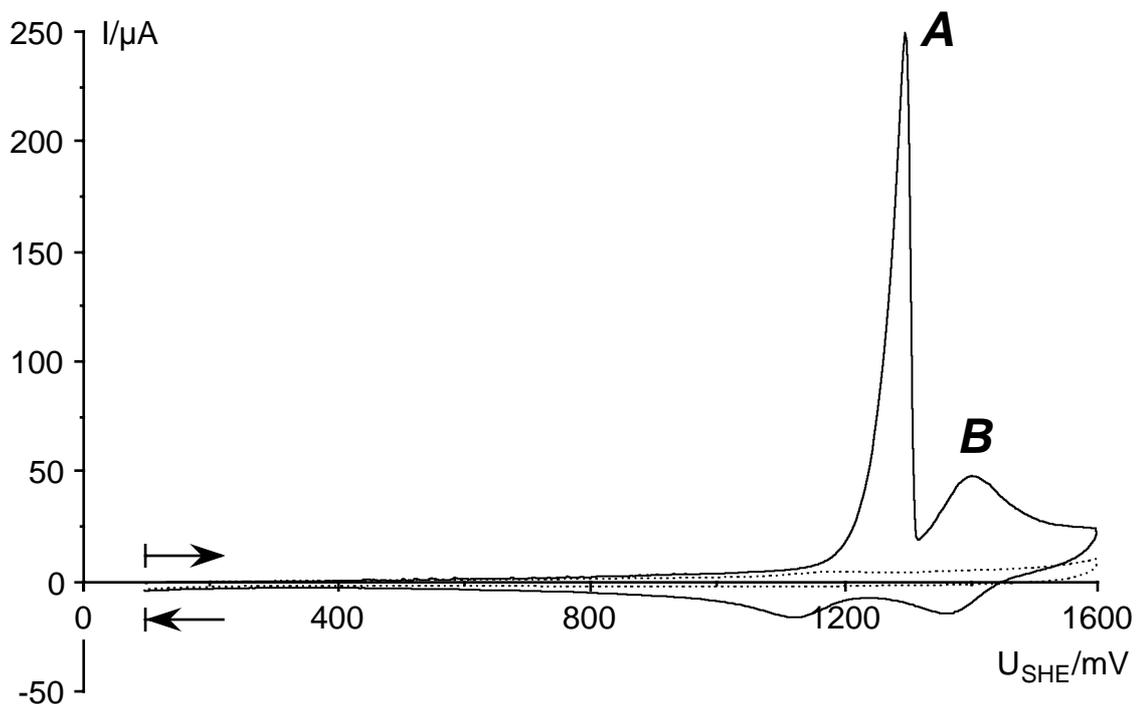
**Bild 32:** ca. 35 nm FePc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 — 1. Zyklus    ..... 2. Zyklus

Eine gleiche FePc-Aufdampfschicht wurde vor dem Zyklieren ca. 45 min im ruhenden CH<sub>3</sub>CN-Elektrolyten beim Ruhepotential (666 mV  $U_{SHE}$ ) gehalten. Dabei löste sich ein Teil der Schicht in cyanfarbenen Schlieren auf. Die Redoxkapazität im ersten Zyklus machte dann auch weniger als 10 % derjenigen in Bild 32 aus. Die anderen Metallphthalocyanine waren beim Ruhepotential in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN stabil.

Versuche, FePc-Schichten nach der Ausfällmethode herzustellen, gingen fehl. Im Bereich zwischen 600 und 1500 mV  $U_{SHE}$  konnte nur das typische zykovoltammetrische Verhalten von Glaskohlenstoff reproduziert werden. Allerdings waren die Elektroden im Gegensatz zu unbehandeltem Glaskohlenstoff unterhalb von 500 mV bezüglich der Sauerstoffreduktion aktiv, und damit bei einem Potential, das sehr viel positiver lag als

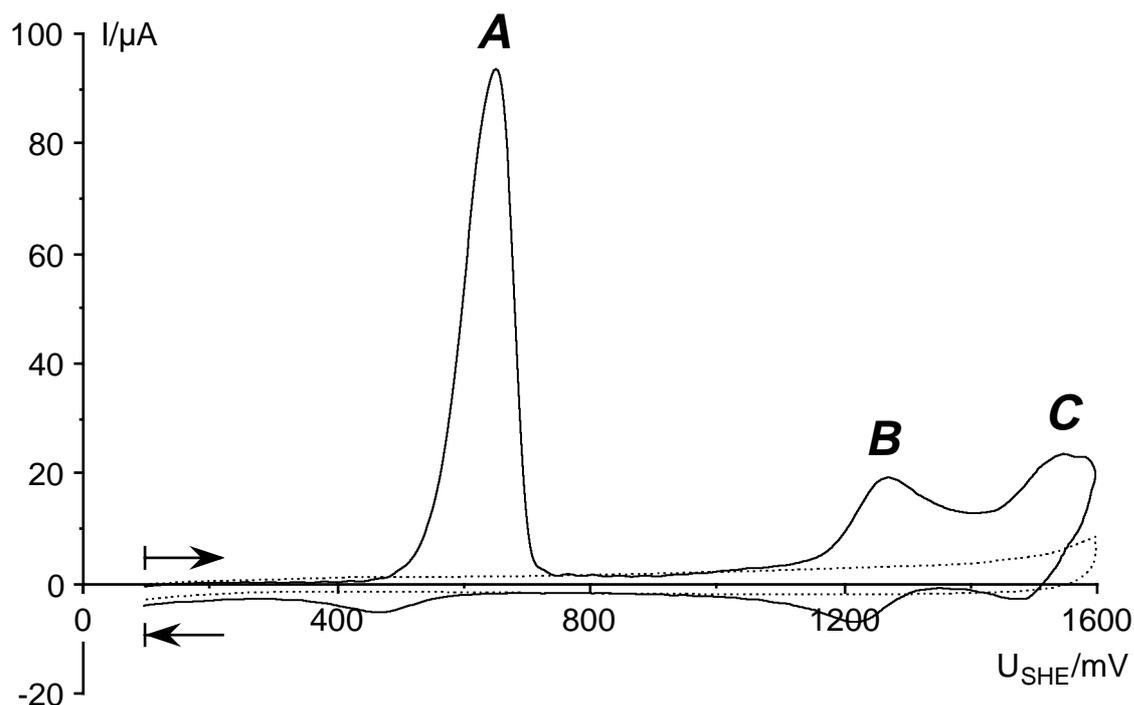
an CuPc, an dem die Sauerstoffreduktion im Acetonitrilelektrolyten erst unterhalb ungefähr 0 V einsetzte, s. Kapitel 3.2.5.

**Bild 33** zeigt Zyklovoltammogramme einer CuTPP-Aufdampfschicht auf Glaskohlenstoff im Acetonitrilelektrolyten. Die anodischen Ströme führten innerhalb des ersten Zyklus zur Auflösung der Schicht. Während des ersten anodischen Peaks **A** bildete sich an der Elektrode eine orange gefärbte Diffusionsschicht aus. Bei Versuchsende war die Elektrode blank. Auch bei Umkehr des Potentialvorschubs direkt hinter Peak **A** ging die gesamte Schicht im ersten Zyklus verloren.



**Bild 33:** 35 nm CuTPP-Aufdampfschicht/GC-Stab, 1,7 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 — 1. Zyklus    ..... 2. Zyklus

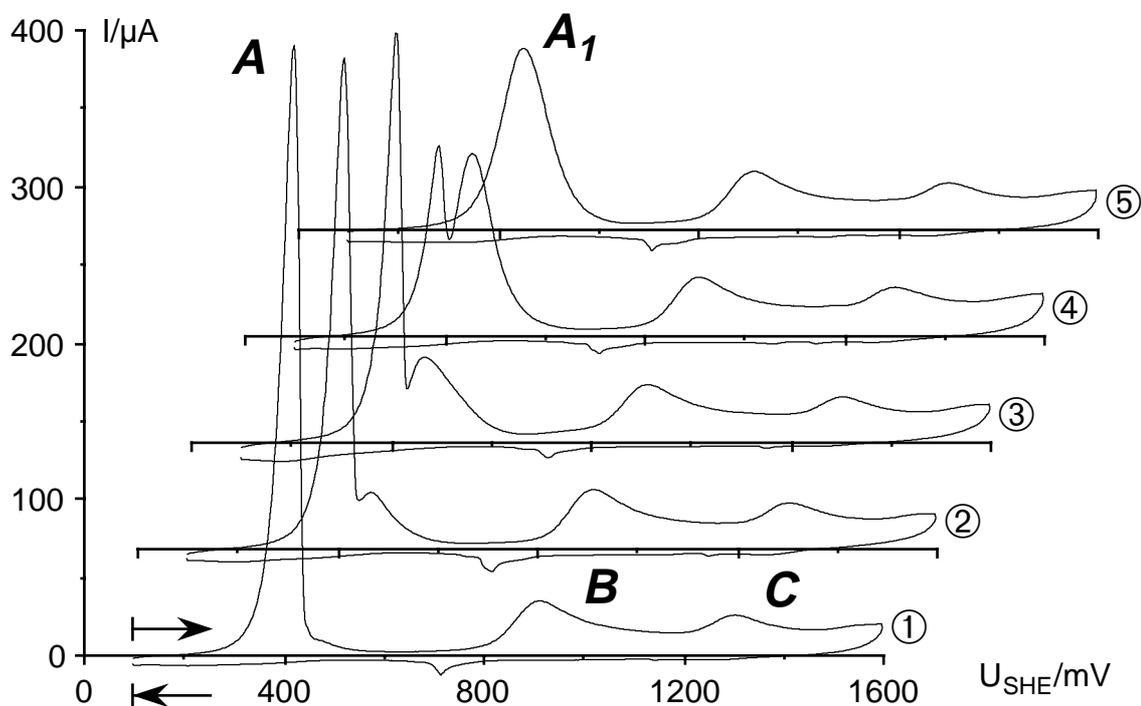
In **Bild 34** sind 2 Zyklen einer CoTPP/GC-Aufdampfschicht in CH<sub>3</sub>CN aufgetragen. Wie auch beim CuTPP wurde die gesamte Schicht innerhalb des ersten Zyklus irreversibel aufgelöst. Beim Durchlauf von Peak **A** bildete sich auch an der CoTPP-Elektrode eine orange gefärbte Diffusionsschicht aus. Das Glaskohlenstoffstäbchen war am Ende blank, und zwar auch, wenn nur bis hinter Peak **A** zyklisiert wurde. Der erste anodische Peak lag allerdings mit 652 mV deutlich negativer als Peak **A** von CuTPP (1296 mV). Die Cobalt-TPP-Peaks **B** und **C** passen von den Potentialen her besser zu den Kupfer-TPP-Peaks **A** und **B**, entsprechendes gilt auch für die jeweiligen Rereduktionspeaks, bei denen das zuvor anodisch gelöste und bei **B** bzw. **B-C** weiter aufoxidierte MeTPP rereduziert wurde. Offensichtlich schied es sich bei dieser Gelegenheit nicht wieder ab.



**Bild 34:** 35 nm CoTPP-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $1,7 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt  
 — 1. Zyklus    ..... 2. Zyklus

Beim Zyklieren von CoTAA-Aufdampfschichten in  $0,1 \text{ M LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  wurden uneinheitliche Zyklovoltammogramme erhalten. **Bild 35** zeigt den jeweils 1. Zyklus von 5 gleichartigen CoTAA/GC-Elektroden. Der erste anodische Peak **A** lag mit  $420 \text{ mV}$  noch negativer als bei den beiden schon besprochenen Tetraphenylporphinen. Allerdings zeigte sich bei der Wiederholung der Messung an jeweils neuen CoTAA-Elektroden, daß dieser Peak **A** nicht eindeutig reproduzierbar war. Unter nicht ganz geklärten Umständen tauchte ein weiterer Peak **A<sub>I</sub>** bei  $450\text{-}480 \text{ mV}$ , offensichtlich zu Lasten von **A** auf, wobei alle Verhältnisse  $A_I/A$  zwischen 0 und 1 möglich waren. Die beiden positiveren Peaks **B** und **C** blieben davon unberührt. Trotz gleicher Schichtdicke wichen die Ladungsmengen unter  $A+A_I$  um bis zu 25 % zwischen nur-**A** und nur-**A<sub>I</sub>** ab. Ein Parameter könnte die Zeit zwischen Aufdampfung und Messung gewesen sein. Eine gewisse Rolle mag dabei der Luftsauerstoff gespielt haben. Wahrscheinlicher ist aber, daß das CoTAA bei der Aufdampfung in zwei unterschiedlichen Modifikationen mit geringfügig unterschiedlicher thermodynamischer Stabilität kristallisieren konnte, so daß auch die anodische Auflösung bei geringfügig verschiedenen Potentialen stattfand. Die Modifikationen könnten in Nanokristalliten nebeneinander vorgelegen haben, und die wechselnden Verhältnisse wären somit auf sehr ähnliche Aktivierungsenergien ihrer Bildungskinetiken zurückführbar, indem geringste Unterschiede in Aufdampfrate und -temperatur den Ausschlag zur einen oder anderen Seite gaben. Bild 32 deutet ein ähn-

liches Verhalten von FePc-Aufdampfschichten an, das in den RRSE-Zyklovoltammogrammen dickerer FePc-Schichten deutlicher sichtbar wurde, s. Kapitel 3.6.3.2.



**Bild 35:** Fünf gleichartige 34 nm CoTAA-Aufdampfschichten auf GC-Stäbchen,  $1,7 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ungerührt, jeweils der 1. Zyklus

$$Q_{A+A_1}/\text{mAs:} \quad \textcircled{1} \ 1,87 \quad \textcircled{2} \ 1,76 \quad \textcircled{3} \ 1,70 \quad \textcircled{4} \ 1,68 \quad \textcircled{5} \ 1,42$$

Beim Durchlauf von *A* bzw. *A<sub>1</sub>* bildete sich auch bei der CoTAA-Elektrode eine orangefarbene Diffusionsschicht aus, dabei löste sich die Aufdampfschicht vollständig auf, und es konnten so gut wie keine Rereduktionsströme mehr registriert werden. Hernach waren die GC-Elektroden immer blank.

In **Tabelle 8** sind die Peakpotentiale der Übersichtszyklovoltammogramme dieses Kapitels zusammengefaßt. Die Bezeichnung der anodischen Peaks erfolgte jeweils der Reihe nach alphabetisch (*A-E*), also bisher nach rein pragmatischen Gesichtspunkten, ohne Rücksicht auf die zugrundeliegenden Prozesse. So liegt dem CuPc-Peak *A* ein vollständig anderer Prozeß zugrunde als dem CoTAA-Peak *A*. Diese Zusammenhänge werden grundlegend erst in Kapitel 4.1 diskutiert. Beim FePc und CoTAA wurden zwei offensichtlich zusammengehörige Peaks mit *A* und *A<sub>1</sub>* bezeichnet. Die Bezeichnungen der kathodischen Rereduktionspeaks (*A'-E'*) ergaben sich durch die Zuordnung zu ihren anodischen Pendants und sind in der Tabelle so eingeordnet. Beim CuPc und NiPc erfolgte die Zuordnung nach den Peakladungen, bei den anderen  $\text{N}_4$ -Chelaten ergaben sich plausible Zuordnungen direkt aus der Lage der Peaks in den Voltammogrammen.

		Peakpotentiale in mV (SHE)						
Peaks		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	s. Bild	
<b>CuPc</b>	1. Zykl.	a	1156	1362	1457	-	-	20
		k	730	1016		-	-	
	2. Zykl.	a	1164	1331	1457	1762	-	21
		k	735	1041		-	-	
<b>NiPc</b>	1. Zykl.	a	1134	1402	~1525	1804	1939	29, 30
		k	499   818	{ 1068   1226   1348 }		-	1856	
	2. Zykl.	a	1108	1407	1552	-	-	29
		k	502   821	{ 1079   1236   1341 }		-	-	
<b>CoPc</b>		a	920	1228	-	-	-	31
		k	676	1158	-	-	-	
<b>FePc</b>		a	798   830	1363	-	-	-	32
		k	~710	~1276	-	-	-	
<b>CuTPP</b>		a	1296	1401	-	-	-	33
		k	1120	1361	-	-	-	
<b>CoTPP</b>		a	652	1269	1546	-	-	34
		k	467	1216	1477	-	-	
<b>CoTAA</b>		a	387-421   451-467	914	1305	-	-	35
		k	185-215	~710	~1150	-	-	

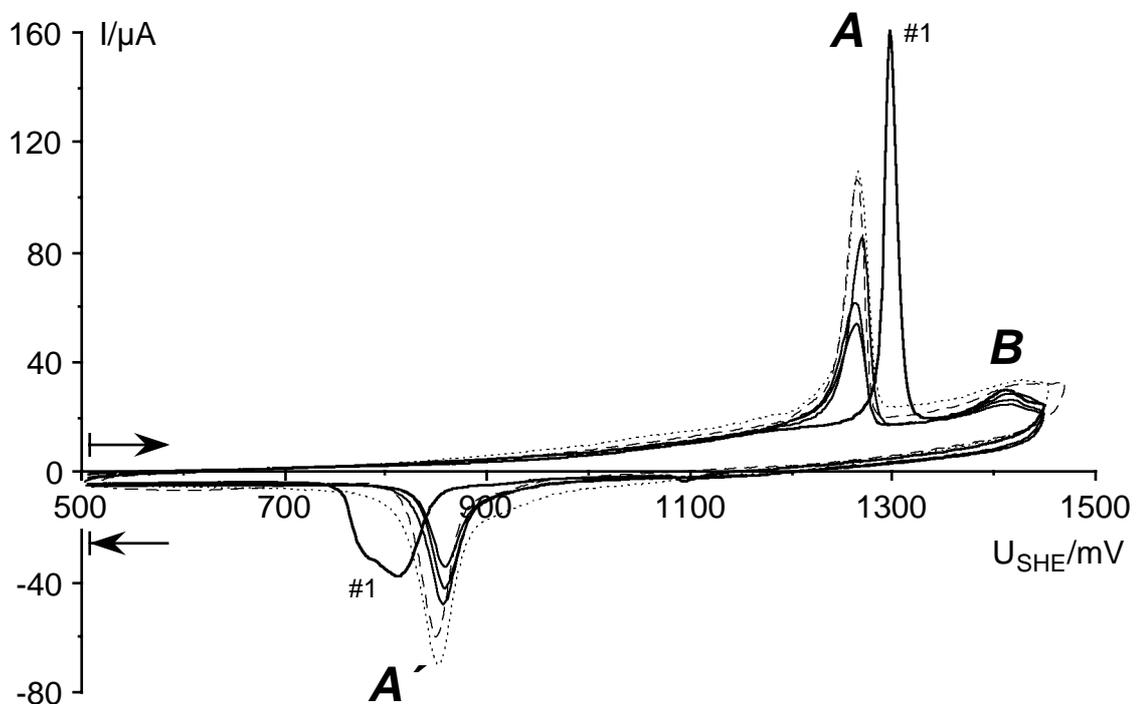
a := anodische Peaks im Hinlauf, k := kathodische Peaks im Rücklauf

**Tabelle 8:** Peakpotentiale in den Übersichtszyklovoltammogrammen der N<sub>4</sub>-Chelataufdampfschichten, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt

### 3.2.2 Innere Zyklen im Acetonitrilelektrolyten: Kristallmodifikationen von CuPc- und NiPc-Dünnschichten

Das zykovoltammetrische Verhalten von CuPc- und NiPc-Elektroden im CH<sub>3</sub>CN-Elektrolyten war geprägt durch die anodische Insertion von Perchloratanionen und deren kathodische Auslagerung. Die anderen N<sub>4</sub>-Chelate (CoPc, FePc, CuTPP, CoTPP und CoTAA) zeigten vorwiegend anodische Auflösung, die in einem anderen Zusammenhang behandelt werden soll, s. Kapitel 3.6. Hier genügt allenfalls der Hinweis auf die CoTAA-Übersichtszyklovoltammogramme in Bild 35, Kapitel 3.2.1, die zeigen, daß auch die anodische Auflösung empfindlich auf unterschiedliche Ausgangsmodifikationen reagieren kann. Dieses Kapitel befaßt sich mit der dynamischen Änderung der Modifikationen von CuPc- und NiPc-Dünnschichten infolge von Anionenein- und -auslagerung. Die Insertion von Anionen geht zwangsläufig mit einer Änderung des MePc-Stapelgitters einher, s. Bilder 5 und 6 in Kapitel 1.3. Die Übersichtszyklovoltammogramme sowohl von CuPc (Bild 20, Kap. 3.1.1) als auch von NiPc (Bild 29, Kap. 3.2.1) zeigten, daß sich die Gitterstruktur nach einmaliger Ein- und Auslagerung der Perchloratanionen bleibend änderte, denn die ersten Zyklen wichen merklich von den Folgezyklen ab.

Frische MePc-Aufdampfschichten liegen in der kinetisch bevorzugten  $\alpha$ -Modifikation vor, wenn das Substrat beim Bedampfen nahe Raumtemperatur gehalten wurde und lassen sich durch Tempern bei 300 °C in die thermodynamisch günstigere  $\beta$ -Modifikation umwandeln.<sup>96-98</sup> **Bild 36** zeigt Zyklovoltammogramme bis Peak **B** einer 1 h lang bei 300 °C unter Argon getemperten CuPc-Aufdampfschicht. Beim Tempern änderte sich die Schichtfarbe von grünstichig-golden nach rotstichig-dunkelblau. Peak **A** lag im 1. Zyklus bei einem höheren Potential als bei einer  $\alpha$ -CuPc-Schicht, und die Schichtstabilität hatte gelitten, denn die Redoxkapazität nahm in den Folgezyklen rascher ab als üblich. Dennoch stimmten diese nach Peaklage und Form mit den höheren Zyklen von normalen Aufdampf- und Ausfällschichten (**Bild 36**: ..... bzw. - - - -) überein.



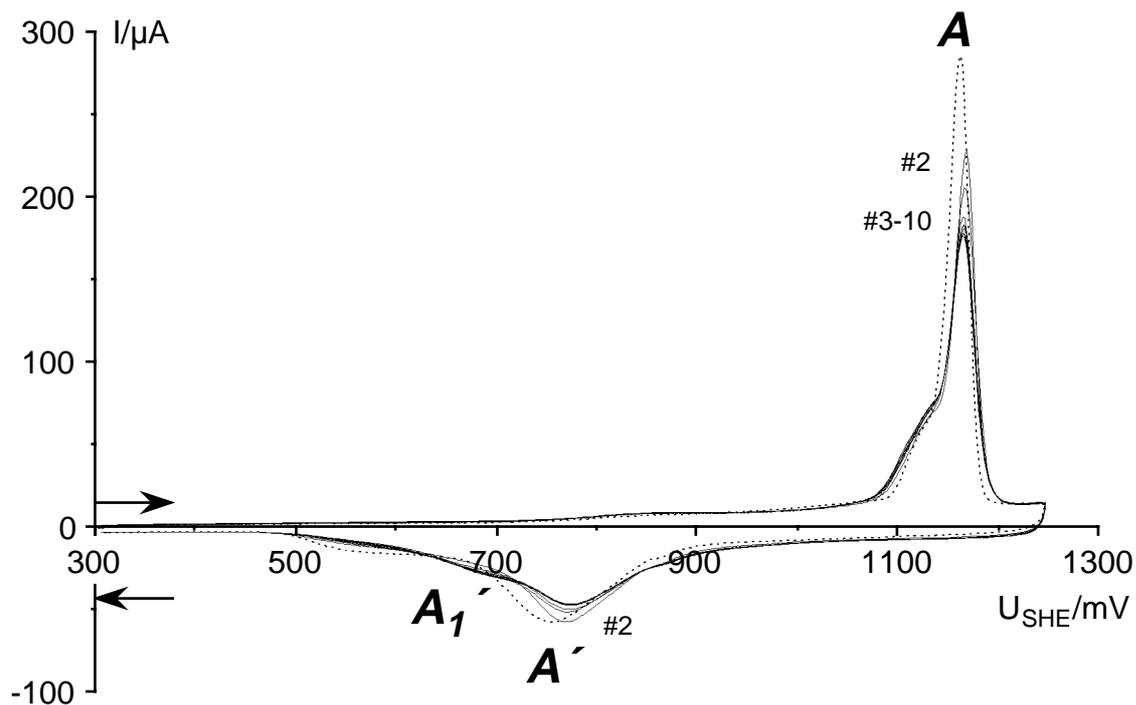
**Bild 36:** CuPc-Dünnschichten/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, Bezugelektrode: Ag/AgCl/sat. LiCl/EtOH (Potentiale 90 mV höher als bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-BE, s. Kapitel 2.2)  
 ——— β-CuPc-Aufdampfschicht (nach 1 h bei 300 °C, unter Argon), 1. Zykl. ——— 2.-4. Zykl.  
 ..... normale CuPc-Aufdampfschicht, 13. Zykl. - - - - CuPc-Ausfällschicht, 2. Zykl.

**Bild 37** zeigt Zyklovoltammogramme einer CuPc-Aufdampfschicht mit 10 mV/s bis hinter Peak **A** (1250 mV  $U_{SHE}$ ) in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN. Anders als in den Zyklovoltammogrammen bis hinter Peak **C** (1550 mV), behält Peak **A** beim Zyklieren seine Lage weitgehend bei, wurde aber von Zyklus zu Zyklus kleiner und breiter.

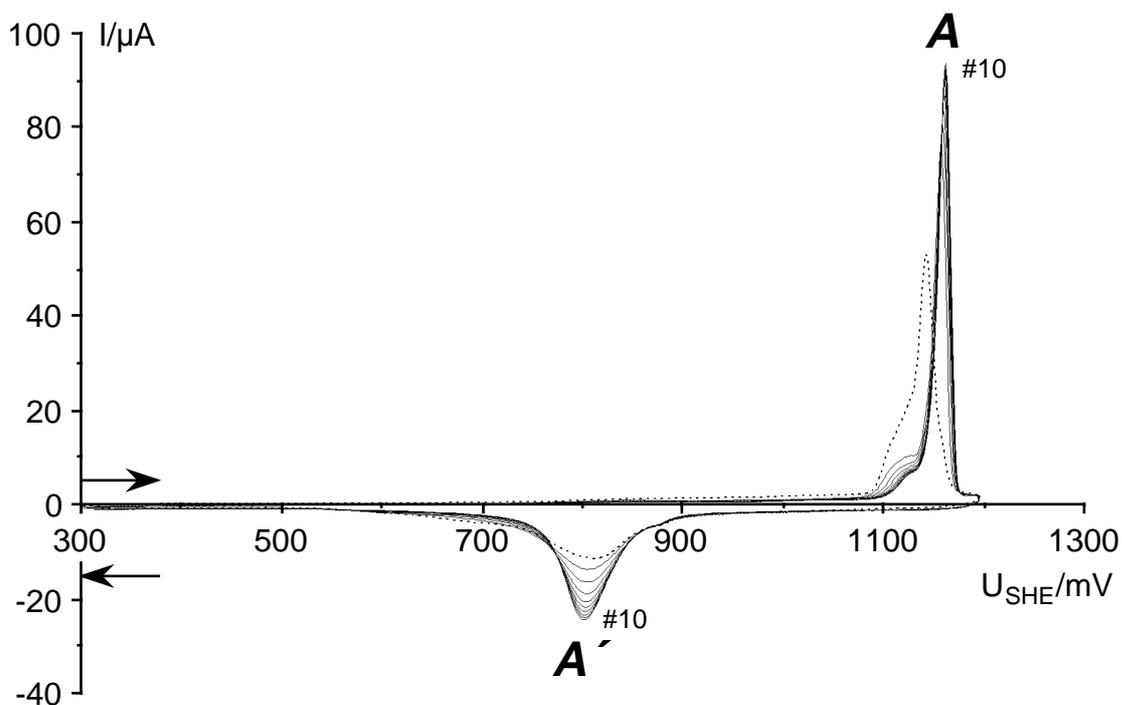
<sup>96</sup> R. Sappok, Ullmanns Enzycl. Techn. Chem., 4. Aufl., **18** (1979) 501 = Zitat 4.

<sup>97</sup> D. Wöhrle und G. Meyer, Kontakte (Darmstadt), **1985**(3), 38 = Zitat 6.

<sup>98</sup> M. A. Barrett, Z. Borkowska, M. W. Humphreys, R. Parsons, Thin Solid Films, **28** (1975) 289 = Zitat 80.

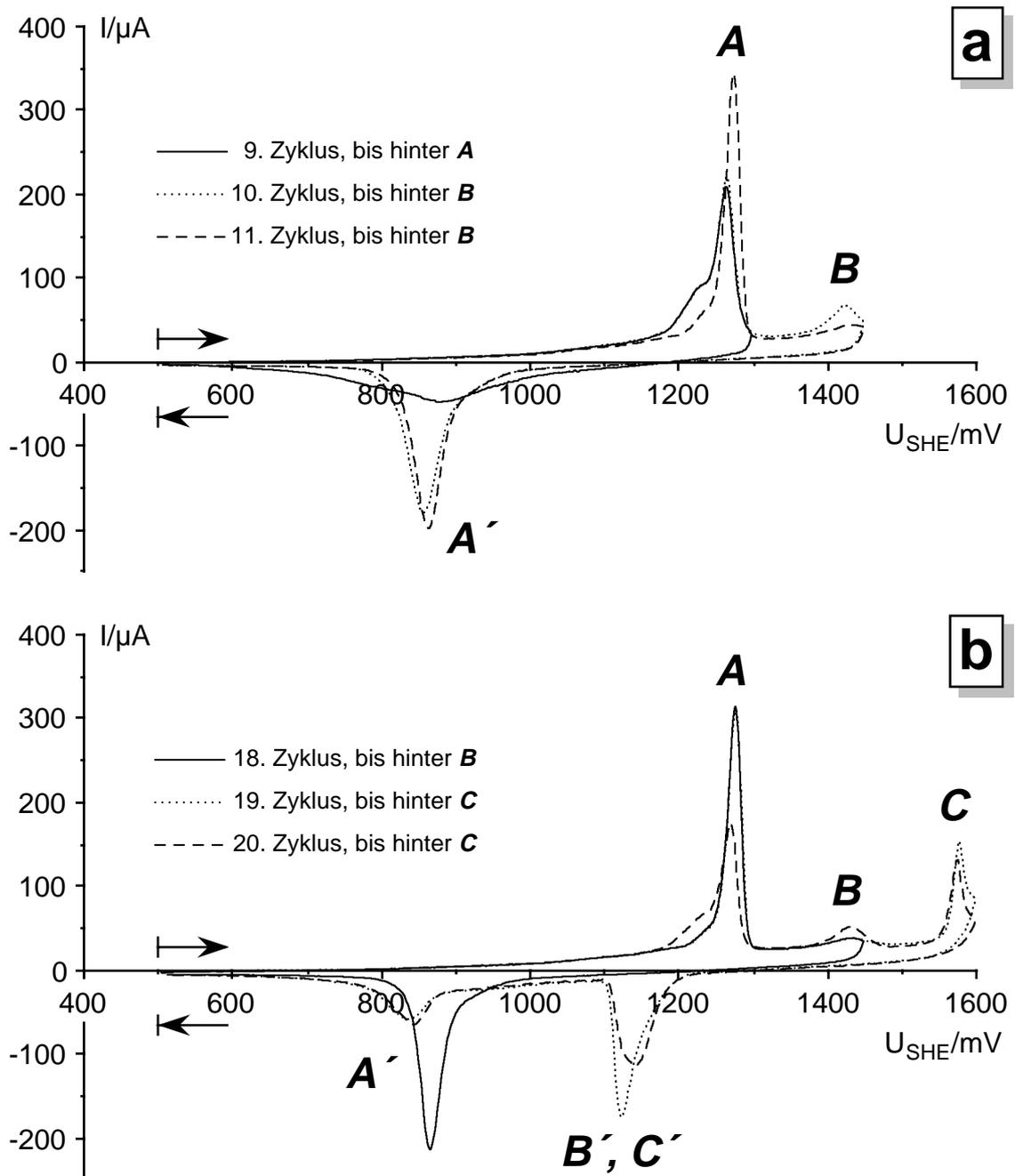


**Bild 37:** 33 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 ..... 1. Zyklus ——— 2.-10. Zyklus



**Bild 38:** 57 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 1 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt  
 ..... 1. Zyklus ——— 2.-10. Zyklus

Gleichzeitig splittete sich der Rereduktionspeak  $A'$  auf. Die größten Änderungen fanden in den Zyklen 1-3 statt. Die umgesetzten Ladungsmengen änderten sich nur wenig. Nach 10 Zyklen waren die Stromspannungskurven quasistationär. In Zyklovoltammogrammen mit  $1 \text{ mV/s}$  (**Bild 38**) wurde ein anderes Verhalten offenbar. Nun wuchs sowohl der Oxidationspeak  $A$  als auch der Rereduktionspeak  $A'$  von Zyklus zu Zyklus an. Peak  $A$  wurde positiver, und der Ladungsumsatz unter den Peaks nahm mit den Zyklen zu. Nach 10 Zyklen waren die Änderungen abgeschlossen, vgl Kapitel 3.4, Bild 65.



**Bild 39:** 35 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, Bezugelektrode:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{sat. LiCl}/\text{EtOH}$  (Potentiale  $90 \text{ mV}$  höher als bei den Messungen mit der  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -BE, s. Kapitel 2.2)

Das Anwachsen von Peak **A** ließ sich auch bei 10 mV/s provozieren, wenn man eine bis hinter Peak **A** formierte CuPc-Aufdampfschicht nun bis hinter Peak **B** zyklisierte, wie es für **Bild 39a** zwischen dem 9. und 10. Zyklus geschah. Im 10. Zyklus (.....) zeigte sich **A** wie zuvor (perfekte Übereinstimmung mit: ———), und Peak **B** folgte wie gewohnt. Der Rereduktionspeak **A'** dagegen wurde drastisch größer und schlanker, und seine Peakladung entsprach in etwa der Summe der Ladungsmengen unter **A** und **B**. Im darauffolgenden 11. Zyklus (----, zweiter Zyklus bis hinter **B**) wurde Peak **A** offensichtlich auf Kosten von **B** größer. **A'** änderte sich nur noch geringfügig, und überhaupt traten in den Folgezyklen, von denen der 18. in **Bild 39b** aufgenommen wurde, nur noch geringfügige Unterschiede auf. Nachdem der Potentialbereich bis hinter Peak **C** erweitert wurde, änderten sich die Peaks abermals, **Bild 39b**. Der 19. Zyklus (....., erster Zyklus bis hinter **C**) stimmte bei den anodischen Peaks **A** und **B** noch mit dem 18. Zyklus (———, letzter Zyklus bis hinter **B**) überein. Im Rücklauf trat dann aber der Peak **B'**, **C'** auf, und Peak **A'** wurde wieder kleiner. Im 20. Zyklus manifestierten sich die Änderungen nun auch bei den anodischen Peaks. Peak **A** wurde kleiner und breiter, Peak **B**, zuvor fast ganz verschwunden, trat erneut auf, und beide glichen in Form und Gestalt denjenigen Peaks im 9. und 10. Zyklus in **Bild 39a**.

Für **Bild 39** wurde der Potentialbereich schrittweise erweitert, bei Umkehrung, d. h. bei schrittweiser Verkürzung des Potentialbereichs, ließen sich die Änderungen in den Zyklovoltammogrammen wieder rückgängig machen. Bis zur Stationarität waren allerdings mehr Zyklen (etwa 4) erforderlich.

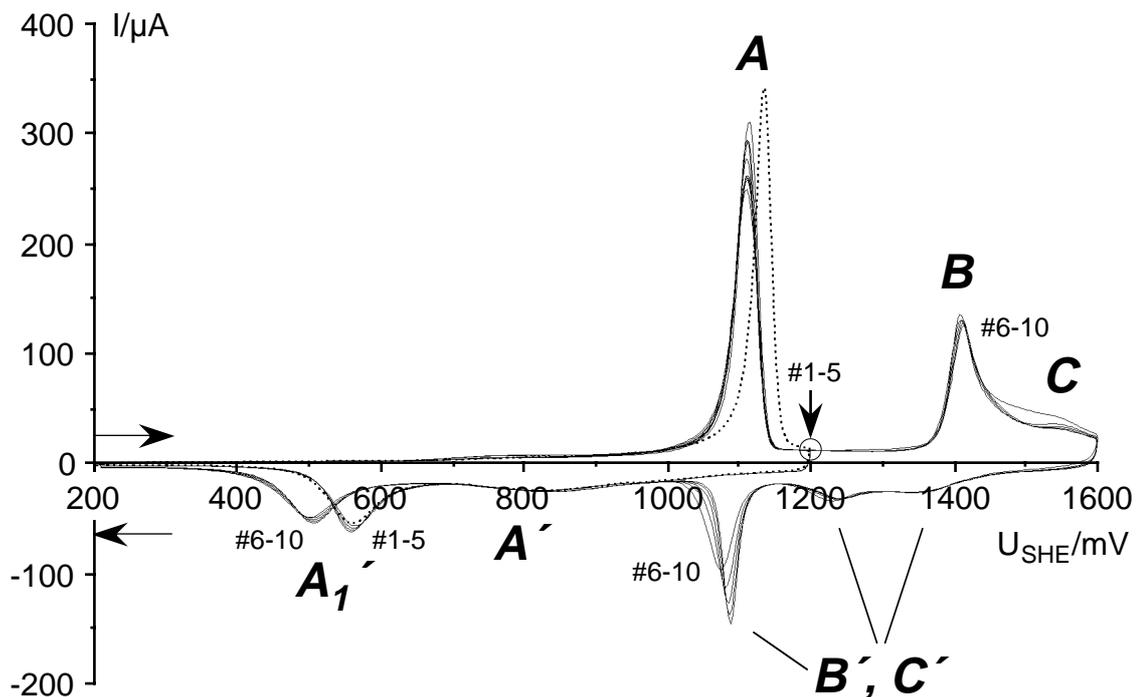
Eine bis **C** beladene CuPc-Schicht erwies sich zumindest über 5 Tage bei Raumtemperatur als stabil. Nach der Rereduktion zeigten sich die Zyklovoltammogramme in alter Form, d. h. es hatte keine Gitteränderung stattgefunden. Eine mit  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen bis **C** beladene und wieder rereduzierte CuPc-Schicht, die dann 15 h bei 150 °C getempert worden war, zeigte ein Zyklovoltammogramm wie der 19. Zyklus in **Bild 39b** – es lag also die gleiche Modifikation vor, wie bei einer mehrfach bis hinter **B** zyklisierten Schicht.

All diesen Effekten liegt eine ausgesprochene Gitterdynamik zugrunde: das CuPc-Gitter wird bei Ein- und Auslagerung der  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen zwischen zwei verschiedenen metastabilen Kristallstrukturen hin- und hergeschaltet. Dadurch kommen die hohen Potentialdifferenzen zwischen Oxidation und Rereduktion zustande. Die verschiedenen Kristallstrukturen weisen sich beim Zyklisieren im Acetonitrilelektrolyten durch unterschiedliche Peakmuster aus. Charakteristisch für die Kristallstruktur des reduzierten Materials sind nur die anodischen Peaks. Die kathodischen Peaks dagegen charakterisieren nur die Kristallstruktur der oxidierten, mit Perchlorationen beladenen Schicht.

CuPc zeigte abgestufte Insertionsgrade und, wie nicht anders zu erwarten, auf jeder

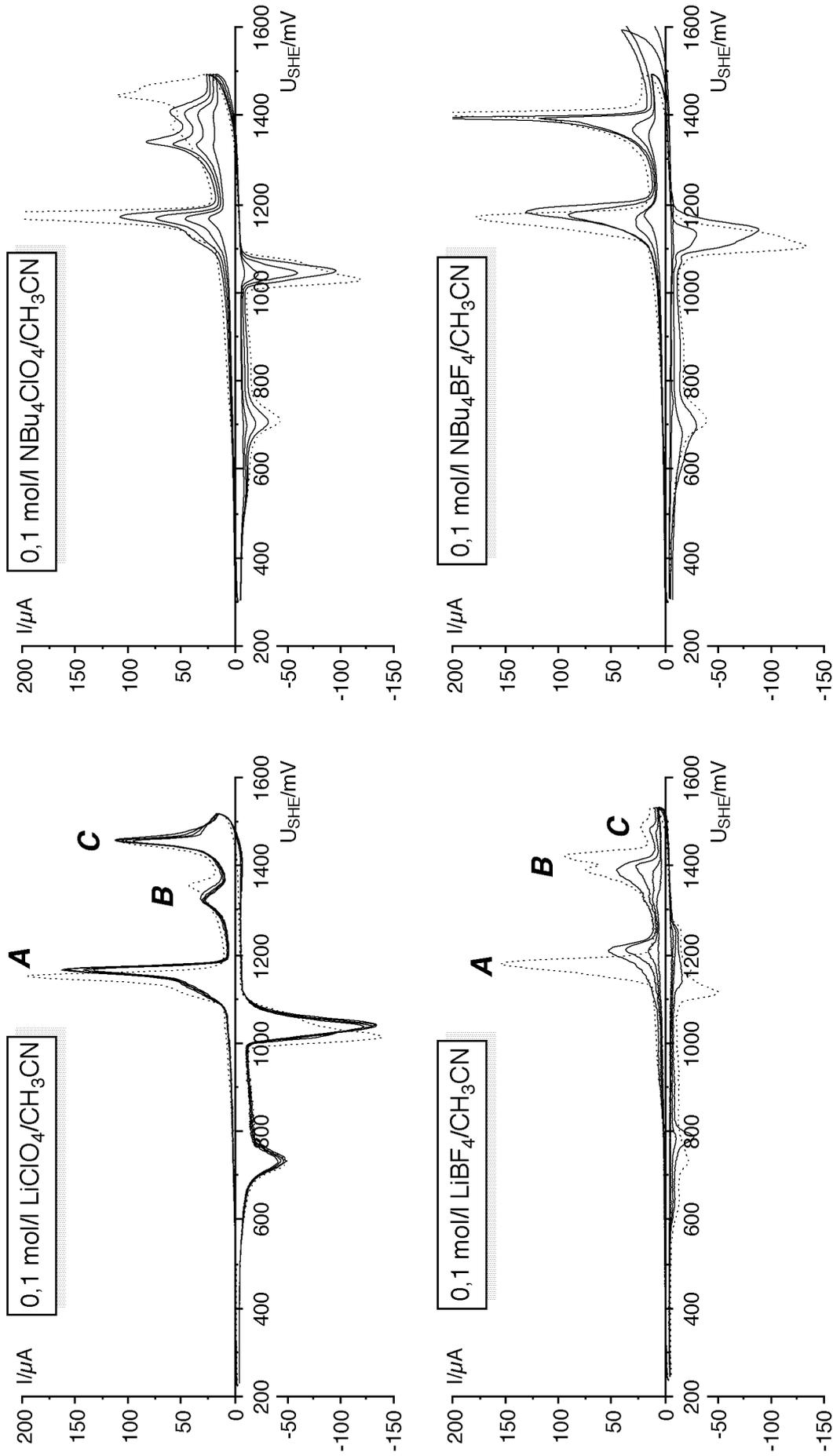
Stufe charakteristische Rereduktionspeakmuster für die jeweilige  $\text{CuPc}(\text{ClO}_4)_y$ -Kristallstruktur. Dagegen eher unerwartet, wurden für CuPc je nach vorheriger Insertionsstufe auch unterschiedliche Oxidationspeakmuster für entsprechend unterschiedliche Kristallstrukturen der rereduzierten Schicht erhalten.

Für **Bild 40** wurden an einer NiPc-Aufdampfschicht zunächst 5 Zyklen (#1-5) mit 10 mV/s bis hinter **A** in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  aufgenommen, und im Anschluß wurde der Potentialbereich für 5 weitere Zyklen (#6-10) bis hinter Peak **C** erweitert.



**Bild 40:** 43 nm NiPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt  
 ..... 1. Zyklus ——— 2.-10. Zyklus

Beim NiPc wurden die Oxidationspeaks nicht durch den Umkehrpunkt beeinflusst, demnach wurde bei der Rereduktion unabhängig von der Insertionsstufe immer dieselbe Kristallstruktur, die jedoch nicht mit derjenigen der frischen Aufdampfschicht identisch war, zurückgebildet. Die Rereduktionspeaks zeigten dagegen deutliche Abhängigkeiten von der Insertionsstufe. Die drei positiveren Reduktionspeaks oberhalb 1000 mV lassen sich anhand **Bild 40** den Oxidationspeaks **B** und **C** zuordnen, und die kathodischen Peaks unter 1000 mV stehen für die Rereduktion von **A**. Je nach vorheriger Insertionsstufe änderte **A<sub>1</sub>'** seine Position ein wenig. In einigen Experimenten wurden die Zyklen auch zwischen den anodischen Peaks **B** und **C** umgekehrt, und die drei Reduktionspeaks **B'**, **C'** verschwanden zugunsten einer langgezogenen Welle. Eine weitere Unterteilung dieser Peaks nach Zugehörigkeit zu **B** oder **C** war daher nicht möglich.



**Bild 41:** ca. 30 nm CuPc-Aufdampfschichten auf GC-Stäbchen,  $1,7 \text{ cm}^2$ , Zykelvoltammogramme,  $10 \text{ mV/s}$ , verschiedene Acetonitrilelektrolyte, ungerührt  
 ..... 1. Zyklen — 2. bis 5. Zyklen

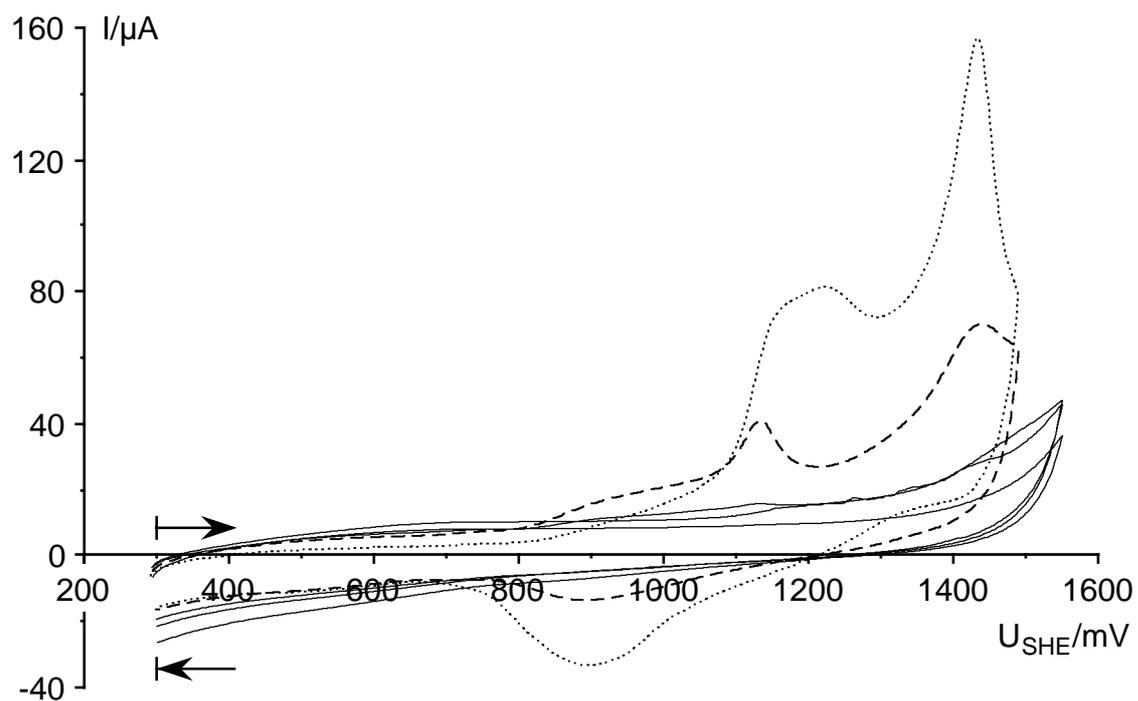
### 3.2.3 Einflüsse des Lösungsmittel-/Elektrolytsystems

#### 3.2.3.1 Acetonitrilelektrolyte

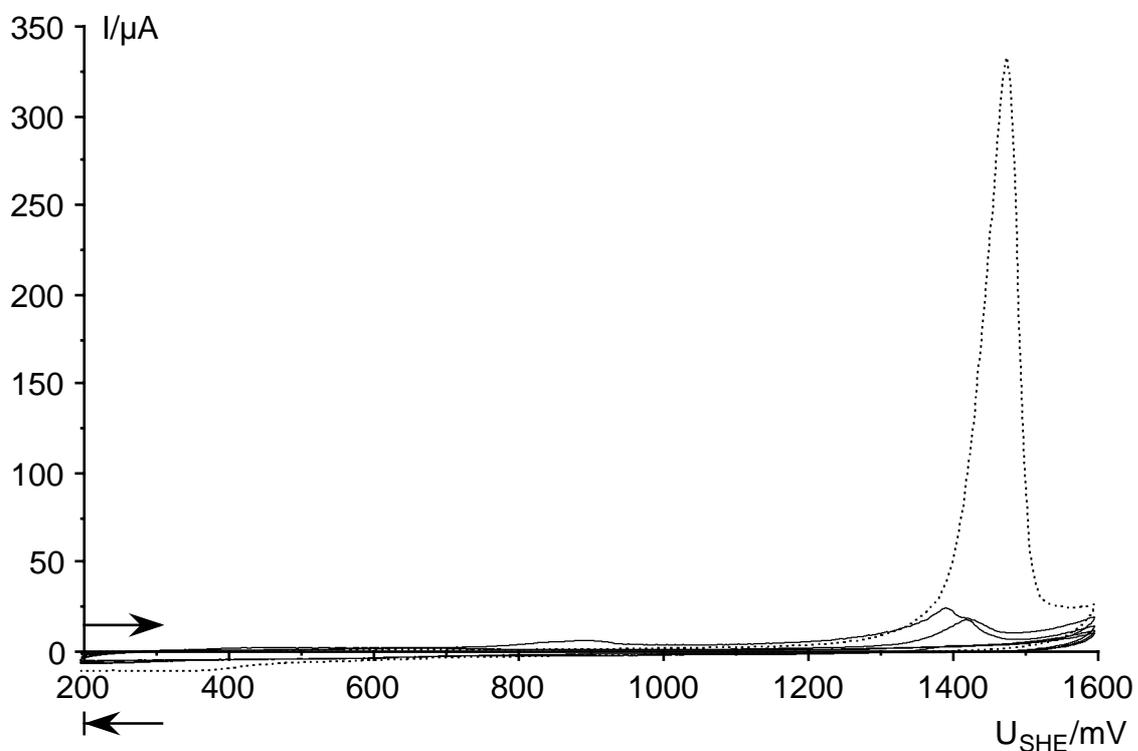
In **Bild 41** sind Zyklovoltammogramme von CuPc-Aufdampfschichten in CH<sub>3</sub>CN mit verschiedenen Leitsalzen zusammengestellt. Kationen und Anionen wurden gegeneinander variiert. In LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN zeigte sich die CuPc-Aufdampfschicht zyklensfest wie gewohnt. Die anderen Leitsalze wirkten sich negativ auf die Zyklensfestigkeit aus. Abgesehen davon, bei Vergleich der ersten Zyklen, reagierte Peak *A* empfindlich auf die Anionen und überhaupt nicht auf die Kationen. Die Peakmuster jenseits *A* waren abhängig von Anionen und Kationen. Bei den Perchloratsalzen zeigten die Rereduktionspeaks, was Form und Position anbelangte, keine Abhängigkeit von den Kationen. Im 1. Zyklus waren sie sogar nahezu identisch. Beim LiBF<sub>4</sub> fielen die Rereduktionspeaks schon im 1. Zyklus viel kleiner aus als beim NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>-Elektrolyten, zeigten aber im wesentlichen das gleiche Muster. Zumindest für die Perchloratelektrolyte läßt sich aufgrund der exakten Übereinstimmung zwischen den Reduktionspeaks im Li<sup>+</sup>- und NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>-Elektrolyten sicher ausschließen, daß bei der Rereduktion im Rücklauf Kationen eingelagert wurden. Die Zyklovoltammogramme in den Tetrafluoroboratelektrolyten legen dieselbe Schlußfolgerung nahe, wenn auch experimentell nicht ganz so abgesichert.

#### 3.2.3.2 Saure wäßrige Elektrolyte

MePc-Aufdampfschichten waren in sauren wäßrigen Elektrolyten nicht zyklensfest. Zyklovoltammogramme, die an einer CuPc-Aufdampfschicht/GC-Elektrode in 1 mol/l HClO<sub>4</sub> mit 10 mV/s bis 1500 mV  $U_{SHE}$  aufgenommen wurden, zeigten schon im 3. Zyklus keine CuPc-Aktivität mehr, **Bild 42**. Auf dem GC-Stab war bei Versuchsende kein CuPc mehr vorhanden, die Elektrode war blank. Die Peaks waren breiter als im Acetonitrilelektrolyten. Der Potentialbereich der anodischen Oxidation des CuPc stimmte in etwa mit demjenigen im Acetonitrilelektrolyten überein, nur die Rereduktion war unvollständig. Die MePc-Aufdampfschichten zeigten sich in 1 mol/l Schwefelsäure unter anodischer Belastung noch instabiler. Auch in sehr verdünnter 0,01 mol/l Schwefelsäure ließen sich keine Verbesserungen hinsichtlich Zyklensfestigkeit erzielen, **Bild 43**. In Schwefelsäure zeigte CuPc im Potentialbereich bis 2000 mV nur einen anodischen Peak, bei dem es sich immer fast vollständig auflöste, so daß Rereduktionspeaks ausblieben und die GC-Elektroden bei Versuchsende keine Spur CuPc mehr aufwiesen. Die Zyklovoltammogramme in **Bild 43** wurden unter Argon aufgenommen. An Luft wurde unterhalb 400 mV  $U_{SHE}$  ein deutlicher Strom aufgrund der beginnenden Sauerstoffreduktion gemessen.

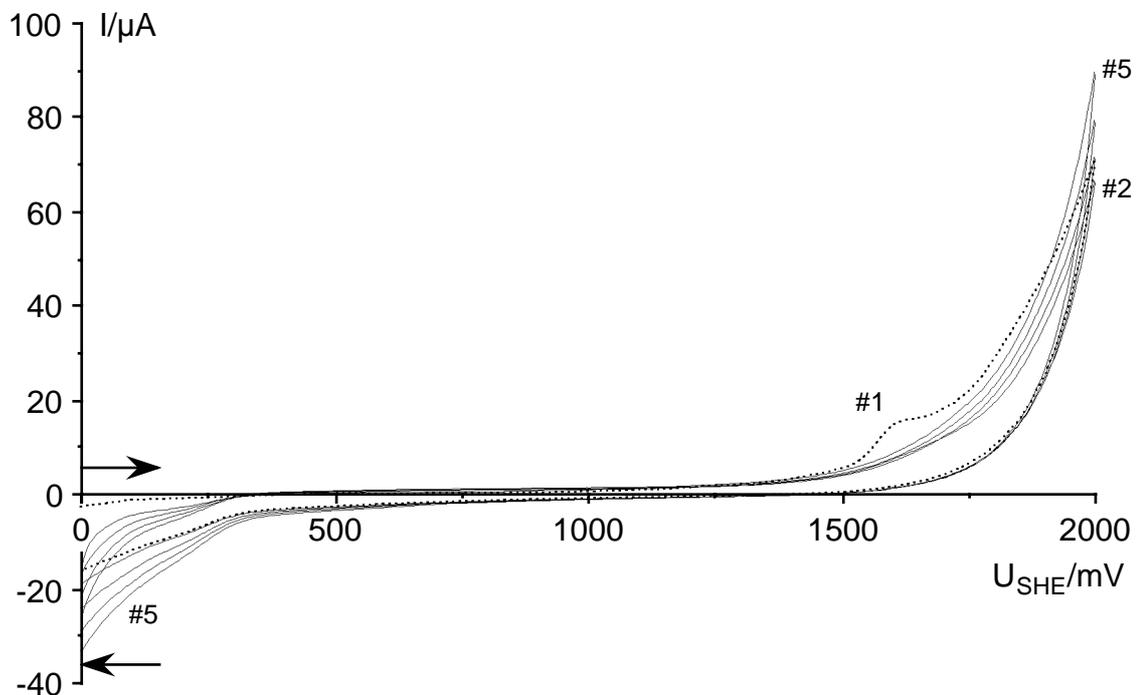


**Bild 42:** ca. 35 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 1 mol/l HClO<sub>4</sub> (wässrig), ungerührt, an Luft  
 ..... 1. Zyklus    - - - - 2. Zyklus    ——— 3.-5. Zyklus



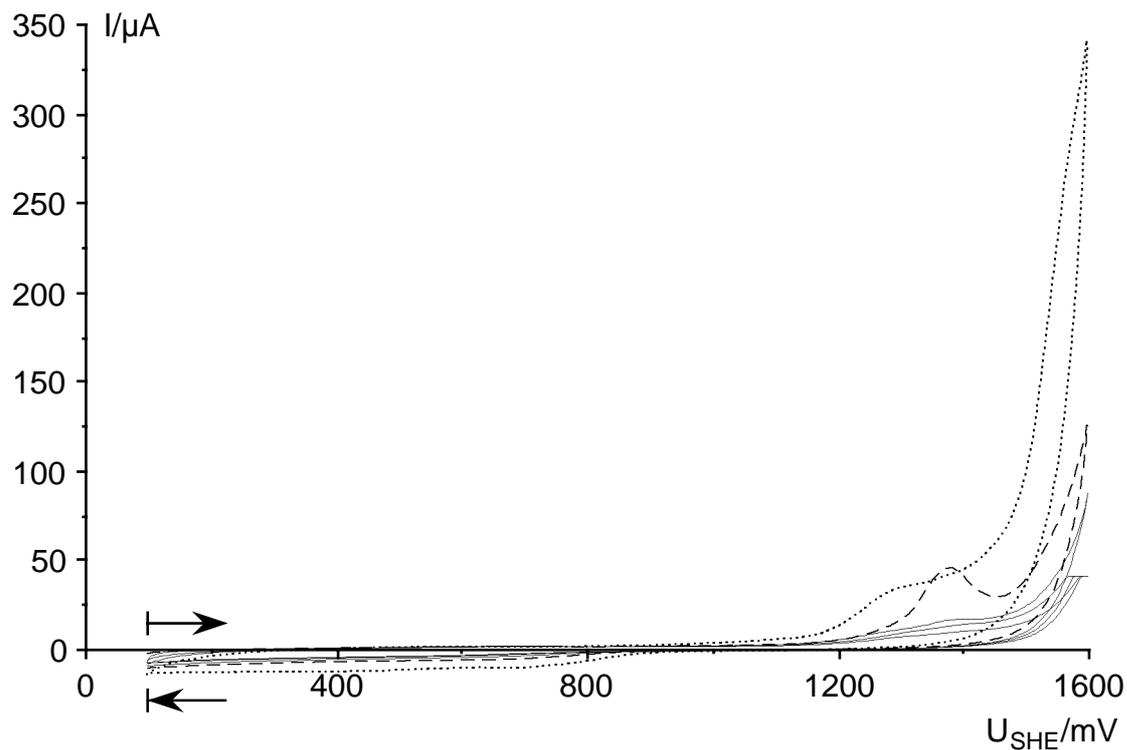
**Bild 43:** 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 1,7 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,01 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wässrig), 20 °C, ungerührt, unter Argon  
 ..... 1. Zyklus    ——— 2.-5. Zyklus

Die Tetraphenylporphine waren in wäßriger 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stabiler. Die Zyklovoltammogramme von CuTPP-Aufdampfschichten auf Glaskohlenstoff wiesen keine großen Unterschiede zwischen dem ersten Zyklus und den Folgezyklen auf, **Bild 44**. Bis auf die Stufe im 1. Zyklus bei 1600 mV, zeigte das CuTPP keine weitere charakteristische elektrochemische Aktivität. Die Zunahme sowohl der kathodischen als auch der anodischen Ströme mit der Zyklenzahl läßt sich zwanglos mit einer zunehmenden Perforation der ansonsten inertten CuTPP-Schicht erklären. Nach außen schien die Schicht auch nach mehreren Zyklen unversehrt. Selbst eine Sauerstoffentwicklung bei 2,2 V, mit kurzzeitig über  $1 \text{ mA/cm}^2$ , hinterließ keinerlei sichtbare Veränderungen an der dunkelblauen CuTPP-Aufdampfschicht.

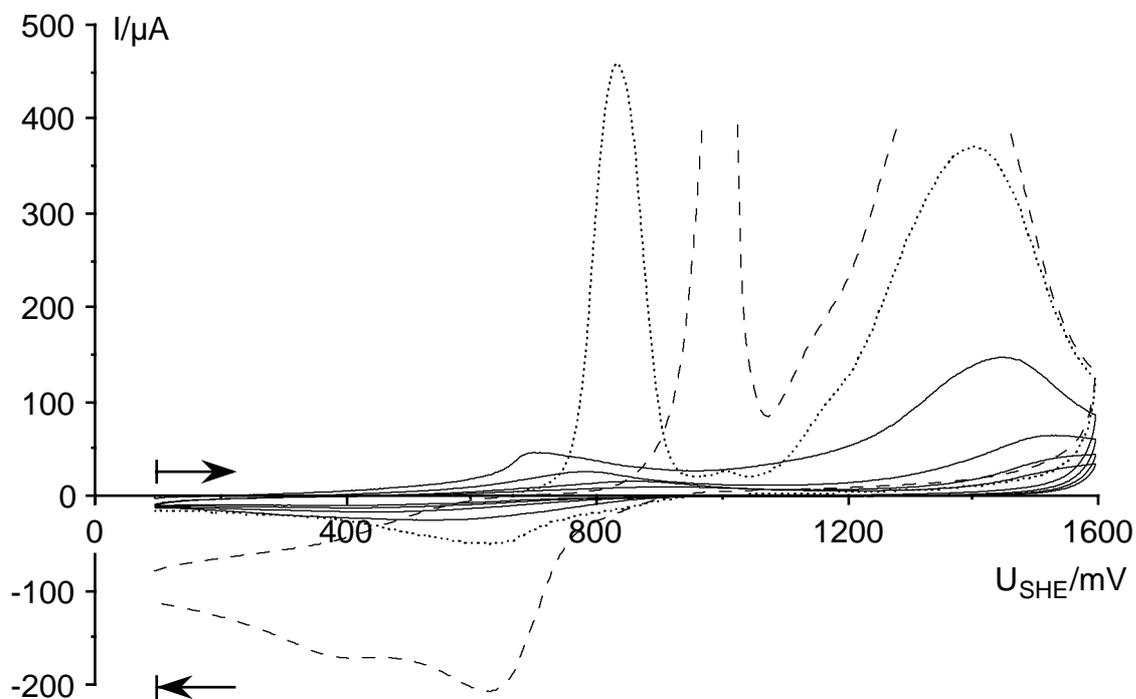


**Bild 44:** 35 nm CuTPP-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $1,7 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  (wäßrig),  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ungerührt, an Luft  
 ..... 1. Zyklus    ——— 2.-5. Zyklus

Auf den ersten Blick sehen die Zyklovoltammogramme von CoTPP in  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  in **Bild 45** denjenigen von CuTPP in Bild 44 recht ähnlich. Jedoch setzten die anodischen Ströme beim CoTPP wie auch im Acetonitrilelektrolyten erheblich früher ein und wuchsen stärker an als beim CuTPP. Außerdem nahmen die Ströme im Gegensatz zum CuTPP von Zyklus zu Zyklus ab. Der anodische Ast ab  $1400 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$  kann nicht der Sauerstoffentwicklung zugeschrieben werden, diese sollte erst bei erheblich höheren Potentialen mit solchen Strömen ablaufen. Im Gegensatz zur CuTPP-Elektrode war die CoTPP-Schicht bei Versuchsende stark angegriffen (fleckig).



**Bild 45:** 34 nm CoTPP-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $1,7 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  (wässrig),  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ungerührt, unter Argon  
 ..... 1. Zyklus    - - - - 2. Zyklus    ——— 3.-5. Zyklus

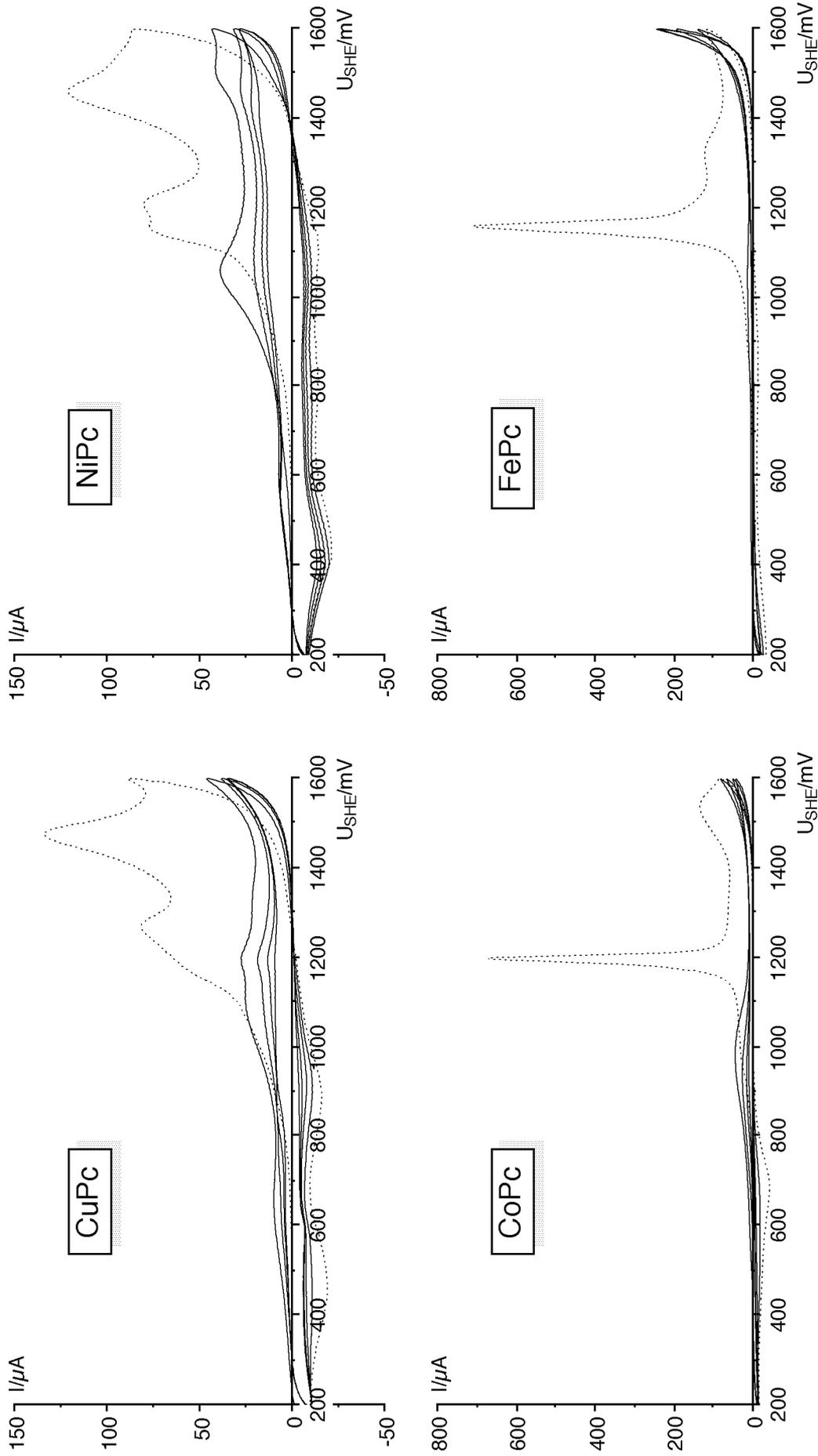


**Bild 46:** ca. 35 nm CoTAA-Aufdampfschichten/GC-Stäbchen,  $1,7 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  (wässrig),  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ungerührt  
 ..... 1. Zyklus, unter Argon    ——— 2.-5. Zyklus, unter Argon  
 - - - 1. Zyklus einer anderen Elektrode, an Luft

In **Bild 46** sind die Zyklovoltammogramme von zwei gleichartigen CoTAA-Elektroden in 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgetragen. Wie schon im Acetonitrilelektrolyten war hier der erste anodische Peak nicht reproduzierbar und lag 400-600 mV positiver als in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Die kathodischen Ströme bei Potentialen  $< 800$  mV sind hauptsächlich auf die Reduktion von Luftsauerstoff zurückzuführen – Zyklovoltammogramme, die unter Argon aufgenommen wurden, zeigten in diesem Potentialbereich keine kathodischen Ströme. Im 2. Zyklus lag der erste anodische Peak um mehr als 100 mV negativer. Im Gegensatz zu den Tetraphenylporphinen wies das CoTAA im sauren wäßrigen Elektrolyten nur eine stark eingeschränkte Zyklenfestigkeit auf. Bei Versuchsende waren die CoTAA-Schichten verloren, die Elektroden waren blank.

### 3.2.3.3 Neutrale wäßrige Elektrolyte

In neutralen wäßrigen Elektrolyten sind alle Metallphthalocyaninaufdampfschichten zyklensfest, d. h. nach 5-10 Zyklen waren die Schichten äußerlich unverändert auf dem GC-Basismaterial vorhanden. In den Zyklovoltammogrammen, die im wäßrigen 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ -Elektrolyten aufgenommen wurden, nahm dennoch die anfängliche elektrochemische Aktivität der Schichten rasch ab, **Bild 47**. Offensichtlich wurden auch hier Perchlorationen anodisch insertiert, nur scheint es, daß in den wäßrigen Elektrolyten deren kathodische Freigabe stark gehemmt war und beim CuPc, NiPc und CoPc nur zum geringen Teil und beim FePc überhaupt nicht erfolgte. Dementsprechend konnten nur in den 1. Zyklen deutliche anodische Ströme registriert werden. Der erste Zyklus der CuPc-Aufdampfschicht in **Bild 47** war demjenigen in Bild 42, der in wäßriger 1 mol/l  $\text{HClO}_4$  aufgenommen wurde, im wesentlichen sehr ähnlich. Die Potentiale der anodischen Peaks lagen im neutralen Elektrolyten um 40 mV positiver, und es ergaben sich zwei kathodische Peaks, im Vergleich zu einem Peak im sauren Elektrolyten. Auf den ersten Blick weisen die Zyklovoltammogramme in **Bild 47** keine Gemeinsamkeiten mit den entsprechenden im Acetonitrilelektrolyten (Bilder 20, 29, 31 und 32) auf. Es ergaben sich aber Tendenzen, die schon dort gefunden wurden. So nahmen die anodischen Peakpotentiale auch im wäßrigen Elektrolyten in der Reihe  $\text{CuPc} > \text{NiPc} > \text{CoPc} > \text{FePc}$  ab, vgl. Tabelle 8. Auch bei den wäßrigen Elektrolyten ließen sich die MePc anhand ihrer zyklometrischen Eigenschaften in die zwei Gruppen CuPc und NiPc zum einen und CoPc und FePc zum anderen einteilen, wenn auch anhand anderer Kriterien. In  $\text{CH}_3\text{CN}$  zeigten CuPc und NiPc vorwiegend die reversible Ein- und Auslagerung von Anionen, während CoPc und FePc sich schon bei moderaten Potentialen irreversibel anodisch auflösten. Hier gaben CuPc und NiPc sehr breite, stark überlappte anodische Peaks, für CoPc und FePc wurden dagegen hohe, scharfe anodische Peaks gemessen.

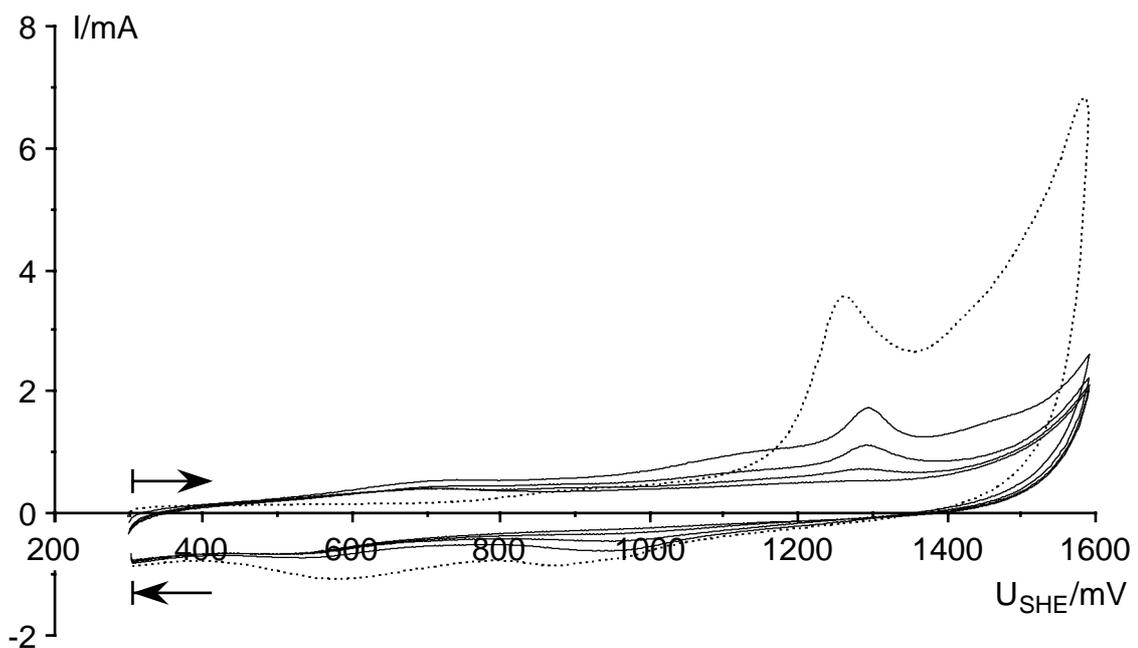


**Bild 47:** 30 nm MePc-Aufdampfschichten/GC-Stäbchen, 2,2 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, 20 °C, unter Argon, ungerührt  
 ..... 1. Zyklen — 2. bis 5. Zyklen

Eine CuPc-Aufdampfschicht wurde zunächst in 1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser 10mal genau wie für Bild 47 zyklisiert und anschließend in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN standardmäßig, zykl voltammetrisch (10 mV/s von 300 bis 1600 mV  $U_{SHE}$  und zurück) vermessen. Der 1. Zyklus in CH<sub>3</sub>CN zeigte einen kleinen Formiereffekt, alle weiteren Zyklen unterschieden sich durch fast nichts von den bekannten Zykl voltammogrammen. Einzig die Peakströme betragen nur ca. 1/4 derjenigen frischer CuPc-Schichten.

### 3.2.3.4 CuPc/PTFE-Schichten in wäßrigen Elektrolyten

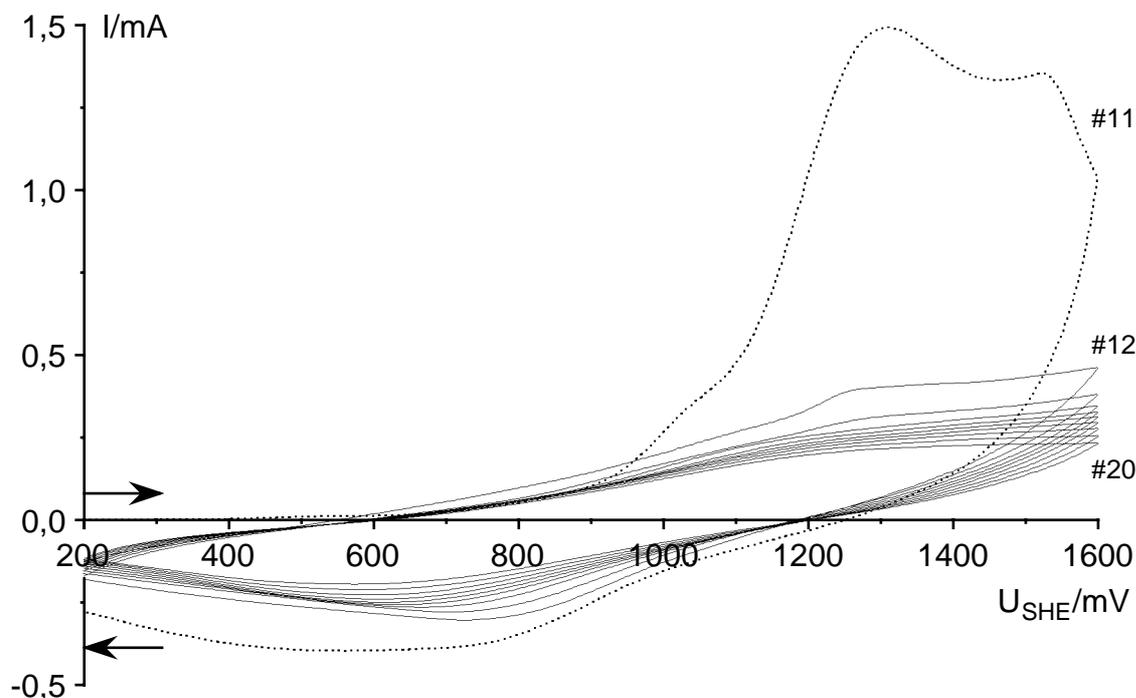
Frisch hergestellte MePc/PTFE- und MePc/Ruß/PTFE-Verbundschichten waren im wäßrigen 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten elektrochemisch inaktiv, das heißt im Bereich von 200-1600 mV bewegten sich die Ströme auch nach mehreren Zyklen nur zwischen 0,2 und 1,2 µA. Eine im 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Elektrolyten in 10 Standardzyklen (10 mV/s von 300 bis 1600 mV) vorformierte CuPc/Ruß/PTFE-Schicht zeigte dann im Wäßrigen doch eine, wenn auch von Zyklus zu Zyklus rasch abnehmende, Aktivität, bis schließlich im 5. Zyklus kein charakteristisches Peakmuster mehr erkennbar war, **Bild 48**. Die Schicht war auch danach alles andere als inaktiv. Immerhin wurden Oxidationsströme bis zu 2 mA erhalten. Zudem konnte man die Oberflächengruppen des Rußes bei 710 mV (Ox.) bzw. 510 mV (Red.) deutlich ausmachen. Die scheinbare Inaktivität war daher eher eine Eigenschaft des CuPc im Wäßrigen als eine der PTFE-Matrix.



**Bild 48:** 5 µm CuPc/Ruß/PTFE(1:1:2)-Schicht/GC-Streifen, 3 cm<sup>2</sup>, Zykl voltammogramme, 10 mV/s, 1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, zuvor 5 Formierzyklen in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN  
 ..... 6. Zyklus (1. Zyklus im Wäßrigen) ——— 7.-10. Zyklus

Auch CuPc/PTFE-Schichten ohne Leitruß mußten zunächst im organischen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Elektrolyten vorformiert werden, damit sie im Wäßrigen hinreichend aktiv waren. Anfangs wurden die Schichten in 10 Standardzyklen im 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Standardelektrolyten formiert. Später erfolgte die Formierung mit gleichem Erfolg, allerdings erheblich schneller, über potentiostatische Wechselformierung, d. h. 10maliges Umschalten zwischen 200 und 1600 mV  $U_{\text{SHE}}$  mit 5-15 s Verweildauer beim jeweiligen Potential (Zeitgewinn ca. 45 min).

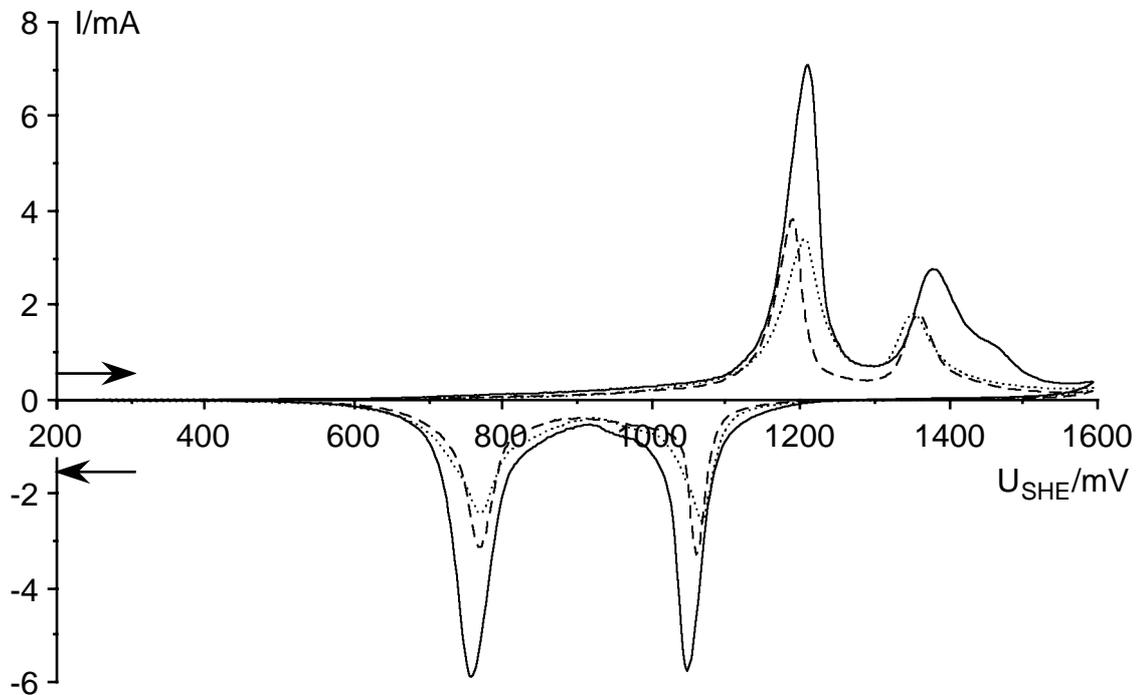
**Bild 49** zeigt 10 Zyklen einer 5,5  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)-Verbundschicht im wäßrigen 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ -Elektrolyten, die in 10 Standardzyklen im  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Standardelektrolyten vorformiert worden war. Die Aktivität nahm vom 1. auf den 2. Zyklus sprunghaft ab, wie auch bei den MePc-Aufdampfschichten im wäßrigen Elektrolyten (vgl. Bild 47). Die Ströme waren aber insgesamt erheblich höher (Faktor 1000) als ohne Formierung.



**Bild 49:** 5,5  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)-Schicht/GC-Stab, 2,1  $\text{cm}^2$ , Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{Wasser}$ , 20  $^\circ\text{C}$ , ungerührt, zuvor 10 Formierzyklen in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , vgl. Bild 50  
 ..... 11. Zyklus (1. Zyklus im Wäßrigen)    ——— 12.-20. Zyklus

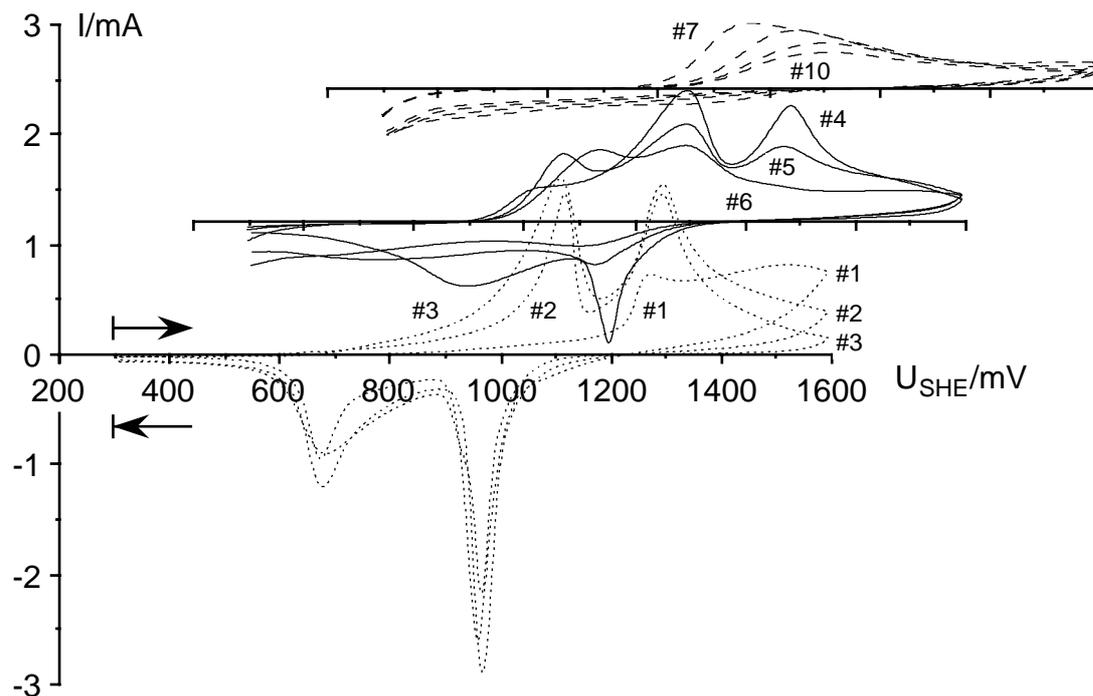
In **Bild 50** ist der letzte der 10 Formierzyklen vor Bild 49 im Vergleich zu den 10 Zyklen nach Bild 49, die alle im 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Standardelektrolyten aufgenommen wurden, dargestellt. Demnach wurde nach 10 Zyklen im Wäßrigen im Acetonitrilelektrolyten immerhin wieder etwa 60 % der Ausgangskapazität erreicht, die Veränderungen, die beim Zyklisieren im Wäßrigen stattfanden ließen sich also in  $\text{CH}_3\text{CN}$

weitgehend wieder rückgängig machen. Beim zweiten Elektrolytwechsel (von wässrig nach  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) löste sich direkt beim Eintauchen der Elektrode einiges CuPc in orange-farbenen Schlieren auf.

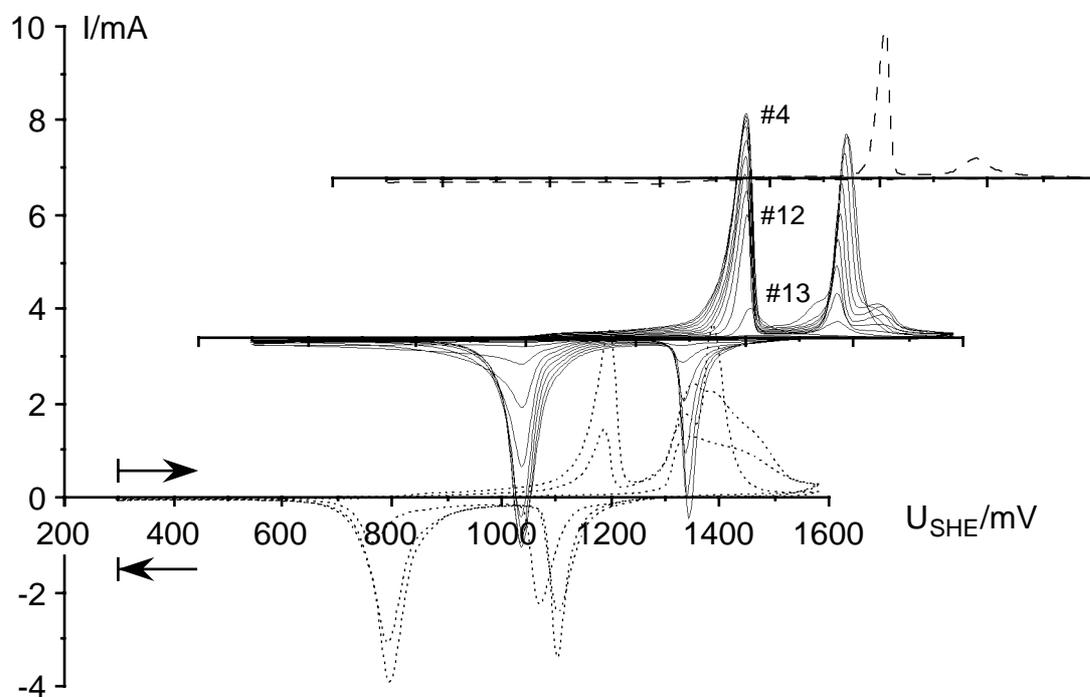


**Bild 50:** 5,5  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)-Schicht/GC-Stab, 2,1  $\text{cm}^2$ , Zyklovoltammogramme, 10  $\text{mV/s}$ , 0,1  $\text{mol/l}$   $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , 20  $^\circ\text{C}$ , ungerührt, vgl. Bild 49  
 ——— 10. Zykl. (letzter Zyklus in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vor dem Wechsel ins Wässrige)  
 ..... 21. Zykl. (1. Zykl. der neuen Serie in  $\text{CH}_3\text{CN}$  nach Wechsel vom Wässrigen)  
 - - - - 30. Zykl. (10. Zyklus der neuen Serie in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

Im  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischelektrolyten kam man auch ohne Formierung aus. **Bild 51** zeigt 10 aufeinanderfolgende Zyklovoltammogramme einer 5,9  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)-Schicht im  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(20:80)$ -Mischelektrolyten mit 0,1  $\text{mol/l}$   $\text{LiClO}_4$  als Leitsalz. Es ergab sich eine komplexe Abfolge von mit den Zyklen zu- und dann wieder abnehmenden Peaks, bis dann zum Schluß alles in einer langen, flachen Welle ausklang. Eine mit 4  $\mu\text{m}$  etwas dünnere, aber sonst gleichartige, Schicht wurde im perchlorsauren Mischelektrolyten zyklisiert. Die Peaks waren von Anfang an schärfer und nahmen bis zum 15. Zyklus bis fast auf 0 ab, **Bild 52**. Die Aktivität der Schicht ließ sich allerdings durch 30 min Pause bei 0 V  $U_{\text{SHE}}$  zum großen Teil regenerieren. Der Aktivitätsschwund erfolgte dann jedoch noch schneller, war aber wiederum nicht irreversibler Natur. In Gegenwart selbst von vergleichsweise kleinen Mengen Wasser war also die Auslagerung der Perchloratanionen stark gehemmt, in der Folge konnten dann auch keine neuen Anionen mehr eingelagert werden. Bei den Mischelektrolyten überlagerte sich dieser Deaktivierungseffekt mit dem Formiereffekt, durch den von Zyklus zu Zyklus mehr und mehr



**Bild 51:** 5,9 µm CuPc/PTFE(30:70)-Schicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 1 mol/l LiClO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN(20:80), ungerührt  
 ..... 1.-3. Zyklus    ——— 4.-6. Zyklus    - - - 7.-10. Zyklus

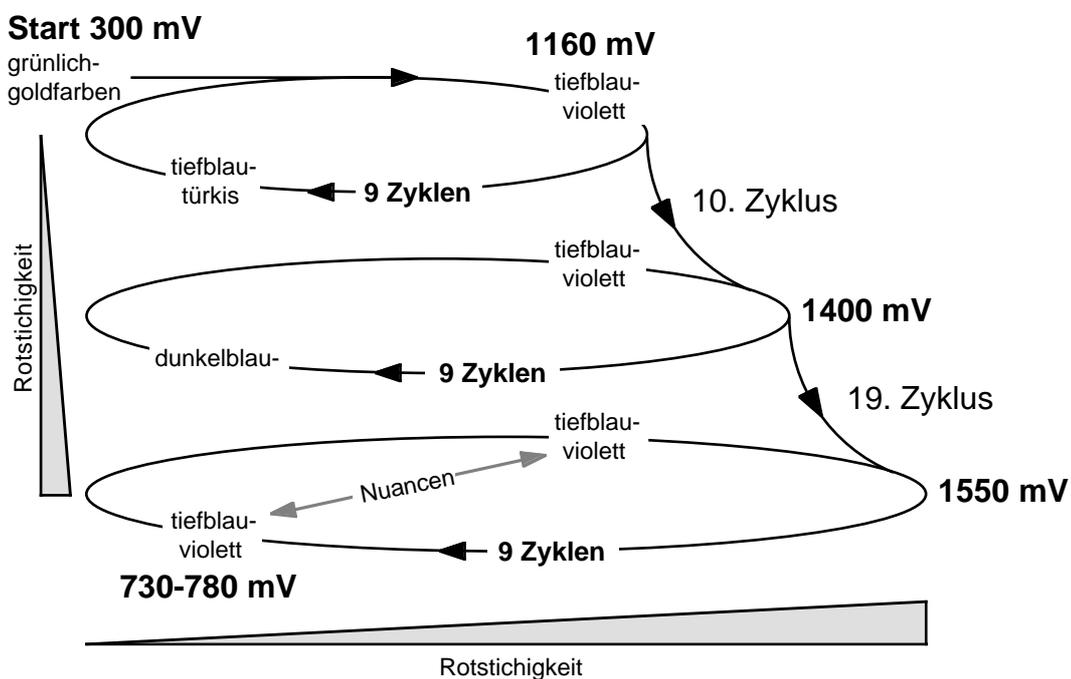


**Bild 52:** 3,7 µm CuPc/PTFE(30:70)-Schicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l HClO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN(20:80), ungerührt  
 ..... 1.-3. Zyklus    ——— 4.-20. Zyklus (15.-20. Zyklus: Strom |I| < 40 µA)  
 - - - 21. Zyklus nach 30 min bei 0 V U<sub>SHE</sub>

CuPc-Partikel am Redoxgeschehen, der Insertion von Anionen, teilhaben konnten und in Gegenwart von Wasser sofort durch einmaliges Beladen wieder deaktiviert wurden. Nach 10-15 Zyklen war die Formierung abgeschlossen und alles CuPc entsprechend deaktiviert. Die komplexe Abfolge der Peaks in **Bild 51** (bei Überlagerung des Deaktivierungseffekts mit dem Formiereffekt ist jede Abfolge denkbar) sowie die Regeneration der Schicht und die erneute, schnellere Deaktivierung in **Bild 52** (die Formierung war nämlich abgeschlossen) passen sich zwanglos in diese Vorstellung ein.

### 3.2.4 Elektrochromie

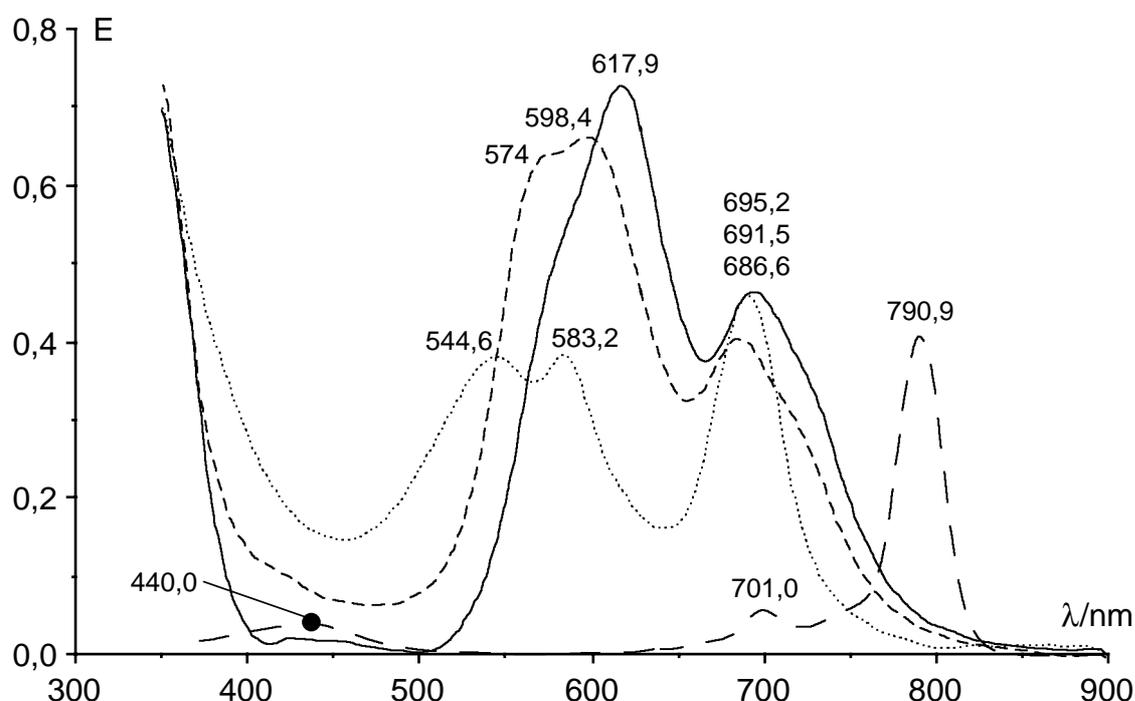
Die Phthalocyanine sind so intensiv blau gefärbt, daß selbst 30 nm dicke Schichten (ca. 80 Moleküllagen) noch deutlich zu erkennen sind. Frische CuPc-Aufdampfschichten auf poliertem Glaskohlenstoff spiegelten das Licht grünlich-goldfarben, auf ITO/PETP-Folie dagegen waren sie in der Durchsicht blau. Beim Zyklisieren von CuPc/GC-Elektroden in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN (s. Kapitel 3.1 und 3.2.2: Bilder 20, 21, 38 und 39) wurden ausgeprägte Farbänderungen beobachtet, die **Bild 53** schematisch wiedergibt.



**Bild 53:** Schematische Darstellung der Farbänderungen beim Zyklisieren von CuPc-Aufdampfschichten auf Glaskohlenstoff, vgl. Text

Eine ca. 35 nm dicke CuPc-Aufdampfschicht/GC war zu Beginn grünlich-goldfarben. Innerhalb des Oxidationspeaks A bei 1160 mV  $U_{SHE}$  änderte sich die Farbe nach tiefblau-violett, um dann im Rücklauf beim Rereduktionspeak A' (750 mV) nach tiefblau-

türkisfarben umzuschlagen. Diese Farbe änderte sich dann bis zum Ausgangspotential von 300 mV nicht mehr. In weiteren Zyklen bis 1250 mV schlug die Farbe jeweils unter den Peaks wie beschrieben um. Weitere Zyklen wurden erst bei 1400 mV hinter Peak **B** umgekehrt. Im ersten Zyklus bis hinter **B** änderte sich die Farbe bei **A** wie gewohnt. Bei Peak **B** (1360 mV) konnte keine weitere Farbänderung bemerkt werden. Dafür wurde die Schicht bei der Rereduktion bei **A'** (780 mV) dunkelblau anstatt tiefblau-türkis. In allen weiteren Zyklen wechselte die Farbe dann zwischen dunkelblau (**A'**) und tiefblau-violett (**A**). Innerhalb des ersten bis hinter **C** (1550 mV) hinaus gefahrenen Zyklus wurde die Farbe unter den Oxidationspeaks zunehmend dunkler und verblieb auch nach der Rereduktion bei tiefblau-violett. In der Folge änderte sich die Farbe der Schicht im Wechsel zwischen Oxidation und Rereduktion nur noch um Nuancen Rotanteil. Im Bereich oberhalb 1700 mV lösten sich CuPc-Schichten in orangefarbenen Schlieren auf.



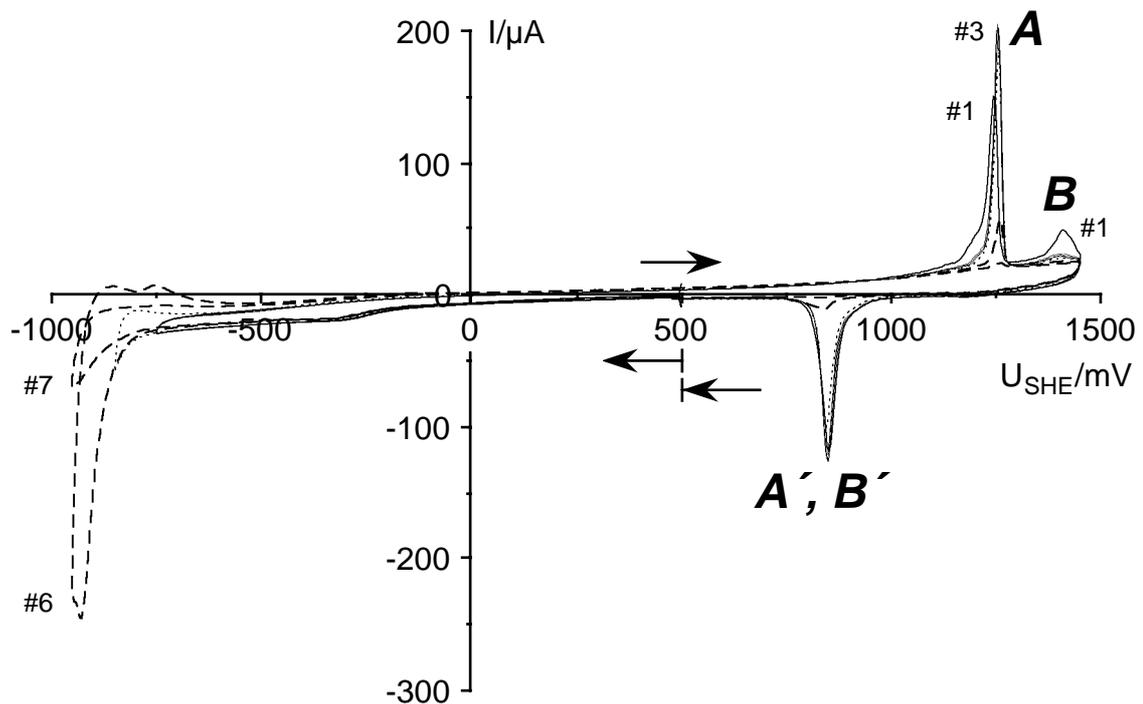
**Bild 54:** UV/vis-Absorptionsspektren, ca. 35 nm CuPc-Aufdampfschicht auf ITO/PETP  
 — frisch    ..... beladen (1600 mV)    - - - - entladen (300 mV  $U_{SHE}$ )  
 Die Schichten wurden zykl voltammetrisch (10 mV/s, von 300 bis 1600 mV und zurück) in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  be- und entladen  
 — — 1,75 g/l CuPc in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 cm Küvette

$4 \times 5 \text{ cm}^2$  einer 120 nm ITO/PETP-Folie der Firma Renker wurde nach dem Standardverfahren mit CuPc (ca. 35 nm Schichtdicke) bedampft. Die bedampfte Folie wurde in Streifen zu  $1 \times 4 \text{ cm}^2$  geschnitten und im 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Standardelektrolyten mit 10 mV/s zwischen 300 und 1600 mV  $U_{SHE}$  zyklisiert. Von den Folien wurden Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 900 und 350 nm aufgenommen. In **Bild 54** sind die Spektren einer frischen CuPc-Aufdampfschicht auf ITO/PETP, einer

mit  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen bis 1600 mV beladenen Schicht und einer entladenen Schicht zusammengestellt. Zum Vergleich enthält **Bild 54** auch das Spektrum einer Lösung von 1,75 g/l CuPc in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer 1 cm Küvette. Allgemein sind die Banden in MePc-Festkörperspektren sehr viel breiter als in Lösungsspektren.<sup>99</sup> Im Gegensatz zu den ungeladenen, blauen CuPc-Schichten zeigte sich die geladene Schicht rotviolett und war selbst nach 1 Jahr an Luft augenscheinlich fast unverändert, lediglich an den Rändern wies sie bläuliche Verfärbungen auf.

### 3.2.5 Kathodisches Verhalten im negativen Potentialbereich

**Bild 55** zeigt Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s einer CuPc-Ausfallschicht in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , die im Hinlauf verschieden weit in den negativen Bereich hinein gefahren wurden. Im Rücklauf wurden die Zyklen bis hinter Peak **B** ins Positive ausgedehnt. Bei -800 mV  $U_{\text{SHE}}$  begann ein kathodischer Prozeß, bei dem sich die Schicht auflöste. Im folgenden verblieb Peak **A** sehr klein und zeigte damit einen deut-

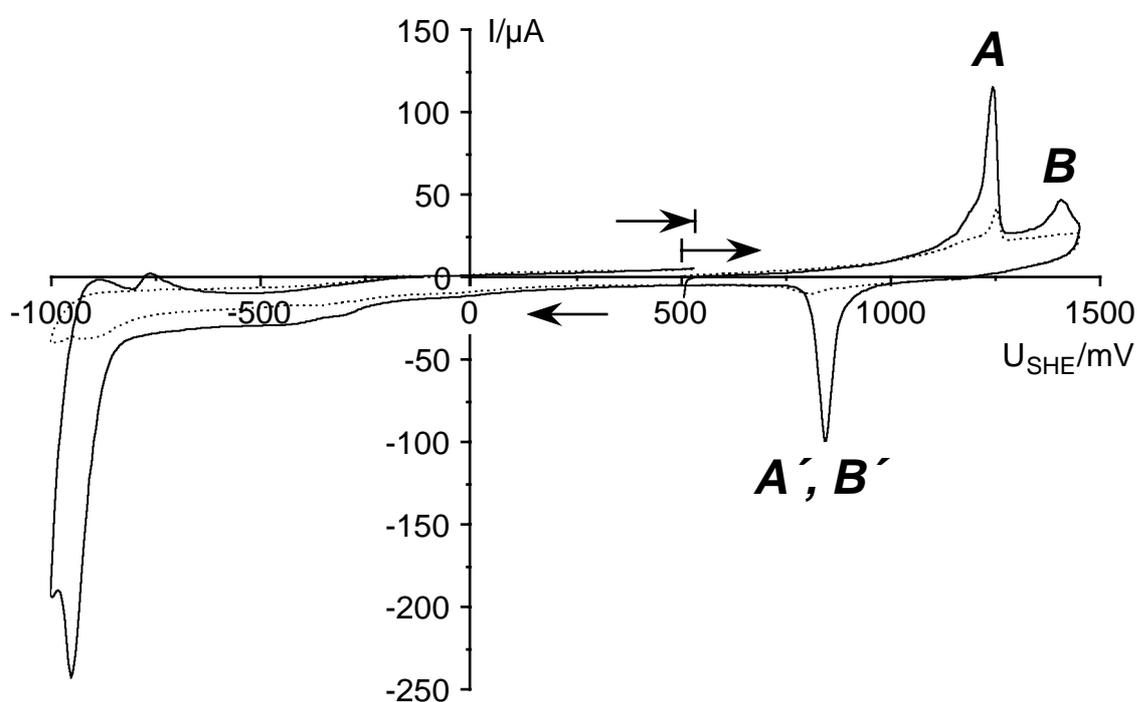


**Bild 55:** 18 nm CuPc-Ausfallschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, Start in negative Richtung, 10 mV/s, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, unter Argon, Bezugselektrode: Ag/AgCl/sat. LiCl/EtOH (Potentiale lagen ca. 90 mV höher als bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-BE, s. Kapitel 2.2)

— 1.-4. Zyklus bis -750 mV      ····· 5. Zyklus bis -850 mV  
 - - - - 6. und 7. Zyklus bis -950 mV

<sup>99</sup> M. J. Stillman und T. Nyokong in „Phthalocyanines, Properties and Applications“, C. C. Leznoff und A. B. P. Lever, Herausgeber, VCH, NY, (1989).

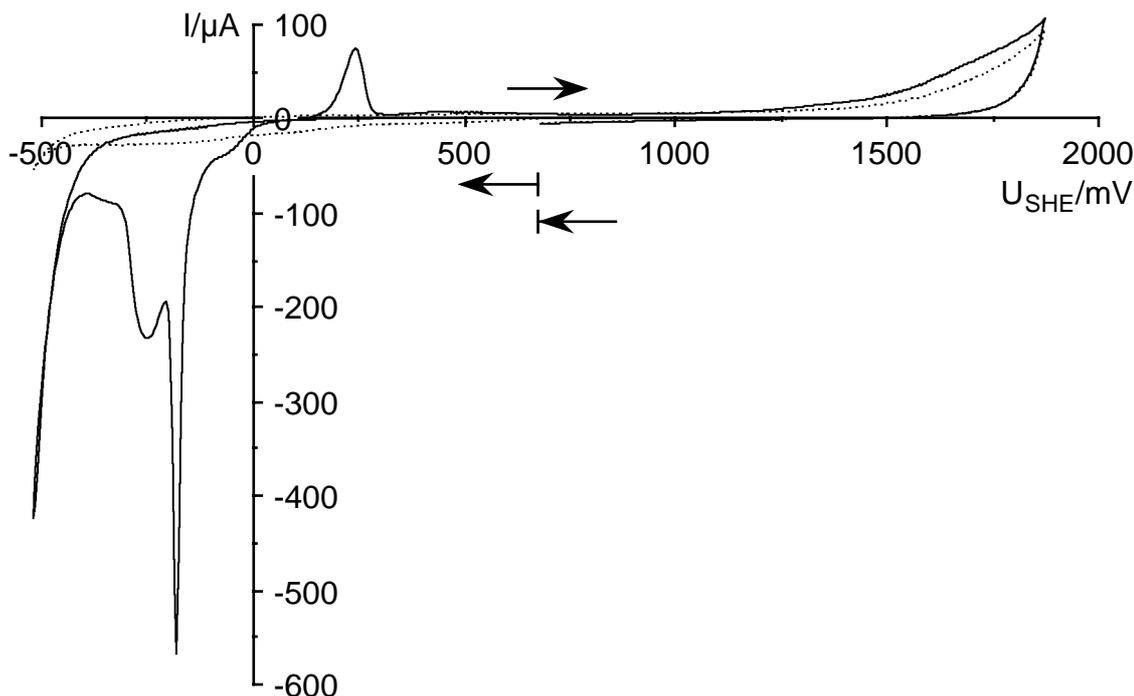
lichen Substanzverlust an. In **Bild 56** sind zwei Zyklen einer CuPc-Ausfällschicht dargestellt, die zunächst in positive Richtung gestartet wurden und bei denen sich der Rücklauf in den negativen Bereich bis -1000 mV erstreckte. Auch hier ging fast das gesamte CuPc beim Durchlaufen des kathodischen Peaks bei -900 mV verloren. Die Voltammogramme in **Bild 55** und **56** wurden unter Argonatmosphäre aufgenommen. Dennoch waren noch Sauerstoffspuren im Elektrolyten vorhanden, die mit dem Grenzstrom ab -300 mV reduziert wurden. Voltammogramme im luftgesättigten Elektrolyten wiesen an dieser Stelle einen sehr breiten kathodischen Peak mit einem Peakpotential von -500 mV und einer Peakstromdichte von  $-85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  auf.



**Bild 56:** 15 nm CuPc-Ausfällschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme, Start in positive Richtung,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, unter Argon, Bezugelektrode: Ag/AgCl/sat. LiCl/EtOH (Potentiale lagen ca.  $90 \text{ mV}$  höher als bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-BE, s. Kapitel 2.2)

— 1. Zyklus    ..... 2. Zyklus

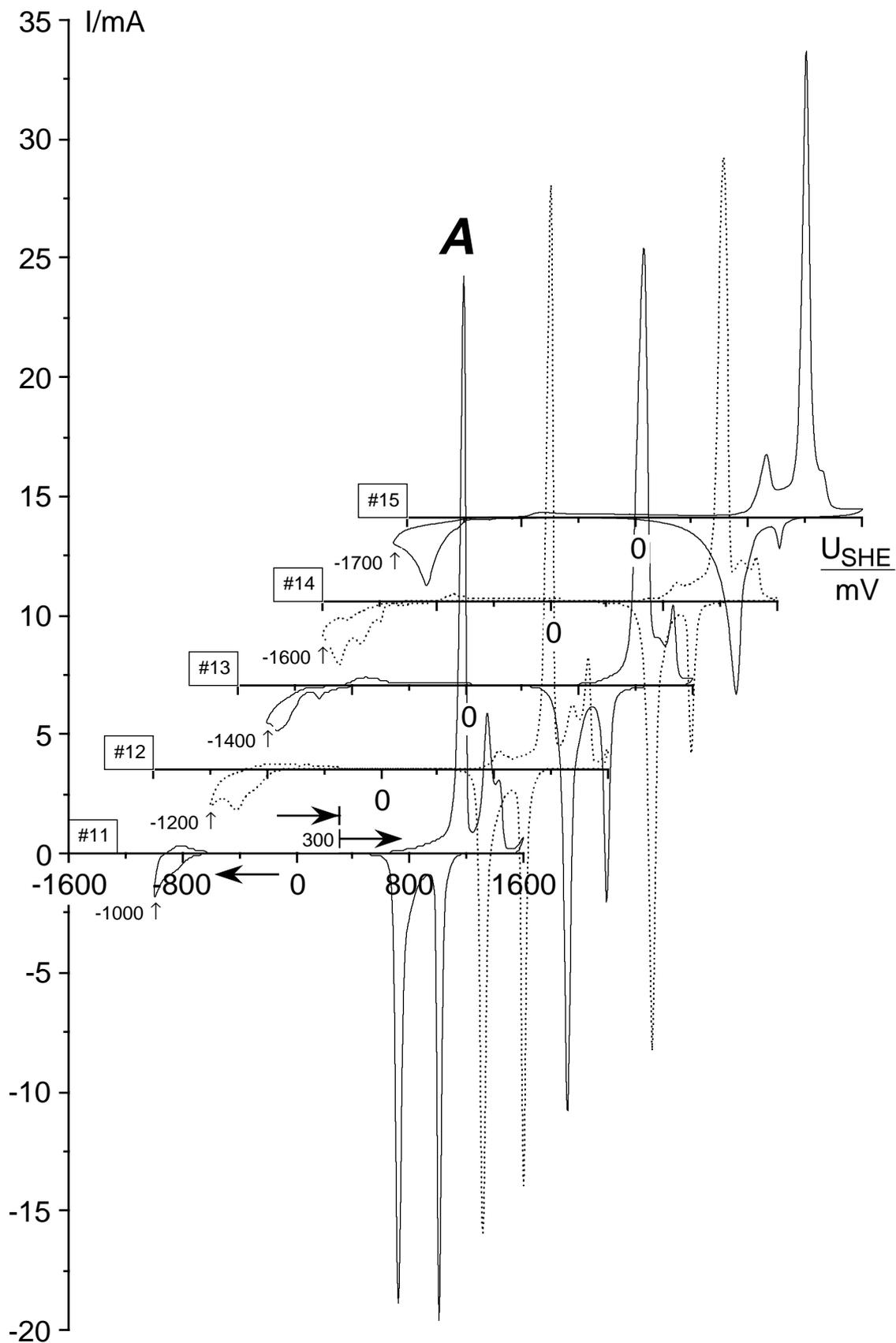
In  $1 \text{ mol/l}$  wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigte eine CuPc-Ausfällschicht auf poliertem Glaskohlenstoff ein analoges Verhalten. Im 1. Zyklus für **Bild 57** ging bei den 2 kathodischen Peaks bei  $-181$  und  $-254 \text{ mV}$  alles CuPc der Schicht verloren. Beim Rücklauf ins Positive wurde ein kleiner Teil der Reduktionsprodukte bei dem Peak bei  $240 \text{ mV}$  reoxidiert. Die Wasserstoffentwicklung setzte bei  $-400 \text{ mV}$  ein und wurde im 1. Zyklus offenbar durch die Gegenwart des CuPc katalysiert, denn im 2. Zyklus, in dem offensichtlich kein CuPc mehr auf dem blanken Glaskohlenstoff vorhanden war, war die Wasserstoffentwicklung stark gehemmt.



**Bild 57:** 20 nm CuPc-Ausfallschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 1 mol/l wässrige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ungerührt, unter Argon  
 — 1. Zyklus    ..... 2. Zyklus

Eine CuPc/PTFE(50:50)-Verbundschicht wurde in 10 Standardzyklen mit 10 mV/s von 300 bis 1600 mV  $U_{SHE}$  und zurück in 1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN formiert. Im Anschluß daran wurden die Zyklovoltammogramme in **Bild 58** (11.-15. Zyklus) im selben Elektrolyten aufgenommen. Der Potentialbereich im Rücklauf wurde hierfür ins Negative bis -1000 mV  $U_{SHE}$  ausgedehnt und sukzessive von Zyklus zu Zyklus über -1200, -1400, -1600 bis -1700 mV erweitert. Jeweils am negativen Ende des Potentialbereichs machten sich vergleichsweise kleine kathodische Reduktionspeaks bemerkbar, die sich nach jeder Erweiterung ins Negative selbst auch negativ verschoben. Im weiteren Verlauf wurden nur unverhältnismäßig kleine zugehörige Reoxidationswellen erhalten, und auch die bekannten Perchloratinsertions-/deinsertionspeakpaare am positiven Ende des Potentialbereichs änderten sich zusehends. Offenbar bestand der kathodische Prozeß im Negativen aus mehreren irreversiblen Stufen, im 13. und 14. Zyklus setzten sich dort die kathodischen Ströme aus 2 bis 4 Peaks zusammen. Vermutlich handelte es sich dabei um die kathodische Insertion von Lithium, das sich unter den gegebenen Bedingungen nicht wieder auslagern ließ, so daß im nächsten Zyklus neues Lithium erst bei weiter negativierten Potentialen eingebaut werden konnte. Die kathodische Insertion von Lithium in H<sub>2</sub>Pc und FePc im organischen Lösungsmittel wurde von anderen bereits untersucht und war allerdings reversibel.<sup>100</sup>

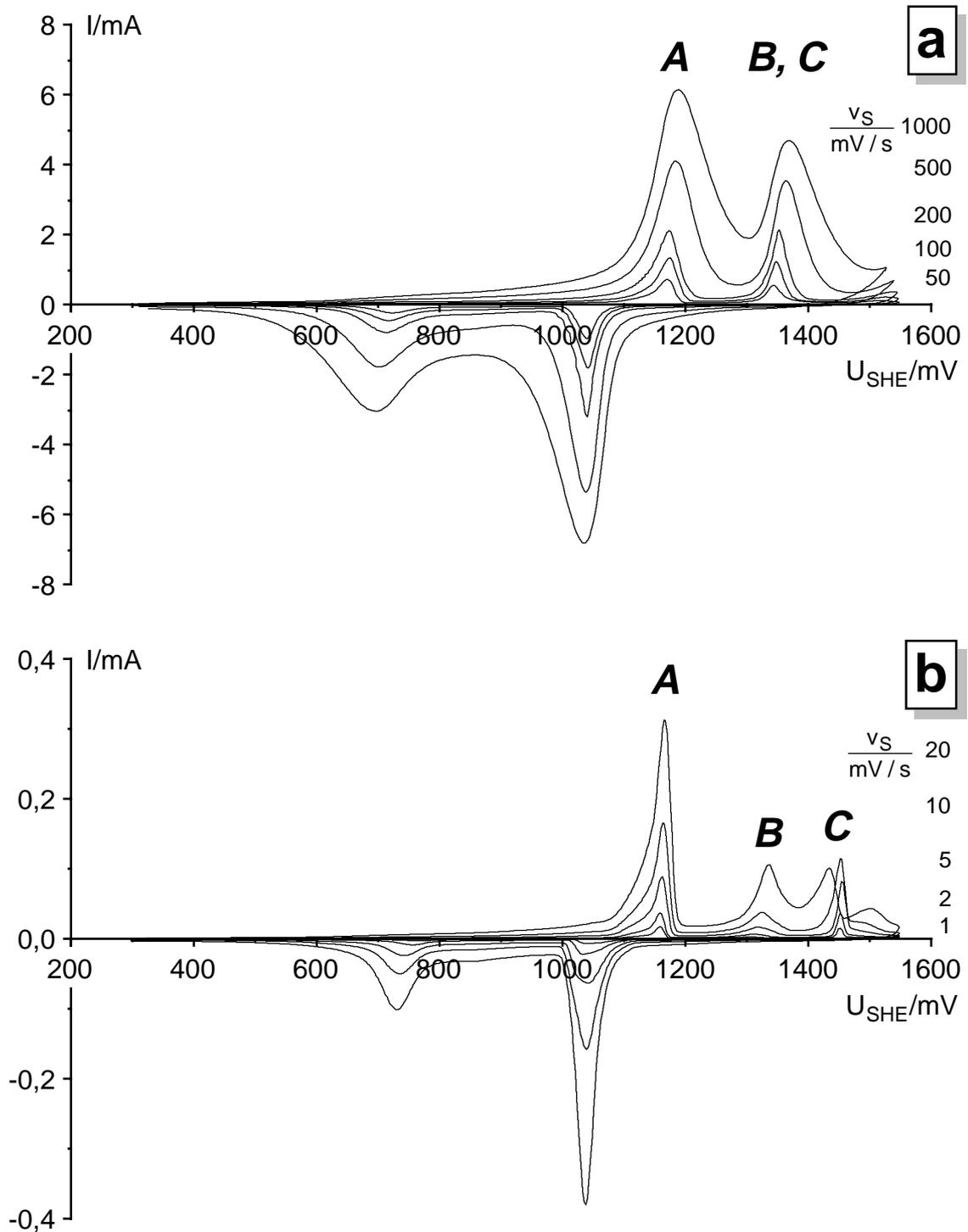
<sup>100</sup> H. Djellab und F. Dalard, J. Electroanal. Chem., **221** (1987) 105 = Zitat 76,  
 S. Okada und J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., **136** (1989) 2437 = Zitat 77.



**Bild 58:** 7,9  $\mu m$  CuPc/PTFE-Schicht/GC-Stäbchen, 2,1  $cm^2$ , Zykelvoltageammogramme, 10 mV/s, 1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$ , ungerührt, unter Argon, 11.-15. Zyklus, nach 10 Formierzyklen mit 10 mV/s von 300-1600 mV  $U_{SHE}$  und zurück

### 3.3 Schnelle Messungen

#### 3.3.1 Spannungsgeschwindigkeitsreihe

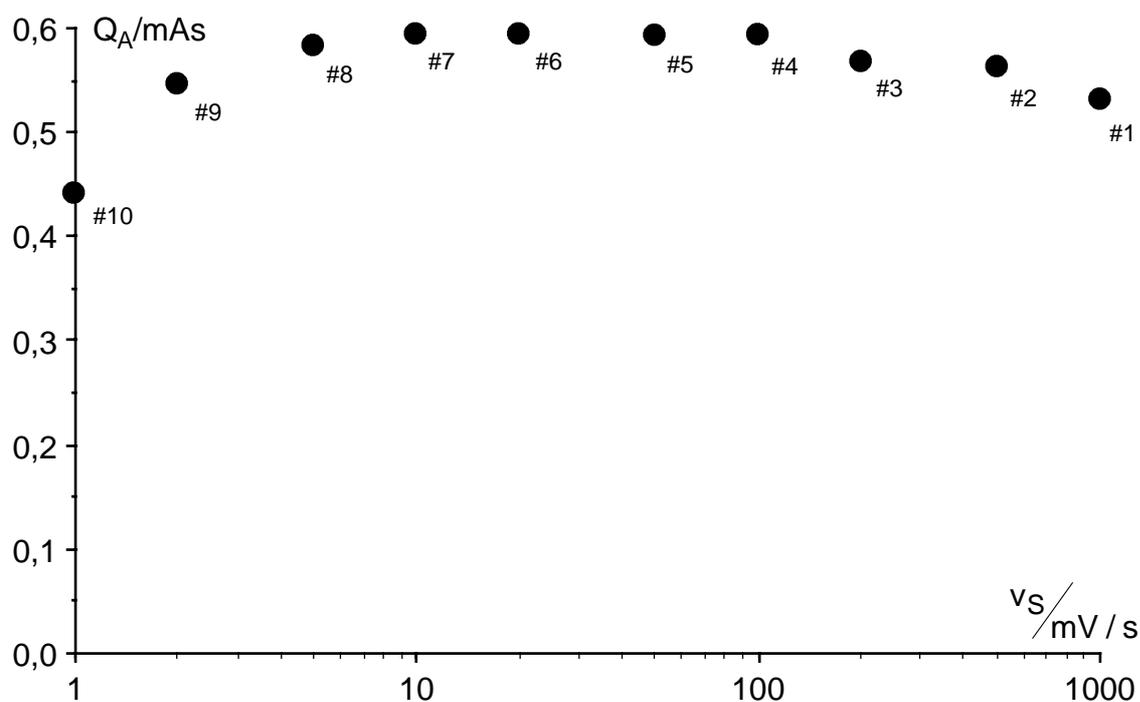


**Bild 59:** 25 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stäbchen,  $2,1 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme statische  $I$ - $R$ -Korrektur mit  $R = 5,2 \Omega$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon

Spannungsgeschwindigkeitsabfolge: 1000, 500, 200, 100 und 50 mV/s (Teil a)  
20, 10, 5, 2 und 1 mV/s (Teil b)

Zur Bestimmung des Elektrolytwiderstands zwischen der Spitze der Luggin-Kapillare und einer CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stabelektrode in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen. Durch Anpassung eines geeigneten Ersatzschaltbildes an das Impedanzspektrum (s. Kapitel 3.7) wurde ein Wert von  $R_{EL} = 5,2 \Omega$  für den Elektrolytwiderstand ermittelt und zur statischen  $I \cdot R$ -Korrektur bei den folgenden Messungen der Zyklovoltammogramme herangezogen. Impedanzspektroskopie und Zyklovoltammetrie konnten am selben Meßplatz durchgeführt werden, und weder die elektrochemische Zelle noch ihre Einbauten, Anschlüsse oder ihr Standort wurden zwischen den Messungen irgends verändert.

In drei Standardzyklen mit 10 mV/s von 300 bis 1550 mV  $U_{SHE}$  war die CuPc/GC-Elektrode formiert worden. Die  $v_S$ -Reihe wurde beginnend mit 1000 mV/s, in den Spannungsgeschwindigkeiten kleiner werdend, aufgenommen. In **Bild 59a** sind die Zyklen bis einschließlich 50 mV/s aufgetragen. **Bild 59b** zeigt den zweiten Teil der Reihe, die Zyklen ab 20 bis 1 mV/s. In beiden Diagrammen ist die Stromeinheit mA. Für 1000 bis 50 mV/s wurden im genannten Potentialbereich nur zwei Oxidationspeaks erhalten. Im 20 mV/s Zyklus trat erstmals Peak **C** getrennt von **B** hervor und wanderte, ganz unerwartet, mit abnehmender Spannungsgeschwindigkeit ins Positive. Die Voltammogramme der 25 nm CuPc-Aufdampfschicht ab 200 mV/s sind von ihrer Erscheinung her denjenigen mit 10 mV/s von ca. 5  $\mu\text{m}$  dicken CuPc/PTFE-Verbundschichten sehr ähnlich (vgl. Kapitel 3.5, Bild 66).



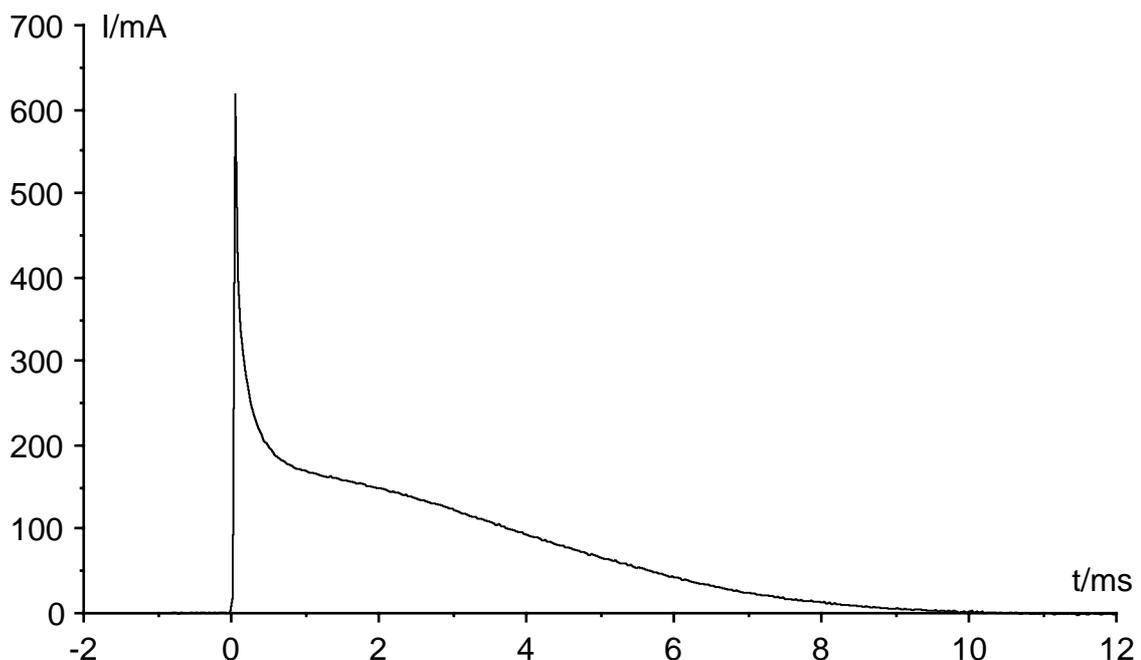
**Bild 60:** Ladungsmengen  $Q_A$  der Peaks **A** über die Spannungsgeschwindigkeiten  $v_S$  der Spannungsgeschwindigkeitsreihe in Bild 59

Die Peaks *A* aller Zyklen des Versuchs wurden integriert (s. Kapitel 3.4). In **Bild 60** sind die Peakladungen gegen die Spannungsgeschwindigkeiten aufgetragen. Das Maximum lag bei 20 mV/s. Die Abweichungen sind aber nach beiden Seiten nicht sehr groß. Bei den hohen Spannungsgeschwindigkeiten ließen sich die kapazitiven Anteile bei der Integration nur ungenau separieren, so daß die Abweichungen dort zum Teil auch auf Meßfehlern beruhen können. Die Meßreihenfolge ist im Diagramm ausgewiesen, und so wird deutlich, daß die Abnahme von  $Q_A$  bei kleineren Spannungsgeschwindigkeiten auf den von Zyklus zu Zyklus langsam fortschreitenden Schichtabbau zurückgeführt werden kann (vgl. Kapitel 3.4, Besprechung von Bild 65, und vgl. Kapitel 3.6).

Offenbar war der Transport der  $\text{ClO}_4^-$ -Anionen im CuPc-Gitter schnell genug, so daß fast die gesamte Schicht auch bei hohen Spannungsgeschwindigkeiten oxidiert werden konnte. Andernfalls wäre eine stärkere Abhängigkeit des Ladungsumsatzes von  $v_S$  zu erwarten gewesen. Die Änderungen in der Erscheinung der Oxidationspeaks spiegelte hingegen die Gitterdynamik wider (vgl. Kapitel 3.2.2, s. Kapitel 4.2.2.1).

### 3.3.2 Einschaltmessungen

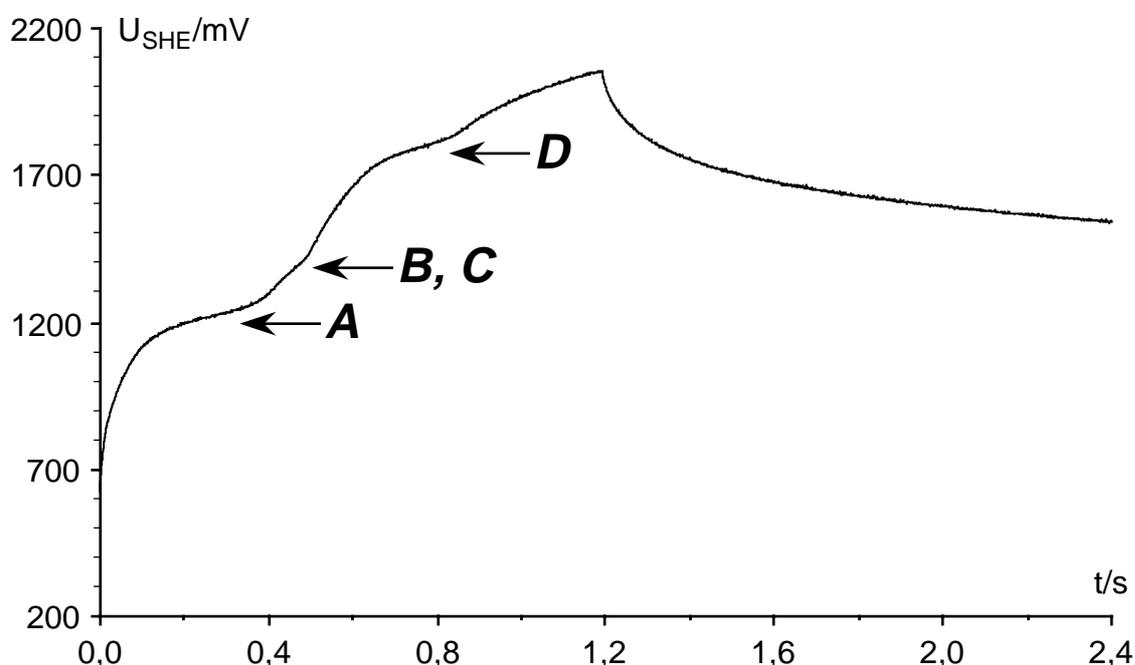
In **Bild 61** ist der Stromtransient einer mit 13 nm vergleichsweise dünnen CuPc-Ausfallschicht auf einem Glaskohlenstoffstäbchen in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  aufgetragen.



**Bild 61:** 13 nm CuPc-Ausfallschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ , Stromzeitkurve, Potentialsprung bei  $t = 0$  von 155 auf 1600 mV  $U_{\text{SHE}}$ , 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, Bezugselektrode: Ag/AgCl/sat. LiCl/EtOH

Beim Potentialsprung von 155 auf 1600 mV  $U_{SHE}$  bei  $t = 0$  erreichte der kapazitive Strom zunächst über 600 mA. Im Anschluß, innerhalb der ersten Millisekunde, begann die Insertion der Perchloratanionen in das CuPc-Gitter und war nach etwa 10 ms abgeschlossen. Es wurde nur eine Stufe sichtbar.

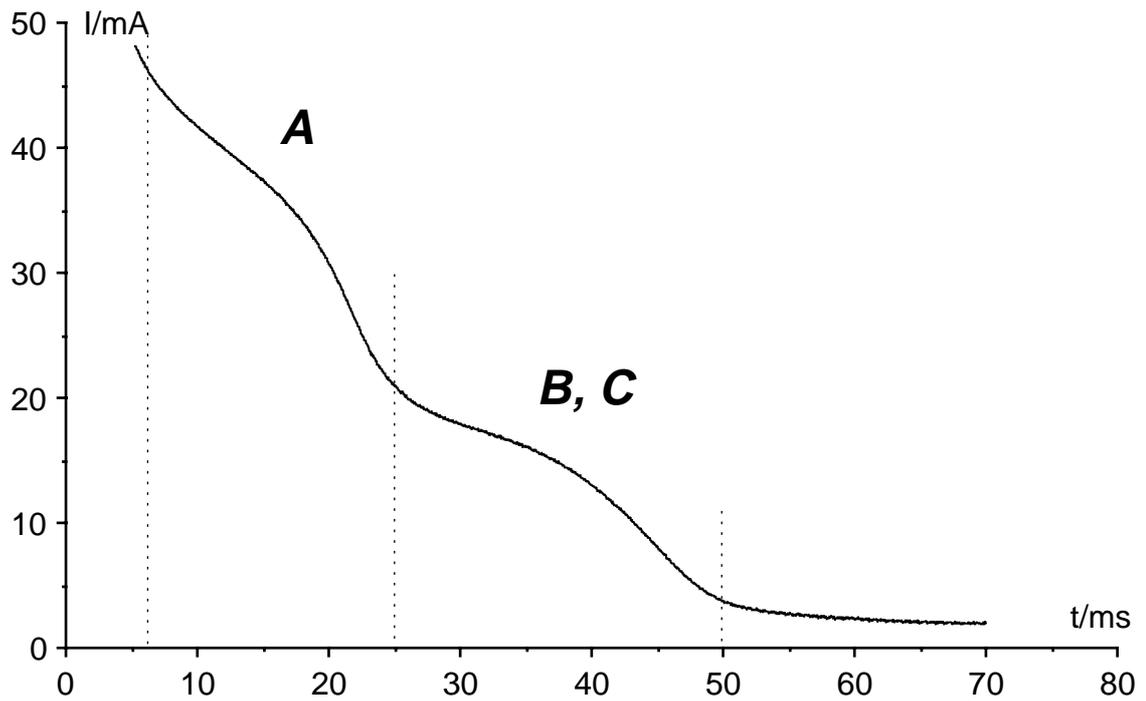
**Bild 62** zeigt den Potentialtransienten derselben Elektrode bei einem Stromsprung von 0 auf +1 mA bei  $t = 0$ . Nach 1,2 s wurde der Strom wieder ausgeschaltet. Das Potential stieg bis dahin in mehreren Stufen bis auf 2050 mV  $U_{SHE}$ , und die CuPc-Schicht war vollständig aufgelöst, das GC-Stäbchen war blank. Die Zeit von 1,2 s entsprach in etwa der Zeit von 1,25 s des potentiodynamischen Hinlaufs mit 1000 mV/s in Kapitel 3.3.1, und so verwundert es nicht, daß die Stufen **B** und **C** wie dort zusammenfielen.



**Bild 62:** 13 nm CuPc-Ausfällschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Potentialzeitkurve, Stromsprünge bei  $t = 0$  von 0 auf 1 mA und bei  $t = 1,2$  s von 1 mA auf 0; 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, Bezugelektrode: Ag/AgCl/sat. LiCl/EtOH (die Potentiale lagen ca. 90 mV höher als bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-BE, s. Kapitel 2.2)

Der Stromtransient einer normalen 25 nm dicken CuPc-Aufdampfschicht auf einer GC-Stabelektrode in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN nach einem Potentialsprung von 155 auf 1600 mV  $U_{SHE}$  bei  $t = 0$  ist in **Bild 63** eingezeichnet. Man sieht zwei Stromstufen, die 19 bzw. 25 ms anhalten. Nach 50 ms ist die Schicht vollständig beladen. Über die Daumenregel  $d^2 = 2D/t$  läßt sich der minimale Diffusionskoeffizient für die ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen in der Schicht für den Fall abschätzen, daß die Diffusion limitierend war. Man erhält:

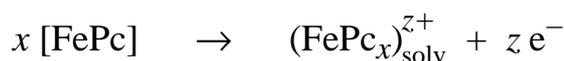
$$D = \frac{d^2}{2t} = \frac{(25 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2)}{2 \cdot 0,019 \text{ s}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$$



**Bild 63:** 25 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ , Stromzeitkurve, Potentialsprung bei  $t = 0$  von 155 auf 1600 mV  $U_{SHE}$ , 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, Bezugs­elektrode: Ag/AgCl/sat. LiCl/EtOH (die Potentiale lagen ca. 90 mV höher als bei den Messungen mit der Ag/Ag<sup>+</sup>-BE, s. Kapitel 2.2)

### 3.4 Insertionsgrade und Ladungsstöchiometrie

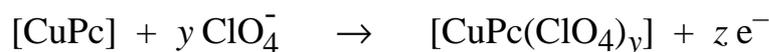
Die  $N_4$ -Chelatfestkörperschichten zeigten in ihren Zyklovoltammogrammen Insertion und Deinsertion von Anionen sowie anodische Auflösung. Zur quantitativen Charakterisierung der Insertion wird allgemein der Insertionsgrad  $y$  verwendet. Er bezeichnet die Anzahl der eingelagerten Ionen je Untereinheit der einlagernden Matrix. Im Falle der  $N_4$ -Chelatmolekülkristalle sind die  $N_4$ -Chelatmoleküle selbst die Untereinheiten. Durch die allgemeine Definition von  $y$  sind aber auch Fälle wie die leitfähigen Polymere abgedeckt, bei denen der Insertionsgrad auf die Monomereinheiten, und nicht auf die polymeren Molekülketten, bezogen wird. Die anodische Auflösung ist ein gewöhnlicher elektrochemischer Prozeß, der sich u. a. durch seine Ladungsstöchiometrie, das heißt durch die Elektronenzahl  $z$  je Formelumsatz, auszeichnet, so z. B. bei der anodischen Auflösung von FePc:



Läßt man auch gebrochene Elektronenzahlen zu, so vereinfacht sich die Formel:



Bei der Insertion von 1wertigen Ionen kommt der Insertionsgrad einer gebrochenen Elektronenzahl gleich. Das zeigt die Reaktionsgleichung für die Insertion von  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen in das CuPc-Molekülgitter:

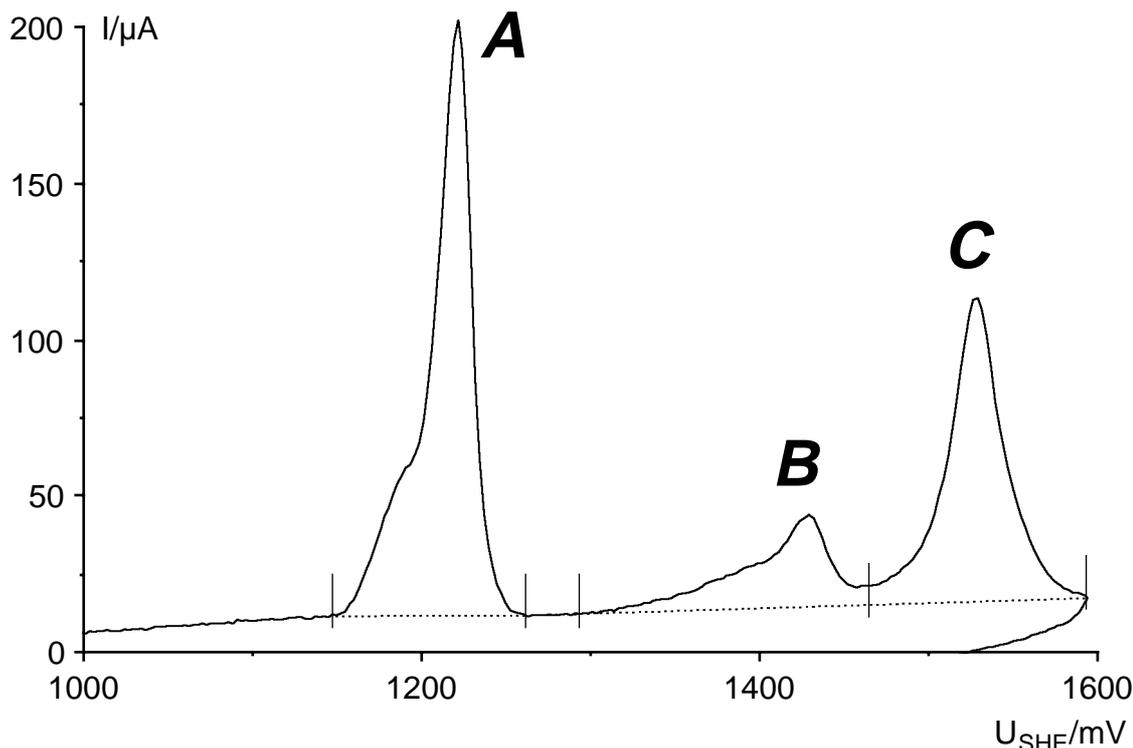


Da der Insertionsgrad  $y$  äquivalent zur Elektronenzahl  $z$  ist, läßt er sich genauso wie diese coulometrisch bestimmen:

$$z = \frac{Q}{n_{\text{MeN}_4\text{C}} F} = y \quad [3.4.1]$$

Dazu muß die Stoffmenge des eingesetzten  $N_4$ -Chelats  $n_{\text{MeN}_4\text{C}}$  bekannt sein. Diese bewegte sich bei Aufdampfschichten auf Glaskohlenstoffstäbchen im Bereich zwischen ca. 10 und 20 nmol, entsprechend 5 bis 10  $\mu\text{g}$ , und ließ sich nicht durch gewöhnliches Wägen ermitteln. Die Stoffmengen wurden mit dem Schichtdickenmonitor (Quarzmikrowaage) in der Aufdampfanlage bestimmt. Der Monitor wurde durch Probeaufdampfungen von CuPc und NiPc kalibriert.

Zur Bestimmung der Ladungsmengen wurden die Peaks in den Zyklovoltammogrammen integriert. Dabei traten insbesondere bei der Wahl der Basislinien Unsicherheiten auf. Zuverlässig ließen sich die anodischen Insertionspeaks der CuPc- und NiPc-Standardzyklovoltammogramme im Acetonitrilelektrolyten integrieren. Für **Bild 64** wurde ein Ausschnitt eines solchen CuPc-Voltammogramms vergrößert. Die Basislinien für die Integration wurden beispielhaft eingezeichnet.

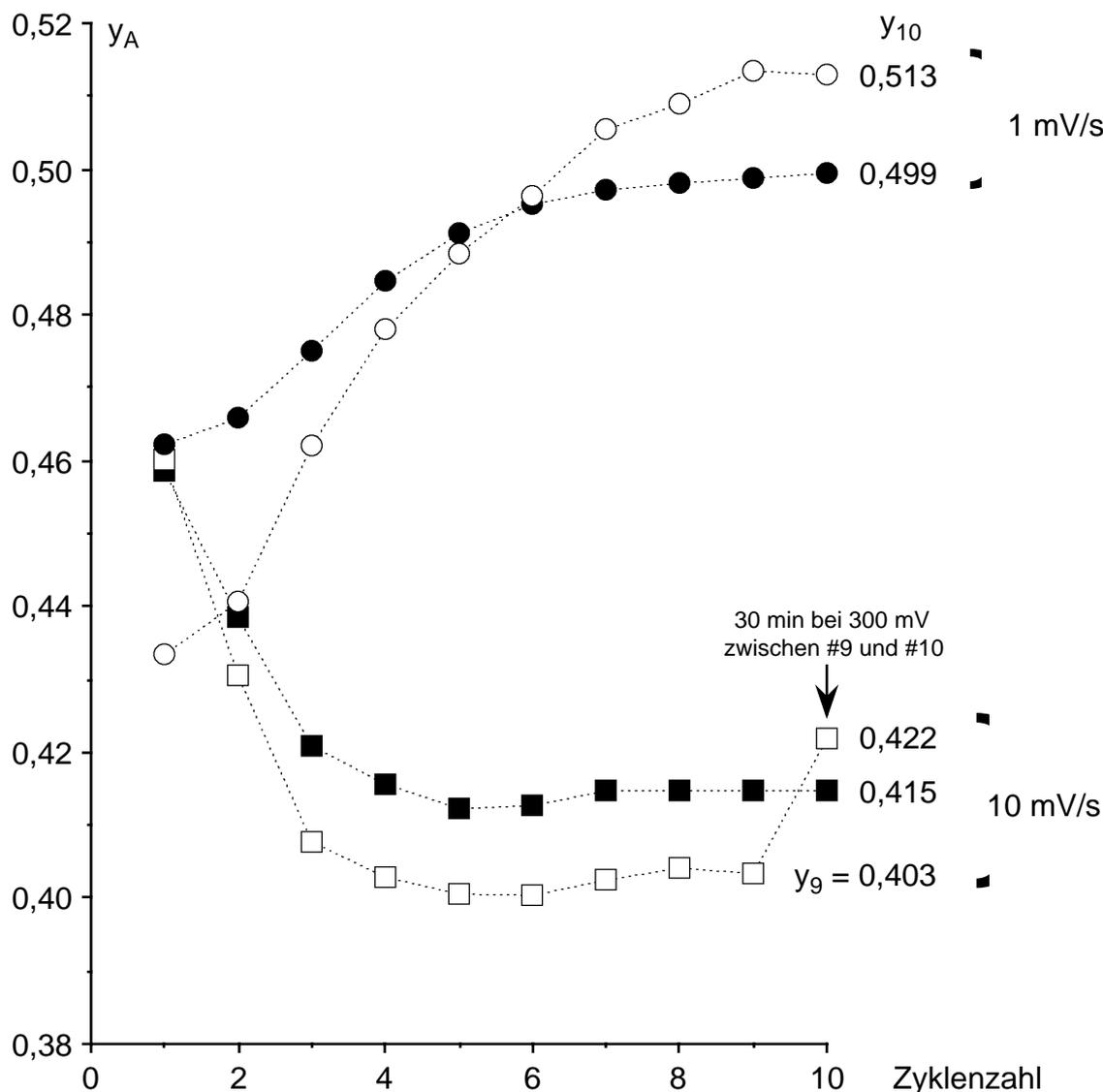


**Bild 64:** 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stäbchen,  $1,67 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramm (Ausschnittvergrößerung),  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt  
 — 1. Zyklus    ..... Basislinie für die Integration

In anderen Fällen ließen sich die Basislinien nicht so eindeutig ziehen, so daß solche Integrale und die daraus abgeleiteten Ladungsstöchiometrien weniger genau ermittelt werden konnten.

Die Stoffmengen, die mit dem Schichtdickenmonitor ermittelt wurden, waren nur für den 1. Zyklus gültig, denn beim Zyklieren traten immer, und besonders im 1. und 2. Zyklus, gewisse Substanzverluste auf, die das Ergebnis für höhere Zyklen nicht unerheblich verfälschten. Entsprechend ließ sich auf diese Weise nur die Ladungsstöchiometrie für den jeweiligen 1. Zyklus ermitteln. Für CuPc ergab sich die Möglichkeit, die genaue Stoffmenge einer Schicht nach beendetem Zyklieren photometrisch zu ermitteln und dann auf den letzten Zyklus anzuwenden. Es zeigte sich nämlich, daß die Ladungsmenge unter Peak A von CuPc-Aufdampfschichten bei den inneren Zyklen bis 1200

bzw. 1250 mV  $U_{SHE}$  im Acetonitrilstandardelektrolyten gegen einen Grenzwert strebte, der spätestens im 10. Zyklus erreicht war, **Bild 65**, vgl. Bilder 37 und 38. Also konnte im 10. Zyklus auch kein CuPc mehr verlorengegangen sein, so daß die Stoffmenge, die nach quantitativem Ablösen der Schicht mit konz. Schwefelsäure photometrisch ermittelt wurde, auch die für den 10. Zyklus maßgebliche war.



**Bild 65:** Insertionsgrade über Zyklenzahlen bei Zyklovoltammogrammen von CuPc-Aufdampfschichten unterschiedlicher Dicke auf GC-Stäbchen,  $2,1 \text{ cm}^2$ , in  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, mit verschiedenen Spannungsgeschwindigkeiten von 300 bis 1250 (bzw. 1200) mV  $U_{SHE}$  und zurück, vgl. Bilder 37 und 38

■  $v_S = 10 \text{ mV/s}$ , dickere Schicht:  $d_1 = 45,4 \text{ nm}$ ,  $d_{10} = 41,5 \text{ nm}$

□  $v_S = 10 \text{ mV/s}$ , dünnere Schicht:  $d_1 = 33,4 \text{ nm}$ ,  $d_{10} = 30,5 \text{ nm}$ , s. Bild 37

●  $v_S = 1 \text{ mV/s}$ , dickere Schicht:  $d_1 = 57,0 \text{ nm}$ ,  $d_{10} = 51,7 \text{ nm}$ , s. Bild 38

○  $v_S = 1 \text{ mV/s}$ , dünnere Schicht:  $d_1 = 35,0 \text{ nm}$ ,  $d_{10} = 33,9 \text{ nm}$

(Die Schichtdicken im 1. Zyklus  $d_1$  wurden über die Ladungsmengen  $Q_{A,1}$  mit  $y_A = 0,420$  berechnet; die Rechtfertigung hierzu erfolgt später in diesem Kapitel)

Für **Bild 65** wurden auf diese Art vier teils unterschiedlich dicke CuPc-Aufdampfschichten bei zwei verschiedenen Spannungsgeschwindigkeiten vermessen und im nachhinein deren Stoffmenge bestimmt. Die Ladungsmengen  $Q_A$  unter den Peaks **A** sind zum besseren Vergleich direkt in die Insertionsgrade  $y_A$  umgerechnet worden.

In allen Fällen wurden die Schichten beim Zyklisieren ausgedünnt (vgl. Bildunterschrift 54; die Rechtfertigung zur Berechnung der Schichtdicke im 1. Zyklus  $d_1$  erfolgt später in diesem Kapitel). Die  $y$ -Werte aller Zyklen sind jedoch mit der photometrischen Stoffmenge nach dem 10. Zyklus berechnet worden, so daß nur die  $y$ -Werte der 10. Zyklen, die tatsächlichen Insertionsgrade wiedergeben. Die eine Voraussetzung hierfür war erfüllt, die Schichten hatten sich (mit einer Ausnahme) in den letzten 3-4 Zyklen so gut wie nicht mehr geändert, abgesehen von den kleinen Abweichungen um 1-2 ‰ in den Kurvenverläufen in **Bild 65**, die über Gebühr hervortreten, da der Ordinatenausschnitt sehr stark vergrößert ist. Eine weitere Voraussetzung war, daß bei der Rereduktion im Rücklauf alle im Hinlauf anodisch eingelagerten Anionen wieder ausgelagert werden, andernfalls käme es beim Zyklisieren zu einer Akkumulation von Anionen in der Schicht, so daß der tatsächliche Insertionsgrad höher wäre, als der durch die Coulometrie vorgetäuschte. Die dünnere 33,4-nm-Schicht, die mit 10 mV/s zyklisiert wurde (**Bild 65**: □), zeigte augenfällig diesen Effekt. Während 30 min Pause zwischen dem 9. und 10. Zyklus bei 300 mV ließen sich offenbar weitere Anionen aus der Schicht entfernen, die zuvor beim normalen Zyklisieren in der Schicht verblieben waren, so daß der Insertionsgrad vom 9. auf den 10. Zyklus sprunghaft um ca. 5 % anstieg. Die Glaubwürdigkeit des Meßwerts im 10. Zyklus hat dadurch stark gewonnen, zumal er sehr gut mit denjenigen Werten übereinstimmt, die auf dem bereits skizzierten Weg mit dem Schichtdickenmonitor für den 1. Zyklus erhalten wurden. Im übrigen gehört ein 5%-Fehler andernorts zur täglichen Meßpraxis und ist so gesehen auch nicht so übel. Zur Entscheidung, ob auch die Zyklen mit 10 mV/s der dickeren CuPc-Schicht (**Bild 65**: ■) diesen systematischen Fehler aufweisen, könnten die Stromausbeuten der Rereduktion weiterhelfen, **Tabelle 9**. Leider ist die Wahl der Grundlinie für die kathodischen Peaks nicht so eindeutig wie für die anodischen. Sie läßt sich fast immer so legen, daß sich

Zykl.	$Q_A / \mu\text{As}$	$Q_{A'} / \mu\text{As}$	$ Q_A / Q_{A'} $	$y_A$
1	1120	1084	<b>0,968</b>	0,459
2	1071	1063	<b>0,993</b>	0,439
3	1028	1025	<b>0,997</b>	0,421
4	1015	1016	<b>1,001</b>	0,416
5	1007	1007	<b>1,000</b>	0,412
6	1008	1008	<b>1,000</b>	0,413
7	1013	1013	<b>1,000</b>	0,415
8	1013	1013	<b>1,000</b>	0,415
9	1013	1014	<b>1,001</b>	0,415
10	1013	1012	<b>0,999</b>	0,415

**Tabelle 9:**

Ladungsmengen, Stromausbeuten und Insertionsgrade beim Zyklisieren der 45,4-nm-Schicht mit 10 mV/s (s. Bild 65: ■ und vgl. Bild 37)

Stromausbeuten von 1 ergeben, und es finden sich keine besseren Argumente als Stromausbeute = 1 für die Wahl. Mit anderen Worten, die Wahl der Grundlinie und damit die Stromausbeuten sind innerhalb der Fehlertoleranz von 5 % zu beliebig, um weiter zu helfen. Der schließliche Insertionsgrad für diese Schicht von 0,415 weicht tendenziell vom wahren Wert nach unten ab. Die Abweichung wird allerdings nicht sehr groß sein. Bei den beiden Messungen mit 1 mV/s traten ebenfalls Unsicherheiten bei der Integration des kathodischen Rereduktionspeaks auf. Das Problem, daß die Anionen zu wenig Zeit fanden, um vollständig auszuwandern, dürfte bei 1 mV/s aber kaum mehr aufgetreten sein.

Je nach Spannungsgeschwindigkeit zeigt der Verlauf der  $y$ -Werte über die Zyklenzahl zwei gegenläufige Tendenzen bei den frühen Zyklen. Für 10 mV/s nahm  $y$  von Zyklus zu Zyklus ab, für 1 mV/s dagegen zu. Die Abnahme bei den Messungen mit 10 mV/s läßt sich leicht mit der tatsächlichen Ausdünnung der CuPc-Schicht erklären und kann zum geringeren Teil auf die möglicherweise nicht 100%ige Stromausbeute der Rereduktion zurückgeführt werden. Zumindest die Ausdünnung der Schicht fand auch beim Zyklisieren mit 1 mV/s statt. Dennoch nahmen die  $y$ -Werte von Zyklus zu Zyklus zu. Dieser Effekt ist schon bei der Beschreibung von Bild 38 in Kapitel 3.2.2 aufgefallen. Ein ähnliches Verhalten zeigten CuPc-Aufdampfschichten, die mit 10 mV/s bis hinter Peak **B** hinaus zyklisiert wurden, Bild 39a. Dabei wurde deutlich, daß **B** aufgrund von bleibenden Gitteränderungen des CuPc fast vollständig zugunsten von **A** verschwand. Tatsächlich liegt der Insertionsgrad von Peak **B** bei 0,54. Demnach fand auch beim Zyklisieren mit 1 mV/s eine langsame Gitteränderung statt, die dazu führte, daß die Insertion von **A** und **B** mehr und mehr zusammenfiel. Die dünnere Schicht kam dem Insertionsgrad von **B** im 10. Zyklus sehr nahe, während die Gitterumwandlung bei der dickeren Schicht unvollständig blieb.

Zur exakten Bestimmung der Insertionsgrade von CuPc- und NiPc-Aufdampfschichten wurden die Peaks im jeweiligen ersten Standardzyklus in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bzw. 0,1 mol/l LiBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN integriert. Die Stoffmengen wurden beim Aufdampfen mit dem Schichtdickenmonitor ermittelt, der über den Geometriefaktor  $f_g$  kalibriert wurde (s. Kapitel 2.5.3.5). Ein Beispiel für Peak **A** von CuPc:

$$\text{Geometriefaktor } f_g: \quad 0,04225 \frac{\text{nmol}}{\text{nm} \cdot \text{mm}}$$

$$\text{Monitoranzeige } d_a: \quad 102,4 \text{ nm}$$

$$\varnothing_{\text{Stäbchen}}: \quad 3,198 \text{ mm}$$

$$n_{\text{CuPc}}: \quad 0,04225 \frac{\text{nmol}}{\text{nm} \cdot \text{mm}} \cdot 102,4 \text{ nm} \cdot 3,198 \text{ mm} = 13,84 \text{ nmol}$$

$$Q_A: \quad 561 \mu\text{As}$$

$$M_{\text{CuPc}}: \quad 576,08 \text{ g/mol}$$

$$y_A: \quad \frac{561 \cdot 10^{-6} \text{ As}}{96485 \text{ As/mol} \cdot 13,84 \cdot 10^{-9} \text{ mol}} = \underline{0,420}$$

Bei der Berechnung der Insertionsgrade der höheren Peaks sind natürlich die bereits insertierten Ionen zu berücksichtigen, das heißt die Peakladungen müssen aufsummiert werden. Allgemein gilt für den Insertionsgrad von Peak  $\alpha$ :

$$y_\alpha = \frac{\sum_{i=A}^{\alpha} Q_i}{F \cdot f_g \cdot d_a \cdot \emptyset} \quad [3.4.2]$$

Zwischen den einzelnen elektrochemischen Versuchen wurden zur Kontrolle jeweils neue Geometriefaktoren ermittelt. So konnten nach einiger Übung im Umgang mit der Aufdampfanlage, am Ende der Versuchsreihe für CuPc, in fünf aufeinanderfolgenden Messungen gut reproduzierbare Ergebnisse für die Insertionsgrade der Perchlorationen erhalten werden. Für NiPc gelangen reproduzierbare Ergebnisse auf Anhieb. Die Insertionsgrade von Tetrafluoroborationen in CuPc und NiPc ließen sich ebenfalls einigermaßen sicher bestimmen, **Tabellen 10** und **11**.

CuPc	y					
Peaks	anodisch			kathodisch		vgl. Bild
	A	B	C	B', C'	A'	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,421	0,542	0,827	0,37	0,09	20
	0,420	0,543	0,824	0,35	0,07	
	0,420	0,541	0,834	0,37	0,09	
	0,419	0,542	0,819	0,35	0,07	
	0,419	0,541	0,836	0,37	0,09	
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,38	0,75	0,78	0,59	0,43	41
	0,39	0,77	0,80	0,59	0,43	

**Tabelle 10:** Insertionsgrade  $y$  für CuPc-Aufdampfschichten in Zyklovoltammogrammen mit 10 mV/s von 230 bis 1530 mV  $U_{SHE}$  und zurück, jeweils der 1. Zyklus in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bzw. LiBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt

Die Insertionsgrade für die kathodischen Peaks wurden ebenfalls nach [3.4.2] berechnet. Durch ihre negative Peakladung bedingt werden die Insertionsgrade in den kathodischen Teilen der **Tabellen 10** und **11** wieder kleiner und müßten im Falle reversibler Zyklen schließlich bei 0 enden. Zum Einen traten beim Zyklisieren immer Substanzverluste auf, zum Anderen ließen sich die kathodischen Peaks nicht so exakt integrieren wie die anodischen, so daß die  $y$ -Werte bei Zyklusende nur scheinbar nicht zu 0 wurden.

NiPc	y								
Peaks	anodisch			kathodisch					vgl. Bild
	A	B	C	B', C'		A'			
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,418	0,69	0,80	-	-	-	-	-	29
	0,422	0,68	0,77	0,68	0,58	0,39	0,21	0,01	
	0,410	0,66	0,73	0,65	0,55	0,37	0,20	0,02	
	0,419	0,68	0,77	0,68	0,57	0,37	0,19	0,01	
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,40	0,62	-	-	-	0,40	0,23	0,06	-

**Tabelle 11:** Insertionsgrade  $y$  für NiPc-Aufdampfschichten in Zyklovoltammogrammen mit 10 mV/s von 230 bis 1530 mV  $U_{SHE}$  und zurück, jeweils der 1. Zyklus in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bzw. LiBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt

Die Substanzverluste im LiBF<sub>4</sub>-Elektrolyten waren besonders dramatisch, s. Bild 41, entsprechend tendieren alle BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Insertionsgrade im Anodischen zu niedrig und alle im Kathodischen zu hoch. Im LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten waren die Substanzverluste deutlich geringer, so daß die ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Insertionsgrade für CuPc im kathodischen Teil der **Tabelle 10** nur wenig zu hoch liegen. Um so deutlicher zeigt sich, daß beim CuPc-Peak **B', C'** auch schon ein Teil der Ionen der Stufe **A** wieder ausgelagert wurden. Die Integration der fünf kleinen kathodischen Peaks von NiPc, s. Bild 29, ist wegen der wenig definierten Basislinie ausgesprochen unsicher; daß der Insertionsgrad bei **A'** in **Tabelle 11** wieder fast bis auf 0 zurückgeht, sollte deshalb nicht überbewertet werden.

Der ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Insertionsgrad von Peak **A** für CuPc ließ sich so zuverlässig zu  $y_A = 0,420$  bestimmen, daß er fortan zur Kalibrierung des Schichtdickenmonitors verwendet wurde. Hierzu mußte die Gleichung [3.4.2] einfach nach  $f_g$  umgestellt werden, und es waren die unterschiedlichen Molmassen der N<sub>4</sub>-Chelate zu berücksichtigen. Die Stoffmengen und damit Schichtdicken von CuPc-Aufdampfschichten ließen sich anhand ihrer Zyklovoltammogramme im 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Elektrolyten direkt aus der Peakladung **A** und dem Insertionsgrad  $y_A$  über das Faraday'sche Gesetz berechnen. Entsprechend wurde zur Berechnung der Schichtdicken  $d_1$  in den ersten Zyklen zu Bild 65 verfahren. Im übrigen wurden Werte von 0,42 für den ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Insertionsgrad  $y_A$  auch auf einem anderen Weg, selbst für die 10. Zyklen von CuPc-Aufdampfschichten, erhalten, s. Bild 65 (Seite 106).

**Tabelle 12** ist eine Aufstellung der Insertionsgrade  $y$  bzw. Elektronenzahlen  $z$ , die für die N<sub>4</sub>-Chelataufdampfschichten zykovoltammetrisch im 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Standardelektrolyten ermittelt wurden. Der Tabellenteil, der reine Insertionsgrade enthält, ist doppelt umrandet. Alle anderen Werte sind Elektronenzahlen für die anodische Auflösung, s. Kapitel 4.1-4.3. Die angegebenen  $z$ -Werte für die höheren Peaks sind wie auch die Insertionsgrade integrale Werte, d. h. zu ihrer Berechnung wurden die Summen

der Peakladungen gebildet. Die Spannungsgeschwindigkeit war mit 10 mV/s nicht hoch genug, um nach dem Auflösungspeak *A* ein Abdiffundieren des Materials zu verhindern. Die Elektronenzahlen für die Weiteroxidation der bereits gelösten N<sub>4</sub>-Chelate bei den höheren Peaks geben daher allenfalls Anhaltspunkte und sollten auf keinen Fall zum Nennwert genommen werden. Bei den N<sub>4</sub>-Chelaten, die im Acetonitrilelektrolyten nur anodische Auflösung zeigten, kam die Elektronenzahl des Auflösungspeaks *A* nur im Einzelfall nahe an den Wert 1. Eine Möglichkeit wäre, daß neben 1wertigen Molekülkationen auch geladene N<sub>4</sub>-Chelataggregate in Lösung gingen. Vielleicht wurde auch ungeladenes Material mitgerissen. Beim CoPc, FePc und CuTPP gingen nur wenige Moleküle ungeladen in Lösung (1-11 %). Beim CoTPP und CoTAA waren es 20-36 %. Der *z*-Wert von 0,37 für Peak *A* von FePc kam an einer Schicht zustande, die vor dem Zyklisieren ca. 5 min im ruhenden Elektrolyten beim Ruhepotential gehalten wurde. Das FePc löste sich unter diesen Bedingungen schon teilweise außenstromlos auf. Bei der Besprechung von Bild 32, Kapitel 3.2.1 wurde auf dasselbe Verhalten einer gleichartigen FePc-Elektrode während 45 min beim Ruhepotential hingewiesen.

	Insertionsgrade <i>y</i> bzw. Elektronenzahlen <i>z</i>					s. Bild		
		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>		<b>E</b>	
<b>CuPc</b> 1. Zykl. (vgl. Tabelle 10)	<i>a</i>	0,42	0,54	0,83	-	-	20	
	<i>k</i>	0,08	0,36		-	-		
	2. Zykl.	<i>a</i>	0,42	0,54	0,75	-2	-	20, 21
		<i>k</i>	0,0	0,29		-	-	
<b>NiPc</b> 1. Zykl. (vgl. Tabelle 11)	<i>a</i>	0,42	0,68	0,77	1,67	1,9	29, 30	
	<i>k</i>	0,01   0,20	{ 0,37   0,56   0,66 }		-	-		
	2. Zykl.	<i>a</i>	0,41	0,68	0,78	-	-	29
		<i>k</i>	0,0   0,21	{ 0,38   0,59   0,69 }		-	-	
<b>CoPc</b> ①	<i>a</i>	0,99	1,28	-	-	-	31	
	②	<i>a</i>	0,95	1,3	-	-		-
<b>FePc</b> ①	<i>a</i>	0,37	0,50	-	-	-	32	
	②	<i>a</i>	0,89	1,2	-	-		-
<b>CuTPP</b>	<i>a</i>	0,99	1,63	-	-	-	33	
<b>CoTPP</b>	<i>a</i>	0,76	0,91	0,98	-	-	34	
<b>CoTAA</b> ①	<i>a</i>	0,80	1,05	1,14	-	-	35	
	②	<i>a</i>	0,78	1,05	1,16	-		-
	③	<i>a</i>	0,76	1,01	1,10	-		-
	④	<i>a</i>	0,76	1,01	1,12	-		-
	⑤	<i>a</i>	0,64	0,91	1,00	-		-

*a* := anodische Peaks im Hinlauf, *k* := kathodische Peaks im Rücklauf

① ... ⑤: lfd.-Nr. der Wiederholungsversuche

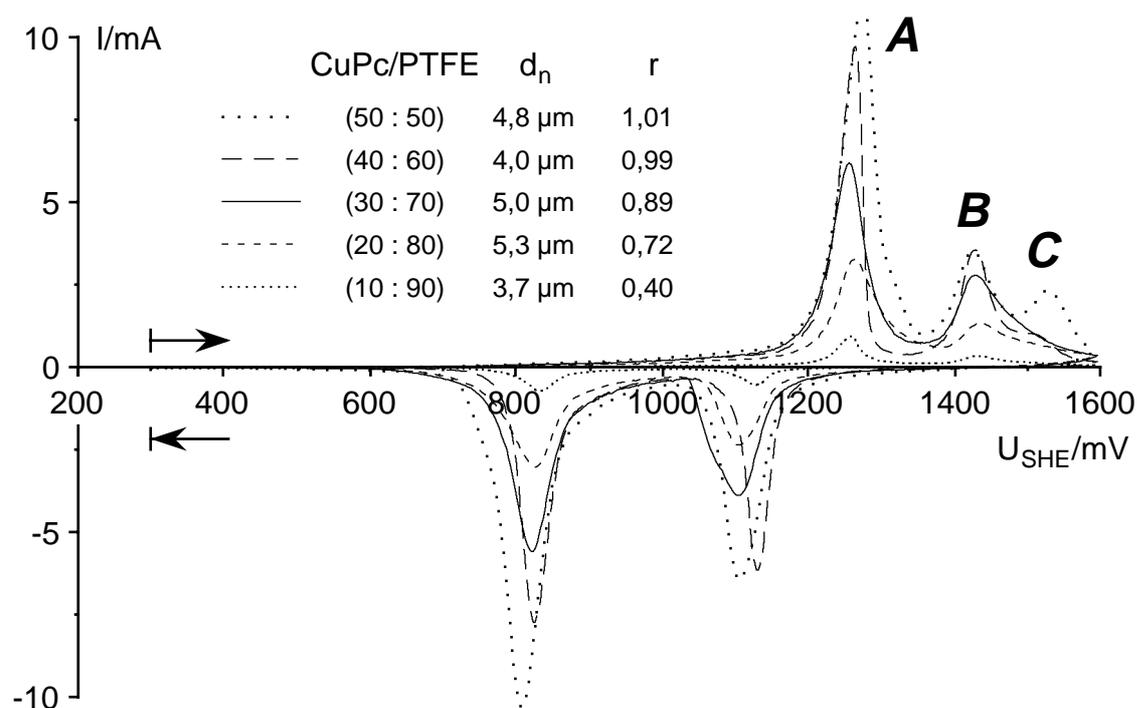
**Tabelle 12:** Insertionsgrade *y* bzw. Elektronenzahlen *z* in den Zyklovoltammogrammen der N<sub>4</sub>-Chelataufdampfschichten mit 10 mV/s, in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt (s. Tabelle 8 für die Peakpotentiale)

Bei der Integration der Zyklovoltammogramme der Phthalocyanine im neutralen, wäßrigen 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten (Bild 47) ergaben sich für CuPc, NiPc und CoPc Elektronenzahlen von 0,99, 0,93 und 1,01 und für FePc von 2,0. Beim CoPc und FePc erstreckte sich die Integration nur über den Peak. Die anodische Auflösung der CuPc-Aufdampfschicht in 0,01 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Bild 43 erforderte 1,5 Elektronen. Für die kathodischen Peaks bei -900 mV in Bild 55 und 56 wurde  $z$  zu 1,7 bzw. 2,5 abgeschätzt.

### 3.5 Redoxkapazität und Zyklenstabilität der CuPc-Verbundschichten

In einer Meßreihe wurde der CuPc-Anteil in CuPc/PTFE-Schichten (ohne Ruß) und CuPc/Einbrennlackschichten variiert. Von jeder Schicht wurden 20 Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN aufgenommen. Die Redoxkapazität der Schichten wurde durch Integration der Zyklovoltammogramme ermittelt. Aus der Abhängigkeit der Redoxkapazität vom CuPc-Gehalt lassen sich Aussagen über das Perkolationsverhalten des CuPc in der jeweiligen Polymermatrix gewinnen. Die Zyklenstabilität beweist sich am Verlauf der Redoxkapazität mit der Zyklenzahl.

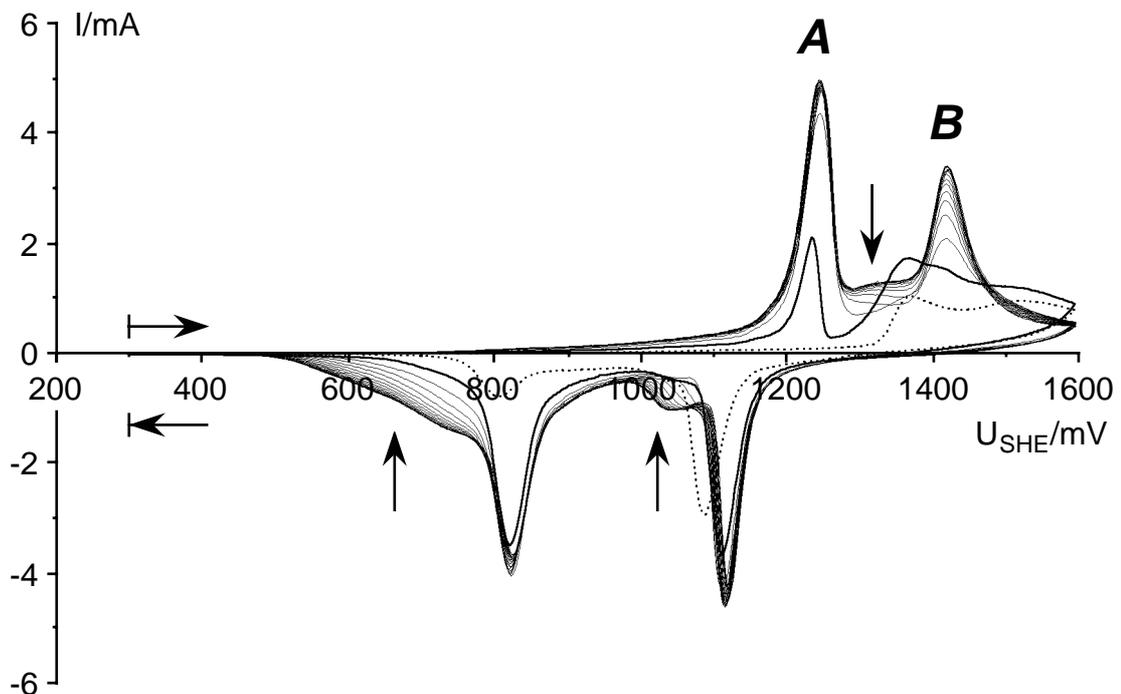
**Bild 66** zeigt den jeweiligen 15. Zyklus von CuPc/PTFE-Schichten mit 10-50 % CuPc-Gehalt, s. auch Bilder 25, 27 und 28. Der Formiereffekt war in allen Fällen nach 15 Zyklen abgeklungen, so daß die ausgewählten Voltammogramme repräsentativ sind.



**Bild 66:** CuPc/PTFE-Schichten auf GC-Stäbchen, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, jeweils der 15. Zyklus

In den Zyklovoltammogrammen, die von den Schichten mit weniger als 50 % CuPc-Anteil aufgenommen wurden, fehlt Peak **C**. Ein ähnliches Phänomen wurde ebenfalls bei Aufdampf- und Ausfällschichten bei Spannungsgeschwindigkeiten ab 50 mV/s beobachtet, s. Kapitel 3.3.1. Die Form der Peaks **A** und **B** variierte kaum, sie waren nur wegen des unterschiedlichen CuPc-Gehaltes unterschiedlich groß. In anderen Experimenten reagierte die Form der Peaks allerdings empfindlich auf die Schichtdicke. Bei dickeren Schichten zeigten sich alle Peaks breiter und waren stärker vom  $I \cdot R$ -Abfall betroffen ( $R$  belief sich auf ca. 3-5  $\Omega$ ). Außerdem brauchten dicke Schichten einige Zyklen mehr als dünne Schichten, um sich zu formieren.

Zur Herstellung einer CuPc/PTFE(30:70)-Dispersion war das CuPc mit einem *IKA Ultra-Turrax T25* mit 10 000 U/min vordispersiert worden. In **Bild 67** sind 20 Zyklen einer CuPc/PTFE-Schicht aufgetragen, die mit dieser Dispersion hergestellt wurde.



**Bild 67:** 5  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab (CuPc mit Ultra-Turrax vordispersiert), 2,1  $\text{cm}^2$ , Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt  
 ..... 1. Zyklus    ——— 2. Zyklus    ——— 3.-20. Zyklus

Die Stromspannungskurven der Ultra-Turrax-Schicht zeigen an den mit Pfeilen markierten Stellen deutliche Unterschiede zu den herkömmlichen CuPc/PTFE-Voltammogrammen. Die bekannten Peaks sind mit weiten flachen Wellen unterlegt. Bei der Behandlung mit dem Ultra-Turrax wurde ein Teil der CuPc-Partikel offenbar so stark zerkleinert, daß sich ihr Insertionsverhalten drastisch änderte.

### 3.5.1 Relative Redoxkapazität

Den größten Beitrag zur Redoxkapazität einer CuPc-Verbundschicht liefert die reversible Insertion von Ionen in das CuPc-Molekülgerüst, s. Kapitel 3.4. Hinzu kommen die anodische Auflösung, die sich negativ auf die Zyklenstabilität auswirkt, s. Kapitel 3.5.2 und 3.6, und außerdem kapazitive Ströme, s. Kapitel 3.7. Diese Beiträge beruhen auf Eigenschaften des CuPc, die für sich genommen in den genannten Kapiteln quantifiziert werden. Im Verbund mit einer Polymermatrix wird die endliche Größe der Redoxkapazität durch zusätzliche Einflüsse, elektrische Leitfähigkeit und Perkolation, begrenzt. Um diese Einflüsse herauszuarbeiten, ist es sinnvoll, die Redoxkapazitäten der Verbundschichten auf die bekannte Redoxkapazität des reinen CuPc, also die Insertionsgrade für die Peaks **A-C**, zu beziehen. Dazu wird die relative Redoxkapazität  $r$  definiert:

$$r = \frac{\sum_{i=A}^{\alpha} Q_i}{F \cdot n_{\text{CuPc}} \cdot y_{\alpha}} \quad [3.5.1]$$

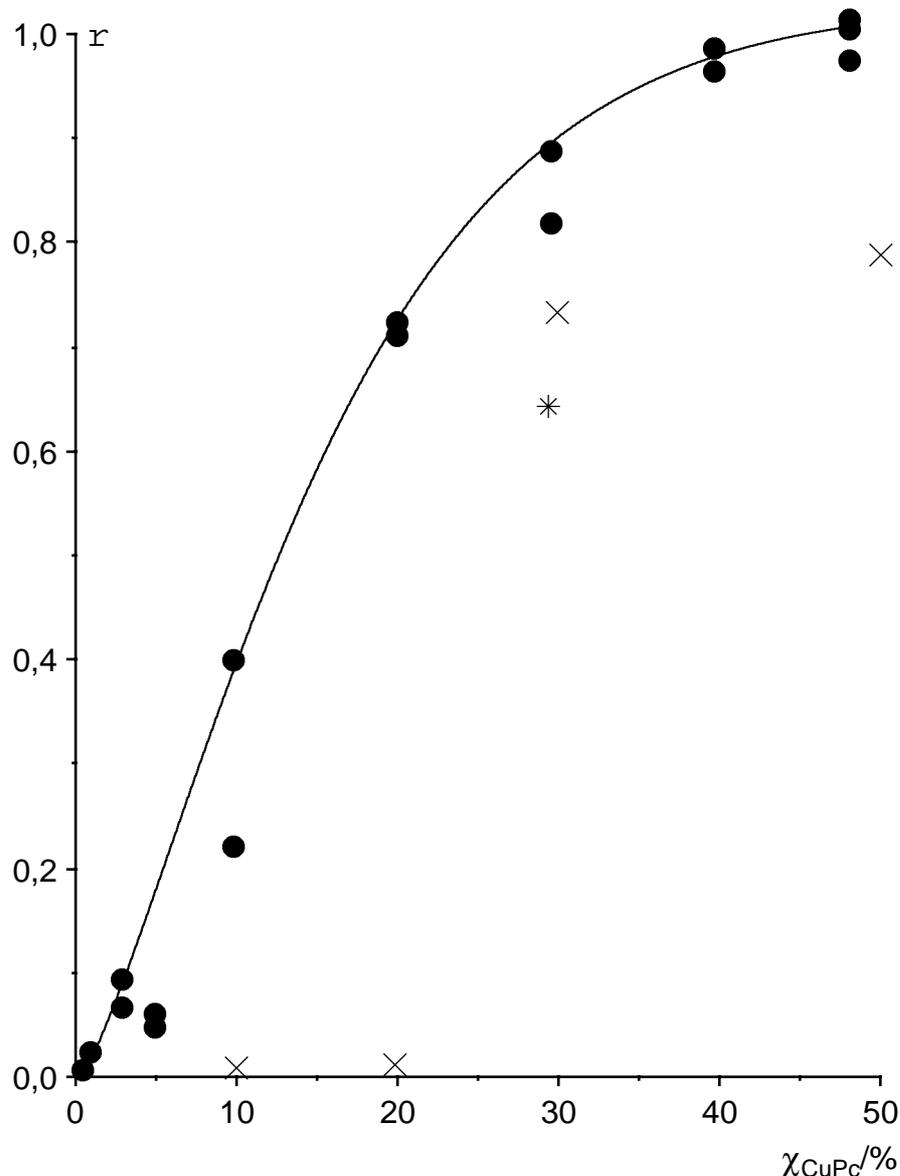
Die einzelnen Peaks werden integriert und deren Ladungen  $Q_i$  bis einschließlich Peak  $\alpha$  ( $\alpha = A \dots C$ ) aufsummiert. Wie üblich wird die absolute Redoxkapazität von Peak  $\alpha$  über das Faraday'sche Gesetz bestimmt. Diese wird durch den Insertionsgrad  $y_{\alpha}$  von Peak  $\alpha$  dividiert, um die relative Redoxkapazität  $r$  der Schicht zu erhalten.  $r$  gibt demnach denjenigen CuPc-Anteil der Schicht an, der elektrochemisch umgesetzt wird und müßte zwischen 0 und 1 liegen.

In einer ersten coulometrischen Auswertung wurden die Voltammogramme bis hinter Peak **C** integriert und die Ladungsmengen auf den Insertionsgrad  $y_C = 0,83$  bezogen. Dabei wurden die Grundströme vernachlässigt, so daß sich für die CuPc/PTFE-Schichten ab 30 % CuPc-Gehalt aufwärts relative Redoxkapazitäten leicht über 1 ergaben. Diese Ergebnisse wurden mit entsprechender Diskussion versehen veröffentlicht.<sup>101</sup>

Für diese Arbeit wurde nur Peak **A** der Zyklovoltammogramme nach Abzug einer geschätzten Grundlinie integriert. Dementsprechend wurden die Ladungen zur Berechnung der relativen Redoxkapazitäten auf den Insertionsgrad  $y_A = 0,420$  (s. Kapitel 3.4) bezogen. In **Bild 68** sind die so erhaltenen relativen Redoxkapazitäten über den CuPc-Gehalt aufgetragen. Des Formiereffektes wegen wurde der größte Wert aus 20 Zyklen der jeweiligen Schicht bestimmt und in **Bild 68** aufgenommen. Aufgenommen sind die

<sup>101</sup> F. Beck und R. Jansen, Adv. Mater., **3** (1991) 385.

Werte für die CuPc/PTFE-Schichten (●), einschließlich ein Wert für die Ultra-Turrax-Schicht (\*, vgl. Bild 67), sowie die Werte für die CuPc/Einbrennlackschichten (×).

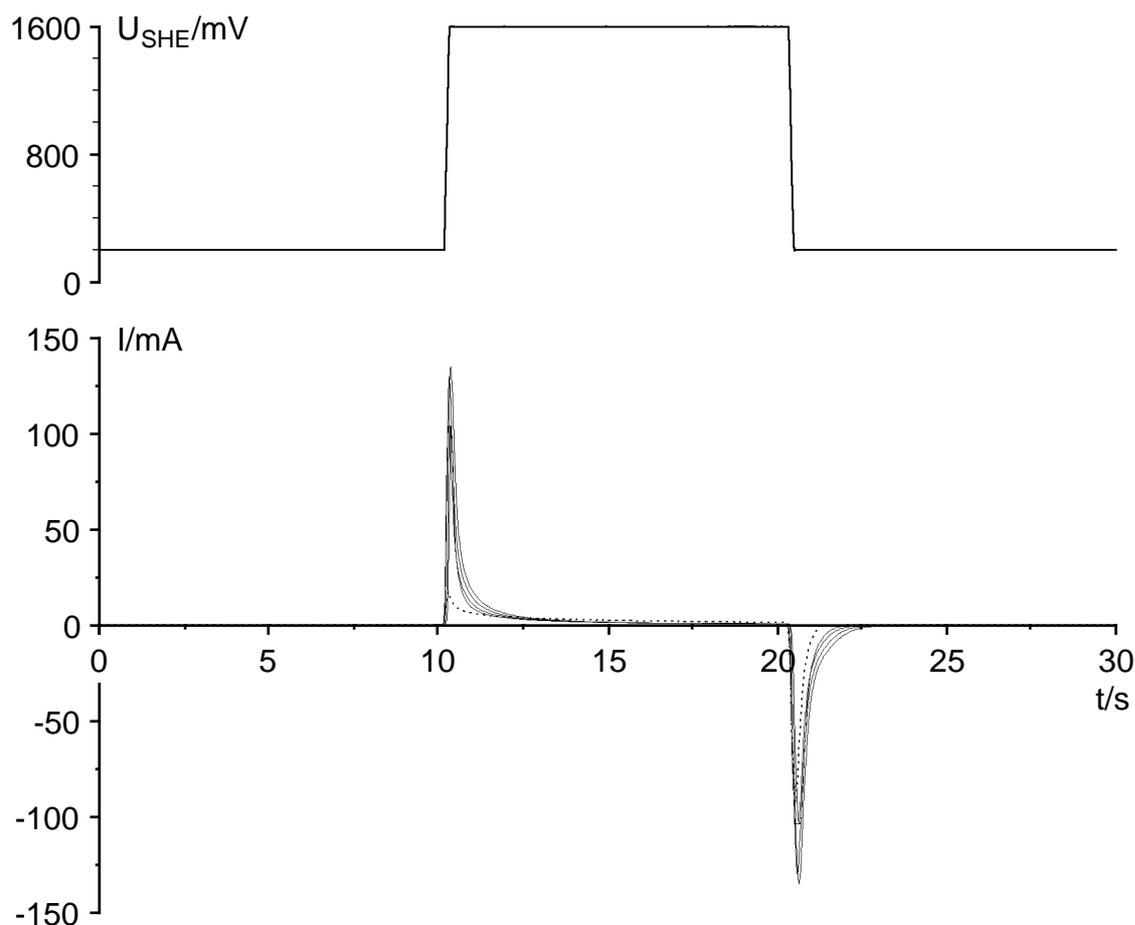


**Bild 68:** Relative Redoxkapazität über Massenbruch von CuPc nach Zyklovoltammogrammen mit 10 mV/s von Verbundschichten auf GC-Stäbchen, 2,1 cm<sup>2</sup>, in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, vgl. Bilder 66 und 67.

● CuPc/PTFE                      × CuPc/Einbrennlack  
\* CuPc/PTFE (CuPc mit Ultra-Turrax vordispersiert)

Bei den CuPc/PTFE-Schichten nimmt die relative Redoxkapazität bei kleinen CuPc-Konzentrationen zunächst linear zu. Bei hohen Konzentrationen nähert sie sich dann asymptotisch einem Grenzwert von etwa 1. Das heißt in den (40:60)- und (50:50)-Schichten wurde fast alles enthaltene CuPc elektrochemisch umgesetzt. Die absolute Redoxkapazität von CuPc/PTFE(50:50) belief sich damit für die Insertion von Perchlo-

rationen mit  $y_C = 0,83$  auf 19,3 Ah/kg und insgesamt, einschließlich kapazitiver Ladungsmengen, auf 21 Ah/kg. Es sei betont, daß es sich dabei um experimentelle Werte handelt. **Bild 69** zeigt potentiostatische Lade-/Entladekurven bei Potentialsprüngen zwischen 200 mV (Entladung) und 1600 mV (Ladung) einer 5  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)-Schicht auf einem 2,2  $\text{cm}^2$  Glaskohlenstoffstäbchen in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ . Diese (30:70)-Schicht erreichte im 5. Zyklus eine Kapazität von 10 Ah/kg.

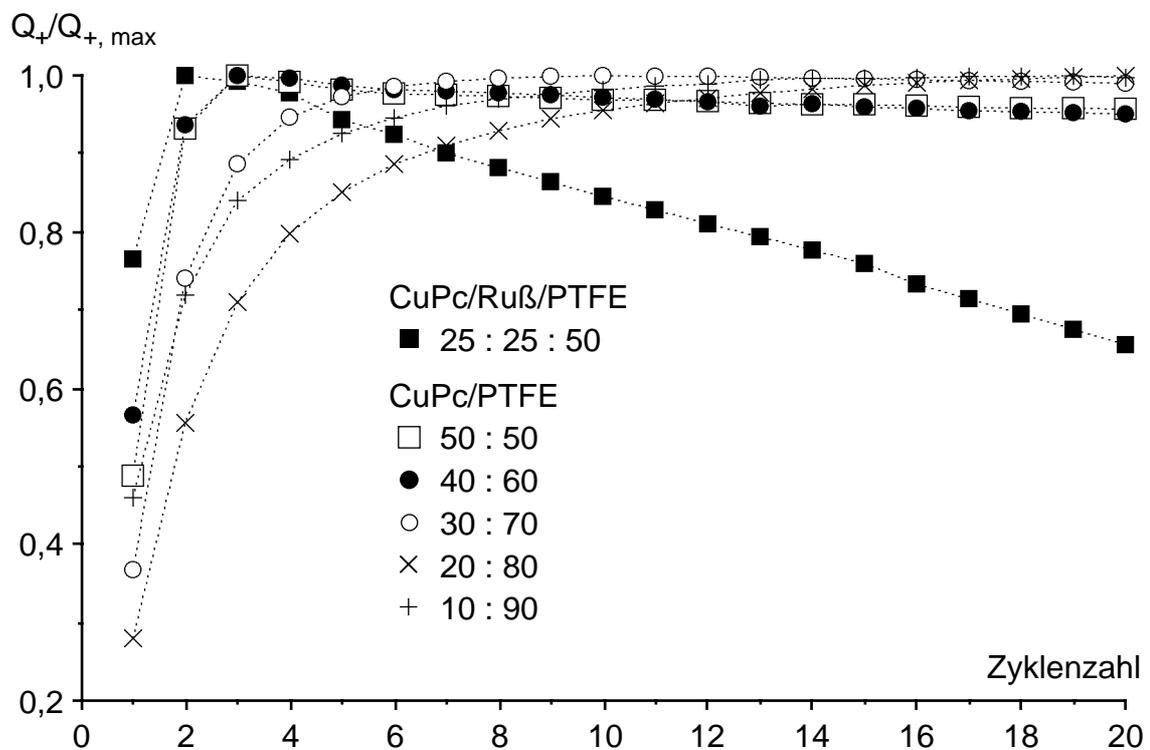


**Bild 69:** 5  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,2  $\text{cm}^2$ , potentiostatische Lade-/Entladekurven, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt  
 ..... 1. Zyklus    ——— 2.-5. Zyklus

Die relative Redoxkapazität der (30:70)-Ultra-Turrax-Schicht lag deutlich unter derjenigen der normalen (30:70)-Schicht. Der Grund liegt wahrscheinlich in den zusätzlichen Wellen in den Voltammogrammen der Ultra-Turrax-Schicht in Bild 67 die vermutlich auf Kosten der normalen Peaks und damit auch von Peak A auftraten. Zudem ließ sich Peak A nicht so sauber integrieren, wie es für die anderen Schichten möglich war. Bei den CuPc/Einbrennlackschichten wiesen nur die (40:60)- und die (50:50)-Schicht nennenswerte relative Redoxkapazitäten auf, aber diese blieben deutlich hinter denjenigen der entsprechenden CuPc/PTFE-Schichten zurück.

### 3.5.2 Zyklenstabilität der Verbundschichten

**Bild 70** zeigt den Verlauf der anodischen Ladung als Funktion der Zyklenzahl bei der Zyklovoltammetrie von CuPc/PTFE-Schichten im Standardelektrolyten mit 10 mV/s. Die Ladungen wurden zum besseren Vergleich auf ihr Maximum innerhalb von 20 Zyklen normiert. Deutlich erkennbar ist der rapide Aktivitätsverlust beim rußgefüllten System, vgl. Bild 25. Beim Zyklieren dieser Schicht wurde der Elektrolyt braungelb, ein Teil des CuPc war in Lösung gegangen. Beim Zyklieren der CuPc/PTFE-Schichten (ohne Ruß) blieb der Elektrolyt dagegen farblos. Diese Verbundschichten mußten aber länger formiert werden, um ihre maximale Kapazität zu erreichen, die (10:90)- und (20:80)-Schicht benötigten dazu 15-20 Zyklen. Die (30:70)-Schicht durchschritt ihr Maximum im 8. Zyklus. Die (40:60)- und (50:50)-Schicht waren nach 3 Zyklen formiert, im weiteren ließ ihre Kapazität auch schneller wieder nach. Ein Optimum hinsichtlich Zyklenstabilität und absoluter Redoxkapazität stellte die (30:70)-Schicht dar. Innerhalb 3 Zyklen bis 2000 mV nahm aber auch die Redoxkapazität einer formierten (30:70)-Schicht um 40 % ab. Die Stabilitätsgrenze lag zwischen den Peaks *C* und *D* bei etwa 1600 mV, das ging aus den Übersichtszyklovoltammogrammen von CuPc-Aufdampfschichten hervor (s. Bild 21 in Kapitel 3.1.1, vgl. Bild 73 in Kapitel 3.6).



**Bild 70:** Verlauf der anodischen Ladungsmengen in Zyklovoltammogrammen mit 10 mV/s von 300 bis 1600 mV und zurück von CuPc/PTFE-Verbundschichten mit und ohne Leitruß auf GC-Stäbchen,  $2,1 \text{ cm}^2$ , in  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt

### 3.6 Experimente mit der rotierenden Ring-/Scheibenelektrode

#### 3.6.1 Einführung

In  $N_4$ -Chelataufdampfschichten auf stationären GC-Stabelektroden ließen sich anodisch Anionen insertieren und/oder die  $N_4$ -Chelate lösten sich unter anodischer Belastung in stark gefärbten Schlieren auf.

Beim Zyklisieren einer im Vergleich zu den Aufdampfschichten sehr viel dickeren CuPc/Ruß/PTFE-Schicht (50fache CuPc-Menge) wurde der ganze Acetonitrilelektrolyt durch in Lösung gegangenes CuPc gelbbraun. Das gelöste CuPc machte sich in Zyklovoltammogrammen, die in diesem gelbbraunen Elektrolyten an einer blanken GC-Stabelektrode aufgenommen wurden, durch reversible Oxidations-/Reduktionspeakpaare bemerkbar, s. Kapitel 3.1.6, Bilder 25 und 26. Überhaupt zeichnen sich die  $N_4$ -Chelate durch ihre ausgeprägte reversible Redoxchemie in Lösung aus. Demnach mußte es möglich sein, in Lösung gegangene  $N_4$ -Chelatkationen durch ihre kathodische Rereduktion nachzuweisen. Für Experimente dieser Art eignet sich in idealer Weise die rotierende Ring-/Scheibenelektrode. Alle anodisch erzeugten, positiv geladenen Ionen, die eine  $N_4$ -Chelatscheibenelektrode verlassen, sollten sich bei einem geeigneten Ringpotential an der Ringelektrode, entsprechend dem Übertragungsverhältnis der RRSE, wieder entladen lassen. Der Ringstrom wäre damit ein direktes Maß für die Rate der anodischen Auflösung der  $N_4$ -Chelate.

Die Pt-Wechselscheibe (5 mm  $\varnothing$ , 0,196 cm<sup>2</sup>) der kommerziellen *AFDTI36-Pt-Pt-RRSE* ( $N_{exp} = 0,223$ ,  $N_{th} = 0,2251$ ) der *Pine Instrument Company* wurde mit dem jeweiligen  $N_4$ -Chelat bedampft und zykovoltammetrisch mit 10 mV/s im Bereich von 300-1550 bzw. 200-1600 mV  $U_{SHE}$  und zurück in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN untersucht. Das Ringpotential wurde immer auf den gleichen Wert wie das Startpotential eingestellt (300 mV bei CuPc und 200 mV bei allen anderen  $N_4$ -Chelaten). Alle Messungen wurden unter Argon durchgeführt. Im allgemeinen wurden jeweils 5 Zyklen von einer RRSE-Aufdampfschicht aufgenommen. Zur Aufstellung von Meßreihen wurde ein Standard-RRSE-Experiment mit den folgenden Parametern definiert:

Schichtdicke $d$ :	250-450 nm
Wassergehalt des Elektrolyten $c_{H_2O}$ :	< 100 mmol/l
Temperatur $\vartheta$ :	20 °C
RRSE-Drehzahl $\omega$ :	1600 U/min

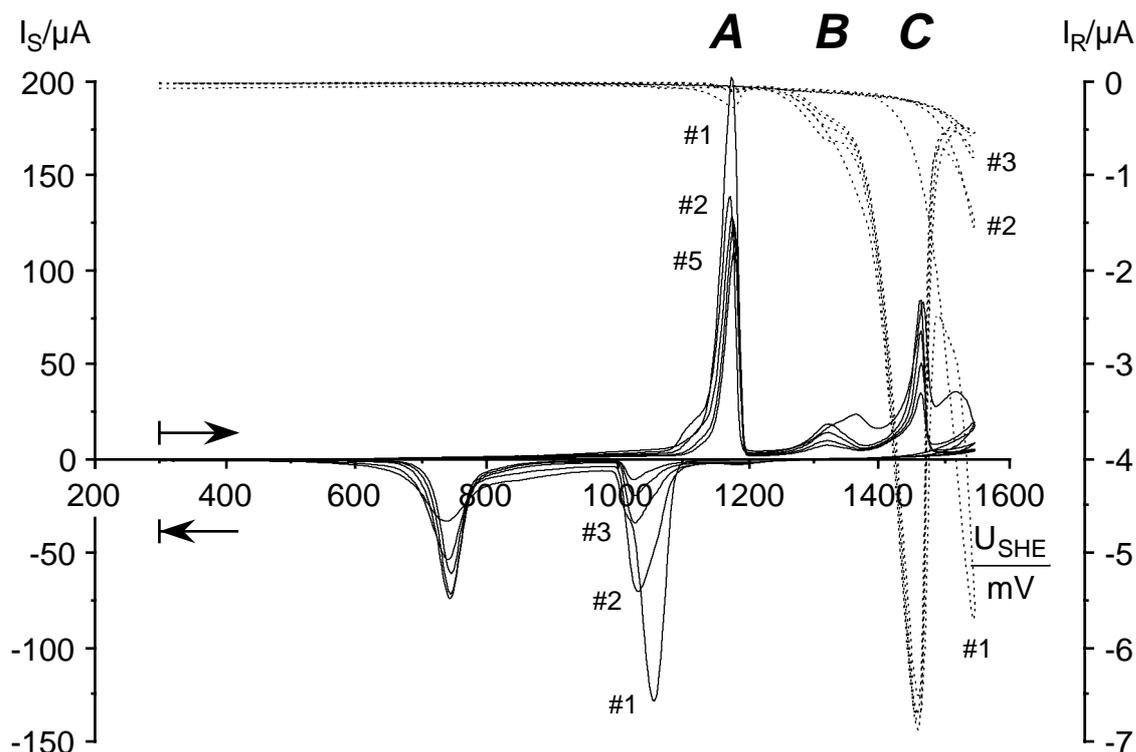
Die Meßreihen (Schichtdickenreihe, Wasserreihe, Temperaturreihe und Drehzahlreihe) wurden von diesem Standardexperiment unter Variation je eines Parameters und Fest-

halten der anderen abgeleitet und mit CuPc-Aufdampfschichten durchgeführt. Bei den Zykovoltammogrammen von CuPc und NiPc wurde das Integral von Peak **A** benutzt, um über die bekannten Insertionsgrade  $y_A = 0,420$  (vgl. Kapitel 3.4) die Schichtdicken zu berechnen. Bei den anderen  $N_4$ -Chelaten mußten hierzu die in 3.4 ermittelten Elektronenzahlen herhalten. Bei einer mit 540 nm außergewöhnlich dicken CuPc-Aufdampfschicht auf der Pt-Scheibe ergab sich auf gleiche Weise wie bei den Experimenten mit 10 mV/s für Bild 65 in Kapitel 3.4, nach photometrischer Stoffmengenbestimmung, ein Insertionsgrad  $y_A$  von 0,42. Demnach lag der Masseausnutzungsgrad  $\mu$  auch für diese dicken Schichten sehr nahe bei 1, und somit war die coulometrische Stoffmengenbestimmung über die Insertionsgrade zulässig. Dennoch konnte hierbei unter Umständen ein systematischer Fehler von bis zu -5 %, aufgrund unvollständiger Auslagerung der Anionen im Rücklauf und deren Akkumulation über mehrere Zyklen, auftreten, vgl. Besprechung zu Bild 65 in Kapitel 3.4.

### 3.6.2 Messungen mit Kupferphthalocyanin

In **Bild 71** sind 5 RRSE-Standardzyklen einer CuPc-Aufdampfschicht dargestellt. Die Zykovoltammogramme der CuPc/Pt-Scheibe sehen auf den ersten Blick wie diejenigen von CuPc-Aufdampfschichten auf den stationären GC-Stabelektroden aus (vgl. Kapitel 3.1.1, Bild 20). Die CuPc/Pt-Scheibe hatte nur ca. 1/10 der Elektrodenfläche der CuPc/GC-Stabelektrode, die CuPc-Schicht war dafür erheblich dicker, so daß die Stoffmenge auf der Scheibe immerhin 78 % derjenigen auf dem Stab ausmachte. Der Vergleich der Peakstromdichten (Scheibe:  $1100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; Stab:  $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) ergibt nur, daß es sinnlos ist, die Insertionsströme auf die Elektrodenfläche zu beziehen. Die Peakströme waren im wesentlichen stoffmengenabhängig. Gemessen daran sind die Peaks in den Zykovoltammogrammen der Scheibe jedoch nicht ganz so scharf wie diejenigen für die Stabelektrode, hier machte sich dann doch die sehr viel größere Schichtdicke dämpfend bemerkbar. Ebenfalls ein Schichtdickeneffekt dürfte das Auftauchen eines neuen Peaks im 1. Zyklus direkt hinter **C** sein. In den Folgezyklen verschwand er dann wieder. Die Peaks wurden von Zyklus zu Zyklus rasch kleiner, dieses Verhalten wurde in gerührten Elektrolyten auch an stationären CuPc/GC-Stabelektroden beobachtet und muß auf einen zunehmenden Substanzverlust durch die erhöhte Konvektion zurückgeführt werden. Die Konvektion an der RRSE war besonders hoch, und hinter Peak **A** zeigte der ansteigende kathodische Ringstrom dann auch in der Tat, daß reduzierbare kationische Spezies die Scheibe in großer Zahl verließen. Bei **A** ist im Ringstromverlauf im 1. Zyklus nur ein ganz kleiner Peak zu erkennen, der in den Folgezyklen so gut wie ganz verschwand. Mit **B** stieg der Ringstrom langsam an, erreichte bei **C** sein Maximum und fiel sodann

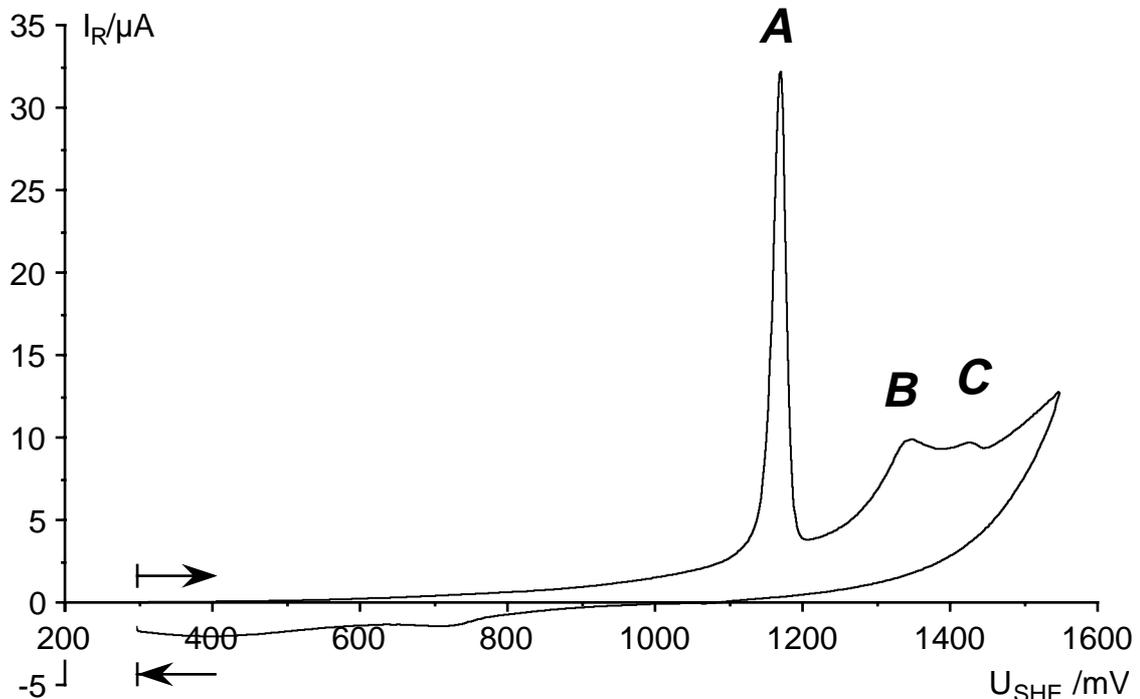
abrupt ab. Als Ergebnis läßt sich zunächst festhalten, daß die Auflösung von CuPc-Kationen erst hinter Peak *A* richtig einsetzte. Im übrigen können die scharfen Rereduktionspeaks als ein starkes Argument für die bisher nur postulierte Insertion von Anionen bei *A-C* und deren Auslagerung bei *B'*, *C'* und *A'* dienen, denn bei alternativen anodischen Prozessen, bei denen die beteiligten Redoxpartner nicht auf der Elektrode fixiert sind und bleiben, würden diese, wegen der starken Konvektion an der RRSE, kaum Gelegenheit zur Rereduktion im Rücklauf haben (s. hierzu auch Kapitel 4.2.2).



**Bild 71:** 293 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \text{ mmol/l}$   
 — 5 Zyklovoltammogramme der CuPc/Pt-Scheibe mit  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $300 \text{ mV } U_{SHE}$

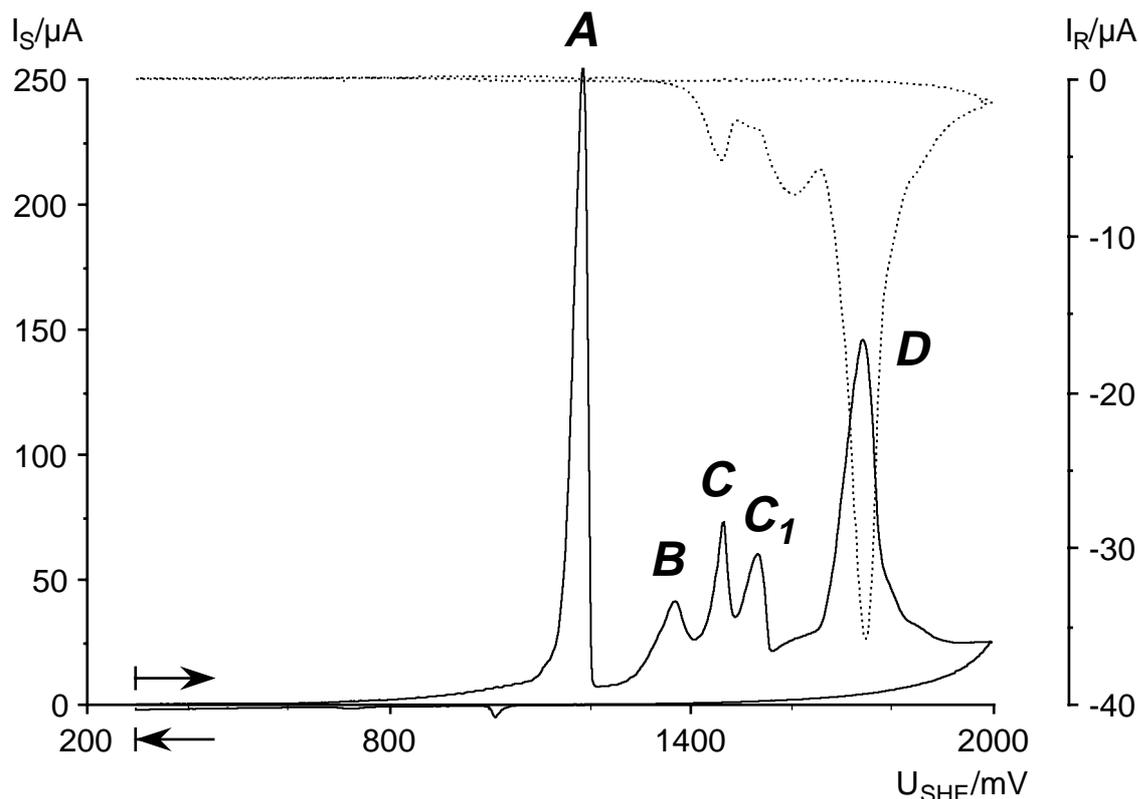
Am Ende des Versuchs war auf dem zuvor blanken Pt-Ring ein blauer Niederschlag sichtbar, bei dem es sich nur um CuPc handeln konnte. Der Reduktionsstrom am Ring ging also mit der Elektrokristallisation von CuPc einher. Eine zweite CuPc/Pt-Scheibe wurde zunächst in 16 RRSE-Standardzyklen erschöpfend zyklisiert. Die Pt-Scheibe war am Ende blank, und der zuvor blanke Ring wies nun eine blaue Schicht auf. Daraufhin wurde das Standardzyklovoltammogramm des Rings in **Bild 72** aufgenommen. Man erkennt die drei typischen anodischen Insertionspeaks von CuPc in  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , dagegen fehlen die kathodischen Rereduktionspeaks. Bedingt durch die hohe Konvektion an der RRSE ging schon im 1. Zyklus des Rings der gesamte CuPc-Niederschlag wieder verloren, der im übrigen 8,75 % der ursprünglich auf der Scheibe vorhandenen CuPc-

Menge, coulometrisch über Peak **A** bestimmt, ausmachte. Demnach schieden sich nur 40 % des mit dem Übertragungsverhältnis ( $N_{exp} = 0,223$ ) zum Ring transferierten CuPc auch tatsächlich dort ab, der Rest wurde zwar am Ring entladen, verblieb aber weiter in Lösung.



**Bild 72:** CuPc-Niederschlag/Pt-Ring, RRSE mit 1600 U/min, Zyklovoltammogramm nach 16 erschöpfenden Zyklen der Scheibe in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, unter Argon, 20 °C

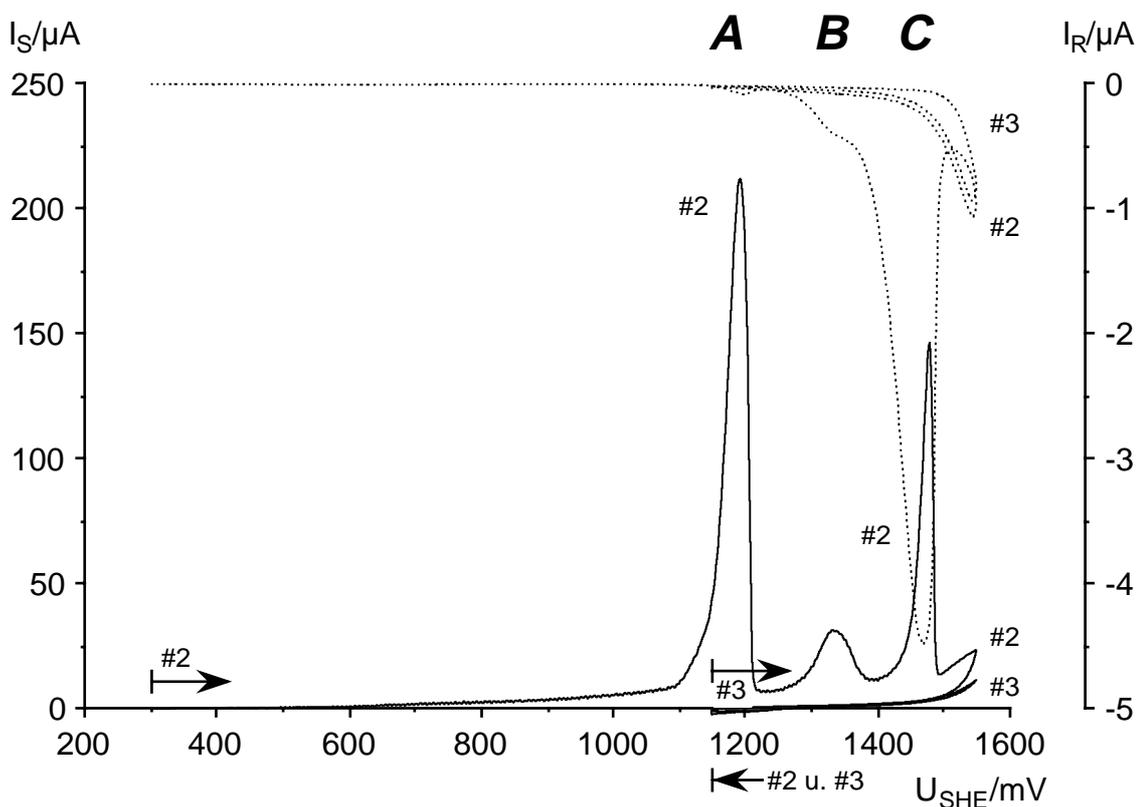
Bei der Aufnahme der RRSE-Zyklovoltammogramme bis hinter Peak **D** für **Bild 73** löste sich die gesamte CuPc-Schicht, wie ja auch bei den stationären CuPc/GC-Elektroden (Kapitel 3.1.1, Bild 21), schon im ersten Zyklus auf. Im Rücklauf wurden keine Rereduktionspeaks erhalten, der 2. Zyklus (nicht in **Bild 73** aufgenommen) zeigte im Scheibenstrom nur noch das Pt-Grundkurvenverhalten und im Ringstrom kein Signal. Die Pt-Scheibe war am Ende blank. Deutlicher als in Bild 71 kommt hier der zusätzliche Peak **C<sub>I</sub>** heraus. Man erkennt, daß der Hauptanteil der anodischen Auflösung der CuPc-Schicht auf Peak **D** entfiel, dabei stieg der Ringstrom drastisch an und erreichte dort den 5fachen Wert des bei Peak **C** üblichen. Bei **D** sind die Peaks von Ring und Scheibe einander spiegelbildlich, und das Verhältnis ihrer Peakströme war mit 0,259 etwas höher als das Übertragungsverhältnis der RRSE. Das bedeutet, daß bei **D**, im Gegensatz zu den Peaks **A-C**, der gesamte Scheibenstrom in die anodische Auflösung des CuPc ging. Ein dem Übertragungsverhältnis entsprechender Stromanteil wurde in Form von CuPc-Kationen zum Ring weiter transportiert und dort durch ihre kathodische Reduktion abgeführt. Dabei wurden die zuvor bei **A-C** durch die Insertion von Anionen akkumulier-



**Bild 73:** 408 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 — Zykelvammogramm (1. Zyklus) der CuPc/Pt-Scheibe mit  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $300 \text{ mV } U_{SHE}$

ten Ladungen mitgenommen und ebenfalls reduziert, weshalb das Übertragungsverhältnis bei **D** scheinbar übertroffen wurde. Die Ladungsbilanz getrennt nach Ring und Scheibe offenbart jedoch, daß nicht alle Ladungen **A-C** (das Übertragungsverhältnis schon eingerechnet) den Ring erreichten. Die gesamte anodische Ladung für die Scheibe betrug grundkurvenkorrigiert (Grundkurve = 2. Zyklus)  $3818 \text{ } \mu\text{As}$  und hatte nachweislich mit dem CuPc die Scheibe verlassen (im Schnitt kam dabei auf jedes CuPc-Molekül ein  $z$  von 1,74, berechnet über die Peakladung  $Q_{A,S} = 924 \text{ } \mu\text{As}$  mit  $y_A = 0,420$ ). Davon hätten  $0,223 \cdot 3818 \text{ } \mu\text{As} = 851 \text{ } \mu\text{As}$  den Ring erreichen müssen. Tatsächlich wurden dort aber nur  $504 \text{ } \mu\text{As}$  (korrigiert um die Grundkurve) registriert. Das sind 59 %, die fehlenden 41 % gehörten nicht zum Strom unter **D**, denn der spiegelte sich unter Über-treffung des Übertragungsverhältnisse am Ring wider. Der Fehlbetrag gehörte vielmehr zu der positiven Ladungsmenge, die das CuPc unter Insertion der Perchlorationen im Verlauf der Peaks **A-C** aufgenommen hatte. Es ist wahrscheinlich, daß bei Peak **D** nicht nur gelöste CuPc-Kationen freigesetzt wurden, sondern daß dabei auch größere Mengen  $\text{CuPc}(\text{ClO}_4)_y$ -Kristallite eher mechanisch mitgerissen wurden. Daß sich die darin gespeicherte Ladung, bei der kinetisch gehemmten Auslagerung der Perchlorationen, zu 100 % am Ring nachweisen ließe, ist eben kaum vorstellbar.

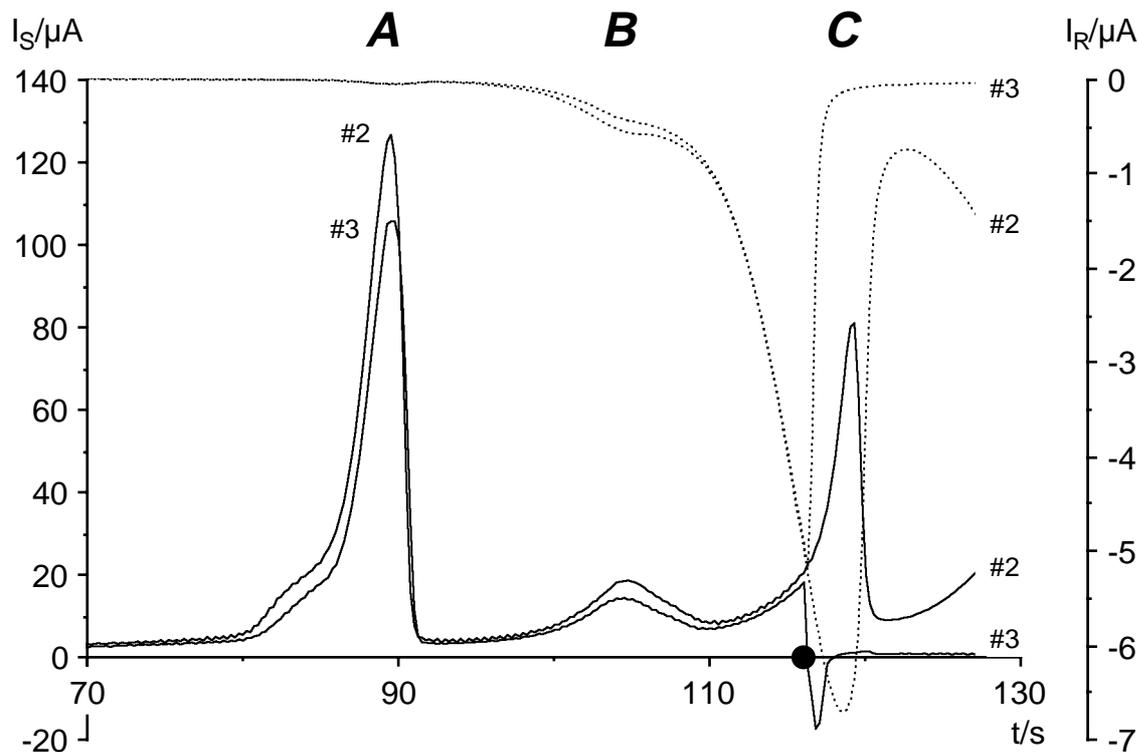
Das Ringsignal bei den Peaks **B** und **C** war nur ein sekundärer Effekt der Insertion der Perchloratanionen, das folgte aus den CuPc/RRSE-Zyklovoltammogrammen in **Bild 74**. Zur Formierung wurde ein Standardzyklus mit 10 mV/s von 300 bis 1550 mV und zurück aufgenommen (nicht gezeigt). Im 2. Zyklus wurde der Rücklauf bei 1150 mV noch vor den Rereduktionspeaks gestoppt, und gleich dort wurde der 3. Zyklus wieder in positive Richtung gestartet. Die CuPc-Schicht war noch mit Anionen gefüllt, dementsprechend konnten sich im dritten Zyklus auch keine neuen Anionen mehr einlagern, und im Scheibenstrom fehlten die Insertionspeaks **B** und **C**. Gleichzeitig wies aber auch der Ringstrom keine spezifischen Signale mehr auf, die zuvor im zweiten Zyklus noch vorhanden waren. Die Ringströme bei **B** und **C** waren also eine indirekte Folge der Insertion von Anionen, denn für eine aktive anodische Auflösung hätte sich im 3. Zyklus nichts geändert, sie hätte auch bei der voll beladenen Schicht stattfinden müssen. Die aktive anodische Auflösung setzte aber erst mit **D** ein.



**Bild 74:** 366 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, unter Argon, 20 °C  
 — Zykovoltammogramme der Scheibe, 10 mV/s, der Rücklauf des 2. Zykl. endete bei 1150 mV, der 3. Zykl. ging von 1150-1550 mV und zurück  
 ..... Ringstrom bei 300 mV  $U_{SHE}$

Ein weiteres Experiment in diese Richtung veranschaulicht **Bild 75**. Hierbei wurde die Ioneninsertion im ansteigenden Teil von Peak **C** unterbrochen. Dazu wurde das Schei-

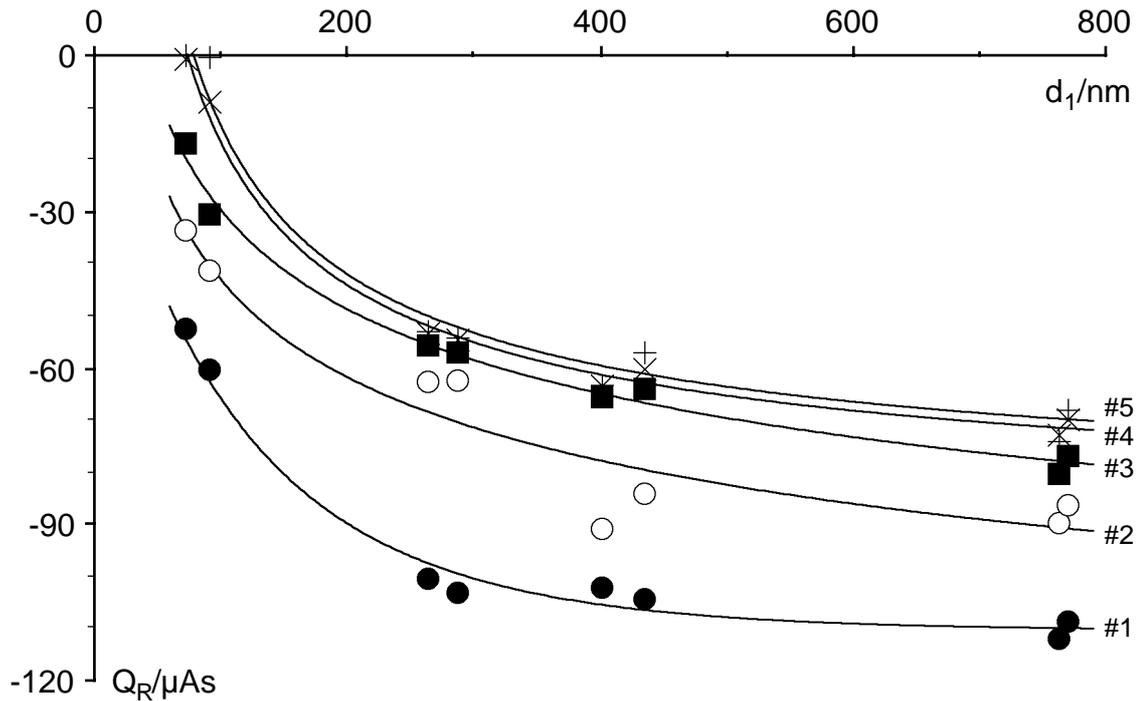
benpotential schlagartig um 155 mV von 1440 auf 1285 mV zurückgesetzt. Gleichzeitig mit dem Einbruch im Scheibenstrom brach auch der Ringstrom zusammen und zeigte damit an, daß seine Existenz bei *C* eng an die laufende Ioneninsertion gekoppelt war. Das bei der Insertion gebildete salzartige  $\text{CuPc}(\text{ClO}_4)_y$  war dagegen im Ruhezustand, also ohne laufende Insertion, absolut stabil.



**Bild 75:** 260 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 — Zykelvammogramme (Stromzeitkurven) der Scheibe mit  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstromzeitkurven bei  $300 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$   
 ● 3. Zyklus: Scheibenpotential um  $155 \text{ mV}$  von  $1440$  auf  $1285 \text{ mV}$  zurückgesetzt

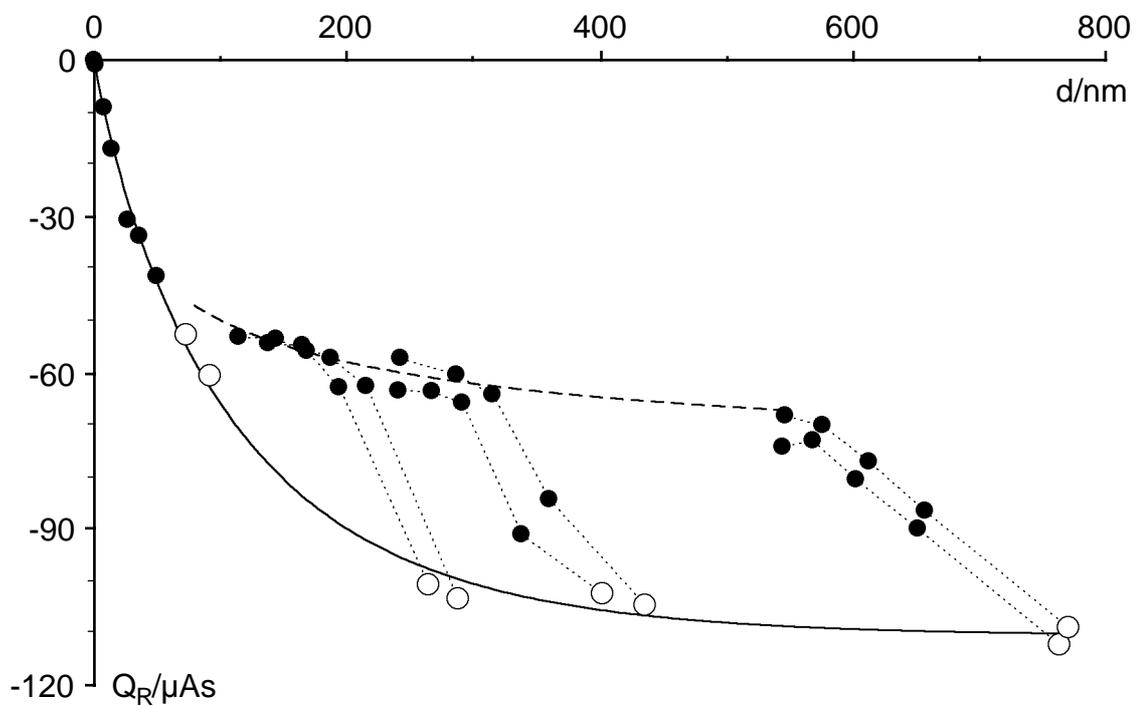
### 3.6.2.1 Schichtdickenreihe

In **Bild 76** sind die Ringintegrale  $Q_R$  aus jeweils fünf CuPc/RRSE-Zykelvammogrammen mit  $10 \text{ mV/s}$  bis hinter Peak *C* ( $1550 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$ ) in  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  gegen die CuPc-Anfangsschichtdicke  $d_1$  (ermittelt im 1. Zyklus) aufgetragen. Im ersten Zyklus fiel die CuPc-Auflösung immer deutlich höher aus als in den Folgezyklen und wurde bei dickeren Schichten ab dem 4. Zyklus stationär. Dabei entsprachen die stationären  $60 \text{ } \mu\text{As}$  Ringladung einem zyklischen Schichtverlust von ungefähr  $50 \text{ nm}$ . Schichten, die dünner als  $200 \text{ nm}$  waren, hielten also keine 5 Zyklen durch. Die sonst typischen Schichtdicken von unter  $50 \text{ nm}$  auf den GC-Stäbchen waren daher zu gering.



**Bild 76:** Schichtdickenreihe: zykl voltammetrische Ringladung gegen Anfangsschichtdicke CuPc-Aufdampfschichten/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit  $1600 \text{ U/min}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , vgl. Bilder 71 und 77

Zyklennummern: ● 1 ○ 2 ■ 3 × 4 + 5



**Bild 77:** Schichtdickenreihe: zykl voltammetrische Ringladung gegen aktuelle Schichtdicke CuPc-Aufdampfschichten/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit  $1600 \text{ U/min}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , vgl. Bilder 71 und 76

—○— 1. Zyklus - -●- 5. Zyklus ····●···· 1.-5. Zyklus je Schicht

Der Auftragung der Ringladungen in **Bild 77** liegen die jeweils aktuellen Schichtdicken des CuPc auf der Scheibe zugrunde. Diese wurden aus der Peakladung  $Q_{A,S}$  mittels  $y_A$  für jeden Zyklus neu berechnet. Die durchgezogene Linie charakterisiert das Anfangsverhalten der CuPc-Auflösung in Abhängigkeit von der Schichtdicke; unterhalb 200 nm ging mit abnehmender Schichtdicke zunehmend weniger CuPc in Lösung. Die grobgestrichelte Linie gibt den Verlauf der CuPc-Menge wieder, die bei den dickeren Schichten je Zyklus im stationären Fall verloren ging. Sie war erheblich geringer als in den jeweiligen 1. Zyklen und nur sehr schwach mit der aktuellen Schichtdicke korreliert. Die feingestrichelten Linien zeigen die Verläufe der zyklenweisen Verluste der einzelnen Schichten und damit den Übergang vom Anfangsverhalten zum stationären Verhalten. Bei den sehr dicken Schichten erfolgte der Übergang langsam, innerhalb 4 Zyklen, bei den Schichten mittlerer Dicke waren hierzu nur 2 Zyklen erforderlich. Mangels Masse erreichten die dünnen Schichten das stationäre Verhalten nicht, sie gingen direkt in die Phase mit  $d < 50$  nm über, in der die Auflösungsmenge sehr stark von der jeweils noch vorhandenen Schichtdicke abhing, und die sich sehr schön, quasi nahtlos, an den Verlauf der 1. Zyklen anschließt. Das ist natürlich kein Zufall, bei sehr dünnen Schichten ist die Auflösung nur noch durch die vorhandene CuPc-Menge begrenzt, und das eben auch im 1. Zyklus. Im Gegensatz dazu dürfte die Schichtdicke bei einer dicken deckenden Schicht so gut wie keinen Einfluß haben. **Bild 77** zufolge lag der Umbruch zwischen 100 und 200 nm.

Die CuPc-Stoffmenge in der Schicht läßt sich anhand der Peakladung  $Q_{A,S}$  und dem Insertionsgrad  $y_A$  über das Faraday'sche Gesetz ermitteln. Die verlorengegangene Stoffmenge erhält man aus der Differenz der Ladungsmengen  $\Delta Q_{A,S}$  zwischen zwei Zyklen:

$$\Delta n = \frac{\Delta Q_{A,S}}{y_A \cdot F} \quad [3.6.1]$$

Die verlorengegangene Stoffmenge  $\Delta n$  wird, sofern sie reduzierbar ist, am Ring mit dem Übertragungsverhältnis  $N$  erfaßt. Die Ladung am Ring ergibt sich daher zu:

$$Q_R = -zNF \cdot \Delta n = -zNF \cdot \frac{\Delta Q_{A,S}}{y_A \cdot F} \quad [3.6.2]$$

$z$  ist dabei die Ladung, die je CuPc-Molekül von der Scheibe zum Ring übertragen wird. Durch Umstellen von [3.6.2] ergibt sich für  $z$ :

$$z = \frac{y_A}{N} \cdot \frac{-Q_R}{\Delta Q_{A,S}} = -\frac{0,420}{0,223} \cdot \frac{Q_R}{\Delta Q_{A,S}} = -1,883 \cdot \frac{Q_R}{\Delta Q_{A,S}} \quad [3.6.3]$$

$d_1$ nm	Ende von Zyklus-Nr.:				$\Sigma$
	1	2	3	4	
73	1,2	1,3	1,1	0,7	<b>1,2</b>
92	1,2	1,5	1,3	1,1	<b>1,3</b>
264	1,2	2,1	1,9	1,5	<b>1,5</b>
288	1,2	1,9	2,1	1,7	<b>1,5</b>
402	1,3	1,6	2,3	2,0	<b>1,7</b>
435	1,2	1,6	1,9	1,1	<b>1,4</b>
763	0,8	1,5	2,0	2,5	<b>1,4</b>
770	0,8	1,6	1,7	2,0	<b>1,3</b>

**Tabelle 13:**

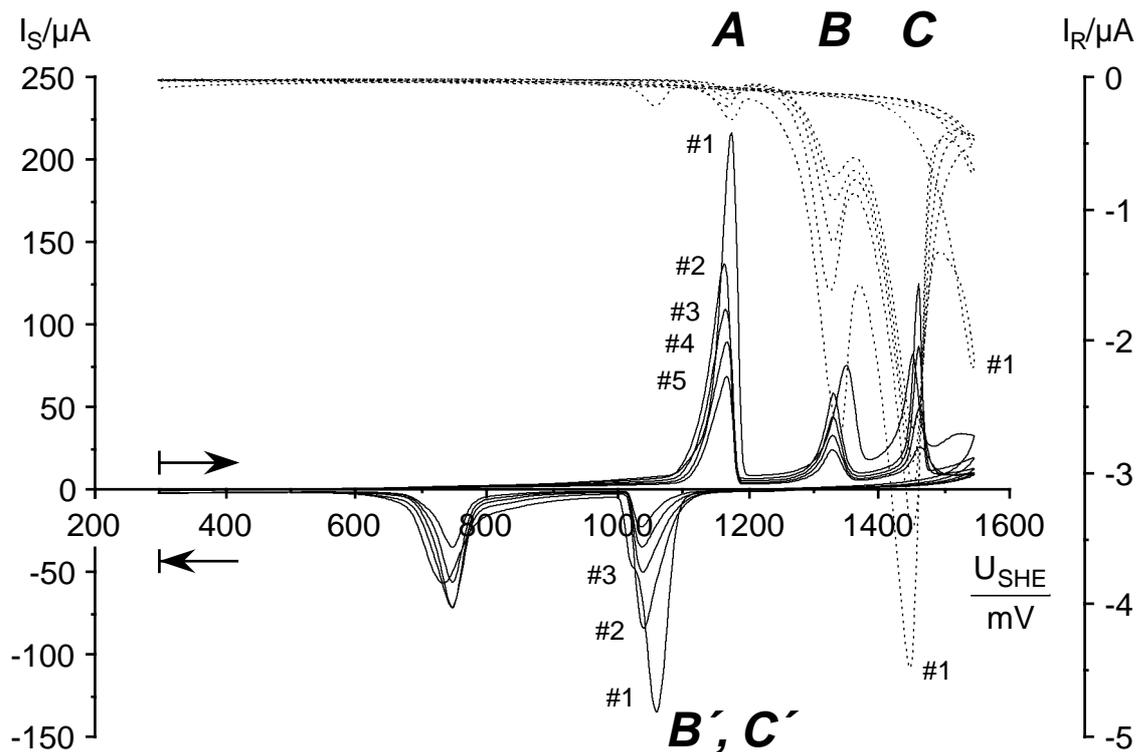
Ladung  $z$  je gelöstes CuPc-Molekül nach Zyklenzahl und Anfangsschichtdicke  $d_1$

In **Tabelle 13** sind die auf diese Weise erhaltenen  $z$ -Werte für die verschiedenen Anfangsschichtdicken und Zyklen aufgelistet. In der  $\Sigma$ -Spalte befinden sich die integralen  $z$ -Werte, die man erhält, wenn man die Summe der Ringladungen der Zyklen 1 bis 4 zur Differenz der Peakladungen zwischen 1. und 5. Zyklus  $\Delta Q_{A,S}$  nach [3.6.3] ins Verhältnis setzt und mit -1,883 multipliziert, man erhält einen über 5 Zyklen gemittelten Wert. Die Streuung der  $z$ -Werte zwischen 0,7 und 2,5 ist recht hoch und muß auf den eingangs erwähnten systematischen Fehler von bis zu -5 % bei der Stoffmengenbestimmung zurückgeführt werden. Bei der Differenzbildung für zwei aufeinanderfolgende Zyklen verstärkt sich dieser Fehler u. U. erheblich. Die Differenz über alle Zyklen ist dagegen weniger anfällig, und die integralen  $z$ -Werte ( $\Sigma$ -Spalte) streuten weniger stark. Sie hatten ihr Maximum bei den mittleren Schichtdicken. Über alle Werte gemittelt ergibt sich  $z$  zu 1,5. Es gingen ein- und zweiwertige CuPc-Kationen, im Schnitt zu gleichen Teilen, in Lösung. Es könnten aber auch ungeladene CuPc-Moleküle und/oder geladene Molekülaggregate die Scheibe verlassen haben – es wurden auch  $z$ -Werte unter 1 bestimmt.

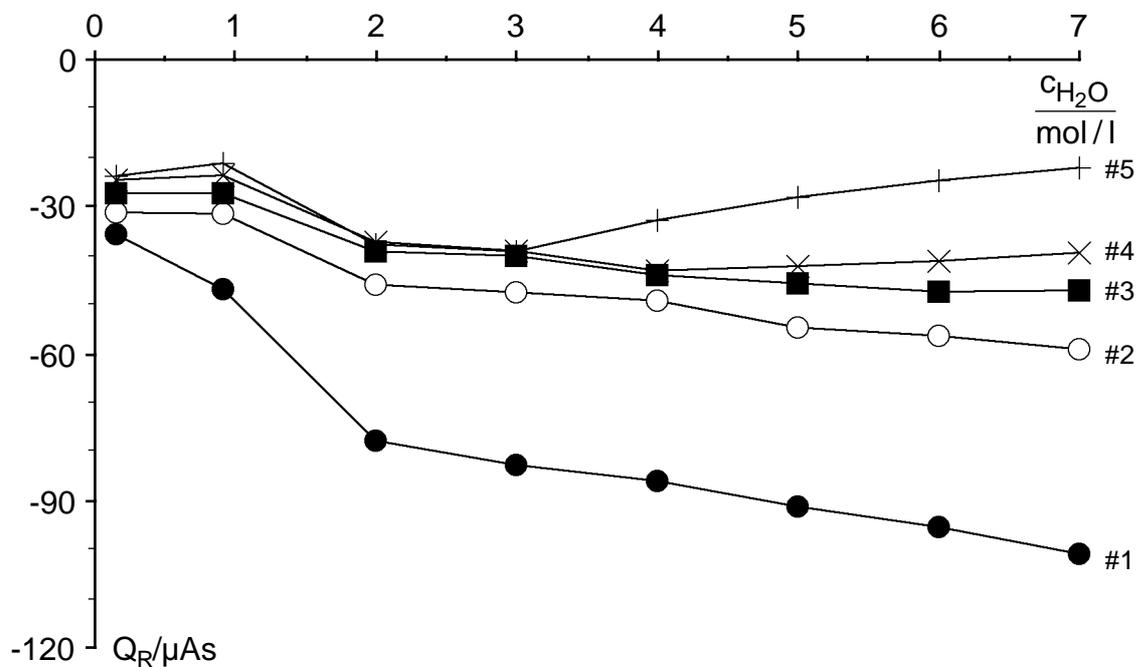
### 3.6.2.2 Wasserreihe

**Bild 78** zeigt 5 Zyklen einer CuPc/RRSE in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN + 2 mol/l H<sub>2</sub>O. Die Scheibenströme zeigten im Vergleich zu den Messungen ohne Wasser (Bild 71) kaum Unterschiede, die Peaks **B** und **C** traten allenfalls etwas schärfer hervor. Die Ringströme wurden allerdings in deutliche Peaks aufgelöst, die sich nun den Scheibenpeaks **A-C** zuordnen ließen. Im 1. Zyklus erzeugte auch der Rereduktionspeak **B'**, **C'** ein kleines Signal im Ringstrom.

Die Auftragung der Ringladungen nach Zyklenzahl und Wasserkonzentration in **Bild 79** verdeutlicht nochmals die sehr viel stärkere CuPc-Auflösung in den 1. Zyklen. Die Korrelation zwischen Wassergehalt und Ringladung ist nur in den 1. Zyklen deutlich ausgeprägt. In den 5. Zyklen nahm die Auflösung mit zunehmender Wasserkonzentration ab, weil die Schichten bei höherer Auflösung in den Zyklen 1-4 schon ausgedünnt waren.



**Bild 78:** 311 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ mol/l}$   
 — 5 Zyklovoltammogramme der CuPc/Pt-Scheibe mit  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $300 \text{ mV } U_{SHE}$



**Bild 79:** Wasserreihe: zyklometrische Ringladung gegen Wasserkonzentration  
 CuPc-Aufdampfschichten/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  
 $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , vgl. Bild 78  
 Zyklennummern: ● 1 ○ 2 ■ 3 × 4 + 5

$\frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol/l}}$	Ende von Zyklus-Nr.:				$\Sigma$
	1	2	3	4	
0,16	0,5	1,4	1,1	0,8	<b>0,8</b>
0,92	0,6	1,2	1,1	0,7	<b>0,8</b>
2	0,8	0,9	0,8	0,8	<b>0,8</b>
3	0,7	0,8	0,7	0,7	<b>0,7</b>
4	0,7	0,7	0,7	0,7	<b>0,7</b>
5	0,7	0,8	0,7	0,8	<b>0,8</b>
6	0,8	0,8	0,7	0,8	<b>0,8</b>
7	0,8	0,9	0,8	0,7	<b>0,8</b>

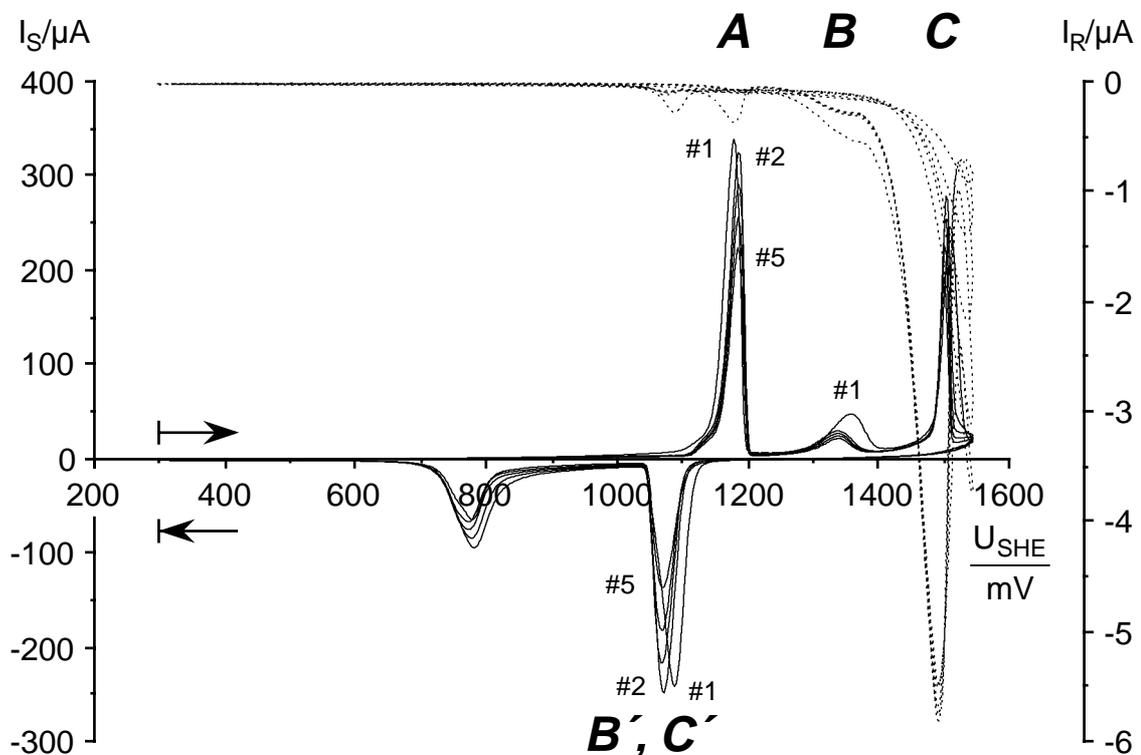
**Tabelle 14:**

Ladung  $z$  je gelöstes CuPc-Molekül nach Zyklenzahl und Wassergehalt  $c_{\text{H}_2\text{O}}$

**Tabelle 14** führt die Ladungen  $z$  je aufgelöstes CuPc-Molekül, geordnet nach Wasserkonzentration und Zyklusnummer, auf. Die  $z$ -Werte lagen fast durchweg unter 1 und entsprachen in ihrer Größe ungefähr dem Insertionsgrad  $y_C$ .

### 3.6.2.3 Temperaturreihe

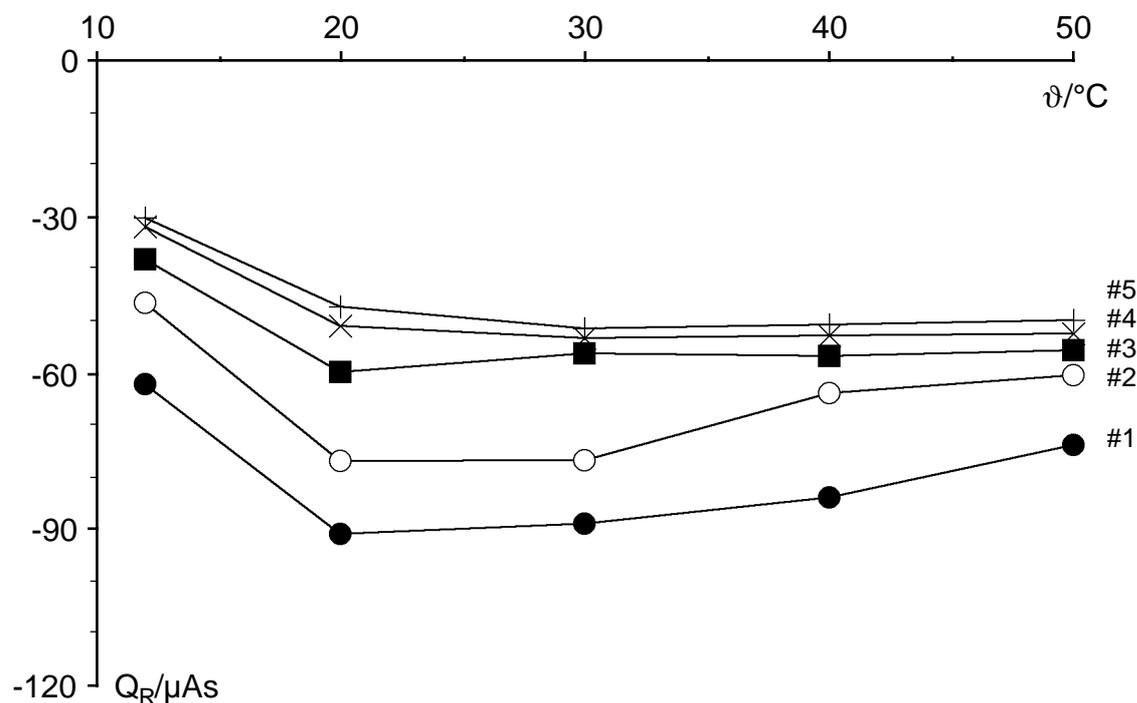
Fünf CuPc/RRSE-Zyklovoltammogramme bei 50 °C der Temperaturreihe gibt **Bild 80** wieder. Die Peaks kamen insgesamt schärfer heraus, und die Unterschiede zwischen dem 1. Zyklus und den Folgezyklen waren nicht so ausgeprägt wie bei 20 °C in Bild 71.



**Bild 80:** 463 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, unter Argon, 50 °C,  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 80$  mmol/l  
 — 5 Zyklovoltammogramme der CuPc/Pt-Scheibe mit 10 mV/s  
 ..... Ringstrom bei 300 mV  $U_{\text{SHE}}$

Naturgemäß nahm die Peakgröße von Zyklus zu Zyklus ab. Auch am Ringstromverlauf erkennt man kaum Unterschiede zwischen dem ersten Zyklus und den weiteren Zyklen. Allgemein wurden die Peaks mit zunehmender Temperatur schärfer (gemessen als Verhältnis von Peakstromdichte zu Peakladung). Offenbar verlief die Ein- und Auslagerung der Anionen bei erhöhter Temperatur leichter. Die Peaks  $C$ , ( $B'$ ,  $C'$ ) und  $A'$  wurden mit zunehmender Temperatur ins Positive verschoben. Die Änderungen waren nicht sehr stark, so daß hierfür neben kinetischen auch rein thermodynamische Effekte verantwortlich sein konnten. Im Rücklauf des ersten Zyklus wurde beim Scheibenpeak  $B'$ ,  $C'$  ein kleiner zugehöriger Ringpeak sichtbar. In allen weiteren Zyklen trat dieser Peak nur noch andeutungsweise hervor. Ähnlich verhielt es sich mit dem Ring-Pendant zum Scheibenpeak  $A$ .

In **Bild 81** sind die Ringladungen von jeweils fünf Zyklen bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Bei der niedrigsten Temperatur von 12 °C wurden in allen Zyklen die kleinsten Ringladungen registriert. Für die 1. Zyklen stellte sich die maximale Ringladung bei 20 °C ein. In den 5. Zyklen war das Maximum nur noch schwach ausgeprägt.



**Bild 81:** Temperaturreihe: zykelvoltammetrische Ringladung gegen Temperatur CuPc-Aufdampfschichten/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, unter Argon, vgl. Bild 80

Zyklennummern:  $\bullet$  1  $\circ$  2  $\blacksquare$  3  $\times$  4  $+$  5

Daß der Substanzverlust nicht unbedingt mit dem Ladungsverlust identisch war, wird offenbar, wenn man sich die  $z$ -Werte nach Zykluszahl und Temperatur in **Tabelle 15** vor

$\vartheta$ °C	Ende von Zyklus-Nr.:				$\Sigma$
	1	2	3	4	
12	0,3	1,1	1,6	2,3	<b>0,6</b>
20	1,0	1,6	1,6	1,9	<b>1,3</b>
30	1,2	1,5	1,5	1,7	<b>1,4</b>
40	1,2	1,3	1,1	1,3	<b>1,2</b>
50	1,4	0,9	1,0	1,0	<b>1,1</b>

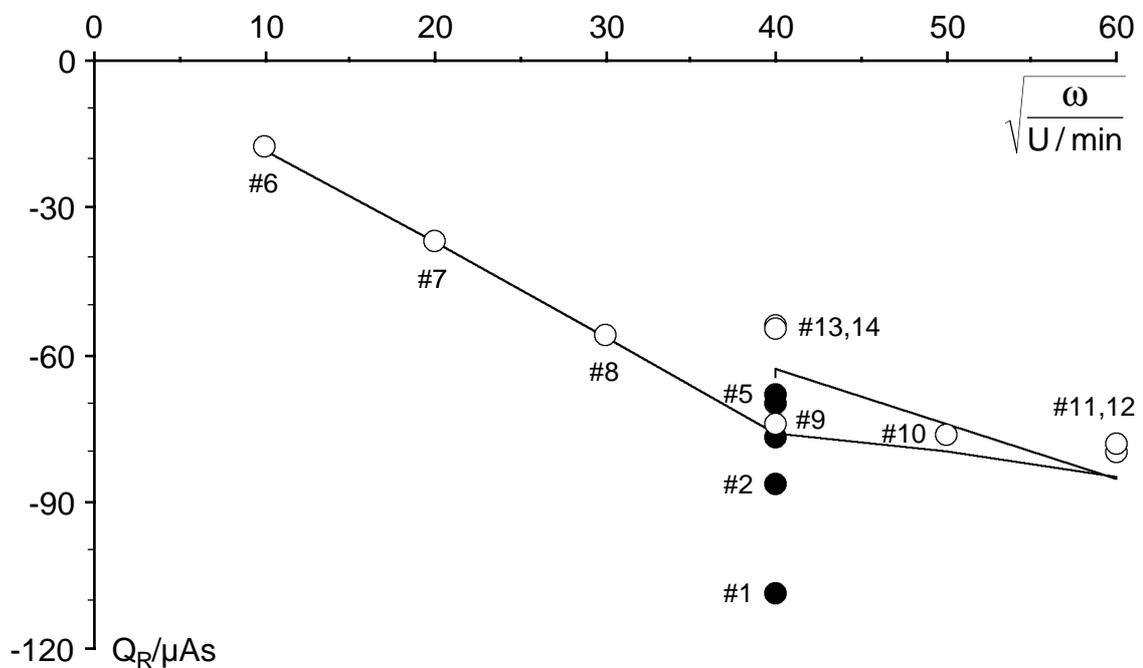
**Tabelle 15:**

Ladung  $z$  je gelöstes CuPc-Molekül nach Zyklenzahl und Temperatur  $\vartheta$

Augen führt. Die  $z$ -Werte in der  $\Sigma$ -Spalte haben qualitativ den gleichen Temperaturverlauf wie die Ringladungen. Demnach ging bei jeder Temperatur ähnlich viel CuPc verloren, allerdings in unterschiedlichen Verhältnissen von 1- und 2wertigen Kationen sowie möglicherweise ungeladenen Molekülen.

### 3.6.2.4 Drehzahlreihe

Der Verlauf der Ringladungen einer CuPc/RRSE gegen  $\sqrt{\omega}$  war bis 1600 U/min linear und knickte dann ab, **Bild 82**. Es wurde eine mit  $d_l = 770$  nm besonders dicke CuPc-Schicht zunächst 5 Zyklen bei 1600 U/min formiert und dann in der im Diagramm angegebenen Reihenfolge bei verschiedenen Drehzahlen zykl voltammetrisch vermessen.



**Bild 82:** RRSE-Drehzahlreihe: zykl voltammetrische Ringladung gegen  $\sqrt{\omega}$  Drehzahl  
 770 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$   
 $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 ● Formierzyklen (#1-5, 1600 U/min)  
 ○ Drehzahlreihe (#6-14) — nach Schichtdickenkorrektur

Zyklenzahl	Drehzahl U/min	d/nm	z
------------	-------------------	------	---

## Formierzyklen

1	1600	770	0,8
2		657	1,6
3		613	1,7
4		576	2,0
5		547	2,9

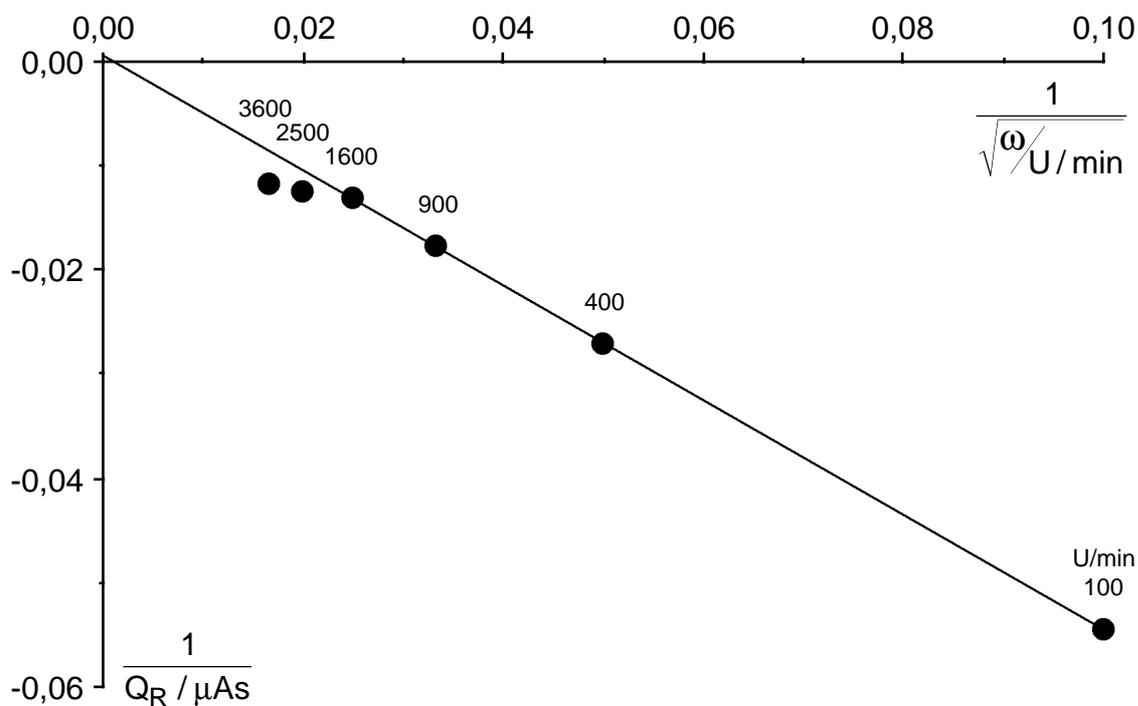
## Drehzahlreihe

6	100	527	5,5
7	400	524	3,9
8	900	516	1,2
9	1600	477	1,8
10	2500	442	1,5
11	3600	401	1,3
12		348	1,6
13	1600	307	1,6
14		279	$\Sigma: 1,50$

**Tabelle 16:**

Zyklenzahlen, Drehzahlen, Schichtdicken und z-Werte der Drehzahlreihe

Der Verlauf der Ringladung wurde hauptsächlich durch die Drehzahl geprägt. Gemäß Bild 77 spielte aber auch die Schichtdicke mit  $-0,04 \mu\text{As/nm}$  (grobgestrichelte Linie in Bild 77) eine gewisse Rolle. Der Formiereffekt kann ausgeschlossen werden. Die durchgezogene Linie in **Bild 82** gibt den Verlauf der Ringladung über die Drehzahl nach der Korrektur um den Schichtdickeneffekt wieder. Es zeigt sich, daß der Knick nichts mit der von Zyklus zu Zyklus abnehmenden Schichtdicke zu tun hat. **Tabelle 16** untermauert



**Bild 83:** RRSE-Drehzahlreihe:  $1/\sqrt{\text{Drehzahl}}$  gegen Ringladung, vgl. Bild 82  
 770 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$   
 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

● Drehzahlreihe nach Schichtdickenkorrektur      — Ausgleichsgerade

ert diesen Befund zusätzlich: die Schichtdicke lag selbst im letzten, dem 14. Zyklus, der Reihe mit 279 nm noch weit innerhalb des indifferenten Bereichs von Bild 77. Bei niedrigen Drehzahlen war die Auflösung also transportkontrolliert.

Bei der doppeltreziproken Auftragung der schichtdickenkorrigierten Drehzahlreihe in **Bild 83** ist der Achsenabschnitt der extrapolierten Ausgleichsgeraden im Rahmen der Meßgenauigkeit 0. Demnach wäre die Auflösung selbst bei unendlicher Drehzahl noch transportkontrolliert. Dann ist allerdings das Abknicken ab 1600 U/min unverständlich. Andererseits ist **Bild 82** gar kein echter Levich-Plot ( $j_{gr}$  über  $\omega^{1/2}$ ) und darf wohl auch nicht bis in die letzte Konsequenz als solcher interpretiert werden.

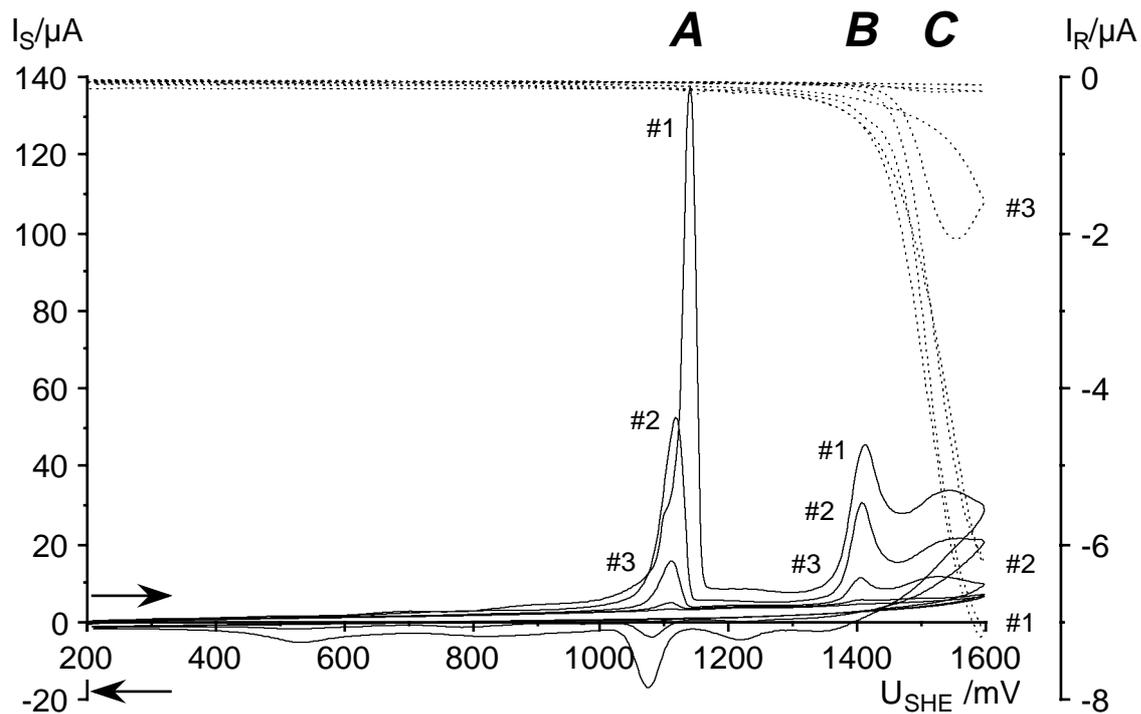
Die hohen  $z$ -Werte in **Tabelle 16** im 4. bis 7. Zyklus sind vermutlich Artefakte, die mit der Formierung der sehr dicken CuPc-Schicht zusammenhängen. Der integrale  $z$ -Wert dieser Reihe lag wie bei anderen Messungen auch bei 1,5.

### 3.6.3 RRSE-Untersuchungen mit den anderen $N_4$ -Chelaten

#### 3.6.3.1 Nickelphthalocyanin

Eine 194 nm NiPc-Aufdampfschicht zeigte im Scheibenstrom das von den stationären NiPc/GC-Stabelektroden in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN her bekannte zykovoltammetrische Verhalten. In **Bild 84** kann man sehen, daß NiPc-Schichten weniger stabil sind als CuPc-Schichten. Die NiPc-Schicht war nach drei Zyklen weitgehend abgebaut, während ähnliche CuPc-Schichten 5 und mehr Zyklen durchhielten. Die Ringströme setzten beim NiPc wie auch beim CuPc erst im Verlauf von Scheibenpeak **B** ein. Bei Peak **A** war die Schicht noch absolut stabil. Die Ringströme wurden bei Peak **C** nicht wieder kleiner wie beim CuPc, und in den höheren Zyklen nahmen sie auch nicht aufgrund des Formiereffektes wie beim CuPc ab, sondern nur weil die Schichtdicke ständig kleiner wurde. So erklärt sich die schlechtere Zyklenstabilität des NiPc. Bei Versuchsende war der Pt-Ring mit einer hauchdünnen, blauen Schicht bedeckt. Somit wurden auch gelöste NiPc-Kationen, analog zu den CuPc-Kationen, bei ihrer Reduktion am Ring abgeschieden.

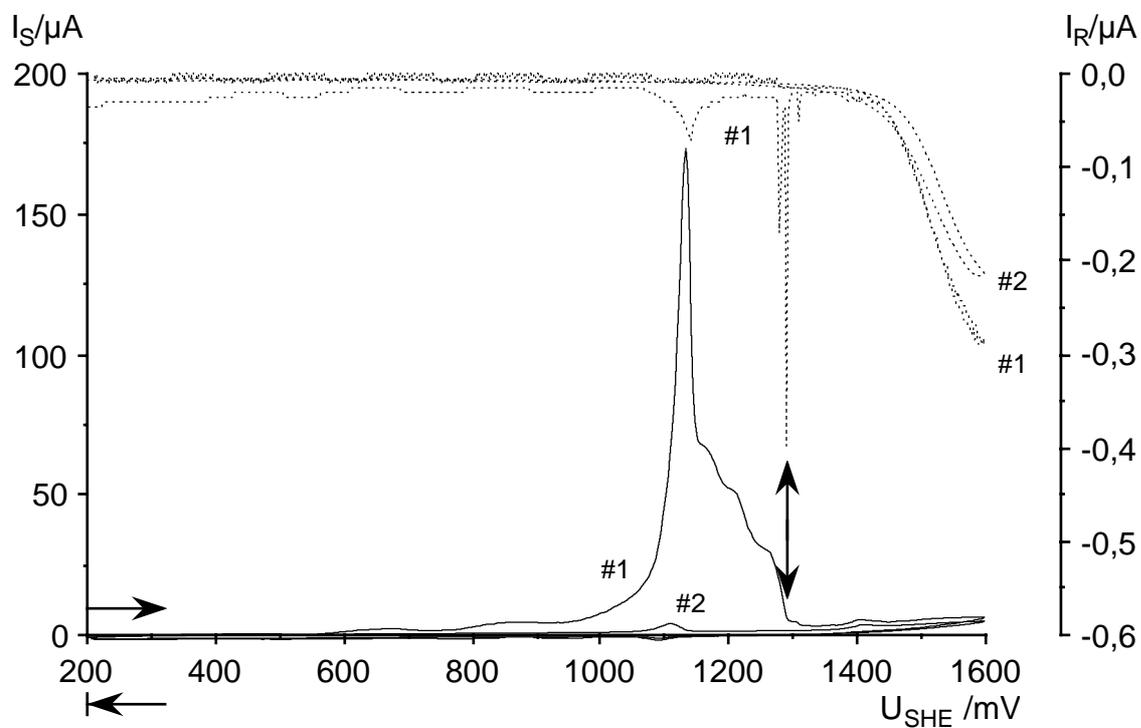
**Bild 85** zeigt zwei aufeinanderfolgende RRSE-Zykovoltammogramme einer mit 580 nm anomal dicken NiPc-Aufdampfschicht. Im ersten Zyklus, direkt hinter dem ungewöhnlich strukturierten Peak **A**, an der mit Pfeilen markierten Stelle, war die Schicht abgeplatzt – man konnte Schichtteile sehen, die von der Scheibe weggeschleudert wurden. Das NiPc zeigte dieses Verhalten allgemein bei Schichtdicken > 300 nm. Offenbar war das NiPc-Gitter weniger flexibel als das CuPc-Gitter, um die bei der Insertion der Perchlorationen auftretenden mechanischen Spannungen elastisch abzubauen.



**Bild 84:** 194 nm NiPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

— 5 Zyklovoltammogramme der NiPc/Pt-Scheibe mit  $10 \text{ mV/s}$

⋯ Ringstrom bei  $0 \text{ V } U_{SHE}$

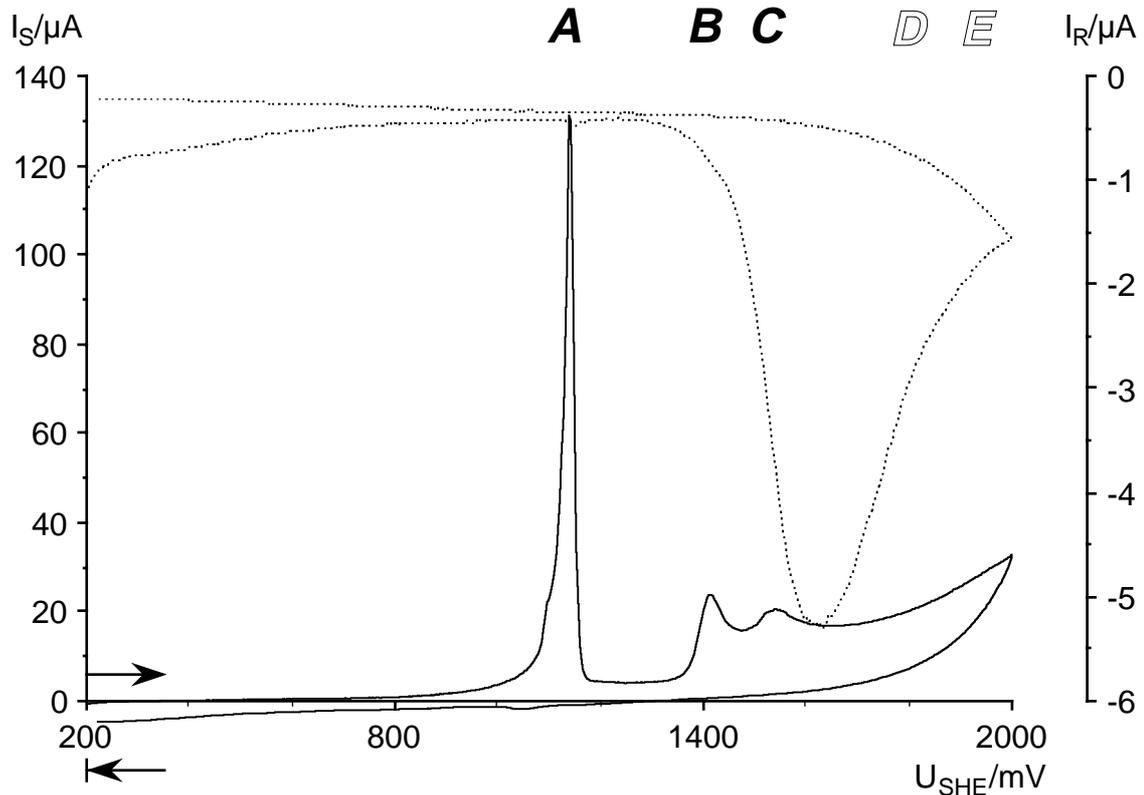


**Bild 85:**  $>580 \text{ nm NiPc}$ -Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

— Zyklovoltammogramme der NiPc/Pt-Scheibe mit  $10 \text{ mV/s}$

⋯ Ringstrom bei  $200 \text{ mV } U_{SHE}$

Eine NiPc-Aufdampfschicht auf der Pt-Scheibe der RRSE löste sich im 1. Zyklus bis 2000 mV  $U_{SHE}$  in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  vollständig auf, **Bild 86**. Dieses Verhalten wurde schon bei der Aufnahme vergleichbarer CuPc/RRSE-Zyklovoltammogramme beobachtet (Kapitel 3.6.2, Bild 73) und zeigte sich auch bei den stationären NiPc- bzw. CuPc/GC-Stabelektroden (Kapitel 3.1, Bilder 21 und 30).



**Bild 86:** 178 nm NiPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$ , unter Argon, 20 °C  
 — Zykl voltammogramm (1. Zyklus) der NiPc/Pt-Scheibe mit 10 mV/s  
 ..... Ringstrom bei 0 V  $U_{SHE}$

Die NiPc-Schicht war mit 178 nm für ein RRSE-Experiment vergleichsweise dünn, und so erklärt es sich, daß die Peaks **D** und **E** im Scheibenstrom nicht zustande kamen – die Schicht war schon so stark im Abbau begriffen, daß keine weitere Steigerung mehr möglich war. Das läßt sich deutlich am Verlauf des Ringstroms ausmachen, der zu dem Zeitpunkt, zu dem bei stationären NiPc/GC-Elektroden Peak **D** erschien (1800 mV), sein Maximum (1630 mV) längst überschritten hatte. Beim CuPc wies der Ringstromverlauf eine komplexe Feinstruktur auf, die sich durch Zusatzexperimente auf eine durch die Insertion von Perchlorationen induzierte anodische Auflösung zurückführen ließ (Kapitel 3.6.2, Bilder 74 und 75). Dagegen zeigte der Ringstrom beim NiPc nur einen unstrukturierten breiten Peak, dessen linke ansteigende Flanke von der Durchtrittskinetik (ca. 130 mV/Dekade) der anodischen NiPc-Auflösung an der Scheibe bestimmt

wurde. Die logistische Begrenzung sorgte für das Abflachen und das schließliche Abklingen des Ringstroms. Die Anioneninsertion bei **B** und **C** rief beim NiPc keine induzierte anodische Auflösung des Materials hervor. Ioneninsertion und aktive anodische Auflösung schienen sich beim NiPc unabhängig voneinander zu überlagern. Damit ließe sich auch das Fehlen des Formiereffektes bei den Auflösungsdaten begründen.

Die Ladungsbilanz getrennt nach Ring und Scheibe wies wie für den analogen CuPc-Versuch einen Fehlbetrag in der Ringladung von hier ca. 22 % aus (s. Erläuterung in Kapitel 3.6.2 zu Bild 73) und läßt somit vermuten, daß bei der aktiven anodischen Auflösung auch ganze NiPc(ClO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>-Kristallite mitgerissen wurden, die am Ring nicht mehr entladen werden konnten. Über Peak **A** mit  $y_A = 0,42$  wurde für diesen Versuch ein  $z$ -Wert von 1,0 errechnet. Der Mittelwert der integralen  $z$ -Werte aller NiPc/RRSE-Versuche lag bei  $1,5 \pm 0,28$ .

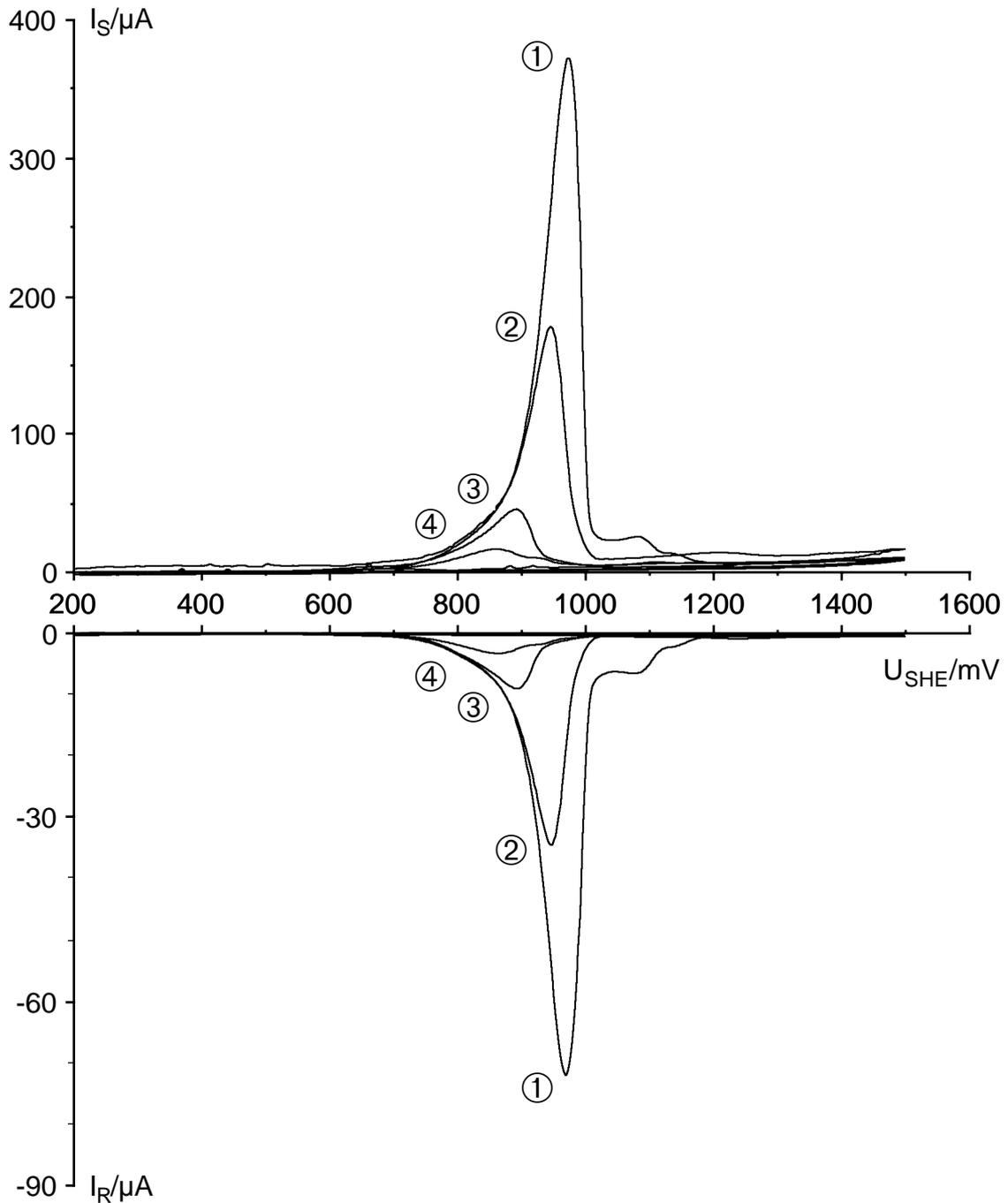
### 3.6.3.2 Cobalt- und Eisenphthalocyanin

CoPc- und FePc-Aufdampfschichten zeigten in ihren RRSE-Zyklovoltammogrammen in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN ein einander gleiches und von CuPc- und NiPc-Schichten abweichendes Verhalten. Sie lösten sich im 1. Zyklus komplett auf, und zwar unabhängig von der Schichtdicke, **Bilder 87** und **88**. Die Scheibe war danach jeweils blank. Am Ring hatte sich eine feine blaue CoPc- bzw. graugrüne FePc-Schicht abgeschieden.

Auffällig ist, daß der Ringstromverlauf jeweils das exakte negative Spiegelbild des Scheibenstromverlaufes, reduziert um den Faktor 0,21 (CoPc) bzw. 0,22 (FePc), abgibt. Das Übertragungsverhältnis der RRSE von  $N_{exp} = 0,223$  wurde also bei der anodischen Auflösung von CoPc bzw. FePc an der Scheibe und der kathodischen Rereduktion am Ring im Rahmen der Meßgenauigkeit erreicht. Demnach ging der gesamte anodische Strom an der Scheibe in die Auflösung des Materials und wurde mit diesem im Übertragungsverhältnis zum Ring transportiert. Die Insertion von Anionen läßt sich somit für CoPc und FePc ausschließen.

Zur Berechnung der Schichtdicken, die in den **Bildern 87** und **88** angegeben sind, wurde  $z = 1$  angenommen. Grundlage dieser Annahme waren die  $z$ -Werte in den analogen Zyklovoltammogrammen von stationären CoPc- bzw. FePc/GC-Stabelektroden für den jeweiligen Peak **A** (CoPc:  $z_A = 0,99$ ; FePc:  $z_A = 0,89$ ; vgl. Kapitel 3.4, Tabelle 12).

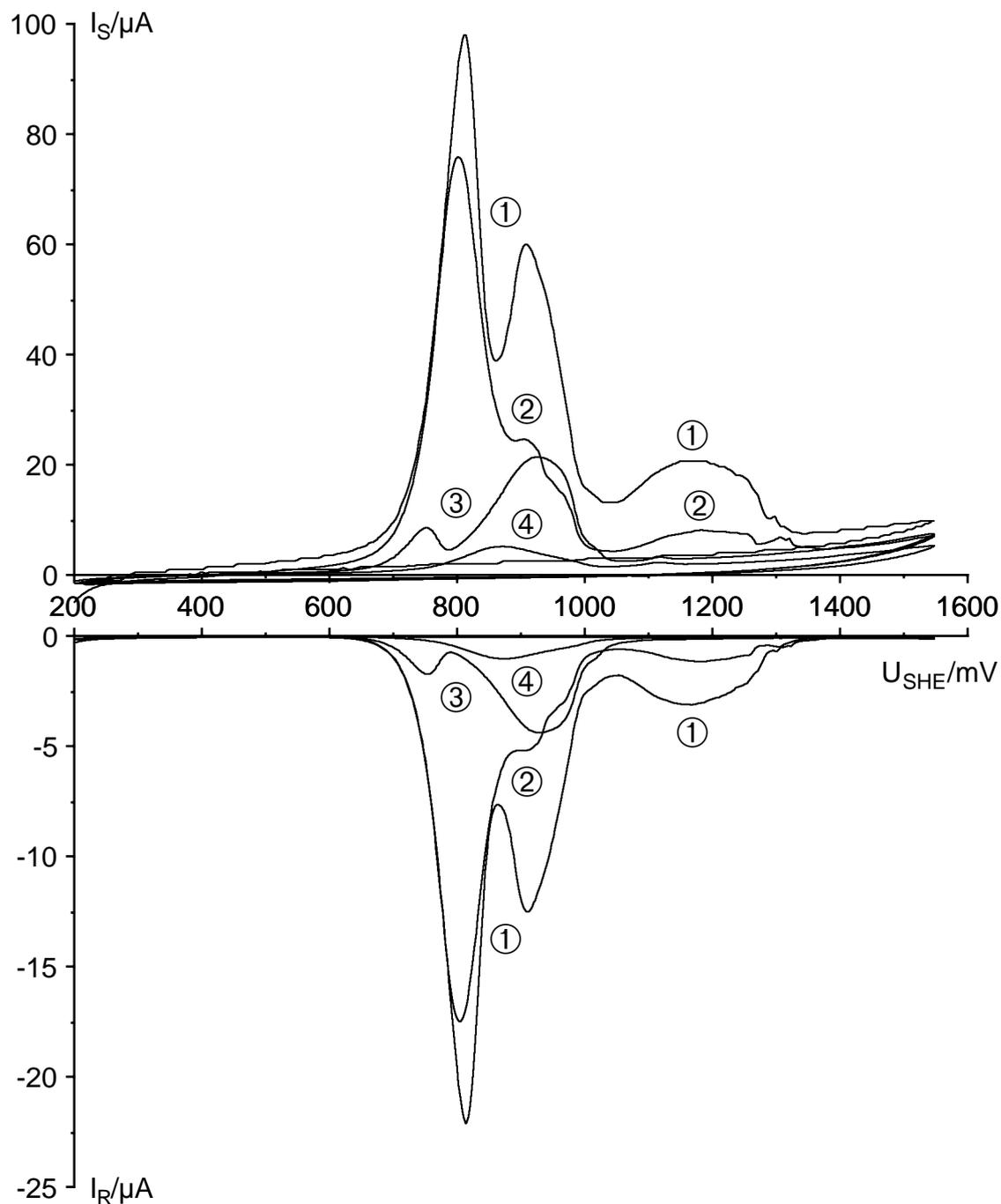
Die Zyklovoltammogramme des FePc wiesen im Gegensatz zu denjenigen des CoPc vom Peakmuster her eine große Variantenvielfalt auf. Eine ähnliche Situation ergab sich auch bei CoTAA/GC-Stabelektroden (Kapitel 3.2.1, Bild 35) und wurde dort mit einer



**Bild 87:** Unterschiedlich dicke CoPc-Aufdampfschichten/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit  $1600 \text{ U/min}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 86 \text{ mmol/l}$   
 $d_f/\text{nm}$ : ① 600 ② 277 ③ 86 ④ 37  
 Oben: Zyklovoltammogramme (1. Zyklen) der CoPc/Pt-Scheiben mit  $10 \text{ mV/s}$   
 Unten: Ringstrom bei  $200 \text{ mV } U_{SHE}$

möglichen Koexistenz verschiedener Kristallmodifikationen begründet, die sich je nach Aufdampfbedingungen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen bilden und aufgrund ihrer leicht unterschiedlichen thermodynamischen Stabilität auch bei verschiedenen Potentialen reagieren müssten. Alternative Erklärungsversuche müssen berücksichtigen,

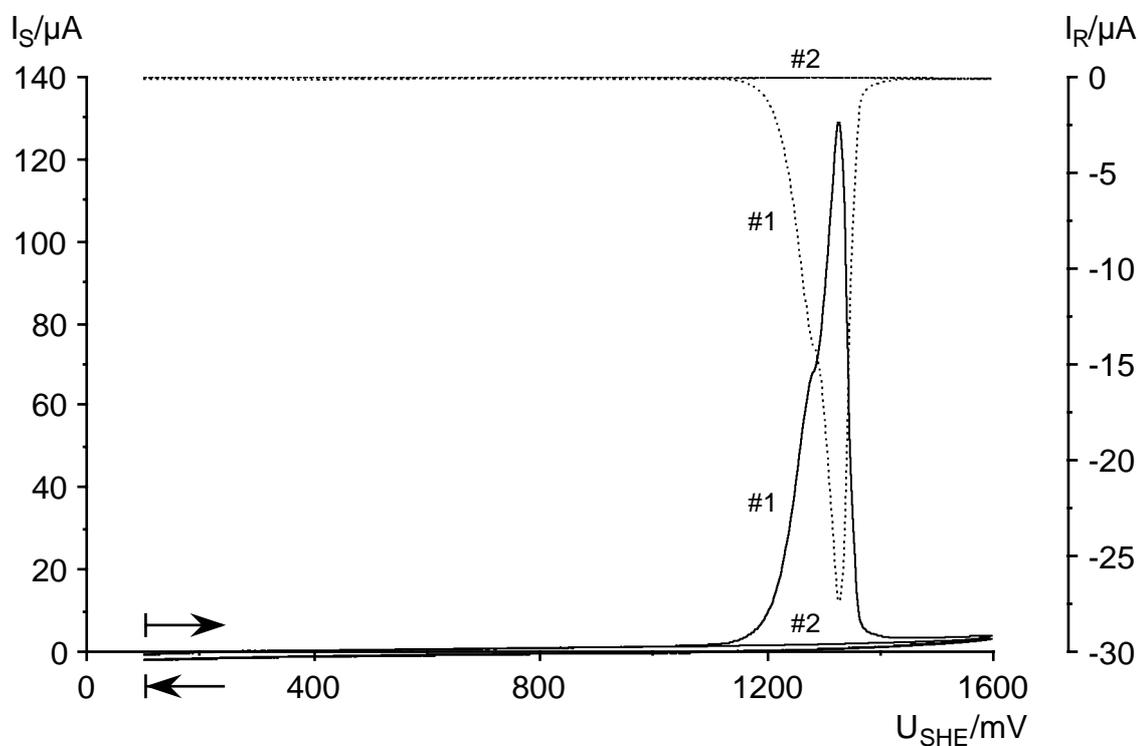
daß es sich bei den Satellitenpeaks in **Bild 88**, wegen der hohen Konvektion an der RRSE, unmöglich um Redoxprozesse von zuvor gelösten Spezies handeln kann, zumal solche im Moment ihrer Auflösung am Ring nachweisbar sind. Wie schon ausgeführt, scheidet auch die mehrstufige Anioneninsertion als Erklärungsmöglichkeit aus.



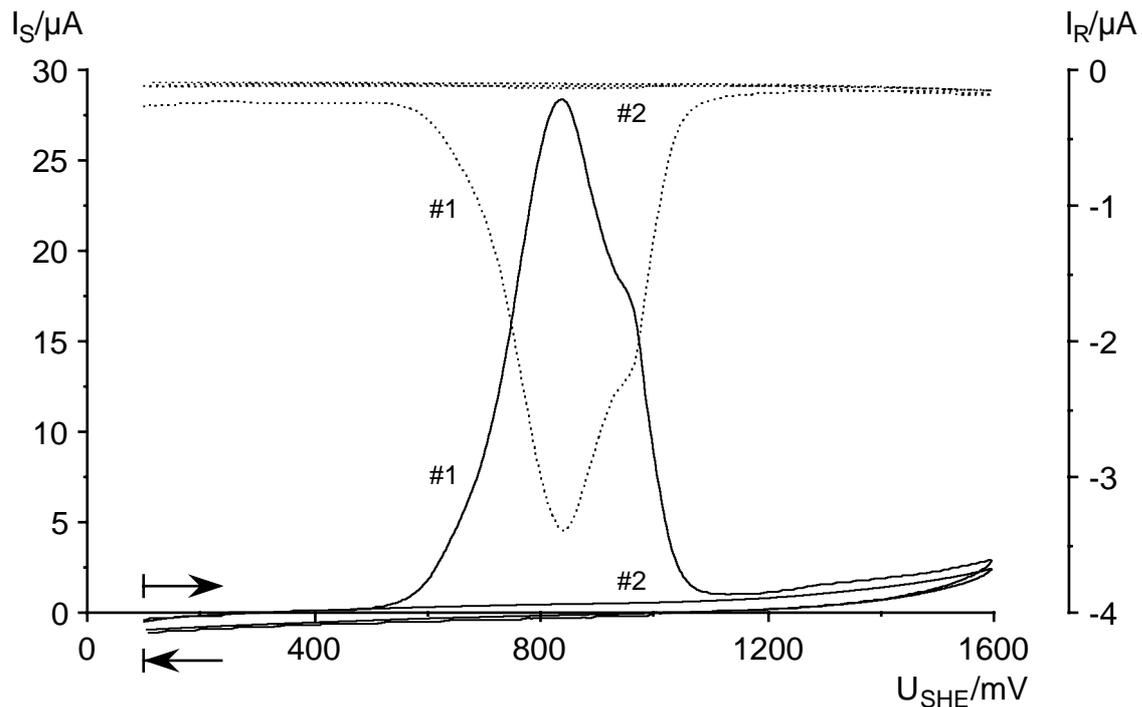
**Bild 88:** Unterschiedlich dicke FePc-Aufdampfschichten/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit  $1600 \text{ U/min}$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 48 \text{ mmol/l}$   
 $d_f/\text{nm}$ : ① 320 ② 207 ③ 68 ④ 18  
 Oben: Zyklovoltammogramme (1. Zyklen) der FePc/Pt-Scheiben mit  $10 \text{ mV/s}$   
 Unten: Ringstrom bei  $200 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$

### 3.6.3.3 Kupfer- und Cobalttetraphenylporphin und Cobalttetraazaannulen

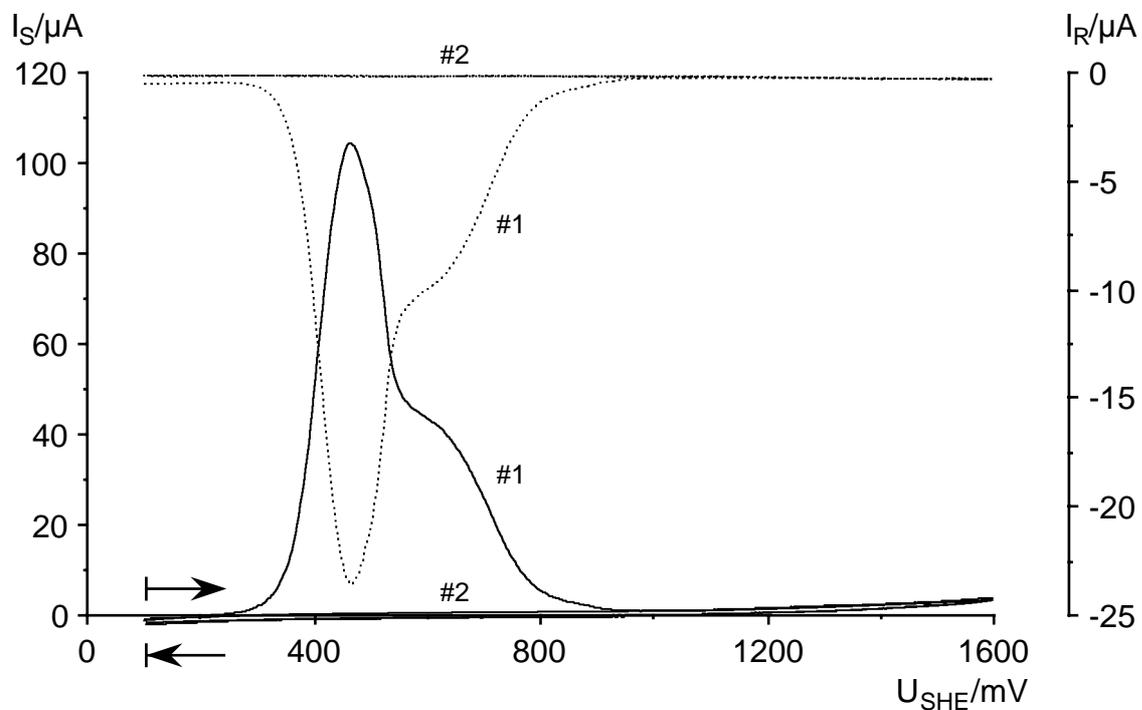
In ihren RRSE-Experimenten in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  lösten sich Cu- und CoTPP- sowie CoTAA-Aufdampfschichten schon im 1. Zyklus vollständig anodisch auf und gaben damit ein ähnliches Bild ab wie die Phthalocyanine des Eisens und Cobalts. Die zwei stark überlappenden anodischen Auflösungspeaks im Scheibenstrom wurden begleitet von ihren spiegelbildlichen Entsprechungen im Ringstrom. In Wiederholversuchen fanden sich die überlappenden Peaks teils in unterschiedlichen Verhältnissen wieder. Die Variationsbreite war aber bei weitem nicht so groß wie beim FePc. Die zugehörigen Ringpeaks erschienen immer exakt spiegelbildlich. Im Gegensatz zu den Phthalocyaninen schieden sich weder die beiden Tetraphenylporphine noch das Cobalttetraazaannulen bei ihrer Rereduktion am Ring ab. Bei Versuchsende waren jeweils Ring und Scheibe blank. Für CuTPP und CoTAA stimmte das Verhältnis von Ringladung über Scheibenladung mit 0,22 bzw. 0,21 nahezu mit dem Übertragungsverhältnis der RRSE überein. Für CoTPP dagegen belief sich  $Q_R/Q_S$  nur auf 0,10 und zeigte damit an, daß nicht alles anodisierte Material, das die Scheibe verließ, am Ring entladen werden konnte. Die Schichtdicken wurden aus den Ladungsmengen unter den Scheibenpeaks mit der Annahme von  $z = 1$  berechnet (vgl. Kapitel 3.4, Tabelle 12).



**Bild 89:** 242 nm CuTPP-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon, 20 °C  
 — Zykelvoltammogramme (1. und 2. Zyklus) der CuTPP/Pt-Scheibe, 10 mV/s  
 ..... Ringstrom bei 100 mV  $U_{SHE}$



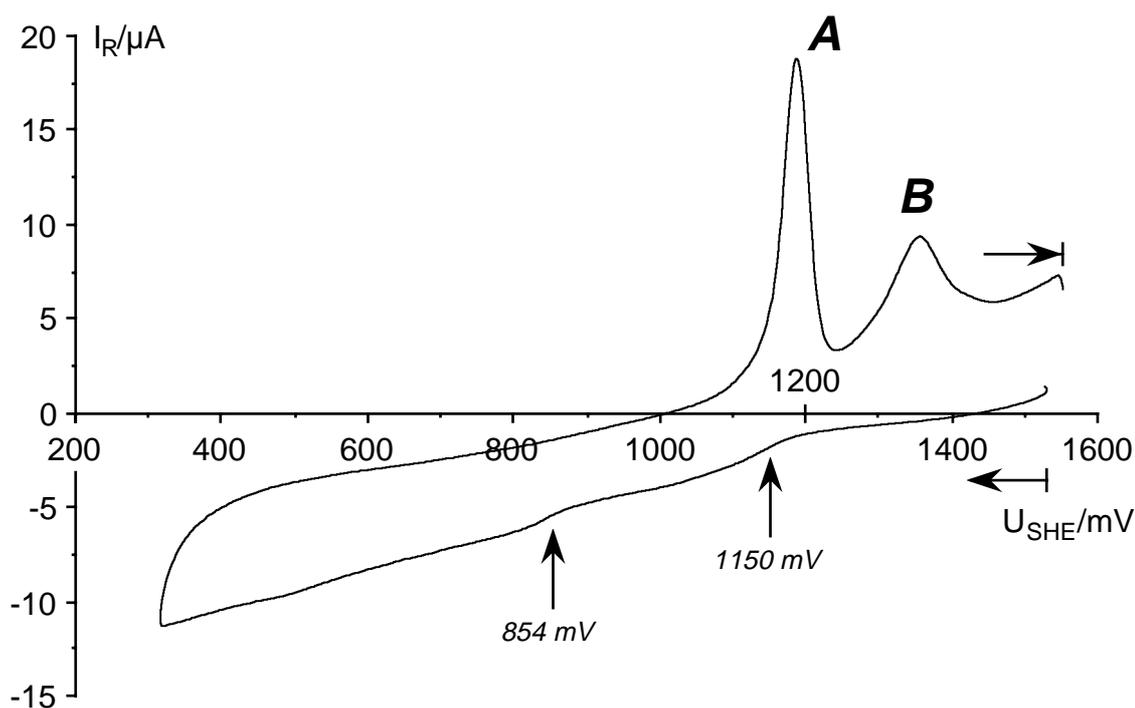
**Bild 90:** 170 nm CoTPP-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 — Zykelvoltammogramme (1. und 2. Zyklus) der CoTPP/Pt-Scheibe,  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $100 \text{ mV } U_{SHE}$



**Bild 91:** 280 nm CoTAA-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 — Zykelvoltammogramme (1. und 2. Zyklus) der CoTAA/Pt-Scheibe,  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $100 \text{ mV } U_{SHE}$

### 3.6.6 Simultane Voltammetrie von Scheibe und Ring

Es stellte sich die Frage nach Anzahl und Potential der Redoxstufen der von der Scheibe anodisch aufgelösten  $N_4$ -Chelatkationen. Zur Klärung wurden simultane Ring-/Scheibenvoltammogramme von CuPc- und FePc-Aufdampfschichten in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  aufgenommen, **Bilder 92** und **93**. Das Scheibenpotential wurde in einem Bereich, in dem die anodische Auflösung genügend stark war (linke Flanke des CuPc-Peak **C** bzw. der gesamte FePc-Peak **A**), langsam mit 1 bzw. 5 mV/s gesteigert. Im selben Zeitraum wurden schnelle Ringzyklen mit 100 mV/s, beginnend bei dem positiven Potential von 1550 mV bis hinunter auf 300 bzw. 200 mV  $U_{SHE}$  und zurück, gefahren. Somit ließen sich die positiv geladenen Kationen, die die Scheibe verließen zykl voltammetrisch untersuchen. Durch den dynamischen Charakter des Experiments, insbesondere war die Auflösungsrate an der Scheibe während eines Ringzyklus nicht konstant, ist allerdings nur eine qualitative Auswertung möglich.

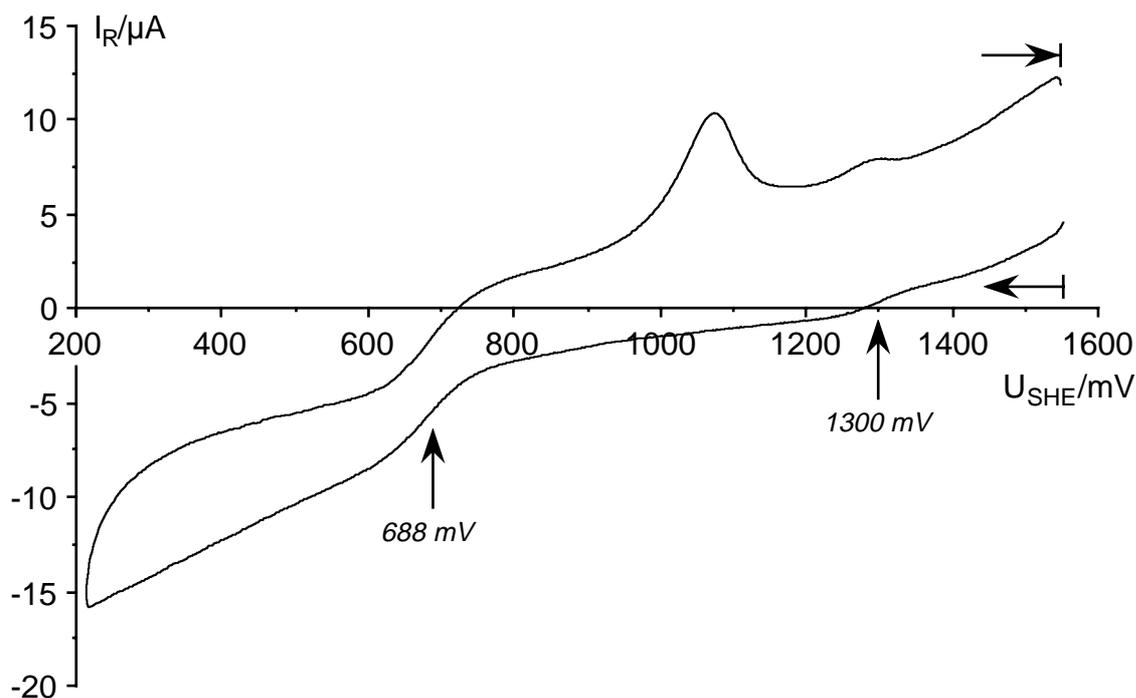


**Bild 92:** ca. 300 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$ , unter Argon, 20 °C  
Zykl voltammogramm des Rings mit 100 mV/s von 1550 → 300 mV und zurück, gleichzeitig wurde das Scheibenpotential ab 1450 mV mit 1 mV/s auf 1475 mV gesteigert (linke Flanke von Peak **C**)

Im Ringzykl voltammogramm von CuPc in **Bild 92** zeigten sich zwei kathodische Wellen mit Halbstufenpotentialen von 1150 und 854 mV  $U_{SHE}$ . Das führt zu dem Schluß, daß bei der anodischen Auflösung an der Scheibe 1- und 2wertige CuPc-Kationen frei-

gesetzt wurden. In Kapitel 3.6.2 wurden für CuPc  $z$ -Werte zwischen 1 und 2 erhalten, und im Schnitt über alle CuPc-Experimente wurde ein  $z$  von 1,5 ermittelt.

Im Rücklauf in positiver Richtung waren die Insertionspeaks **A** und **B** (Peak **C** entfällt bei Spannungsgeschwindigkeiten über 50 mV/s, s. Kapitel 3.3.1) ein Indiz dafür, daß CuPc-Kationen auch hier bei ihrer Rereduktion auf dem Ring abgeschieden wurden.



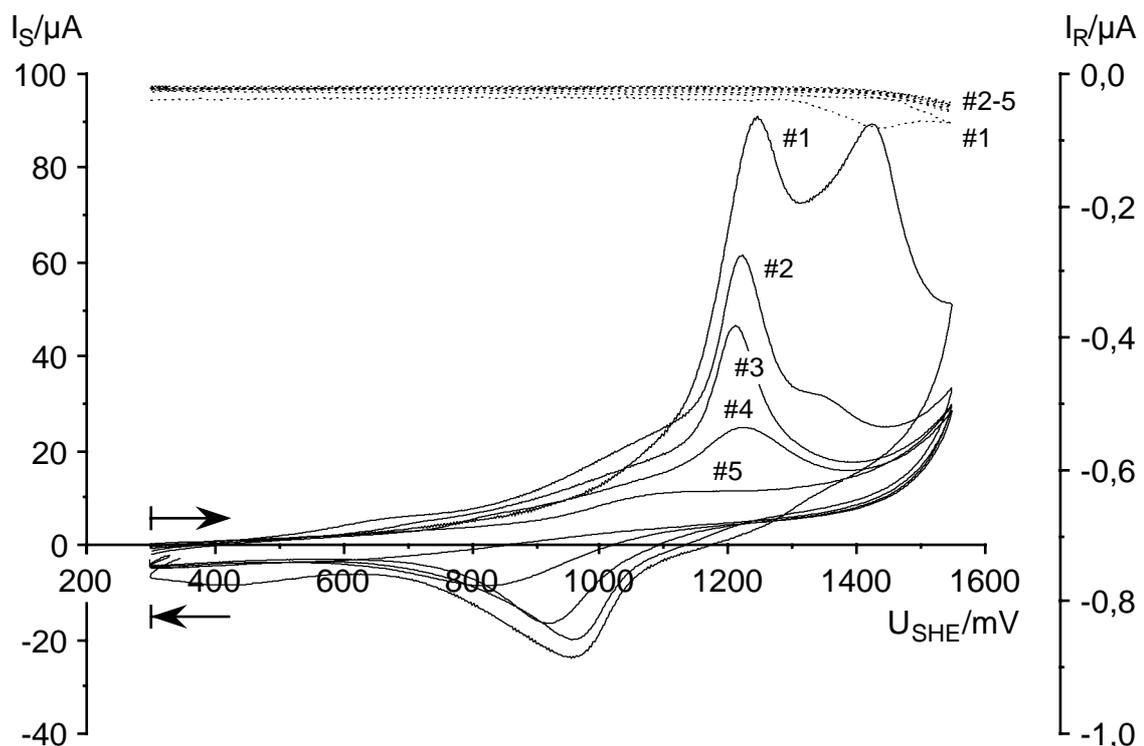
**Bild 93:** ca. 200 nm FePc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, unter Argon, 20 °C  
Zyklovoltammogramm des Rings mit 100 mV/s von 1550 → 200 mV und zurück, gleichzeitig wurde das Scheibenpotential ab 850 mV mit 5 mV/s auf 985 mV gesteigert (gesamter Peak **A**)

Das Ringzyklovoltammogramm von FePc in **Bild 93** weist nur eine kathodische Welle bei 688 mV auf. Bei dem im Vergleich zum CuPc deutlich niedrigeren Potential des FePc-Auflösungspeaks gingen offenbar nur 1wertige FePc-Kationen in Lösung. In Kapitel 3.4 wurde ein  $z$  für die FePc-Auflösung um 1 bestimmt, s. Tabelle 12. Die Welle bei 1300 mV erwies sich auch nach Abzug der Grundkurve des Pt-Rings als anodisch. Demnach könnten oberhalb 1300 mV FePc<sup>1+</sup>-Kationen zu FePc<sup>2+</sup>-Kationen oxidiert worden sein.

Im positiven Rücklauf zeigten sich auch hier anodische Peaks, die dem FePc-Niederschlag auf dem Ring zugeordnet werden müssen, und bei denen sich dieser wieder auflöste. Von der Potentiallage kamen sie den Satellitenpeaks in den FePc-Zyklovoltammogrammen in Bild 88, Kapitel 3.6.3.2 näher als dem Hauptpeak.

### 3.6.7 RRSE-Untersuchungen in wäßrigen Elektrolyten

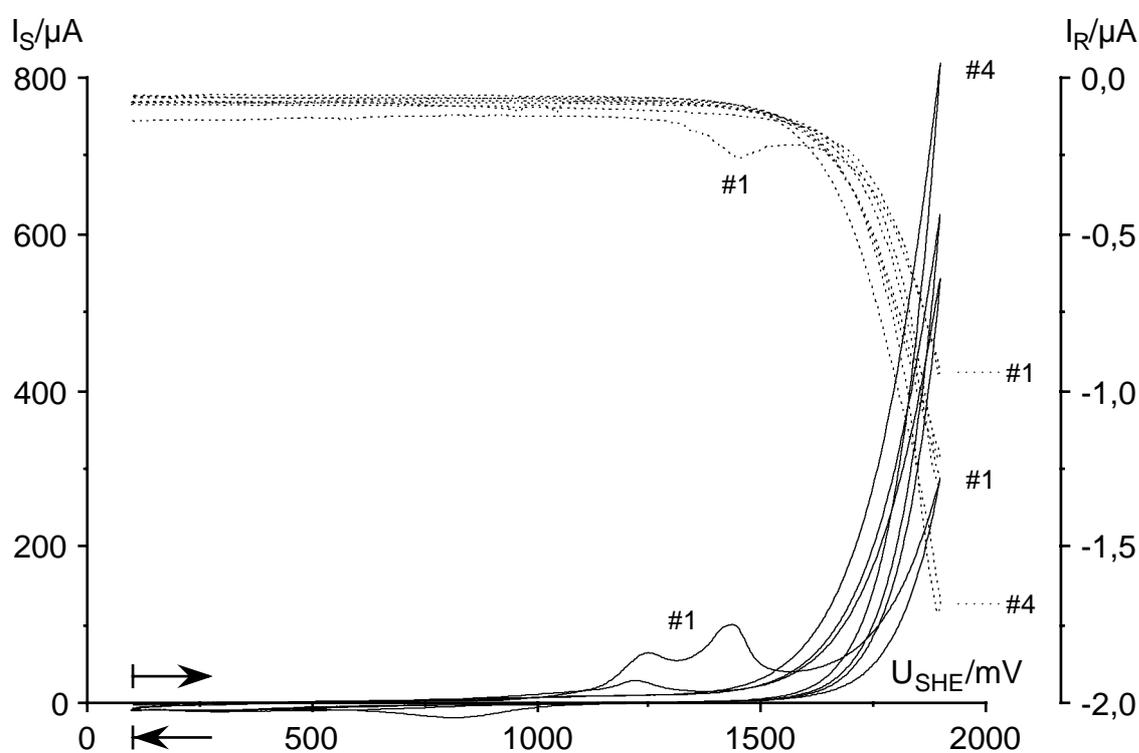
Im neutralen wäßrigen 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ -Elektrolyten wurden CuPc- und FePc-Aufdampfschichten mit der RRSE-Technik untersucht. Mit den MePc/RRSE-Zyklovoltammogrammen ließ sich im wesentlichen das Verhalten reproduzieren, das auch die stationären MePc/GC-Stabelektroden im neutralen wäßrigen Elektrolyten an den Tag legten (s. Kapitel 3.2.3.3, Bild 47). **Bild 94** zeigt 5 aufeinanderfolgende Zyklen mit 10 mV/s einer ca. 500 nm dicken CuPc-Aufdampfschicht auf der Pt-Scheibe der RRSE.



**Bild 94:** ca. 350 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ /Wasser, unter Argon, 20 °C  
 ——— Zykovoltammogramme (1. bis 5. Zyklus) der CuPc/Pt-Scheibe, 10 mV/s  
 ..... Ringstrom bei 300 mV  $U_{SHE}$

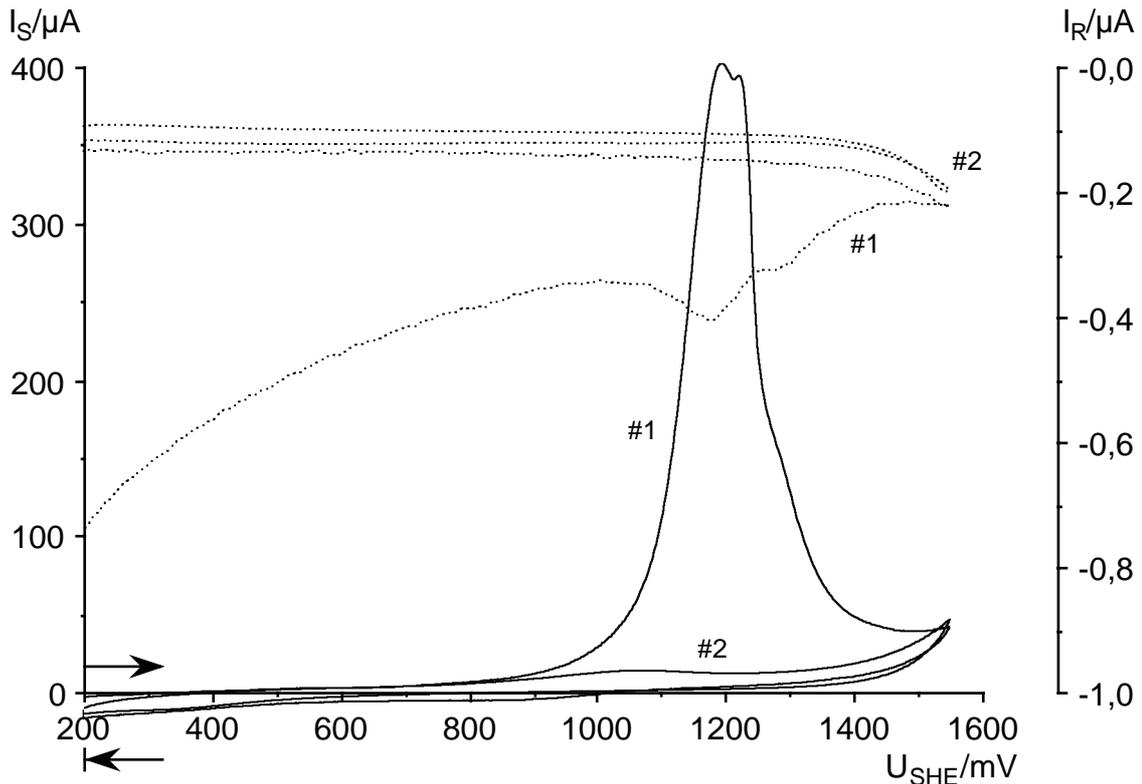
Im ersten Zyklus kann man im Scheibenstrom noch zwei anodische Peaks deutlich unterscheiden. Man erkennt einen im Vergleich zum  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Elektrolyten außerordentlich schwachen zum zweiten Scheibenpeak gehörigen Ringpeak ( $< 0,1 \mu\text{A}$ ). Im folgenden blieben die Ringströme aber so gut wie 0. Die kathodischen Rereduktions-Scheibenströme im Rücklauf waren immer sehr viel kleiner, als die vorhergegangenen Oxidationsströme im Hinlauf, die dann auch unausbleiblich von Zyklus zu Zyklus rasch abnahmen. Am Ende war noch eine intakte, blaue Schicht auf der Scheibe zu sehen. Der Ring war blank. Das CuPc wurde also nicht anodisch aufgelöst, sondern wie bei den CuPc/GC-Stabelektroden durch die Irreversibilität der Insertion im Wäßrigen deaktiviert.

Für **Bild 95** ist eine neue 500 nm CuPc-Aufdampfschicht bis 1900 mV vermessen worden. Ab etwa 1500 mV begann die Sauerstoffentwicklung. Diese war im 1. Zyklus noch gehemmt, wurde aber zusehends stärker. Am Ring (bei 100 mV  $U_{SHE}$ ) ließ sich nur ein geringer Anteil des gebildeten Sauerstoffs nachweisen. Nach 4 Zyklen war immer noch eine blaue, wenn auch rissige und löcherige, Schicht auf der Scheibe vorhanden. Der Ring war nach wie vor blank. Auch in den Zyklen bis 1900 mV konnte keine anodische Auflösung des CuPc festgestellt werden. Die Sauerstoffentwicklung wurde durch die CuPc-Schicht inhibiert und fand offenbar an der Pt-Basis, zunächst am Grund der Poren, statt. Hierdurch wurden Teile der Schicht aufgerissen, so daß sich die  $O_2$ -Entwicklung an den zyklensweise zusätzlich freigelegten Pt-Flächen verstärken konnte.



**Bild 95:** ca. 350 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{Wasser}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 — Zykelvoltageammogramme (1. bis 4. Zyklus) der CuPc/Pt-Scheibe,  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $100 \text{ mV } U_{SHE}$

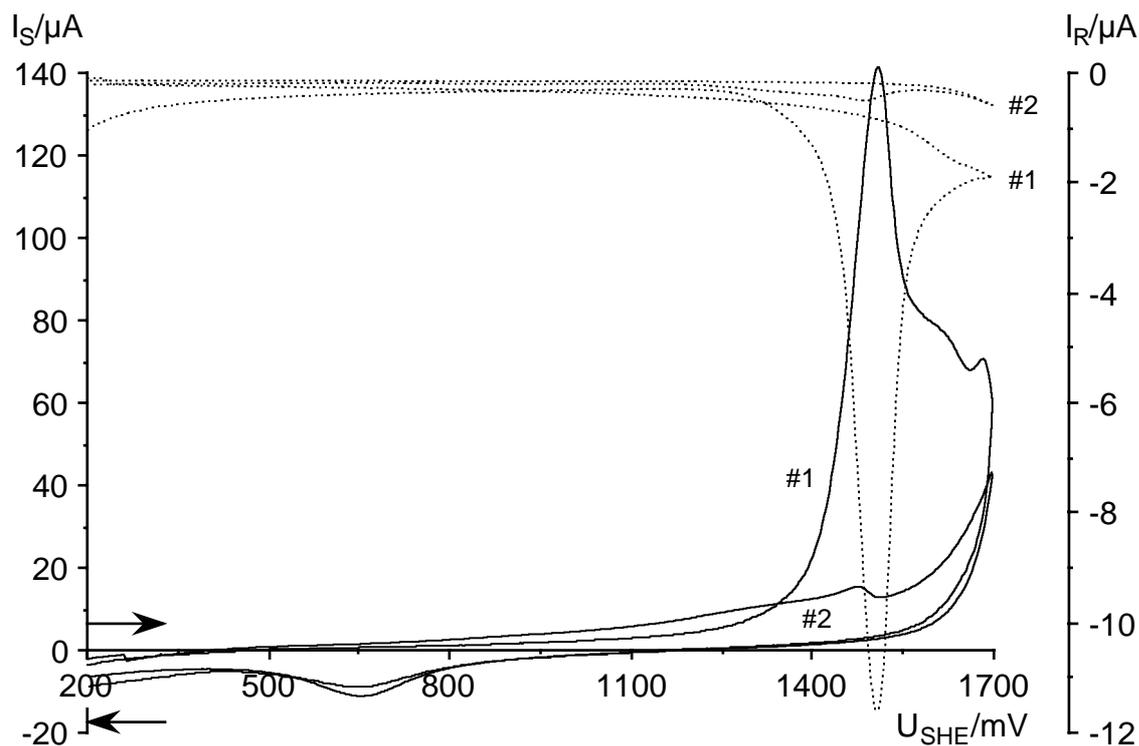
**Bild 96** zeigt 2 Zyklen einer FePc-Aufdampfschicht an einer Pt-Pt-RRSE im wäßrigen Elektrolyten. Man erkennt im ersten Zyklus einen großen irreversiblen Oxidationspeak. Es zeigte sich weder eine Rereduktion im Rücklauf noch eine neuerliche Oxidation im 2. Zyklus. Auch hier blieb der Ringstrom (bei  $200 \text{ mV } U_{SHE}$ ) außerordentlich klein. Nach beendetem Experiment war auf der Scheibe noch eine intakte, grüne Schicht vorhanden, der Ring war auch hier blank.



**Bild 96:** ca. 450 nm FePc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe, 0,196 cm<sup>2</sup>, RRSE mit 1600 U/min, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, unter Argon, 20 °C  
 — Zykelvoltammogramme (1. und 2. Zyklus) der FePc/Pt-Scheibe, 10 mV/s  
 ..... Ringstrom bei 200 mV  $U_{SHE}$

In neutralen wäßrigen Elektrolyten blieben die MePc-Schichten bei moderaten Potentialen äußerlich unversehrt. Im Säuren dagegen lösten sich die MePc beim Zyklisieren der stationären MePc/GC-Stabelektroden vollständig auf. Entsprechend verhielten sich auch CuPc-Aufdampfschichten auf der Pt-Scheibe der RRSE in wäßriger 0,01 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **Bild 97**. Im Scheibenstrom trat im 1. Zyklus ein anodischer Auflösungspeak auf. Im Ringstrom fand sich ein dementsprechendes Signal wieder, allerdings nur im Verhältnis 1:10, und das war erheblich kleiner als das Übertragungsverhältnis der RRSE ( $N_{exp} = 0,223$ ). Im zweiten Zyklus war kaum mehr CuPc auf der Scheibe vorhanden, es wurden nur noch sehr kleine Peaks im Scheiben- und Ringstrom sichtbar. Im übrigen zeigte sich im Scheibenzykelvoltammogramm das Platindeckschichtverhalten. Nach Versuchsende wiesen Ring und Scheibe eine hauchdünne, kaum mehr sichtbare, blaue Schicht auf.

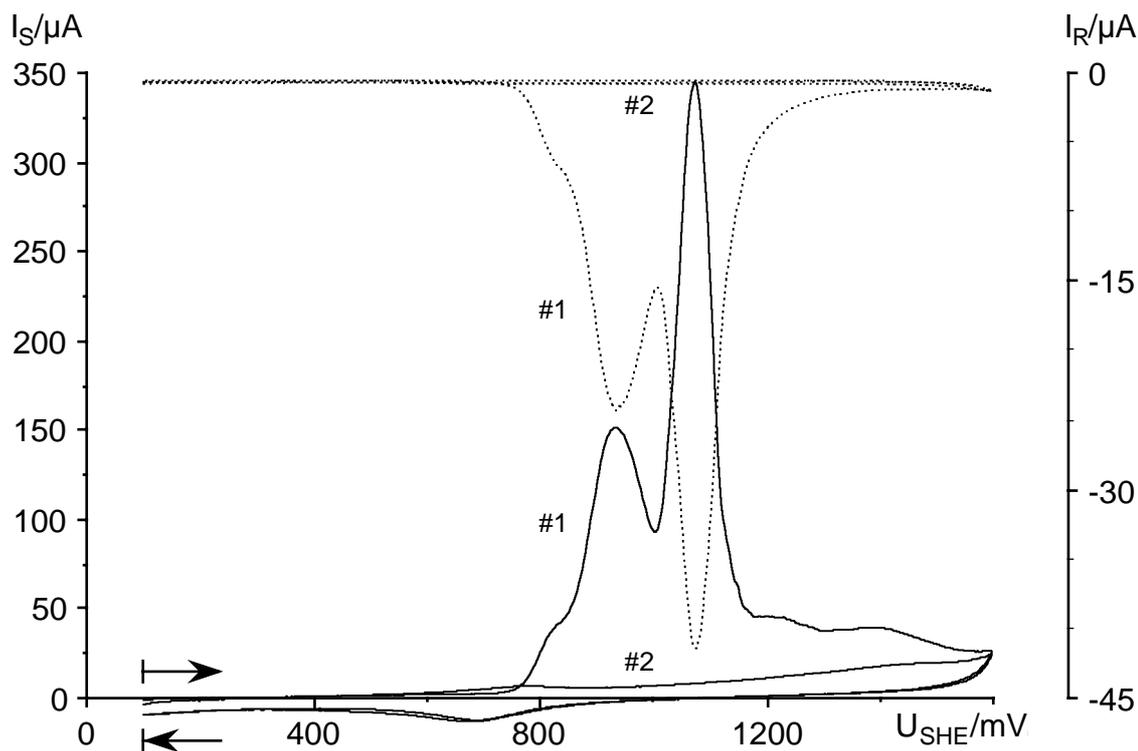
In den CuTPP/RRSE-Zykelvoltammogrammen in wäßriger 0,01 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigten weder Scheiben- noch Ringstrom spezifische Signale. Damit reproduzierte sich das Verhalten der stationären CuTPP/GC-Stabelektroden im gleichen Elektrolyten. Im Scheibenstrom kam das Platindeckschichtverhalten durch und nahm an Intensität mit den



**Bild 97:** ca. 350 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4/\text{Wasser}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 — Zykelvoltammogramme (1. und 2. Zyklus) der CuPc/Pt-Scheibe,  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $200 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$

Zyklen zu. Am Ende war die CuTPP-Schicht äußerlich unversehrt, der Ring blieb erwartungsgemäß blank. Das CoTPP verhielt sich in den RRSE-Untersuchungen in wässriger  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  ebenso indifferent wie das CuTPP.

**Bild 98** zeigt CoTAA/RRSE-Zykelvoltammogramme in  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ . CoTAA wurde beim Zyklisieren im sauren wässrigen Elektrolyten, wie auch im organischen Elektrolyten (Kapitel 3.6.3.3), unter anodischer Belastung bei vergleichsweise niedrigen Potentialen aufgelöst. Die anodischen Scheibenpeaks kamen an gleichartigen CoTAA-Aufdampfschichten teils in unterschiedlichen Verhältnissen heraus, aber immer waren sie von ihrem Spiegelbild im Ringstrom begleitet. Das Verhältnis von Ringladung zu Scheibenladung lag im 1. Zyklus in **Bild 98** bei  $0,13$  und damit deutlich unter dem Übertragungsverhältnis der RRSE von  $0,223$ . Die CoTAA-Schicht hatte sich im Hinlauf des 1. Zyklus vollständig aufgelöst, so daß von der Scheibe sowohl im Rücklauf als auch im 2. Zyklus nur noch das Platindeckschichtvoltammogramm erhalten wurde. Der Ringstrom verlief dabei nur noch auf seiner Grundlinie. Bei Versuchsende waren Scheibe und Ring blank.

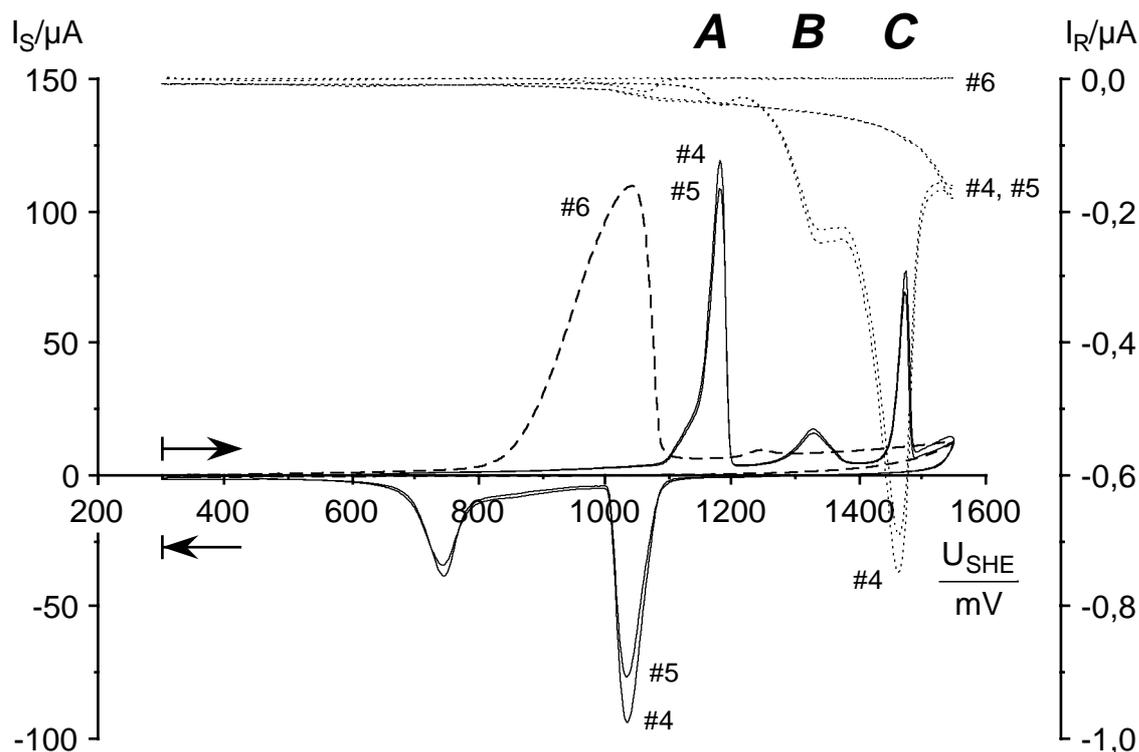


**Bild 98:** CoTAA-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4/\text{Wasser}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 — Zykl voltammogramme (1. und 2. Zyklus) der CoTAA/Pt-Scheibe,  $10 \text{ mV/s}$   
 ..... Ringstrom bei  $200 \text{ mV } U_{SHE}$

### 3.6.8 Einfluß von nucleophilen Additiven

Bei den CuPc- und NiPc/RRSE-Experimenten wurde eine starke Abhängigkeit der Auflösungsraten von der verwendeten Acetonitrilcharge gefunden, es traten Unterschiede um einen Faktor 5-10 auf. Die in Kapitel 3.6 vorgestellten Ergebnisse wurden hauptsächlich mit der Acetonitrilsorte erzielt, die zu den höheren Auflösungsraten führte. Anhand der GC-Analysen ließen sich keine Unterschiede zwischen den Acetonitrilsorten festmachen. In den Massenspektren aus GC-MS-Untersuchungen zeigten sich sehr kleine Signale bei  $m/e = 54$  und  $79$ , im einen Fall, sowie  $m/e = 58$  und  $88$  im anderen. Die signalisierten Stoffe waren im übrigen auf der Säule nicht vom  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $m/e = 41$ ) getrennt worden und wurden somit alle mit dem Durchbruchpeak in das MS geschleust.

Für die CuPc/RRSE-Zykl voltammogramme in **Bild 99** wurde der Elektrolyt mit einem Acetonitril hergestellt, in dem die Auflösungsraten um den Faktor 10 kleiner waren als in demjenigen für die CuPc/RRSE-Messungen in Bild 71 (Kapitel 3.6.2). Das prinzipielle Auflösungsverhalten der CuPc-Schicht blieb jedoch erhalten, und im Scheibenpeakmuster traten überhaupt keine Unterschiede auf.



**Bild 99:** 246 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Zyklovoltammogramme der CuPc/Pt-Scheibe mit  $10 \text{ mV/s}$ :

- 4. und 5. Zyklus
- - - 6. Zyklus, nach Zusatz von  $10 \text{ } \mu\text{l}$  n-Butylamin auf  $80 \text{ ml}$  Elektrolyt
- ..... Ringstrom bei  $300 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$

Bei Acetonitril ( $M = 41,05 \text{ g/mol}$ ) muß vom Herstellungsprozeß (Sohio) her mit Acrolein ( $M = 56,06 \text{ g/mol}$ ) und Acrylnitril ( $M = 53,06 \text{ g/mol}$ ) als Verunreinigung gerechnet werden. In Aufstockversuchen zeigte sich, daß beide die Auflösung von CuPc inhibieren. Beim Acrolein genügte ein Zusatz von  $20 \text{ } \mu\text{l}$  auf  $80 \text{ ml}$   $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Elektrolyt, um die Auflösungsrate von CuPc bei Peak C zu halbieren. Um einen vergleichbaren Effekt mit Acrylnitril zu erzielen, mußte auf  $80 \text{ ml}$  Elektrolyt mindestens  $500 \text{ } \mu\text{l}$  zugesetzt werden. In den Versuchen zu Kapitel 3.6.2.2 schlug sich der Zusatz von Wasser erst bei größeren Mengen in den Auflösungsraten nieder. Das Grundverhalten blieb aber in allen diesen Fällen unberührt.

Eine weitere Gruppe von Nucleophilen, die sich bei den Auflösungsraten bemerkbar machen sollten sind Komplexbildner. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß die sonst in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Phthalocyanine, sich gut z. B. in Aminen wie Morpholin und Pyridin u. ä. lösen lassen. Komplexbildner können die freien, axialen Koordinationsstellen der MePc besetzen und dadurch zum Aufbruch des Molekülgitters beitragen.

Im Anschluß an den 5. Zyklus in **Bild 99** wurde dem Elektrolyten 10 µl n-Butylamin beigemischt. Der daraufhin aufgenommene 6. Zyklus zeigte ein total neues Verhalten. Ab 800 mV wurde an der Scheibe ein breiter Oxidationspeak erhalten, der sich im Ringstrom so gut wie nicht widerspiegelte. Im Rücklauf fehlte ein zugehöriger Rereduktionspeak. Am Ende des Zyklus war die Scheibe blank. Mit 1530 µAs war dieser Oxidationspeak mehr als 4mal so groß wie der Insertionspeak *A* im 5. Zyklus (370 µAs). Legt man die Abtragsrate zwischen dem 4. und 5. Zyklus zugrunde, so läßt sich der virtuelle Peak *A* im 6. Zyklus zu 320 µAs abschätzen. Bei einem Insertionsgrad  $y_A$  von 0,420 ergibt sich mit den genannten 1530 µAs für den Prozeß unter dem neuen Peak im 6. Zyklus ein  $z$  von 2,0. Die CuPc-Oberflächenmoleküle wurden aufoxidiert (s. Kapitel 3.7). Der starke Ligand Butylamin setzte sich auf die beiden axialen Positionen ober- und unterhalb der CuPc-Molekülebenen und beförderte somit die Auflösung. Über die Reihenfolge dieser Schritte, und ob es sich um zwei  $1e^-$ -Oxidationsschritte oder um einen  $2e^-$ -Schritt handelte, kann man nur spekulieren. Die Rereduktion dieser neuen Komplexverbindung  $[\text{CuPc}(\text{BuNH}_2)_2]^{2+}$  war bei 300 mV  $U_{SHE}$  Ringpotential noch nicht möglich.

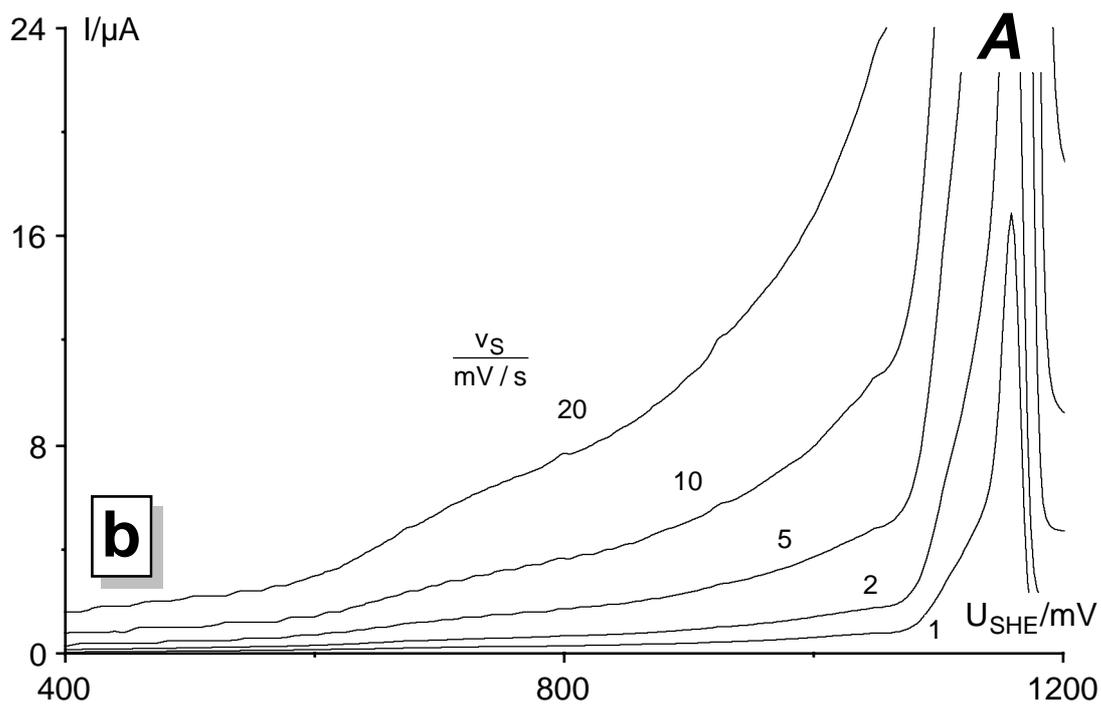
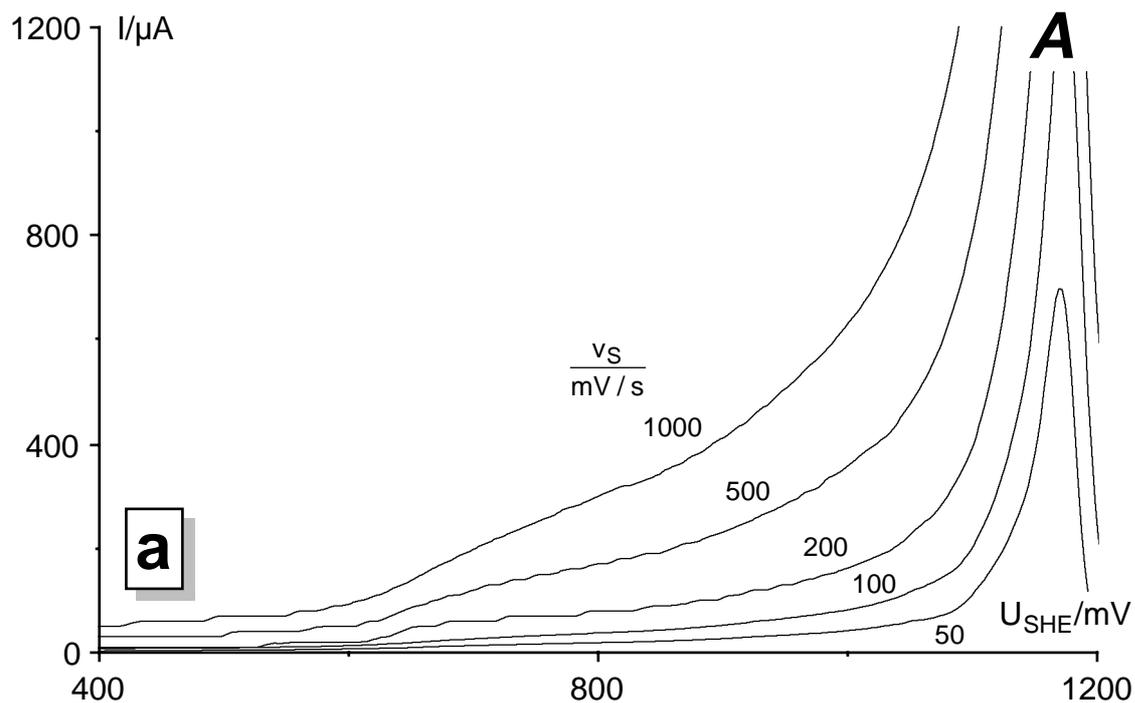
### 3.7 Oberflächenoxidation

#### 3.7.1 Kapazitive Ströme in den Zyklovoltammogrammen

**Bild 100** zeigt Ausschnittvergrößerungen der Zyklovoltammogramme der  $v_S$ -Reihe in Kapitel 3.3.1 (vgl. Bild 59). Weit vor dem Beginn der anodischen Insertion der Perchlorationen bei Peak *A* zeigte sich eine Art kapazitiver anodischer Strom, der sich unter den anodischen Peaks fortsetzte, allerdings das übliche Maß der Doppelschichtaufladung bei weitem überstieg. Das ergab die Auftragung der Ströme bei 1000 mV  $U_{SHE}$  gegen die Spannungsgeschwindigkeiten, die eine exzellente lineare Abhängigkeit offenbarte, und deren Steigung  $\frac{I}{v_S} = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{dt}{dU} = C$  einer differentiellen Kapazität entspricht. Die Steigungen der Regressionsgeraden von Strom *I* auf Spannungsgeschwindigkeit  $v_S$  wurden bei 1000 mV und ferner zwischen den anodischen Peaks bei 1250-1300 mV sowie zwischen den kathodischen Peaks bei 900 mV ermittelt und sind in **Tabelle 17** aufgelistet.

	anodisch		kathodisch
$U_{SHE} / \text{mV}$	<b>1000</b>	<b>1250-1300</b>	<b>900</b>
$C / \mu\text{F}$	807	887	1243

**Tabelle 17:** Differentielle Kapazitäten, CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stabelektrode, 2,1 cm<sup>2</sup>, in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei verschiedenen Potentialen Berechnung aus der linearen Regression von Strom *I* auf Spannungsgeschwindigkeit  $v_S$ , s. **Bild 100**, vgl. Kapitel 3.3.1, Bild 59



**Bild 100:** 25 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stäbchen,  $2,1 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme statische  $I$ - $R$ -Korrektur mit  $R = 5,2 \Omega$ , Ausschnittvergrößerungen von Bild 59  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon  
 Spannungsgeschwindigkeitsabfolge: 1000, 500, 200, 100 und 50 mV/s (Teil a)  
 20, 10, 5, 2 und 1 mV/s (Teil b)

In **Bild 100** fällt auf, daß die genannten kapazitiven Ströme erst ab etwa  $600 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$  von Bedeutung waren. Davor machte sich nur die normale Doppelschichtkapazität be-

merkbar. Offenbar setzt bei 600 mV ein anodischer Redoxprozeß ein, der sich wie eine Pseudokapazität<sup>102</sup> verhält. Dabei dürfte es sich um die Oxidation von Oberflächenredoxzuständen des CuPc handeln, die womöglich aus einzelnen Molekülen an den Kopfenden der Stapel des CuPc-Molekülgitters bestehen, s. Kapitel 4.4. Für die Messung von differentiellen Kapazitäten in elektrochemischen Systemen eignet sich in besonderer Weise die Impedanzspektroskopie.

### 3.7.2 Impedanzspektroskopie

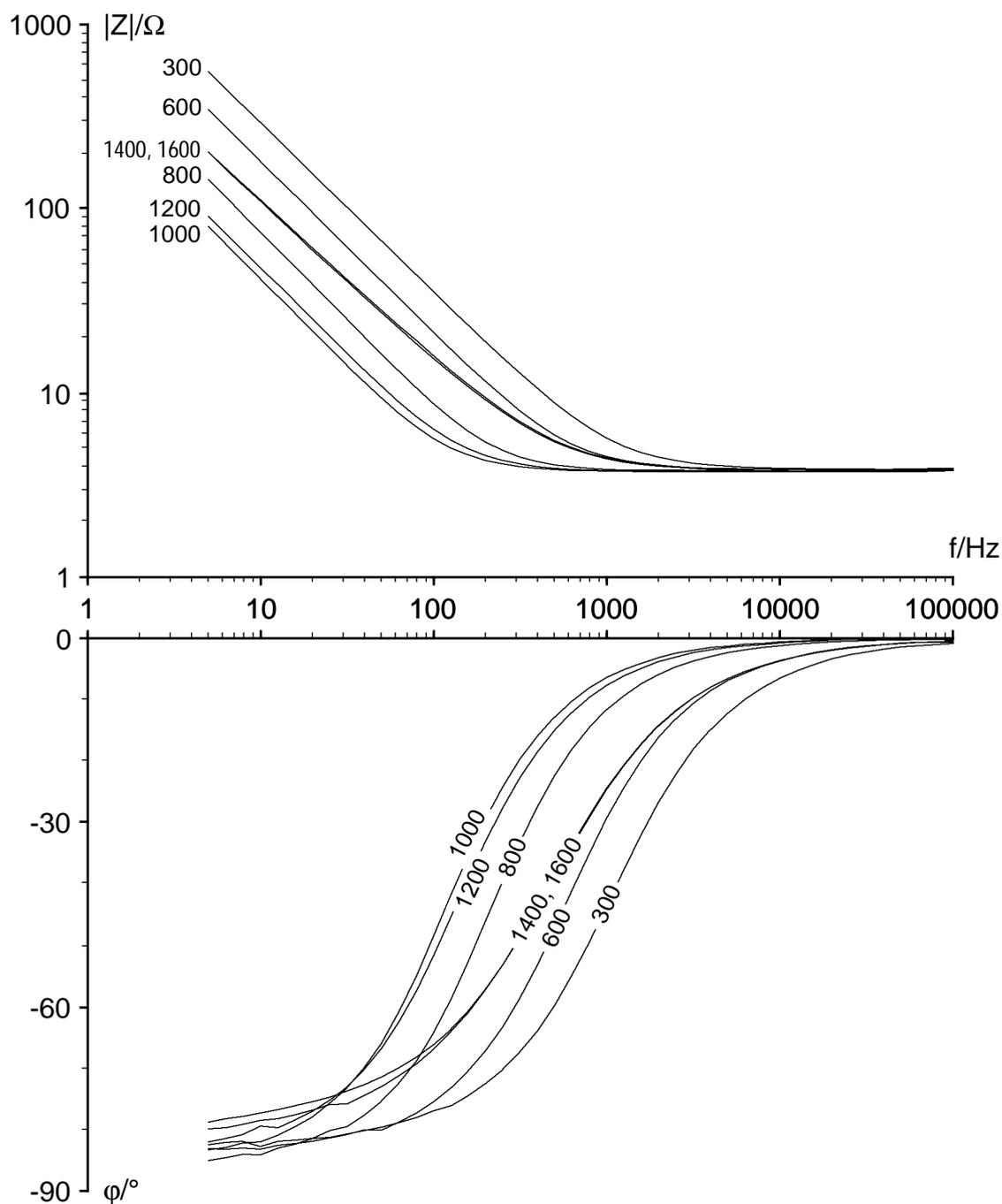
**Bild 101** zeigt Impedanzspektren einer CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stabelektrode in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei verschiedenen stationären Potentialen, die mit ±9 mV im Frequenzbereich von 100 kHz bis 5 Hz moduliert wurden. Vor der Aufnahme der Spektren war die Elektrode in 3 Standardzyklen formiert worden. Die Messungen wurden in der Reihe 300, 600, ..., 1600 mV durchgeführt und dauerten jeweils etwa 30 min. Nach jedem Potentialschritt wurde vor dem Start der nächsten Messung ca. 3 min gewartet, so daß der Strom der jeweiligen Insertionsstufe (Zeitskala 25 ms) abgeklungen war.

Die Spektren gaben ein einfaches Bild mit einer Zeitkonstanten, die zunächst mit zunehmenden Potentialen größer wurde – die Spektren verschoben sich zu kleineren Frequenzen. Im Vergleich zur Zeitkonstanten eines RC-Gliedes  $\tau = R \cdot C$  läßt sich ihre Zunahme als Anwachsen einer Kapazität  $C$  und/oder eines Widerstands  $R$  deuten. Die Zeitkonstante wurde ab etwa 1000 mV  $U_{SHE}$  wieder kleiner.

Ein erstes Ersatzschaltbild zur Interpretation der Spektren umfaßte ein einfaches RC-Parallelglied in Reihe mit einem Widerstand als klassisches Modell für die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt samt Elektrolytwiderstand. Die Kurvenanpassung\* dieses Modellschaltbildes blieb allerdings unvollständig, obwohl sich der Verlauf der Spektren im wesentlichen reproduzieren ließ. Im Bode-Diagramm kamen Abweichungen durch eine prinzipiell größere Steilheit der simulierten Spektren sowohl in der Impedanz- als auch in der Phasenauftragung zustande. Diese Abweichungen ließen sich nicht durch geeignete Wahl der Modellparameter beseitigen. Die gemessenen Spektren ließen sich vermutlich mit einer Kombination von vielen RC-Gliedern mit jeweils geringfügig unterschiedlichen Parametern  $R$  und  $C$  besser simulieren. In letzter Konsequenz läuft das auf die Einführung des empirischen Konstantephasenelements CPE hinaus. Das CPE läßt sich mit Erfolg überall dort anstelle einer Kapazität anpassen, wo der zugrundeliegende

<sup>102</sup> B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 1539.

\* Zur Kurvenanpassung und Simulation u. a. von Impedanzdaten wurde das von R. Jansen auf dem *Apple Macintosh* Computer entwickelte Programm FITDIFF eingesetzt, s. Fußnote auf Seite 44.



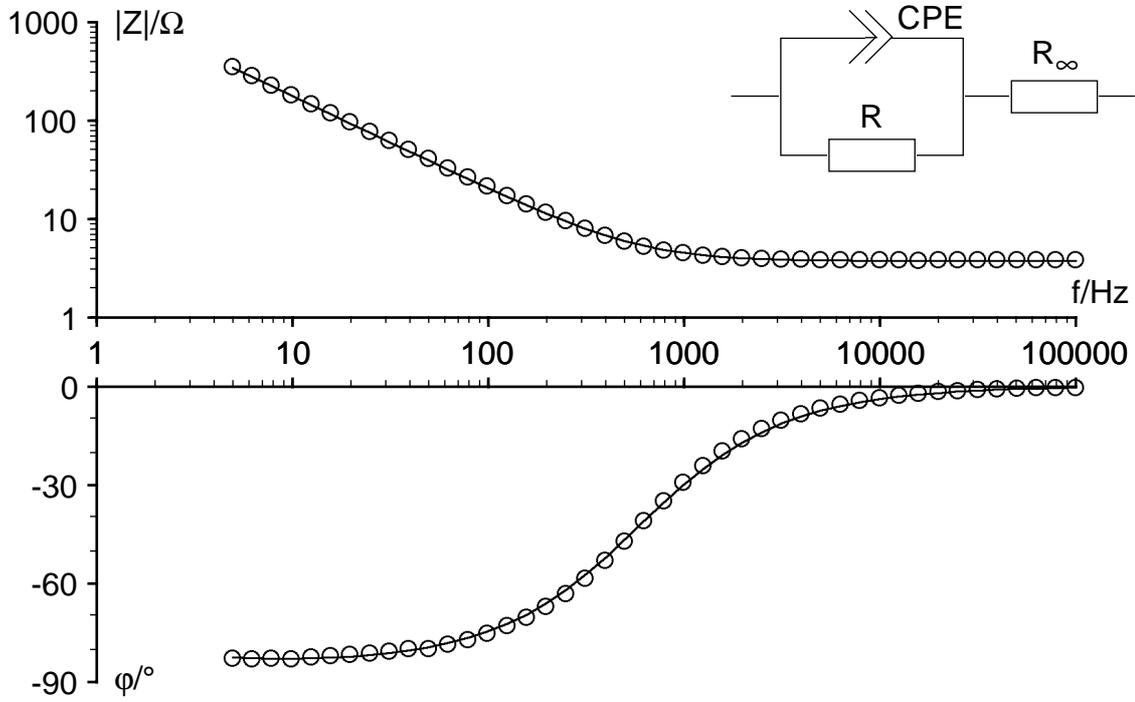
**Bild 101:** 32 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Impedanzspektren: Bode-Diagramme, bei verschiedenen Potentialen (Zahlen an den Kurven in mV  $U_{SHE}$ ),  $\pm 9$  mV von 100 kHz bis 5 Hz, 10 Punkte/Dekade, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, unter Argon, 20 °C

elektrochemische Prozeß in seinen Aktivierungsenergien einer statistischen Verteilung gehorcht.<sup>103, 104</sup> Das CPE hat eine komplexe Leitfähigkeit (Admittanz) von  $Y = Y_0(i\omega)^n$ . Für  $n$  gegen 1 geht dieser Ausdruck in denjenigen einer Kapazität mit  $C \cong Y_0$  über.

<sup>103</sup> J. R. Macdonald, Solid State Ionics, **13** (1984) 147.

<sup>104</sup> B. A. Boukamp, Solid State Ionics, **20** (1986) 31.

Das Impedanzspektrum, das für Bild 101 beim stationären Potential von 600 mV  $U_{SHE}$  aufgenommen wurde, ist in **Bild 102** nochmals aufgetragen. Zusätzlich eingezeichnet ist das Simulationsspektrum nach Kurvenanpassung des gezeigten Modellschaltbildes.



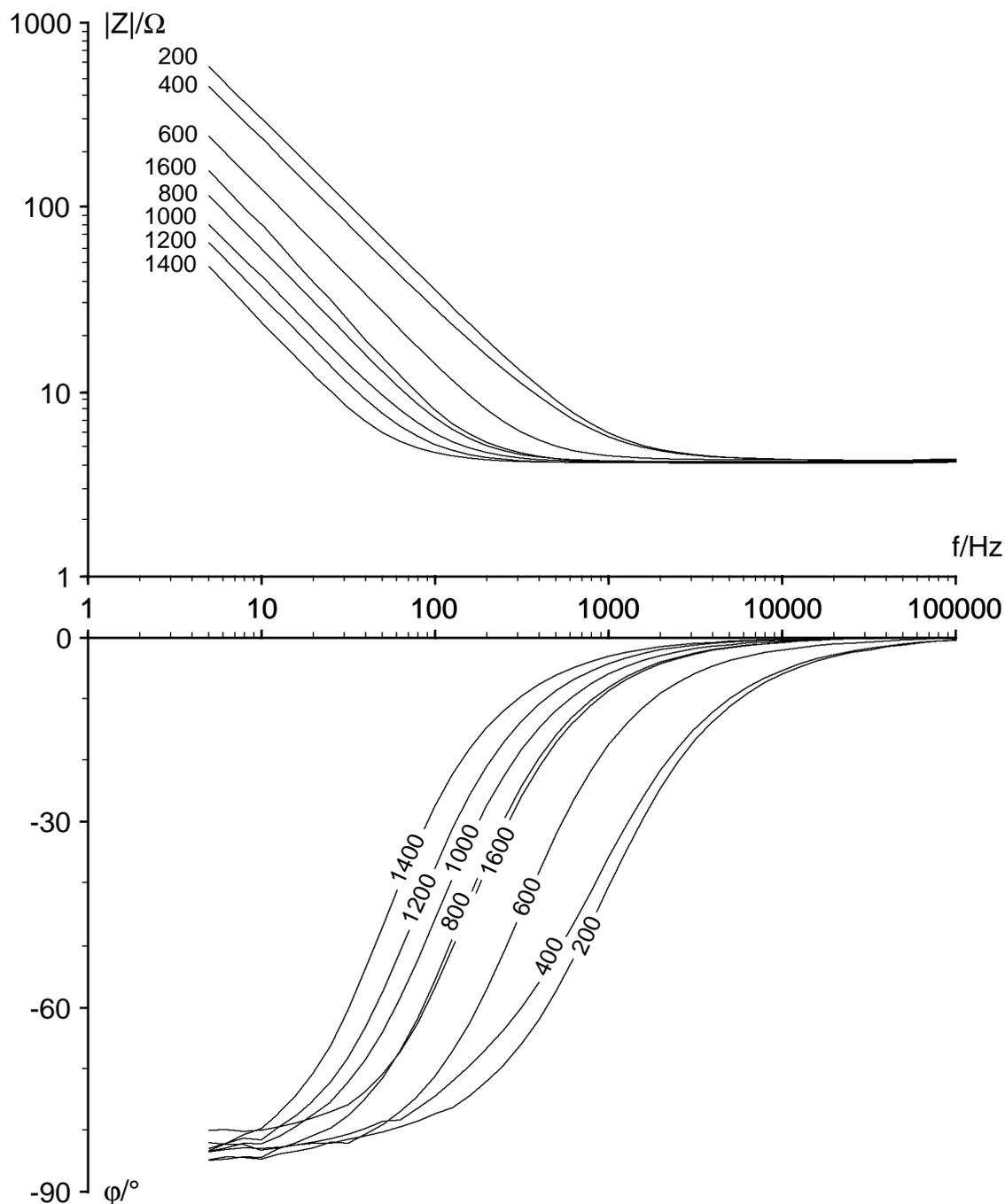
**Bild 102:** 32 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Impedanzspektrum: Bode-Diagramm, bei 600 mV  $U_{SHE} \pm 9$  mV von 100 kHz bis 5 Hz, 10 Punkte/Dekade 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, unter Argon, 20 °C  
 ○ Messung      — Simulation des gezeigten Modellschaltbildes nach Kurvenanpassung (Modellparameter in Tabelle 18)

Die Anpassung ist nahezu perfekt, und das Modellschaltbild ließ sich mit gleichem Erfolg auch an die anderen CuPc-Spektren in **Bild 101** anpassen. Bei der Impedanzspektroskopie von NiPc im Acetonitrilelektrolyten wurden dem CuPc analoge Resultate erzielt, **Bild 103**. In **Tabelle 18** sind die Ergebnisse der Kurvenanpassungen aller CuPc- und NiPc-Spektren zusammengetragen. Der Exponent  $n$  des CPE lag nahe genug bei 1,

		$U_{SHE}$ / mV	200	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600
CuPc	CPE	$Y_0$ / $\mu$ F	-	76	-	116	252	441	420	245	234
		$n$	-	0,92	-	0,94	0,96	0,97	0,95	0,87	0,89
		$R$ / k $\Omega$	-	123	-	29	18	3	4	$\infty$	$\infty$
NiPc	CPE	$Y_0$ / $\mu$ F	70	-	91	151	290	424	511	658	216
		$n$	0,93	-	0,93	0,96	0,98	0,98	0,99	1,00	0,98
		$R$ / k $\Omega$	20	-	$\infty$	14	4	2	1	1	1

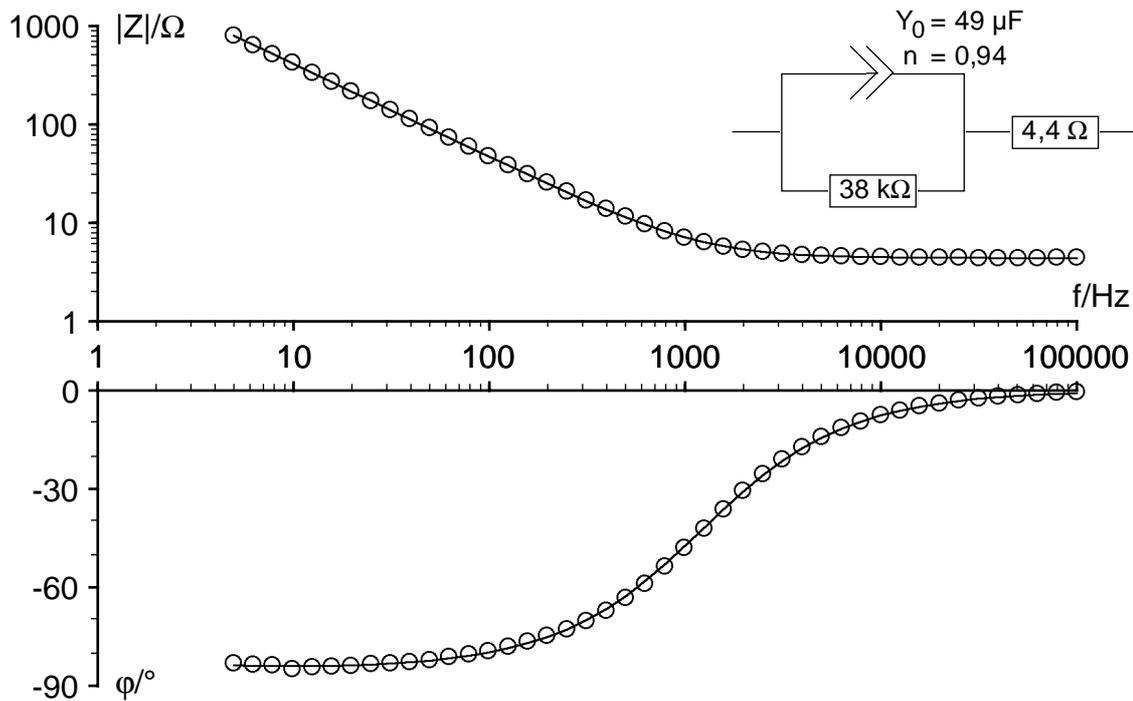
**Tabelle 18:** Impedanzspektroskopie von CuPc- und NiPc-Aufdampfsch./GC-Stabelektroden, 2,2 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, Parameter des Modellschaltbildes in **Bild 102**, vgl. Bilder 101 und 103; die Basiseinheit von  $Y_0$  ist s <sup>$n$</sup> / $\Omega$  ( $\cong F$  für  $n$  nahe 1)

so daß es sich für den Anfang als nichtideale Kapazität  $C \approx Y_0$  deuten läßt. Die detaillierte physikalische Interpretation des Modellschaltbildes folgt in Kapitel 4.4.  $R_\infty$  entspricht dem Elektrolytwiderstand zwischen der Spitze der Luggin-Kapillare und der Arbeitselektrode. Er zeigte sich potentialunabhängig. Innerhalb einer Meßreihe (ca. 4-5 h Dauer) nahm er lediglich um 2 % des Anfangswerts ab, vermutlich infolge Verdunstung des  $\text{CH}_3\text{CN}$  im Argonstrom.  $R_\infty$  ist unbedeutend und nicht in **Tabelle 18** enthalten.



**Bild 103:** 32 nm NiPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Impedanzspektren: Bode-Diagramme, bei verschiedenen Potentialen (Zahlen an den Kurven in mV  $U_{SHE}$ )  $\pm 9$  mV von 100 kHz bis 5 Hz, 10 Punkte/Dekade, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, unter Argon, 20 °C

Von CoPc- und FePc-Aufdampfschichten konnten im Acetonitrilelektrolyten Impedanzspektren nur bei niedrigen Potentialen aufgenommen werden, da sich die Schichten ab 600 mV  $U_{SHE}$  aufzulösen begannen. **Bild 104** zeigt ein Impedanzspektrum einer CoPc-Aufdampfschicht/GC-Stabelektrode in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei 200 mV. Es unterscheidet sich kaum von den entsprechenden CuPc- und NiPc-Spektren.



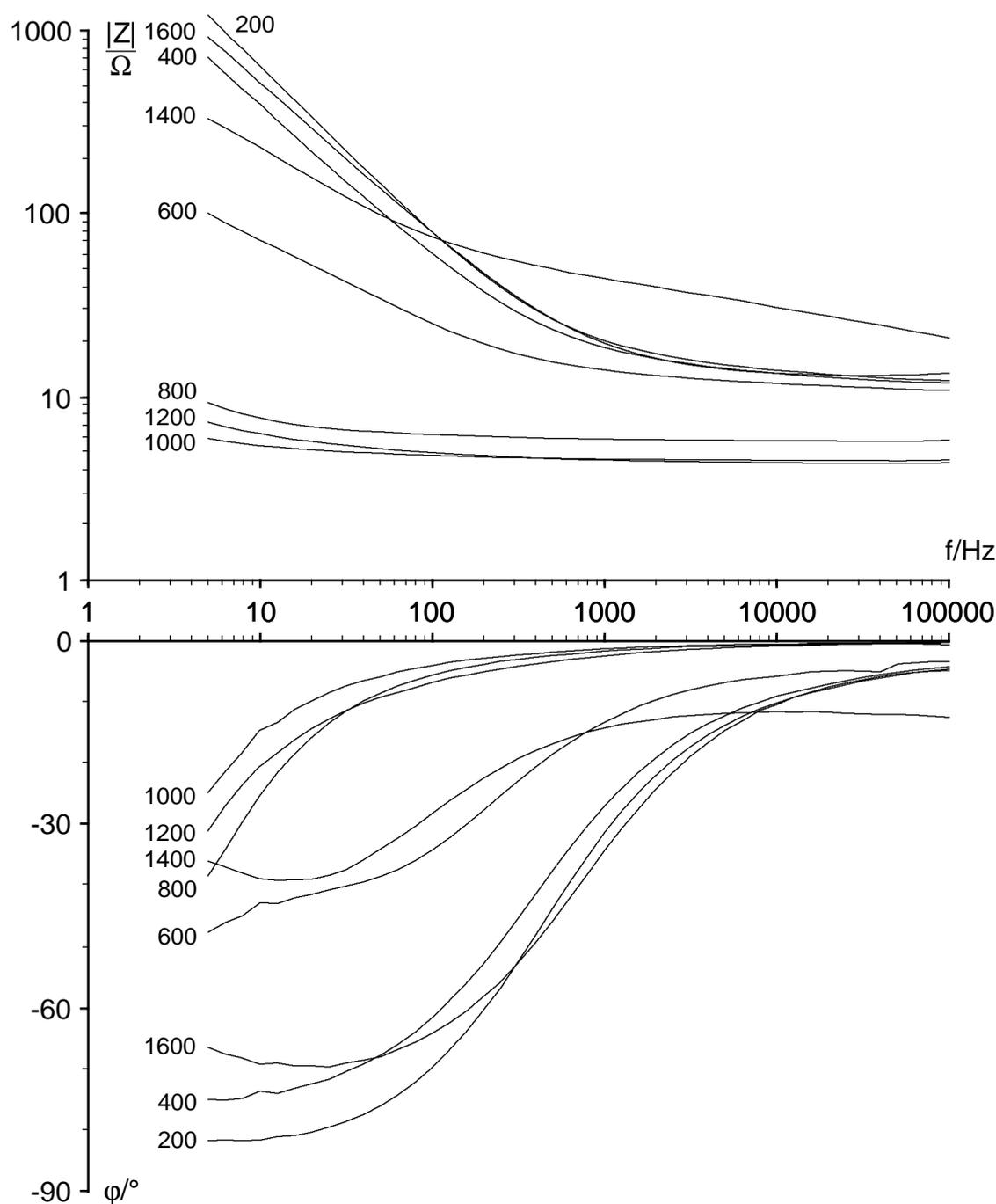
**Bild 104:** ca. 32 nm CoPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Impedanzspektrum: Bode-Diagramm, bei 200 mV  $U_{SHE} \pm 9$  mV von 100 kHz bis 5 Hz, 10 Punkte/Dekade 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, unter Argon, 20 °C  
 ○ Messung — Simulation des gezeigten Modellschaltbildes

In **Bild 105** sind Impedanzspektren einer formierten CuPc/PTFE(30:70)-Schicht in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei verschiedenen Potentialen zusammengestellt. Ein RC-Parallelelement mit nachgeschaltetem Diffusionsanteil und dem obligatorischen  $R_\infty$  lässt sich zum Teil exakt (mit Ausnahme des Spektrums bei 600 mV) an die Spektren anpassen. Die nichtideale Kapazität wurde als CPE (0,81 < n < 0,98) angepaßt, **Tabelle 19**.

$U_{SHE}$ / mV	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	
CPE	$Y_0$ / μF	32	73	-	6800	15200	12000	161	70
	n	0,94	0,87	-	0,95	0,98	0,94	0,82	0,81
	$R_\infty$ / Ω	9,9	8,9	< 10	5,7	4,5	4,3	7,6	12,7

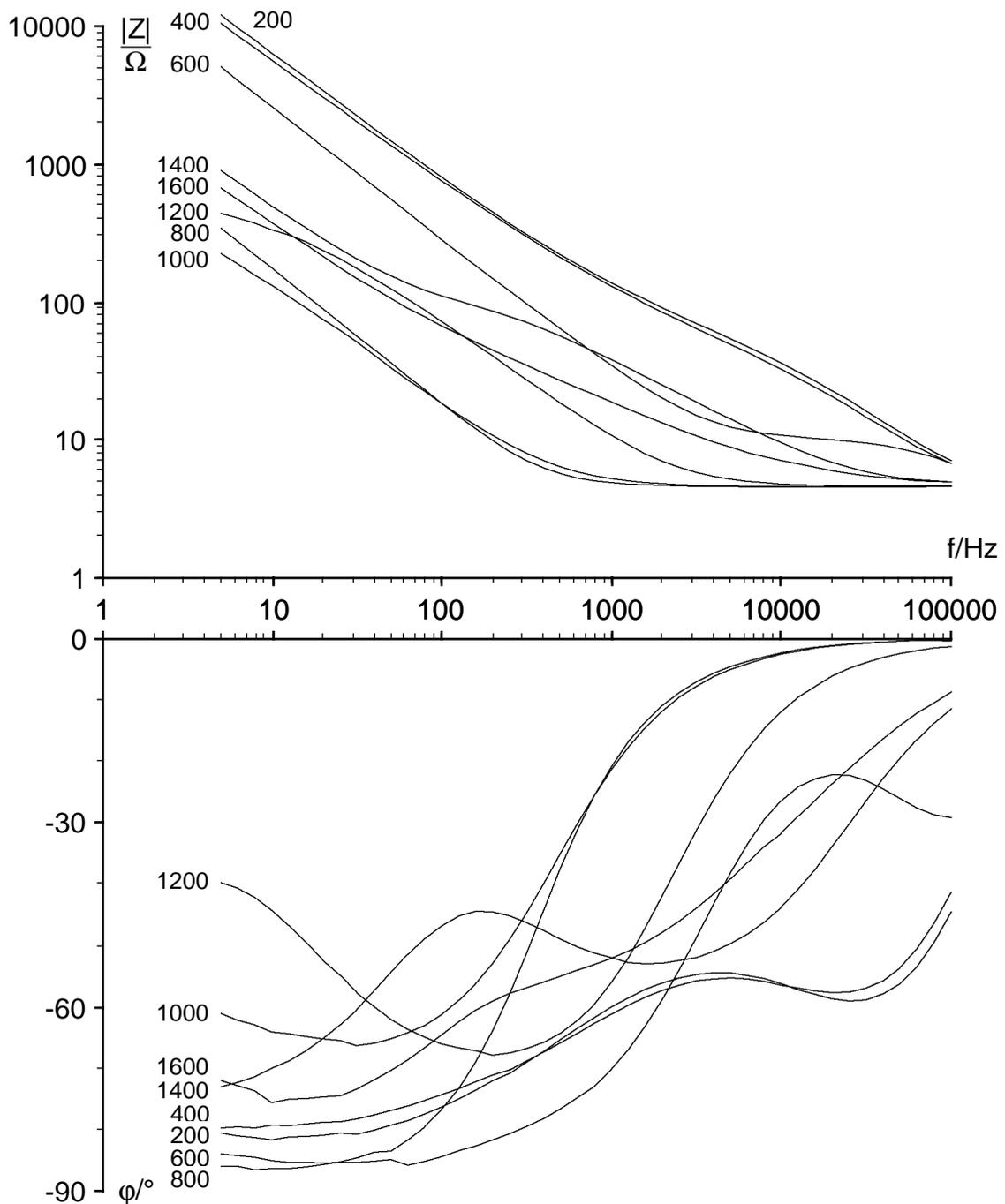
**Tabelle 19:** Impedanzspektroskopie, 5,5 μm CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, nichtideale Kapazität und serieller Widerstand, vgl Bild 105; die Basiseinheit von  $Y_0$  ist s<sup>n</sup>/Ω (≅ F für n nahe 1)

Das Diffusionselement wurde ebenfalls als CPE mit einem  $n$  in der Nähe von 0,5 angepaßt. Qualitativ ergab sich das gleiche Bild wie bei den Aufdampfschichten: es wurden niedrige Kapazitäten bei niedrigen und hohen Potentialen erhalten. Bei mittleren Potentialen, vor der Anioneninsertion zwischen 800 und 1200 mV, ergaben sich außerordentlich hohe Kapazitäten, um das 30-35fache höher als bei den Aufdampfschichten.



**Bild 105:** 5,5  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,2  $\text{cm}^2$ , Impedanzspektren: Bode-Diagramme, bei verschiedenen Potentialen (Zahlen an den Kurven in mV  $U_{SHE}$ ),  $\pm 9$  mV von 100 kHz bis 5 Hz, 10 Punkte/Dekade, Elektrode war zuvor in 10 Standardzyklen formiert worden, 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt, unter Argon, 20  $^\circ\text{C}$

Der serielle Vorwiderstand lag zwischen 4 und 10  $\Omega$ . Davon entfielen erfahrungsgemäß ca. 4  $\Omega$  auf den Elektrolytwiderstand, der Rest, also 0-7  $\Omega$ , kann als innerer Widerstand der mit Elektrolyt gequollenen Schicht gewertet werden. Die Durchgangswiderstände trockener CuPc/PTFE-Schichten lagen dagegen ungleich höher, s. Kapitel 3.8.



**Bild 106:** ca. 32 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Impedanzspektren: Bode-Diagramme, bei verschiedenen Potentialen (Zahlen an den Kurven in mV  $U_{SHE}$ ),  $\pm 9$  mV von 100 kHz bis 5 Hz, 10 Punkte/Dekade, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, unter Argon, 20 °C

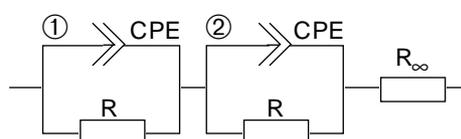
Die Impedanzspektren der MePc-Aufdampfschichten im neutralen wäßrigen 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten waren komplizierter, insofern sich in ihnen eine zweite Zeitkonstante bemerkbar machte. **Bild 106** zeigt die Impedanzspektren einer CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stabelektrode bei verschiedenen Potentialen. Für NiPc, CoPc und FePc wurden im Wäßrigen vergleichbare Spektren erhalten. **Tabelle 20** faßt die Ergebnisse der Kurvenanpassung des gezeigten Modellschaltbildes an alle Impedanzspektren im wäßrigen Elektrolyten zusammen. Die Werte wurden so sortiert, daß die Elemente ① der Zeitkonstanten für den Frequenzbereich unterhalb 5 kHz angehören. Entsprechend gehören die Elemente ② der Zeitkonstanten für den Bereich 5-100 kHz an. Im Zweifel ergab sich ein weiterer Ordnungsgesichtspunkt aus dem Potentialverlauf der (nichtidealen) Kapazitäten ( $C \approx Y_0$ ), s. hierzu Kapitel 4.4. Bei den mittleren Potentialen wurden wiederum für alle MePc-Elektroden sehr hohe Kapazitäten gemessen.

$U_{SHE} / \text{mV}$	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	
<b>CuPc</b>	① CPE	3,8 ; 0,90	5,0 ; 0,87	7,5 ; 0,95	97 ; 0,99	191 ; 0,88	161 ; 0,95	56 ; 0,87	82 ; 0,84
		R	$\infty$	$\infty$	185 k	9020	640	773	59 k
	② CPE	3,6 ; 0,83	4,2 ; 0,84	1,1 ; 0,89	-	-	45 ; 0,92	28 ; 0,79	117 ; 0,72
		R	54	40	7,2	-	-	289	71
<b>NiPc</b>	① CPE	0,9 ; 0,93	8,4 ; 0,80	11 ; 0,96	83 ; 0,96	296 ; 0,85	386 ; 0,63	152 ; 1,00	48 ; 0,84
		R	299 k	$\infty$	50 k	4960	840	1370	1030
	② CPE	1,6 ; 1,00	1,9 ; 0,91	3,3 ; 0,82	-	-	-	165 ; 0,82	22 ; 0,77
		R	9,4	1720	13,4	-	-	-	62
<b>CoPc</b>	① CPE	6,9 ; 0,81	11 ; 0,87	20 ; 0,97	112 ; 1,00	41 ; 0,98	49 ; 0,86	50 ; 0,86	113 ; 0,78
		R	$\infty$	$\infty$	70 k	4690	2620	24 k	18 k
	② CPE	21 ; 0,82	19 ; 0,74	11 ; 0,76	-	121 ; 0,97	37 ; 0,74	78 ; 0,77	81 ; 0,92
		R	27	390	5,3	-	46	52	26
<b>FePc</b>	① CPE	13 ; 0,75	24 ; 1,00	25 ; 0,95	122 ; 0,97	280 ; 0,95	55 ; 0,90	68 ; 0,87	125 ; 0,84
		R	54 k	18 k	39 k	5600	4310	8170	9520
	② CPE	76 ; 0,69	32 ; 0,68	55 ; 0,63	-	319 ; 0,89	-	-	-
		R	16	800	8,7	-	85	-	-

CPE :=  $Y_0; n$  Einheit von  $Y_0 = 10^{-6} \cdot \frac{\text{s}^n}{\Omega} \cong \mu\text{F}$

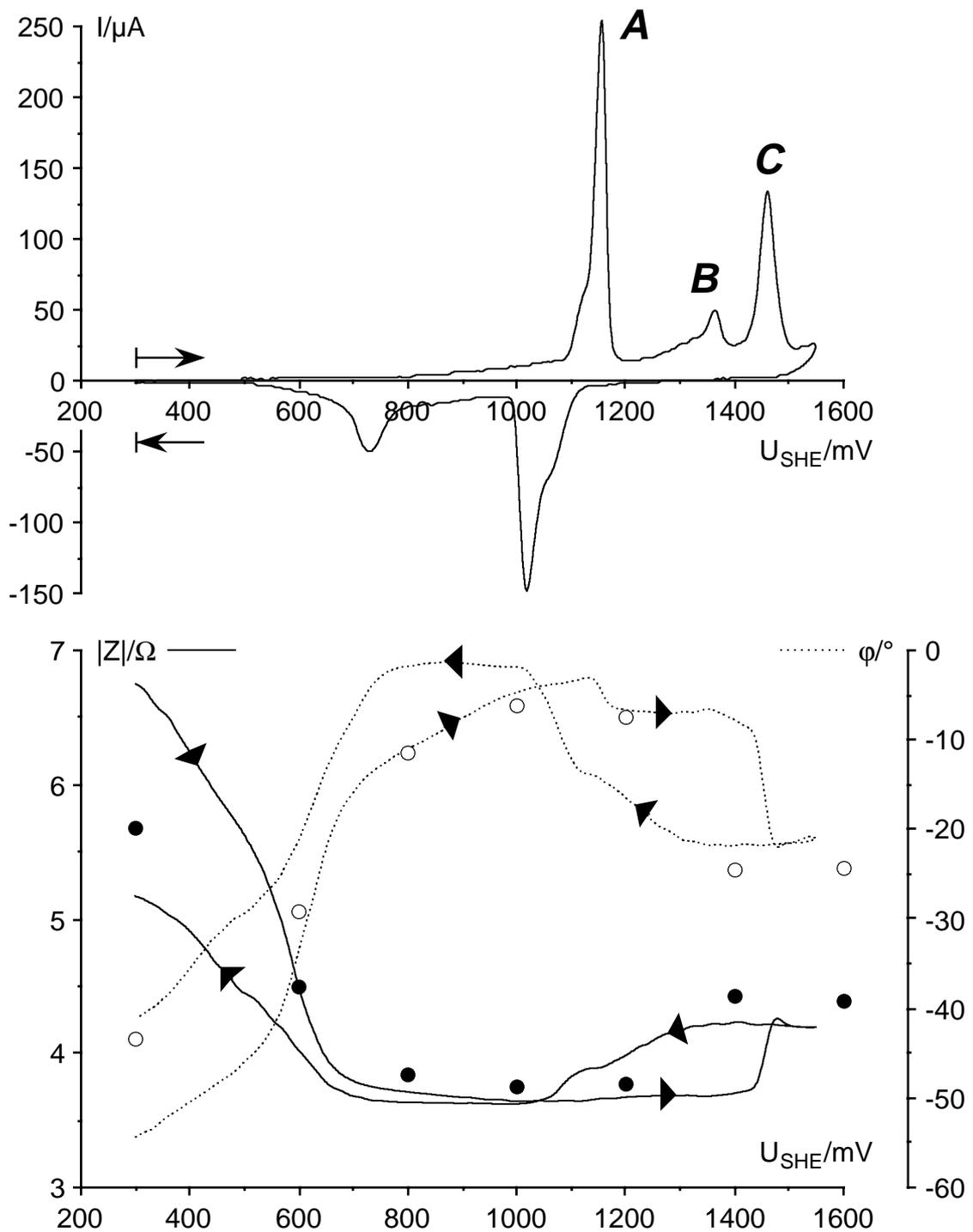
R :=  $R / \Omega$

**Tabelle 20:** Impedanzspektroskopie, ca. 32 nm MePc-Aufdampfschichten/GC-Stabelektroden, 2,2 cm<sup>2</sup>, in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, Parameter des nebenstehenden Modellschaltbildes für verschiedene Potentiale (für CuPc vgl. Bild 106)



### 3.7.3 Potentiodynamische Impedanz

Bei der Messung von Impedanzspektren wird das Potential festgehalten und die Frequenz durchgestimmt, bei der Messung der potentiodynamischen Impedanz wird eine Frequenz eingestellt und das Potential linear geändert. Die beiden Meßmethoden sind



**Bild 107:** 29 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon, Zyklovoltammetrie mit  $10 \text{ mV/s}$  und simultane potentiodynamische Impedanz ( $|Z|$ ,  $\phi$ ), Modulation mit  $\pm 2 \text{ mV}$  bei  $1000 \text{ Hz}$

demnach komplementär. **Bild 107** zeigt die potentiodynamische Impedanz ( $|Z|$ ,  $\varphi$ ) bei 1000 Hz einer 29 nm CuPc-Aufdampfschicht in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, die simultan zu einem Zyklovoltammogramm aufgenommen wurde. Die Verläufe von  $|Z|$  und  $\varphi$  stimmen mit dem Potentialverlauf beim 1000 Hz-Schnitt der Impedanzspektren in Bild 101, in **Bild 107** als Punkte eingezeichnet, im wesentlichen überein. Dort wurden für die Potentiale jenseits von 600 mV drastisch erhöhte nichtideale Kapazitäten mit einem Maximum von 441  $\mu\text{F}$  bei 1200 mV erhalten. In den potentiodynamischen Kurven von  $|Z|$  und  $\varphi$  machten sich Knicke bei etwa 550 mV bemerkbar. Die Impedanz fiel nun stärker ab und die Phasenverschiebung wurde rasch größer. An gleicher Stelle war in den Ausschnittvergrößerungen der Spannungsgeschwindigkeitsreihe (Bild 100, Kapitel 3.7.1) das Einsetzen von pseudokapazitiven Strömen bemerkt worden.

Aus den Kurven von  $|Z|$  und  $\varphi$  läßt sich der potentiodynamische Verlauf der Kapazität in dem gegebenen Modellschaltbild für die MePc-Aufdampfschichten im Acetonitrilelektrolyten unter gewissen Bedingungen berechnen. Das Modellschaltbild hat vier variable Parameter, nämlich  $R_\infty$ ,  $R$ ,  $Y_0$  und  $n$ . Um die Kapazität  $C \approx Y_0$  aus einem Meßwertepaar  $|Z|$  und  $\varphi$  zu berechnen, müssen zwei der vier Parameter im voraus bekannt sein und dürfen sich während der Aufnahme der Meßkurven nicht ändern.  $R_\infty$  zeigte sich bei der Impedanzspektroskopie potentialunabhängig, und ließ sich im übrigen leicht vorneweg mittels ihrer bestimmen. Mit der Näherung  $C \approx Y_0$  läßt sich der Exponent  $n$  des CPE eliminieren. Demnach sind nur noch  $C$  und  $R$  die unbekanntenen Größen des Schaltbildes in [3.7.1]:

$$Z = R_\infty + \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} \quad \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{R} \end{array} \text{---} R_\infty \quad [3.7.1]$$

Der komplexe Leitwert des RC-Parallelelementes ergibt sich daraus zu:

$$Y_{\text{RC}} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1}{Z - R_\infty} = \frac{1}{Z' - R_\infty + iZ''} \quad [3.7.2]$$

$$\left\| \begin{aligned} \frac{1}{(Z' - R_\infty) + iZ''} &= \frac{(Z' - R_\infty) - iZ''}{((Z' - R_\infty) + iZ'') \cdot ((Z' - R_\infty) - iZ'')} \\ &= \frac{Z' - R_\infty}{(Z' - R_\infty)^2 + Z''^2} - i \cdot \frac{Z''}{(Z' - R_\infty)^2 + Z''^2} \end{aligned} \right.$$

Die Trennung des Kehrwerts in [3.7.2] in Real- und Imaginärteil ist eine Standardoperation, und man erhält daraus zwei Bestimmungsgleichungen [3.7.3a-b] für  $R$  und  $C$ .

$$R = \frac{(Z' - R_\infty)^2 + Z''^2}{Z' - R_\infty} \quad [3.7.3a]$$

$$C = \frac{Z''}{\omega((Z' - R_\infty)^2 + Z''^2)} \quad [3.7.3b]$$

Darin sind  $Z'$  und  $Z''$  der Real- und Imaginärteil der Impedanz  $Z$ , und diese ergeben sich direkt aus den experimentellen Größen  $|Z|$  und  $\varphi$ :  $Z' = |Z|\cos(\varphi)$ ;  $Z'' = |Z|\sin(\varphi)$ .

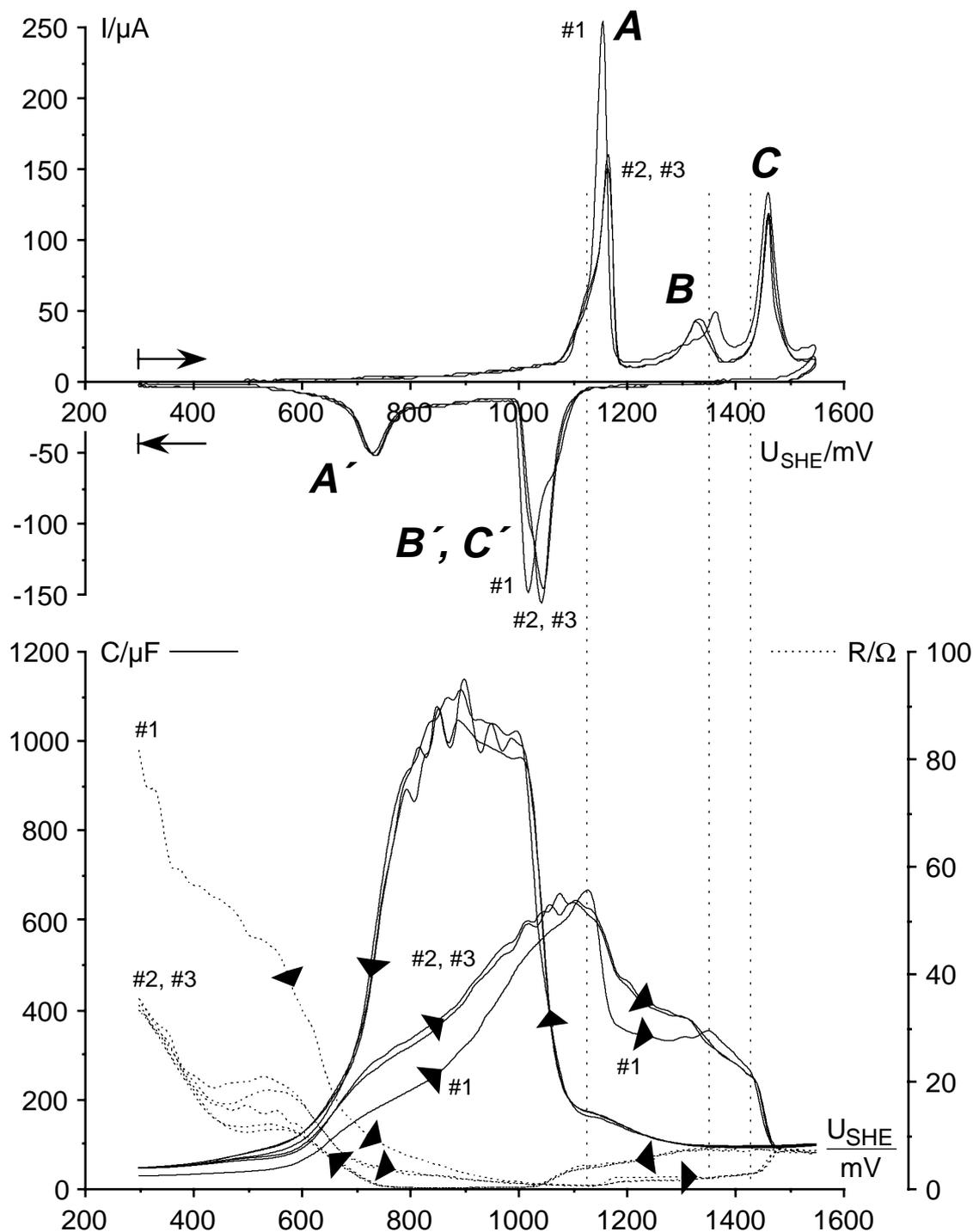
Für **Bild 108** wurden die Zyklovoltammogramme und die potentiodynamische Impedanz ( $|Z|$ ,  $\varphi$ ) bei 1000 Hz einer CuPc-Aufdampfschicht/GC-Elektrode simultan aufgenommen. Der Elektrolytwiderstand  $R_\infty$  war zuvor mittels Impedanzspektroskopie bestimmt worden. Die Impedanz wurde nach [3.7.3] in den potentiodynamischen Verlauf von  $C$  und  $R$  umgerechnet und als solcher unter die zugehörigen Zyklovoltammogramme aufgetragen. Gezeigt sind die ersten 3 Zyklen. Die wellenförmigen Zacken in der Kapazitätskurve des zweiten und dritten Zyklus sind nicht signifikant, sie blieben als Zugeständnis an die unverfälschte Wiedergabe des Nutzsymbols bei der digitalen Filterung der originalen, stark verrauschten Meßkurven übrig.\*

Die potentiodynamische Kapazität erlebte bei 600 mV, weit vor den Insertionspeaks im Zyklovoltammogramm, einen ersten steilen Anstieg, dieser war von einer Stufe bei 725 mV unterbrochen, setzte sich dann aber fort, bis daß bei Peak **A** im Zyklovoltammogramm die Insertion der Perchlorationen begann. Diese führte zu einem Einbruch in der Kapazität, der sich infolge der weiteren Insertion bei den Peaks **B** und **C** fortsetzte. Schließlich fiel sie bis zum Ende des Potentialbereiches bei 1550 mV fast wieder auf ihren Ausgangswert zurück. Im Rücklauf, beim Durchlauf von Peak **B'**, **C'**, wuchs die Kapazität wiederum drastisch auf eine bis dahin nicht erreichte Höhe an, um im Verlauf von Peak **A'** genauso schnell auf ihren Ausgangswert zurückzufallen. Die Zyklen 2 und 3 ergaben mit nur geringfügigen Abweichungen das gleiche Bild wie der 1. Zyklus. Die potentiodynamische Kapazität erreichte deutlich höhere Werte als die stationären Kapazitäten bei der Impedanzspektroskopie. Die absolute Höhe der potentiodynamischen Kapazität reagierte äußerst empfindlich auf den zur Umrechnung benutzten Wert von  $R_\infty$ .

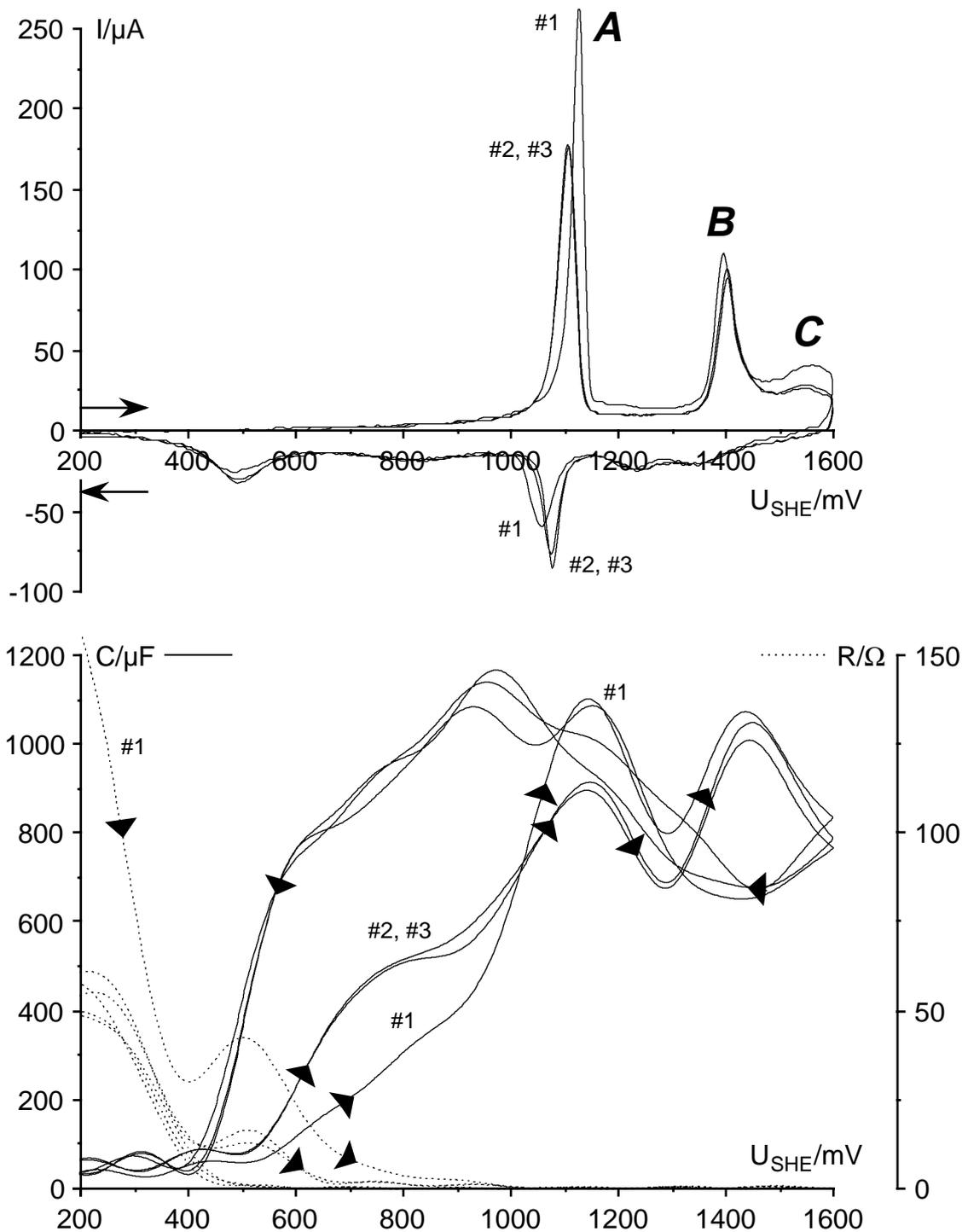
- \* Digitale Filterung:
- I. Fouriertransformation (FFT) der Daten in die Frequenzebene
  - II. Oberhalb einer Grenzfrequenz wird das FT-Spektrum auf Null gesetzt (= Löschen des Rauschanteils)
  - III. Rücktransformation (IFFT) der Daten in die Zeitebene

Bei ausgewogener Wahl der Grenzfrequenz bleibt das Nutzsymbols unverfälscht erhalten und wird weitgehend vom Rauschen befreit. Im gegebenen Fall wurden die gefilterten Kurven und die Originalkurven zur optischen Kontrolle überlagert, und ihre Integrale wichen nur um maximal 0,5 % voneinander ab, so daß mit Sicherheit nur das statistische Rauschen herausgefiltert worden war.

Der Widerstand  $R$  fiel dort ab, wo die Kapazität zu steigen begann. Ferner zeigten sich im Verlauf von  $R$  kleine Stufen aufgrund der Ein- und Auslagerung der Anionen in das CuPc-Gitter. Auch  $R$  wiederholte im wesentlichen sein Verhalten in den Folgezyklen, erreichte seinen hohen Ausgangswert allerdings nicht mehr.



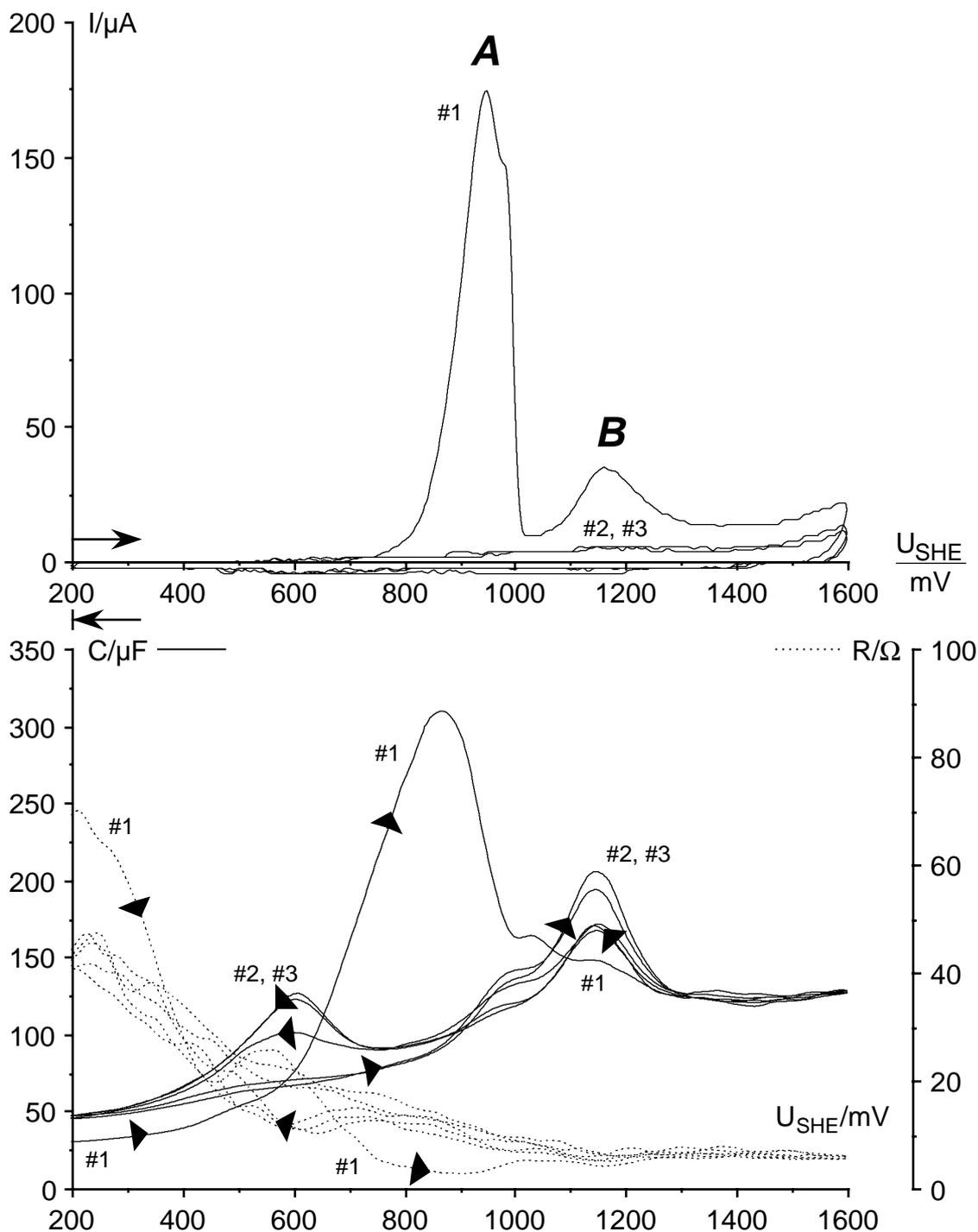
**Bild 108:** 29 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon, Zyklovoltammetrie (Zyklen 1-3) mit  $10 \text{ mV/s}$  und simultane potentiodynamische Impedanz, Modulation mit  $\pm 2 \text{ mV}$  bei  $1000 \text{ Hz}$ , Umrechnung von  $(|Z|, \varphi)$  in  $(C, R)$  nach [3.7.3a-b]



**Bild 109:** 32 nm NiPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon, Zyklovoltammetrie (Zyklen 1-3) mit  $10 \text{ mV/s}$  und simultane potentiodynamische Impedanz, Modulation mit  $\pm 2 \text{ mV}$  bei  $1000 \text{ Hz}$ , Umrechnung von  $(|Z|, \varphi)$  in  $(C, R)$  nach [3.7.3a-b]

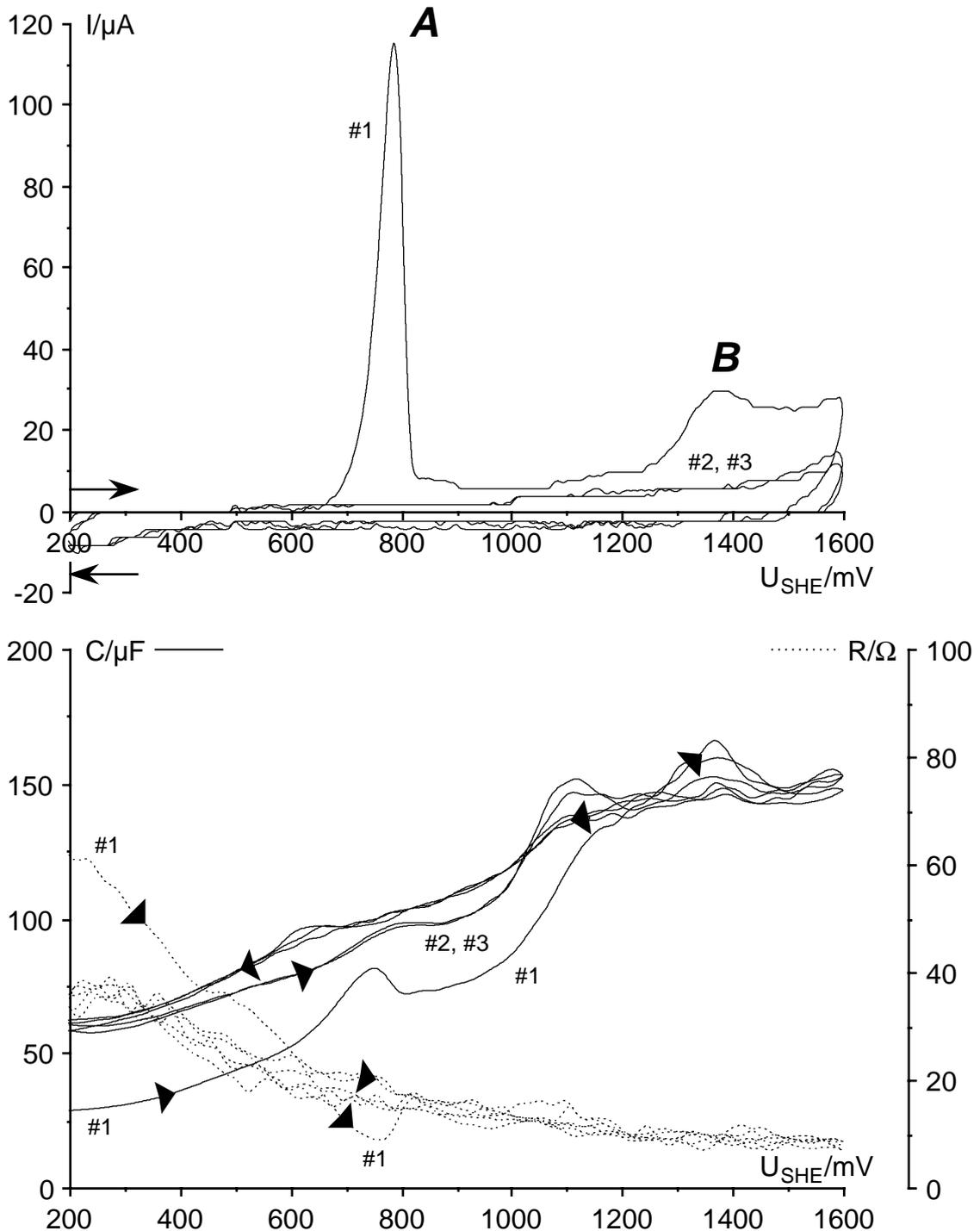
**Bild 109** zeigt die Zyklen 1-3 einer NiPc-Aufdampfschicht in  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  einschließlich der potentiodynamischen Verläufe der Kapazität  $C$  und des Widerstands  $R$ . Das generelle Verhalten, Ansteigen der Kapazität bei  $600 \text{ mV}$ , Abfallen bei der Anioneninsertion und erneutes Ansteigen im Rücklauf, war ähnlich wie beim CuPc, wenn

auch die Kurvenverläufe im einzelnen deutliche Unterschiede aufwiesen. Auch für NiPc ergaben sich große Differenzen zwischen den potentiodynamischen und den stationären Werten von  $C$  und  $R$ .



**Bild 110:** ca. 30 nm CoPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon, Zyklovoltammetrie (Zyklen 1-3) mit  $10 \text{ mV/s}$  und simultane potentiodynamische Impedanz, Modulation mit  $\pm 2 \text{ mV}$  bei  $1000 \text{ Hz}$ , Umrechnung von  $(|Z|, \varphi)$  in  $(C, R)$  nach [3.7.3a-b]

Die Ergebnisse für CoPc und FePc weichen von denjenigen für CuPc und NiPc ab, weil sich CoPc- und FePc-Aufdampfschichten unter anodischer Belastung schon bei mittleren Potentialen vollständig auflösen, **Bilder 110** und **111**.



**Bild 111:** ca. 15 nm FePc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon, Zyklovoltammetrie (Zyklen 1-3) mit  $10 \text{ mV/s}$  und simultane potentiodynamische Impedanz, Modulation mit  $\pm 2 \text{ mV}$  bei  $1000 \text{ Hz}$ , Umrechnung von  $(|Z|, \varphi)$  in  $(C, R)$  nach [3.7.3a-b]

Beim CoPc, **Bild 110**, ließ sich die anfängliche Steigerung der Kapazität noch beobachten, die weitere Entwicklung wurde aber durch die bei Peak *A* einsetzende anodische Auflösung gestoppt (vgl. Kapitel 3.6.3.2). Bei Peak *B* wurden bereits gelöste  $\text{CoPc}^{z+}$ -Kationen aufoxidiert. In den Folgezyklen kam es an dieser Stelle, bei 1150 mV im Hin- und Rücklauf, sowie bei 600 mV nur im Rücklauf zu kleinen Peaks in der Kapazitätskurve, die auf die reversible Oxidation/Rereduktion (im Wechsel von 1000 Hz) von gelösten CoPc-Kationen zurückgeführt werden müssen.

Beim FePc, **Bild 111**, wurde die normale Entwicklung der Kapazität zu einem noch früheren Zeitpunkt durch die anodische Auflösung unterbrochen als beim CoPc. Im 1. Zyklus machte sich an dieser Stelle nur ein kleiner Peak in der *C*-Kurve bemerkbar. Auch die gelösten  $\text{FePc}^{z+}$ -Kationen führten durch ihre reversible Umladung an der Elektrode zu kleinen Peaks im Kapazitätsverlauf bei den jeweiligen Potentialen (620, 1100 und 1370 mV). Abgesehen davon wurde nur noch das Verhalten von blankem Glaskohlenstoff reproduziert.

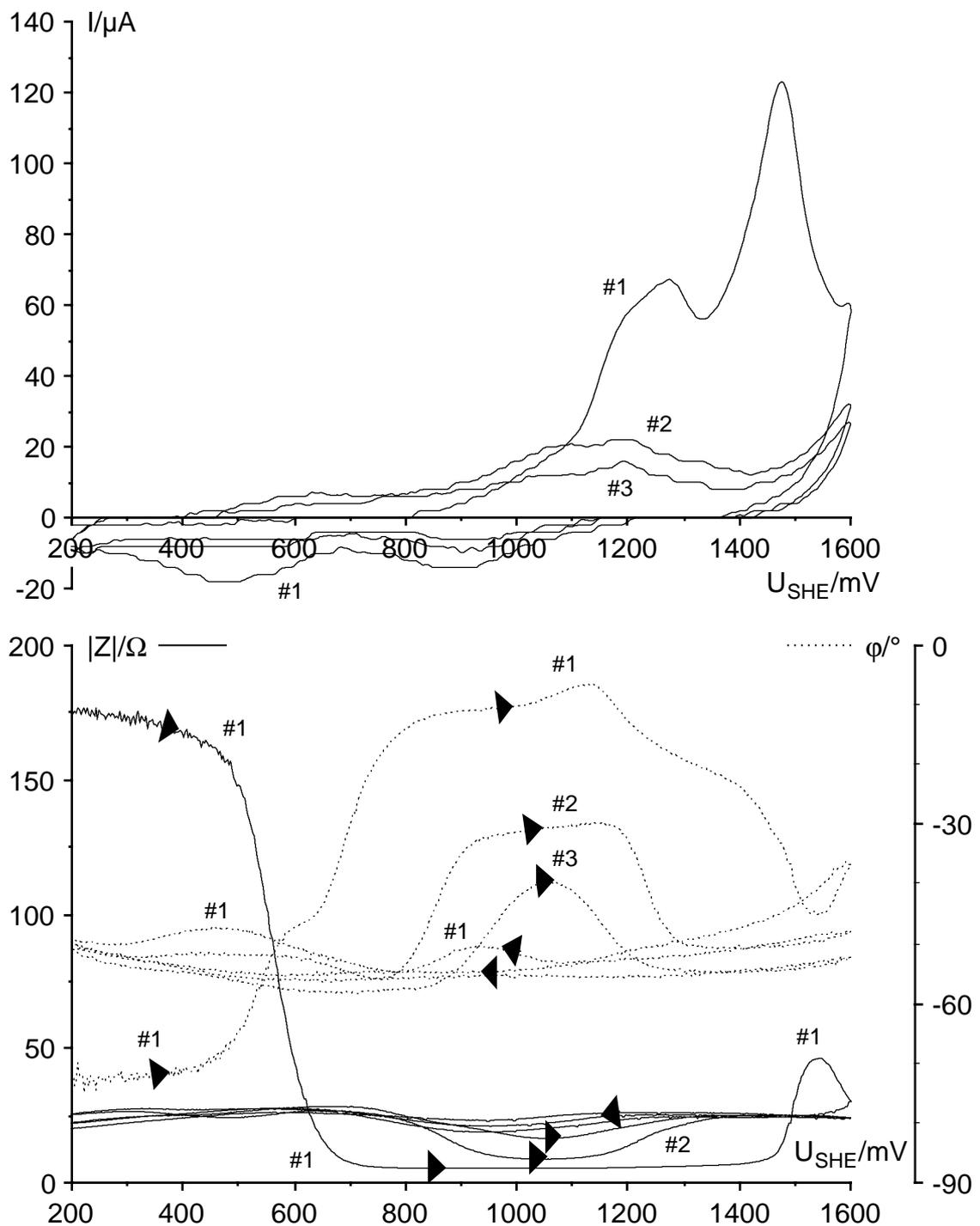
Zur Deutung der MePc-Impedanzspektren, die im wäßrigen  $\text{LiClO}_4$ -Elektrolyten aufgenommen wurden, mußte ein komplizierteres Modellschaltbild herhalten (vgl. Kapitel 3.7.2, Tabelle 20) als bei der Impedanzspektroskopie in Acetonitril. Die beiden Impedanzmeßwerte  $|Z|$  und  $\varphi$  können nicht in die vier variablen Parameter des betreffenden Modellschaltbildes umgerechnet werden, und man muß sich mit ihnen begnügen.

Die Zyklovoltammogramme der MePc im Wäßrigen wurden geprägt durch die anodische irreversible Insertion von Perchlorationen im 1. Zyklus. Die Auslagerung der Ionen war dagegen stark gehemmt. Das geht nochmals aus den Zyklovoltammogrammen von CuPc in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ /Wasser in **Bild 112** hervor, vgl. Kapitel 3.2.3.3. Nur im ersten Zyklus wurden größere anodische Ströme erhalten, denen die kathodischen Ströme im Rücklauf nicht nachkamen. Bei Versuchsende war die CuPc-Schicht augenscheinlich unversehrt vorhanden.

Auch die zyklische potentiodynamische Impedanz war nicht reversibel, wie es für den Acetonitrilelektrolyten der Fall war. Die Verläufe von Impedanz und Phasenwinkel in **Bild 112** wurden von Zyklus zu Zyklus flacher, und beide zeigten sich am Ende sogar fast potentialunabhängig. Dennoch waren die drastischen Abnahmen der Impedanz  $|Z|$  und der korrespondierenden Phasenverschiebung  $\varphi$  bei 500 mV im 1. Zyklus ein deutliches Zeichen für das Ansteigen der nichtidealen Kapazitäten ( $Y_0$  von  $\text{CPE}_{\text{①}}$  und  $\text{CPE}_{\text{②}}$ ), das sich mühelos in der Tabelle 20 (Kapitel 3.7.2) ablesen läßt.

Die anderen MePc zeitigten in ihren potentiodynamischen Impedanzen im Wäßrigen ein ähnliches Verhalten. Die entsprechenden Meßkurven sind in einem anderen Zusam-

menhang, in Kapitel 3.12 zwecks Korrelation mit der anodischen Oxidation von organischen Verbindungen vorgestellt.



**Bild 112:** ca. 32 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,2 \text{ cm}^2$ , 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{Wasser}$ , ungerührt, 20 °C, unter Argon, Zyklovoltammetrie mit 10 mV/s und simultane potentiodynamische Impedanz ( $|Z|$ ,  $\varphi$ ), Modulation mit  $\pm 2 \text{ mV}$  bei 1000 Hz

### 3.8 Spezifischer Widerstand, Schichtdicke und Rauigkeit von CuPc/PTFE-Verbundschichten

#### 3.8.1 Widerstandsmessungen

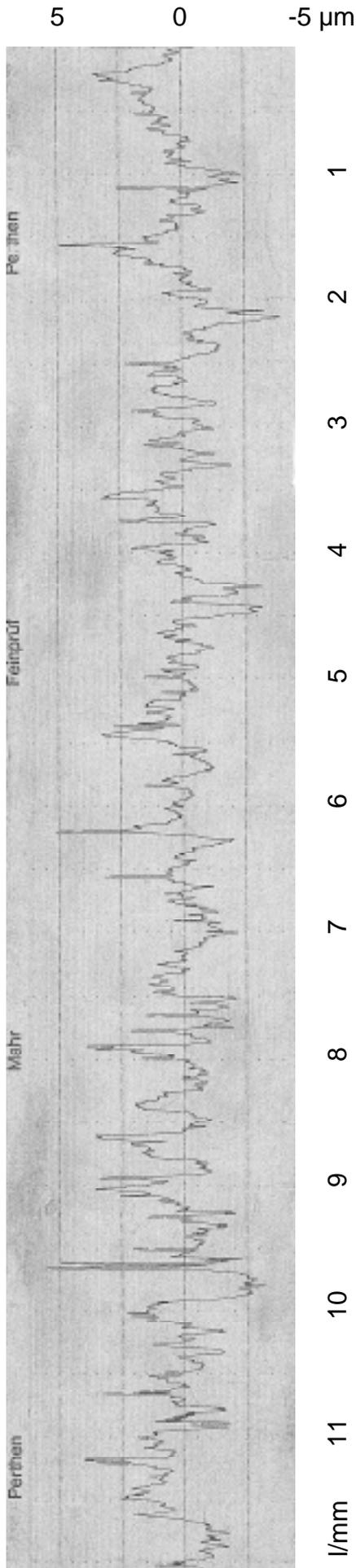
Die Widerstandsmessungen wurden nach der Quecksilbermethode (vgl. Kap. 2.8, Bild 19) an CuPc/PTFE-Verbundschichten auf polierten V2A-Streifen vorgenommen. Jede Schicht wurde schrittweise abgerastert (ca.  $3 \times 10$  Rasterpunkte auf  $1 \times 3,75 \text{ cm}^2$ ). Die jeweils ca. 30 Einzelmessungen streuten extrem, zum Teil um mehrere Größenordnungen. Im Protokoll einer frischen CuPc/PTFE(10:90)-Schicht sind der kleinste und der größte Wert unterstrichen, **Tabelle 21**. Die Streuungen müssen auf Schichtinhomogenitäten, insbesondere auf Schichtdickenschwankungen zurückgeführt werden.

149 M	38 M	5,6 G
1,1 G	10,6 G	1,1 G
0,22 G	4,0 M	8,0 M
1,33 G	0,27 G	2,3 M
0,57 G	8,2 M	0,25 G
<u>0,89 M</u>	27 M	181 M
0,85 G	6,9 G	<u>46 G</u>
4,1 G	9,7 G	3,9 G
4,1 G	11,3 G	23,9 G
45 G	187 M	13 M

**Tabelle 21:** Widerstandsmeßprotokoll einer CuPc/PTFE(10:90)-Schicht auf V2A, nominelle Schichtdicke  $d_n = 4,5 \text{ }\mu\text{m}$ ; alle Werte in  $\Omega$

Die relative Anordnung der Werte in **Tabelle 21** entspricht dem Meßraster. Man erkennt, daß die Streuung der Widerstände nicht mit der Position der Rasterpunkte korreliert war. Die wahre Schichtdicke  $d_w$ , die nach Anritzen der Schicht an 8 verschiedenen Stellen aus den Ritztiefen ermittelt wurde, lag bei  $6,3 \text{ }\mu\text{m}$  und streute mit  $\pm 1 \text{ }\mu\text{m}$  (Standardabweichung) nicht übermäßig stark. Rauigkeitsmessungen (s. Kapitel 3.8.2) zeigten hingegen, daß die Schichtdicke für geforderte  $3 \text{ mm } \varnothing$  der Kontaktfläche nicht konstant war. Die Schwankungen erreichten sogar die Größe der wahren Schichtdicke  $d_w$ .

Der spezifische Widerstand  $\rho$  errechnet sich aus dem gemessenen Schichtwiderstand  $R_M$ , der Kontaktfläche zwischen Schicht und Quecksilber  $A$  und der Schichtdicke  $d$ . Der Widerstand  $R_M$  ergibt sich aus der Parallelschaltung der  $n \approx 30$  Einzelwiderstände, demnach sind die Leitwerte aufzusummieren. Die Kontaktfläche  $A$  ist dann die Summe aller Flächen der  $n$  Einzelmessungen ( $A = n \cdot 0,07068 \text{ cm}^2$ ;  $A_{(30)} = 2,12 \text{ cm}^2$ ).



$$\rho = R_M \frac{A}{d} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{R_M} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} \quad [3.8.1]$$

1 Für  $d$  könnten entweder die wahren Schichtdicken  
 2  $d_w$  oder die aus Masse und Dichte berechneten no-  
 3 minellen Schichtdicken  $d_n$  eingesetzt werden. An-  
 4 gesichts der großen Streuungen der Einzelwider-  
 5 stände aufgrund von Schichtdickenschwankungen  
 6 stellt sich aber ein gewisses Unbehagen ein, ohne  
 7 weiteres  $d_w$  oder gar  $d_n$  in [3.8.1] zu verwenden.

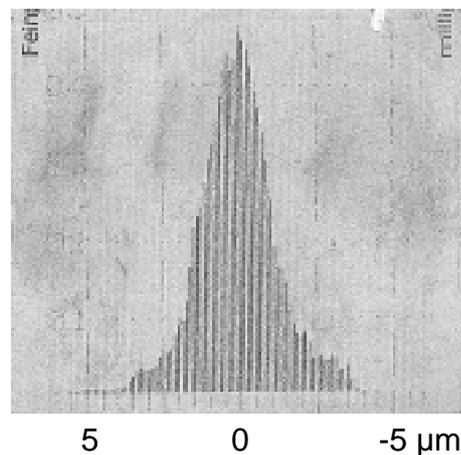
### 3.8.2 Widerstand und Rauigkeit

8 **Bild 113a** zeigt den Meßstreifen einer Rauhig-  
 9 keitsmessung an der CuPc/PTFE(10:90)-Schicht.  
 10 Aufgezeichnet wurde das R-Profil. Das sind die  
 11 Abweichungen von einer durch Filterung erzeugten  
 mittleren (0-)Linie.

**Bild 113:** Rauigkeitsmessung an einer CuPc/PTFE  
 (10:90)-Schicht;  $d_n = 4,5 \mu\text{m}$ ,  $d_w = 6,3 \mu\text{m}$

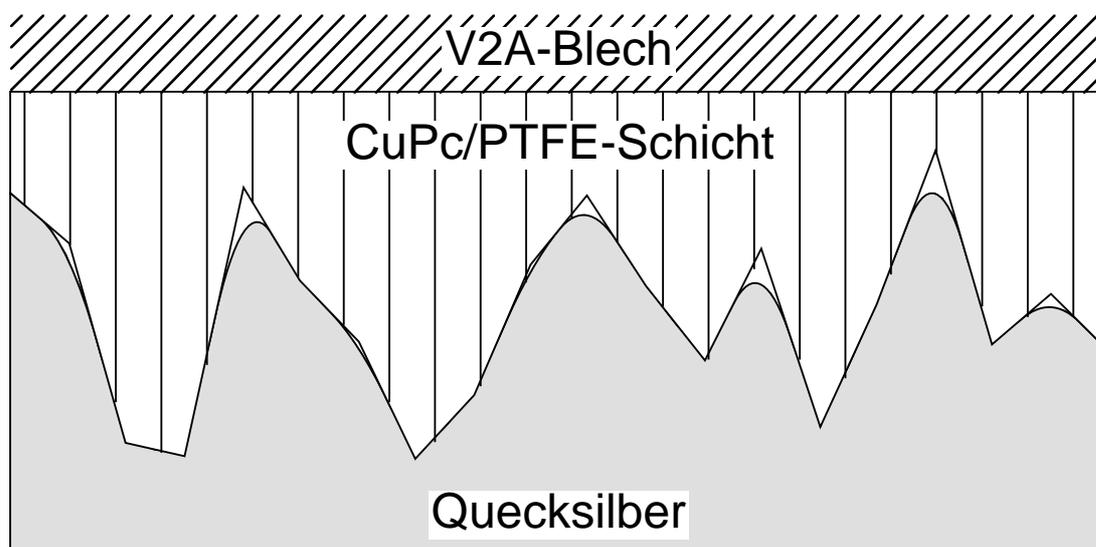
← a: Rauigkeitsprofil (R-Profil)

b: Amplitudendichtekurve ↓



Die zugehörige Amplitudendichtekurve, das ist die Häufigkeitsverteilung der Auslenkungen von der mittleren Linie, ist in **Bild 113b** wiedergegeben. Als Kennwerte der Amplitudendichtekurve gibt das Tastschnittgerät *Perthometer S6P*, mit dem diese Messungen durchgeführt wurden, eine Art Standardabweichung, nämlich den Mittenrauhwert  $R_q$ , sowie die Schiefe  $S_k$  an.

In **Bild 114** ist der Kontakt zwischen Quecksilber und einer rauhen CuPc/PTFE-Schicht schematisch dargestellt. Ein Widerstandswert, der zwischen diesem Kontakt und der V2A-Basis gemessen wird, ist ein Mittelwert für die gegebene Schichtdickenverteilung.



**Bild 114** Quecksilber in Kontakt mit einer rauhen CuPc/PTFE-Schicht

Die Schicht kann in erster Näherung als Parallelschaltung einer großen Anzahl  $m$  von Widerstandssegmenten  $R_j$  mit dem kleinen Querschnitt  $\frac{A}{m}$  betrachtet werden, alle entsprechend der Schichtdickenverteilung mit unterschiedlicher Länge  $d_j$ , so daß gilt:

$$R_j = \rho \frac{m \cdot d_j}{A} \quad [3.8.2a]$$

Der Widerstandsmeßwert  $R_M$  setzt sich daraus zusammen:

$$R_M = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_m}} = \frac{\rho}{A} \cdot \frac{m}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} + \dots + \frac{1}{d_m}} = \rho \frac{\bar{d}_H}{A} \quad [3.8.2b]$$

Die Schichtdicken werden also durch die eigentliche Widerstandsmessung harmonisch

gemittelt (mittlerer Bruch in [3.8.2b]). Dagegen stellen die Schichtdickenmeßwerte  $d_w$  und  $d_n$  günstigenfalls arithmetische Mittel dar. Arithmetischer und harmonischer Mittelwert nähern sich zwar einander an, wenn die Einzelwerte nicht zu stark streuen, also die Standardabweichung im Vergleich zum jeweiligen Mittelwert klein ist. Im gegebenen Fall aber lagen die Streuungen in der Größenordnung der Schichtdicken, so daß  $d_w$  und  $d_n$  eher untauglich sind, um den spezifischen Widerstand  $\rho$  aus  $R_M$  zu ermitteln. Hierzu wird der harmonische Mittelwert  $\bar{d}_H$  der gegebenen Schichtdickenverteilung benötigt.

Den gewichteten harmonischen Mittelwert einer theoretischen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(y)$  erhält man durch Integration, entsprechend [3.8.3]:

$$\bar{y}_H = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{P(y)}{y} dy} \quad [3.8.3]$$

Bei den Rauigkeitsmessungen wurden einige Kenndaten der Schichtdickenverteilungen (Mittenrauhwert  $R_q$  und Schiefe  $S_k$ ) ermittelt. Wenn es gelänge, hieraus die Schichtdickenverteilungsfunktionen  $P(d)$  zu konstruieren, so ließe sich das harmonische Mittel  $\bar{d}_H$  nach [3.8.3] berechnen und damit [3.8.2] nach  $\rho$  auflösen.

Mittenrauhwert  $R_q$  und Schiefe  $S_k$  sind im *Perthometer*-Handbuch definiert. Inkonssequenterweise war für  $S_k$  eine diskrete (Summen-)Formulierung angegeben. Für das weitere Vorgehen ist die in [3.8.4] verwendete, äquivalente Integraldarstellung günstiger:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2 dx} \quad \text{und} \quad S_k = \frac{1}{R_q^3} \cdot \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} (y - \bar{y})^3 dx \quad [3.8.4]$$

Darin sind die vertikalen Auslenkungen von der mittleren (0-)Linie mit  $y$  bezeichnet.  $\bar{y}$  ist der arithmetische Mittelwert dieser Auslenkungen. Die jeweilige Integration erstreckt sich über die Meßstrecke  $l_m$  und ist auf diese normiert. Alternativ dazu kann die Integration auch über die  $y$ -Werte erfolgen, sofern diese mit ihrer Häufigkeit also mit ihrer normierten Verteilungsfunktion  $P(y)$  gewichtet werden:

$$R_q^2 = \int_{-\infty}^{\infty} y^2 P(y) dy \quad [3.8.5a]$$

$$S_k = \frac{1}{R_q^3} \int_{-\infty}^{\infty} (y - \bar{y})^3 P(y) dy \quad [3.8.5b]$$

In [3.8.5a-b] stehen 2 Bestimmungsgleichungen für die Verteilungsfunktion  $P(y)$ , die ja zur Berechnung des harmonischen Schichtdickenmittels herhalten soll.\* Eine dritte und vierte ergeben sich aus der Definition des arithmetischen Mittelwerts  $\bar{y}$  [3.8.5c] und aus der Normierungsbedingung [3.8.5d]:

$$\bar{y} = \int_{-\infty}^{\infty} y P(y) dy \quad [3.8.5c]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(y) dy = 1 \quad [3.8.5d]$$

Der funktionelle Verlauf von  $P(y)$  bleibt jedoch im wesentlichen unbekannt. Die Amplitudendichtekurve in **Bild 113** zeigt immerhin, daß  $P(y)$  einer Normalverteilung recht nahe kommt. Die reine Normalverteilung ist allerdings ungeeignet, da für sie der Integrand in [3.8.3] bei  $y = 0$  eine Unendlichkeitsstelle besitzt und deshalb das zugehörige Integral divergiert. Außerdem ist die Schiefe [3.8.5b] einer Normalverteilung immer 0. Eine Näherung an die unbekannte Verteilungsfunktion muß die Bedingungen [3.8.5a-d] erfüllen, insbesondere müssen Schiefen  $\neq 0$  möglich sein, zudem muß sie bei  $y = 0$  den Wert 0 annehmen. All dieses läßt sich mit einer Funktion erreichen, die wie [3.8.6] aus zwei Normalverteilungshälften  $N(y - D, s)$ , mit unterschiedlichen Standardabweichungen  $s_{l(inks)}$  und  $s_{r(rechts)}$  zusammengesetzt ist. Am Dichtemittel  $D$  (Maximum der gesuchten Verteilung) gehen die beiden Hälften nahtlos ineinander über:

$$P(y) = q \cdot \begin{cases} 0 & \text{für } y < 0 \\ s_l \cdot (N(y - D, s_l) - (1 - y/D) \cdot N(-D, s_l)) & \text{für } y < D \\ s_r \cdot N(y - D, s_r) & \text{für } y \geq D \end{cases} \quad [3.8.6]$$

Die linke Hälfte ( $y < D$ ) ist um einen linearen Term ergänzt, der die Verteilung bei  $y = 0$  auf 0 zieht. Der Faktor  $q$  dient zur Normierung von  $P(y)$ . Die vier Parameter in [3.8.6],  $q$ ,  $D$ ,  $s_l$  und  $s_r$ , sind so zu wählen, daß die vier Bestimmungsgleichungen [3.8.5a-d] erfüllt sind. Die Lösung dieses Problems erfolgt am besten iterativ nach dem Newton-Verfahren

---

\* Wäre  $P(y)$  eine Normalverteilung um 0, so wäre  $R_q$  ihre Standardabweichung, und  $S_k$  wäre 0.

ren im  $\mathbf{R}^n$  (auch Newton/Raphson-Verfahren).<sup>105</sup> Die Integrale lassen sich bei sinnvoller Auslegung der Integrationsgrenzen problemlos und mit hoher Genauigkeit durch Romberg-Integration<sup>106</sup> numerisch berechnen. Die Ermittlung des Parametersatzes ( $q$ ,  $D$ ,  $s_l$ ,  $s_r$ ) aus den Meßwerten ( $\bar{y} := d_w$ ,  $R_q$ ,  $S_k$ ) durch numerische Lösung des Gleichungssystems [3.8.5a-d] erfordert einschließlich anschließender Berechnung des harmonischen Schichtdickenmittels  $\bar{d}_H$  nach [3.8.3] auf einem *Apple Macintosh IIsi* Computer (1991er Modell) nur wenige Sekunden und ist damit nicht zu aufwendig. Die so berechneten Schichtdickenmittel sind um 2 bis 20 %, vereinzelt auch bis zu 30 %, kleiner als die wahren Schichtdicken  $d_w$ .

### 3.8.3 Spezifischer Widerstand

Die spezifischen Widerstände lassen sich nach [3.8.7] bestimmen. Der Widerstandsmeßwert  $R_M$  ergibt sich durch Aufrechnung der je Schicht ca. 30 Einzelmessungen als parallele Widerstände entsprechend [3.8.1].

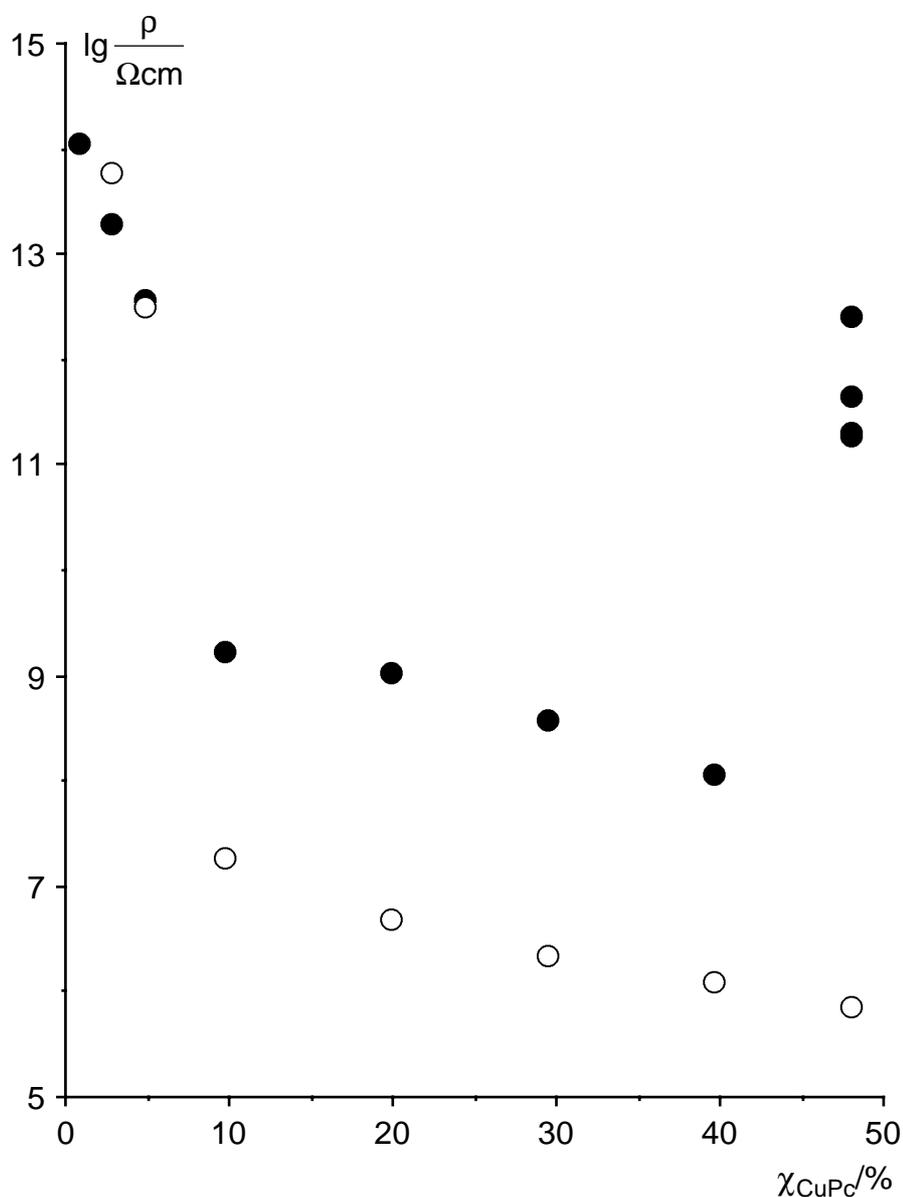
$$\rho = R_M \frac{A}{\bar{d}_H} \quad [3.8.7]$$

Die Gesamtkontaktfläche aller Messungen an einer Schicht  $A$  umfaßt mit ca.  $2 \text{ cm}^2$  mehr als die Hälfte der jeweiligen Schichtoberfläche von  $3,75 \text{ cm}^2$ , statistisch gesprochen mehr als 50 % der Grundgesamtheit, stellt also mit Sicherheit einen repräsentativen Querschnitt dar. Die Streuungen der Einzelwiderstände beruhen nicht auf Meßfehlern sondern auf Schichtdickenschwankungen. Schichtdickeneffekte werden aber durch die Verwendung des harmonischen Schichtdickenmittelwerts  $\bar{d}_H$ , der nach [3.8.3] über die theoretische Schichtdickenverteilung [3.8.6] abgeschätzt wird, ausgeglichen. Nicht berücksichtigt werden können Feldstärkeeffekte, vgl. Kap. 3.8.4. Möglicherweise werden die Ergebnisse noch durch die Oberflächenspannung des Quecksilbers verfälscht. Wie Bild 114 andeutungsweise zeigt, führt sie zu tendenziell kleineren Kontaktflächen  $A$ . Dennoch dürfte **Bild 115** die spezifischen Widerstände von CuPc/PTFE-Schichten in Abhängigkeit vom CuPc-Gehalt weitgehend unverzerrt wiedergeben. Für **Bild 115** wurden Messungen sowohl an frisch hergestellten als auch an oxidierten CuPc/PTFE-Verbundschichten vorgenommen. Letztere sind zykovoltammetrisch mit  $10 \text{ mV/s}$  in  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  bis  $1600 \text{ mV } U_{SHE}$  oxidierend mit Perchlorationen beladen

<sup>105</sup> F. Wille, „*Analysis*“, 1. Aufl., Seiten 292 - 299, Teubner, Stuttgart, (1976); s. auch Zitat 106.

<sup>106</sup> W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, „*Numerical Recipes*“, Cambridge University Press, NY, 1989.

worden. Zuvor waren sie in 10 Zyklen unter gleichen Bedingungen formiert worden. Die Widerstände der frischen Schichten wurden mit 5 V und diejenigen der oxidierten Schichten mit 1 V gemessen.



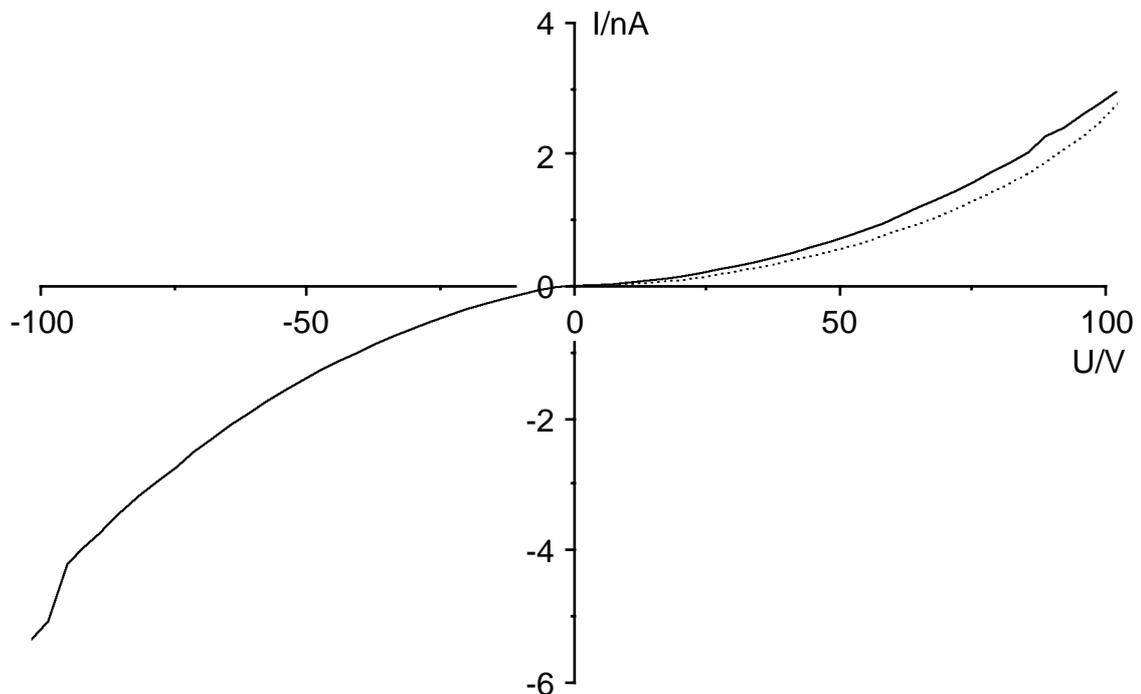
**Bild 115:** Spezifischer Widerstand über Massenbruch von CuPc, nach der Hg-Methode an trockenen CuPc/PTFE-Schichten gemessen  
 ● frische Schichten (Meßspannung  $U_m = 5\text{ V}$ )  
 ○ mit  $\text{ClO}_4^-$  bis 1600 mV  $U_{SHE}$  beladene Schichten ( $U_m = 1\text{ V}$ )

Zwischen 5 und 10 % CuPc-Gehalt zeigt sich ein Sprung in den spezifischen Widerständen um 3 bzw. 5 Größenordnungen. Bei frischen (50:50)-CuPc/PTFE-Schichten lagen die Widerstände wider Erwarten ca. 4000mal höher als bei der (40:60)-Schicht. Der Effekt ließ sich an zwei verschiedenen (50:50)-Schichten jeweils zweifach reproduzieren.

Die spezifischen Widerstände der oxidierten Schichten lagen im Perkolationsbereich um das 100- bis 200fache niedriger als bei neutralen, frischen Schichten. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Widerstände der oxidierten Schichten bei kleinerer Spannung gemessen wurden. Die Faktoren 100-200 geben daher nur ungefähre Größenordnungen wieder, da die Widerstände von der angelegten Spannung abhängig waren, s. Bild 116, Kapitel 3.8.4. Bei linearer Extrapolation des Feldstärkeeffekts in Bild 116 erhält man für die spezifischen Widerstände der oxidierten Schichten bei 5 V etwa 30 % kleinere Werte. Die oxidierte (50:50)-Schicht wich nicht vom erwarteten Verhalten ab und zeigte mit  $7 \cdot 10^5 \Omega \text{cm}$  den niedrigsten gemessenen Wert überhaupt.

### 3.8.4 Spannungsabhängigkeit des Widerstands

Für **Bild 116** wurde eine  $10 \mu\text{m}$  CuPc/PTFE(1:99)-Schicht nach der Hg-Methode (vgl. Bild 19) in  $3,4 \text{ V}$  Schritten durchgemessen. Es wurden keine Widerstandsgeraden erhalten. Die Widerstände von CuPc/PTFE-Verbundschichten sind demnach spannungsabhängig. Konsequenterweise waren die Widerstandsmessungen in Kapitel 3.8 bei konstanter Spannung durchgeführt worden.



**Bild 116:** Stationäre Stromspannungskurven einer trockenen  $10 \mu\text{m}$  CuPc/PTFE(1:99)-Schicht auf einem V2A-Streifen, nach der Hg-Methode in  $3,4 \text{ V}$  Schritten, Kontaktfläche =  $0,0707 \text{ cm}^2$  ( $3 \text{ mm } \varnothing$ ); — 1. Durchgang ..... 2. Durchgang

### 3.9 Röntgendiffraktometrie

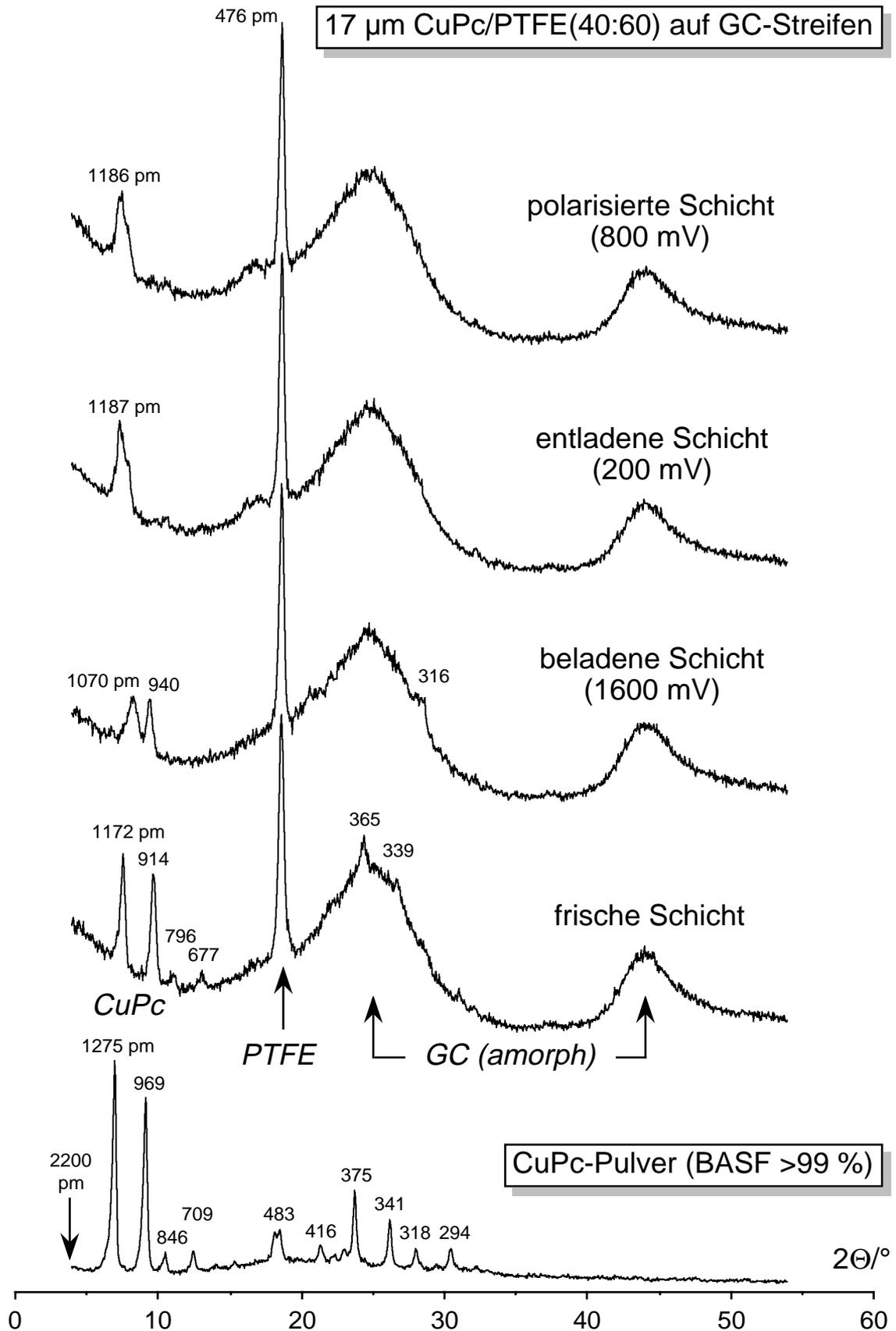
Die Röntgendiffraktogramme wurden von Herrn Ibsch im Fachgebiet Anorganische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg aufgenommen.

Das Pulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) des BASF-Kupferphthalocyanins in **Bild 117** ist identisch mit dem in der Literatur bekannten Diffraktogramm von „Pigment Blue“. Das ist weder  $\alpha$ -CuPc noch  $\beta$ -CuPc. Die weiteren Diffraktogramme in **Bild 117** wurden alle von einer 17  $\mu\text{m}$  dicken CuPc/PTFE(30:70)-Schicht auf einem Glaskohlenstoffstreifen aufgenommen. Der amorphe Anteil der Diffraktogramme stammt nachweislich vom Glaskohlenstoff. Der Reflex bei  $17/2^\circ$  (476 pm) ist dem PTFE zuzuordnen.

Die frisch hergestellte Schicht zeigte bezüglich des CuPc-Anteils schon Abweichungen zum Diffraktogramm des CuPc-Ausgangsmaterials (CuPc-Pulver, BASF > 99 %). Unter den Herstellungsbedingungen, u. a. 1 h Tempern bei 400 °C, kann bekanntermaßen eine Modifikationsänderung eintreten. Der Gittertyp blieb dabei offenbar erhalten, denn die relativen Intensitäten und die relative Lage der Reflexe stimmen überein. Das Gitter wurde aber kompakter, das zeigen die durchweg kleineren Gitterabstände (Zahlen an den Diffraktogrammen in pm).

Das bis 1600 mV  $U_{SHE}$  im  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Standardelektrolyten mit  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen beladene CuPc zeigte ein nochmals verändertes Diffraktogramm. Hierbei hatte sich auch der Gittertyp geändert. Die Gitterabstände sind daher nicht mit den anderen vergleichbar.

Das bei 200 mV wieder entladene CuPc wurde nicht mehr in die Ausgangsmodifikation zurückversetzt. Eine Polarisierung bei einem Potential von 800 mV, ab dem die außergewöhnlich hohen Kapazitäten (> 6000  $\mu\text{F}$ ) gemessen werden können, vgl. Kapitel 3.7, führte zu keiner weiteren Strukturänderung.



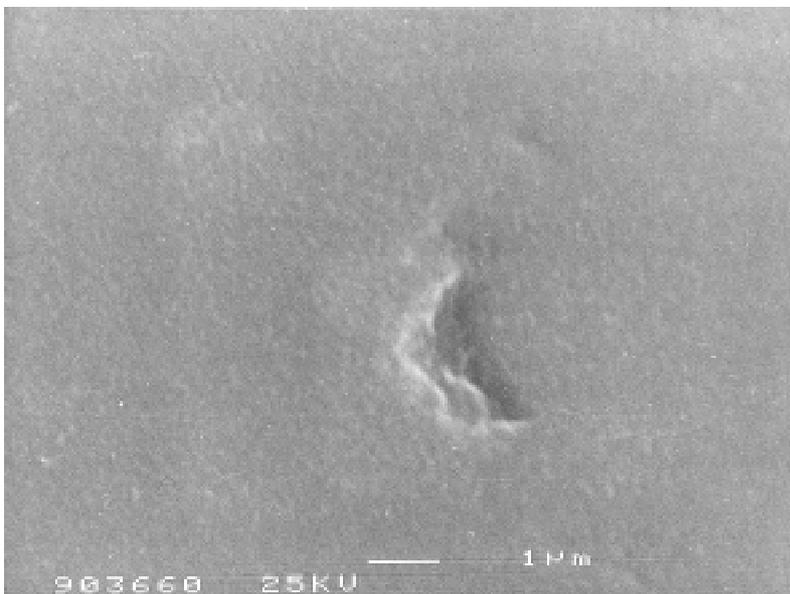
**Bild 117:** Röntgendiffraktogramme von CuPc, die CuPc/PTFE-Schicht wurde zykl voltammetrisch (10 mV/s, von 200 bis 1600 mV und zurück) in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  formiert, be- und entladen und schließlich bei 800 mV  $U_{\text{SHE}}$  polarisiert.

### 3.10 REM-Aufnahmen

Die dargestellten REM-Aufnahmen wurden im Auftrag von der Thyssen Stahl AG in Duisburg angefertigt.

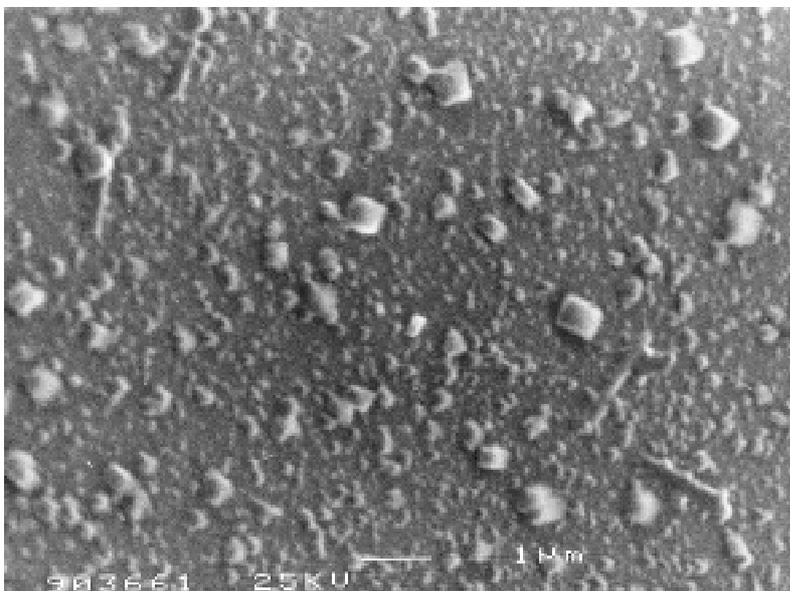
#### 3.10.1 CuPc-Aufdampfschichten

Eine frische 30 nm CuPc-Aufdampfschicht auf poliertem Glaskohlenstoff zeigte sich im REM bei 9 000facher Vergrößerung quasi strukturlos, **Bild 118**. In der Originalaufnahme läßt sich eine Rauigkeit im Größenbereich unterhalb 100 nm erahnen.



**Bild 118:**

30 nm CuPc-Aufdampfschicht auf poliertem Glaskohlenstoff



**Bild 119:**

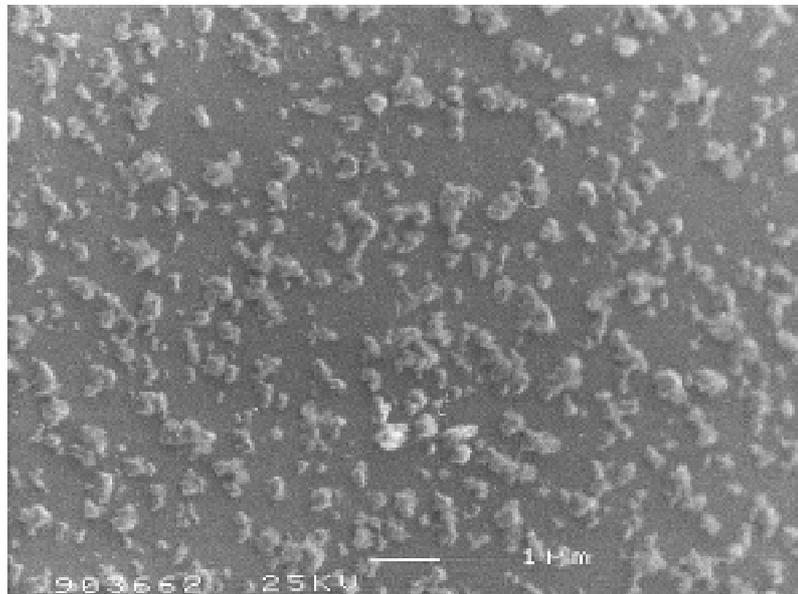
30 nm CuPc-Aufdampfschicht auf poliertem Glaskohlenstoff, potentiodynamisch mit 10 mV/s bis 1550 mV  $U_{SHE}$  in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  beladen

Für **Bild 119** wurde eine 30 nm CuPc-Aufdampfschicht auf poliertem Glaskohlenstoff in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  potentiodynamisch bis 1550 mV mit  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen beladen und bei diesem Potential aus dem Elektrolyten herausgezogen. Die Elektrode wurde mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  nachgespült. Man erkennt CuPc-Kristallite bzw. Kristallit-Agglomerate mit bis zu 500 nm Kantenlänge ( $\text{LiClO}_4$  ist nadelförmig und im REM schneeweiß). Für die Ausbildung dieser Kristallite aus einer zuvor deckenden nur 30 nm dicken CuPc-Schicht wäre ein Lösungs-/Fällungsmechanismus vorstellbar.

Die mit 5 Standardzyklen formierte 30 nm CuPc-Aufdampfschicht zeigte im REM bei 9 000facher Vergrößerung in **Bild 120** ähnlich große Partikel, allerdings scheint es sich hierbei eher um Agglomerate von kleineren Kristalliten zu handeln. Im Gegensatz zu Bild 119 war das CuPc vollständig entladen.

**Bild 120:**

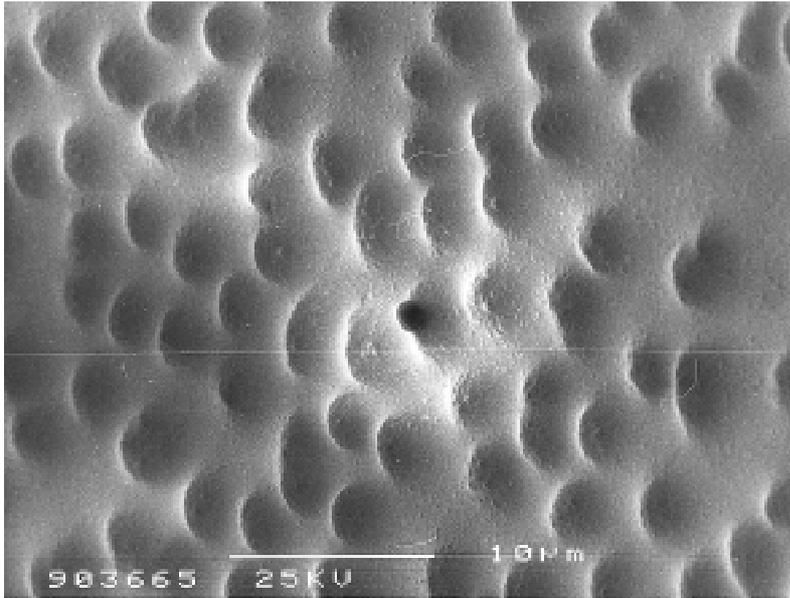
30 nm CuPc-Aufdampfschicht auf poliertem Glaskohlenstoff, in 5 Zyklen mit 10 mV/s zwischen 300 und 1550 mV in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  formiert und schließlich entladen



In den **Bildern 119** und **120** läßt sich leider nicht erkennen, ob noch eine deckende CuPc-Schicht vorhanden war, oder ob die groben Kristallite direkt auf dem blanken Glaskohlenstoff auflagen. Vermutlich traf letzteres zu.

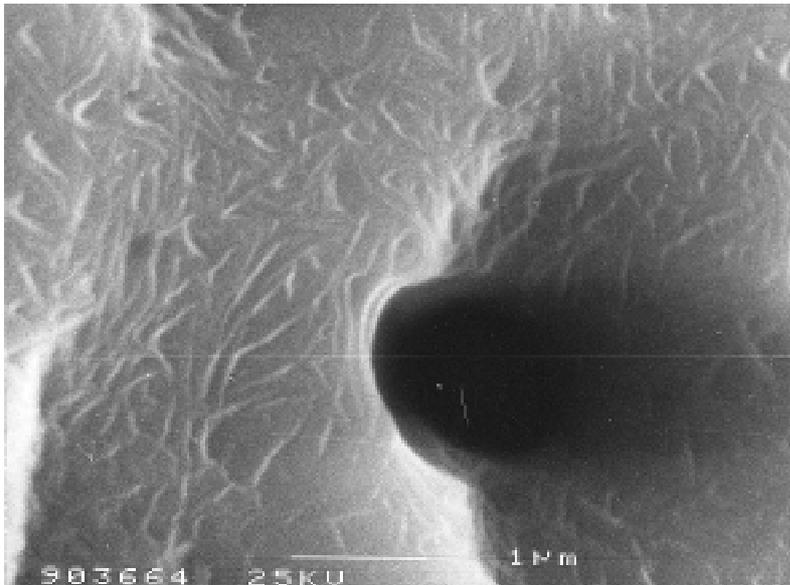
### 3.10.2 CuPc/PTFE-Verbundschichten

Bei der Verarbeitung der reinen PTFE-Dispersion wurden kompakte, homogene Filme erhalten, das geht aus der 2 700- bzw. 18 000fachen Vergrößerung eines etwa 5  $\mu\text{m}$  dicken PTFE-Films auf Glaskohlenstoff hervor, **Bild 121**. Bei den sichtbaren Strukturen handelte es sich nicht um Löcher sondern um Erhebungen.

**Bild 121:**

ca. 5 µm PTFE-Schicht auf  
poliertem Glaskohlenstoff

× 2 700



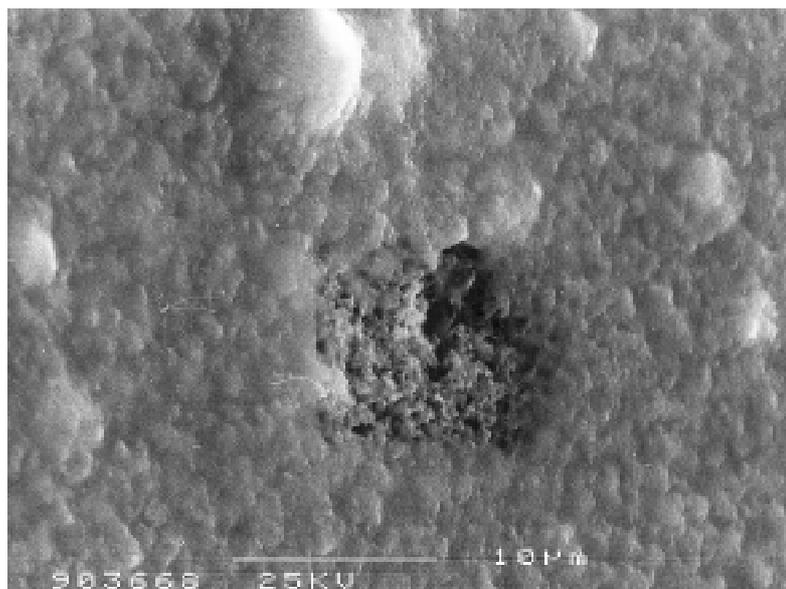
× 18 000

**Bild 122** zeigt eine CuPc/PTFE(30:70)-Schicht in 3 abgestuften Vergrößerungen. Das leicht herausragende Staubkorn im Zentrum der Ablichtungen war untypisch, dennoch erkennt man gerade hier, wo die Schicht aufgerissen wurde, ihre innere Struktur. Es scheint sich um eine Art Blätterwerk zu handeln. Die Porosität ist deutlich höher als die des PTFE-Films. Trotzdem macht die Schicht einen kompakten Eindruck. Das CuPc hat eine schlechte elektrische Leitfähigkeit, so daß es im REM weiß bleibt. Der große Anteil feinverteiltes CuPc geht optisch im grauen Hintergrund unter.

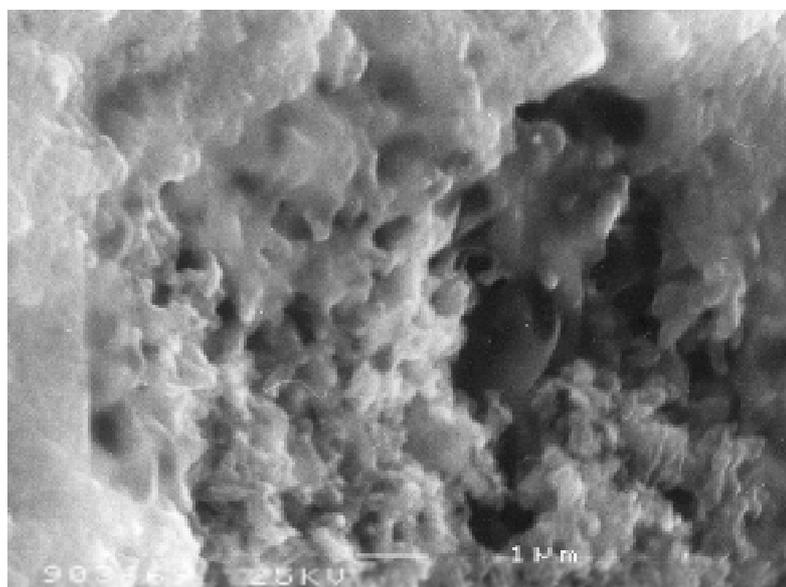
**Bild 122:**

ca. 5  $\mu\text{m}$   
CuPc/PTFE(30:70)-  
Schicht auf poliertem  
Glaskohlenstoff

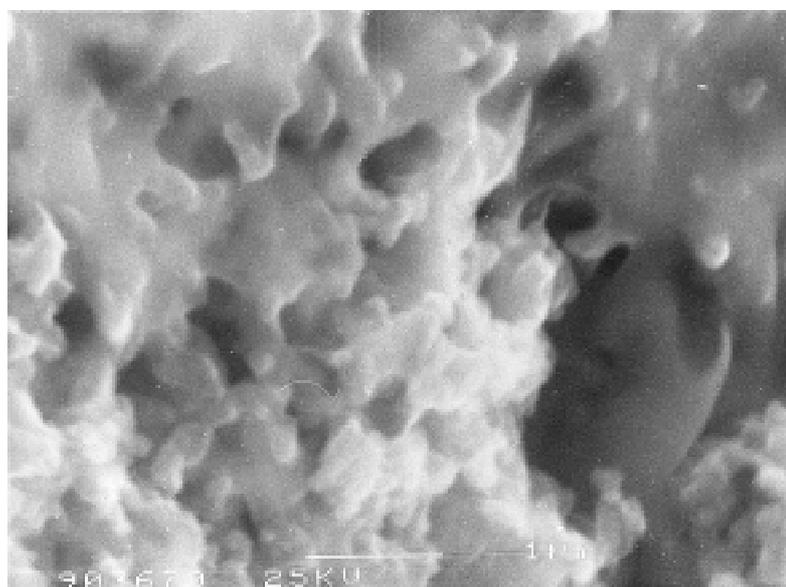
$\times 2\,700$

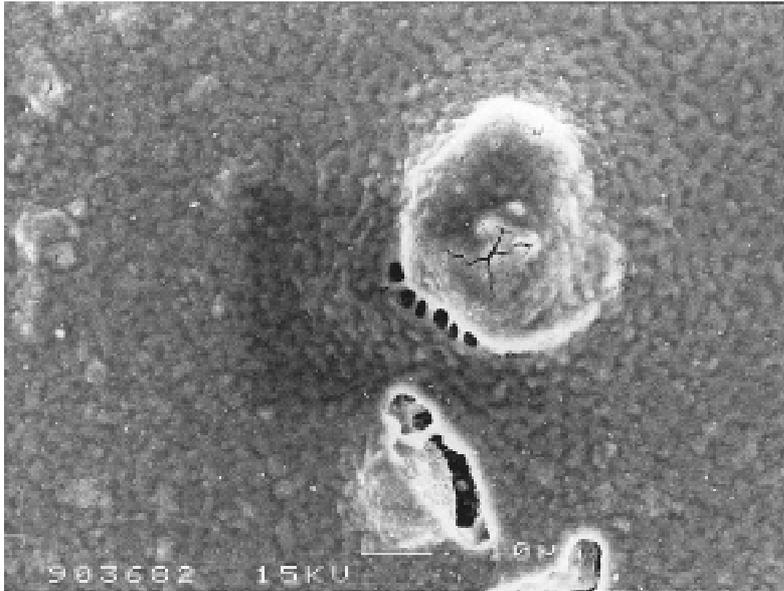


$\times 9\,000$



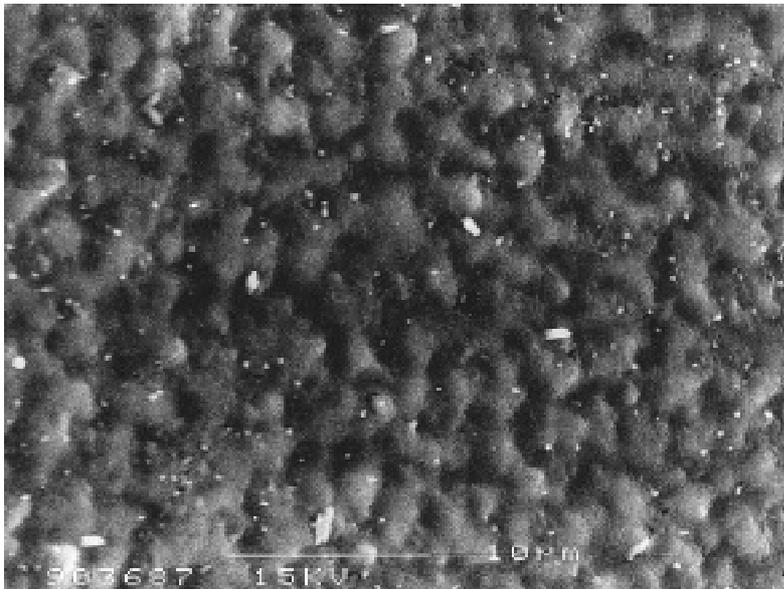
$\times 18\,000$



**Bild 123:**

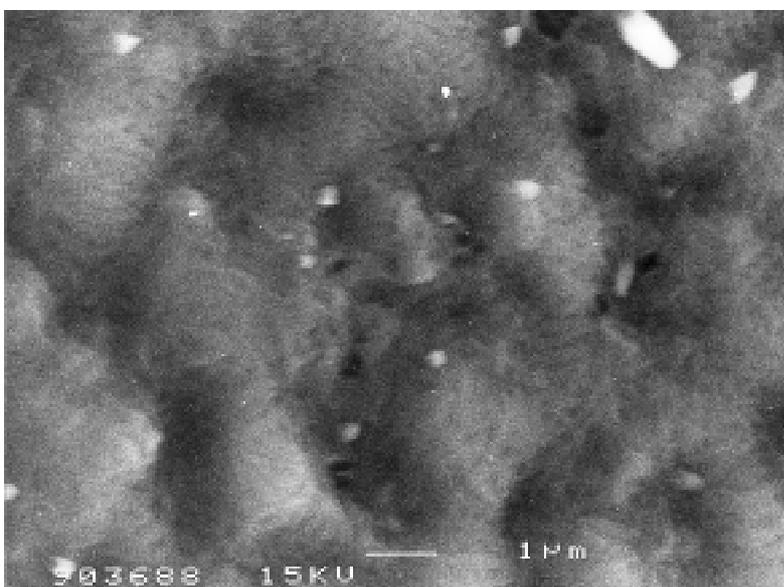
ca. 5  $\mu\text{m}$   
 CuPc/PTFE(30:70)-  
 Schicht auf poliertem  
 Glaskohlenstoff, potentio-  
 dynamisch mit 10 mV/s bis  
 1600 mV  $U_{SHE}$  in 0,1 mol/l  
 $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  beladen

$\times 900$

**Bild 124:**

ca. 5  $\mu\text{m}$   
 CuPc/PTFE(30:70)-  
 Schicht auf poliertem  
 Glaskohlenstoff, in 5  
 Zyklen mit 10 mV/s zwi-  
 schen 300 und 1600 mV in  
 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$   
 formiert und schließlich  
 entladen

$\times 2700$



$\times 9000$

Die **Bilder 123** und **124** zeigen REM-Aufnahmen von zwei CuPc/PTFE(30:70)-Schichten, die im LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Standardelektrolyten entweder potentiodynamisch beladen oder zykovoltammetrisch formiert wurden. Beide Schichten wurden hernach gründlich mit frischem CH<sub>3</sub>CN abgespült.

In **Bild 123** zeigen sich bis zu 20 µm große Salzklumpen, die mit der Schicht verwachsen waren und diese zum Teil aufgerissen hatten. Die Ausbildung dieser Klumpen ist ein Indiz dafür, daß die PTFE-Schicht beim Zyklisieren mit Elektrolyt gequollen war und einen erheblichen Salzgehalt aufwies, der im Anschluß auch durch noch so gründliches Abspülen nicht entfernt werden konnte. Beim Trocknen kristallisierten dann größere LiClO<sub>4</sub>-Klumpen aus und rissen dabei die Schicht lokal auf. Natürlich setzte die Bildung der Salzklumpen die Beweglichkeit des gelösten Salzes in der PTFE-Matrix voraus.

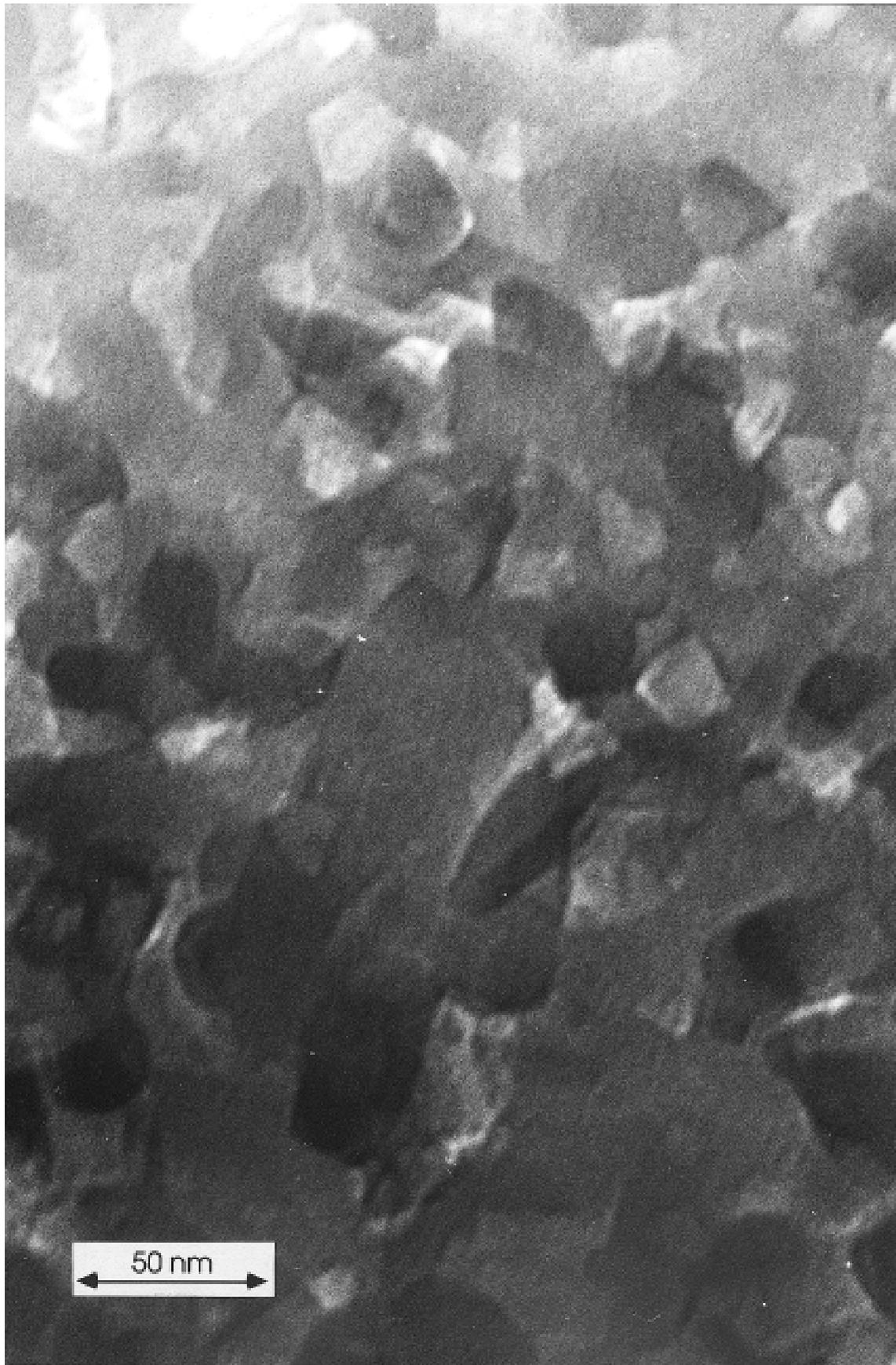
Sieht man von den Salzklumpen ab, so hatte sich die Textur der Schicht im Vergleich zu den jungfräulichen Schichten nicht wesentlich geändert.

### 3.11 TEM-Aufnahmen

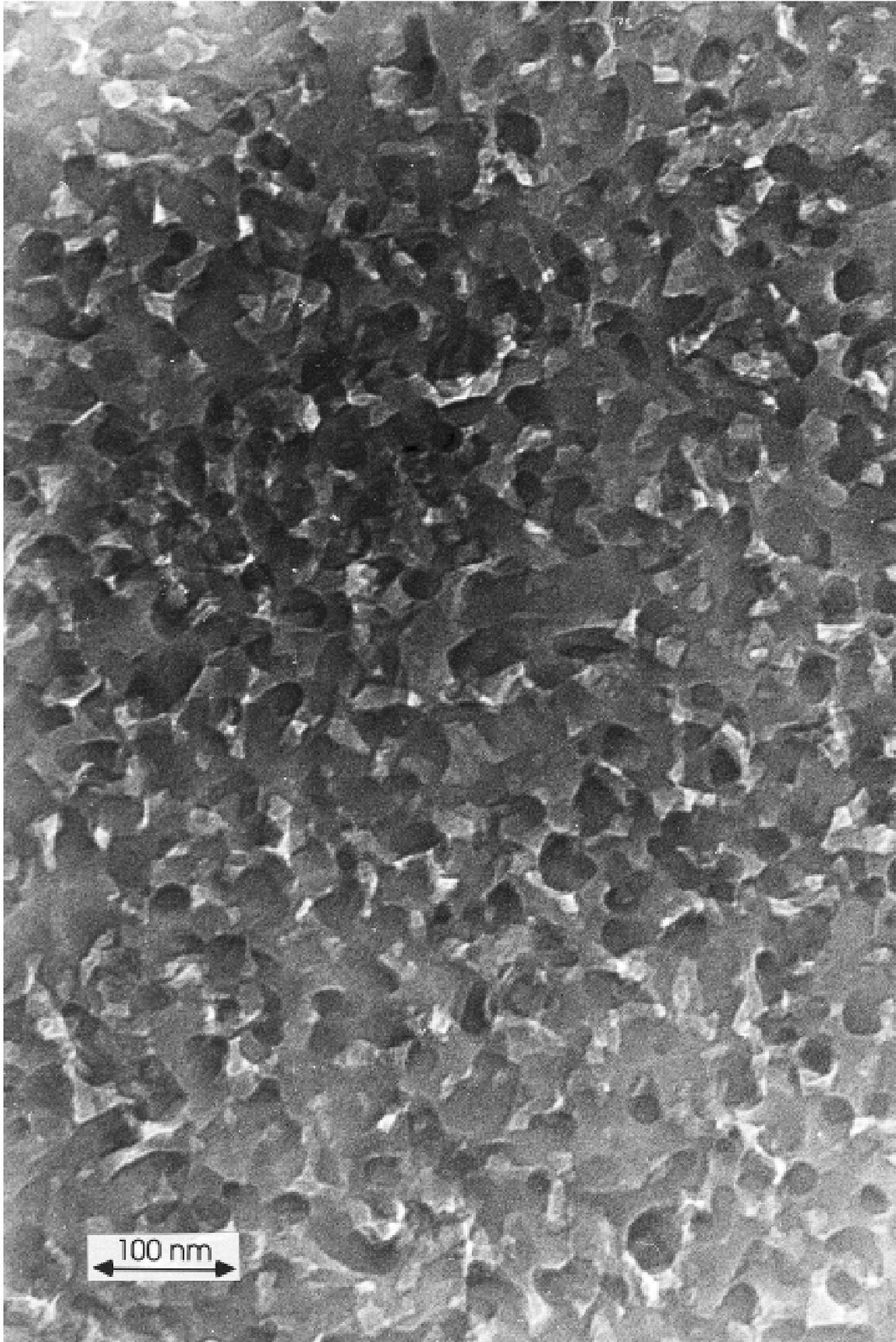
Die TEM-Aufnahmen wurden im Fachgebiet Experimentelle Tieftemperaturphysik der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg von Herrn Dipl.-Phys. Stephan Welzel-Gerth angefertigt.

NaCl-Kristallbruchstücke mit planparallelen Scherebenen wurden mit ca. 50 nm CuPc bedampft. Das Kochsalz wurde in wenig tridest. Wasser unter der CuPc-Schicht gelöst. Das als Film auf der Wasseroberfläche schwimmende CuPc wurde mit Kupfernetzchen abgefischt und so ins Transmissionselektronenmikroskop eingeschleust. Bei kleiner Vergrößerung zeigte sich das CuPc zwischen den Netzmaschen immer noch als zusammenhängender Film und wurde bei verschiedenen Vergrößerungen bis zu Faktor 200 000 abgelichtet, **Bilder 125** und **126**. In den Aufnahmen kann man die einzelnen CuPc-Kristallite deutlich erkennen. Sie hatten eine Größe zwischen 10 und 50 nm und bildeten eine Art loses Netzwerk.

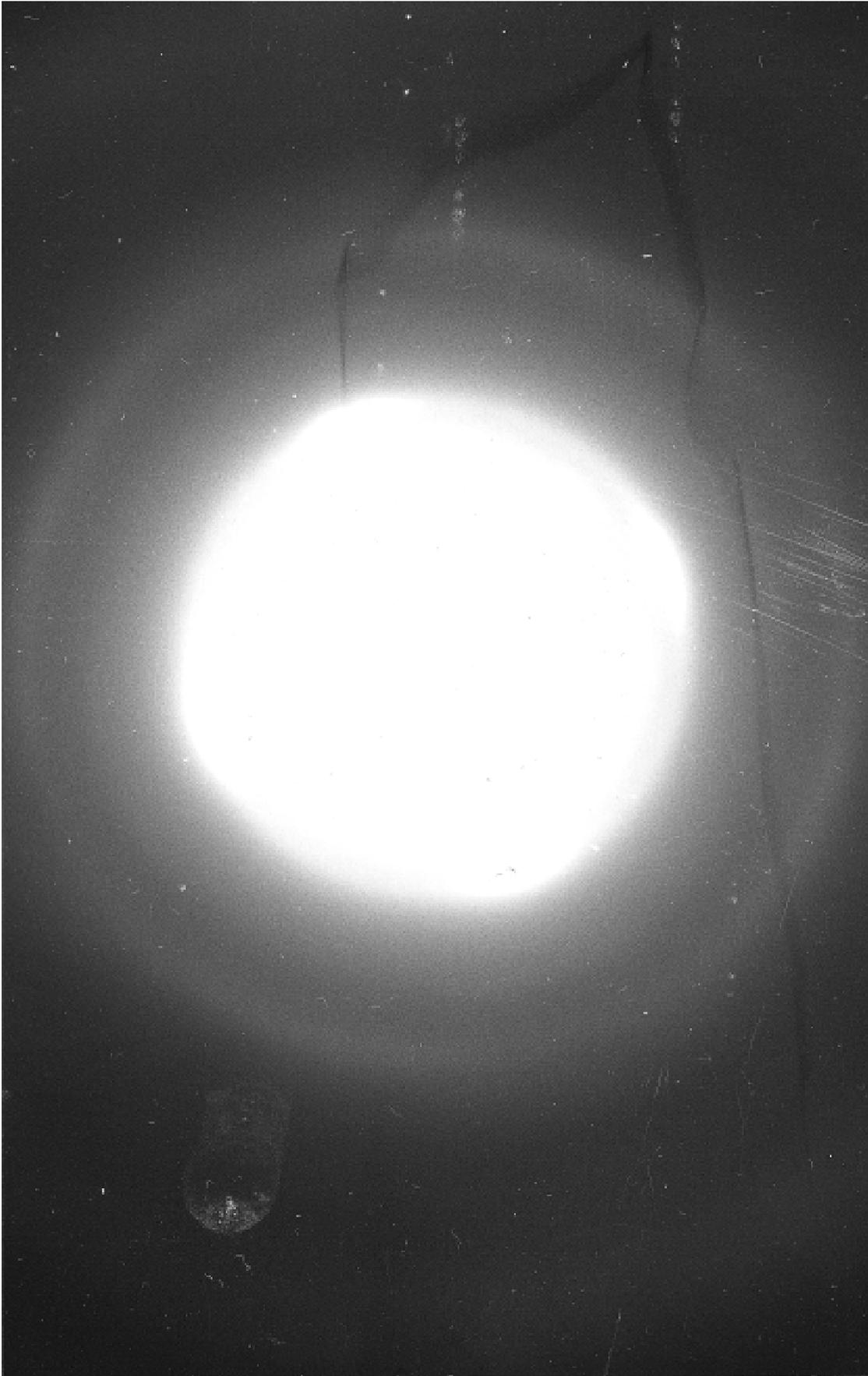
Es wurden Beugungsaufnahmen gemacht, **Bild 127**. Es ergaben sich Ringe mit Reflexen. Die Ringe waren jedoch nicht sehr scharf, so daß die daraus bestimmten Gitterkonstanten von 1160 und 340 pm noch vergleichsweise ungenau sind. Die Reflexe zeigen an, daß das CuPc eine gewisse Anisotropie aufwies, also teilweise mit Vorzugsorientierung sublimierte.



**Bild 125:** TEM-Aufnahme (200 000fache Vergrößerung) einer freistehenden, ca. 50 nm dicken CuPc-Aufdampfschicht



**Bild 126:** TEM-Aufnahme (75 000fache Vergrößerung) einer freistehenden, ca. 50 nm dicken CuPc-Aufdampfschicht



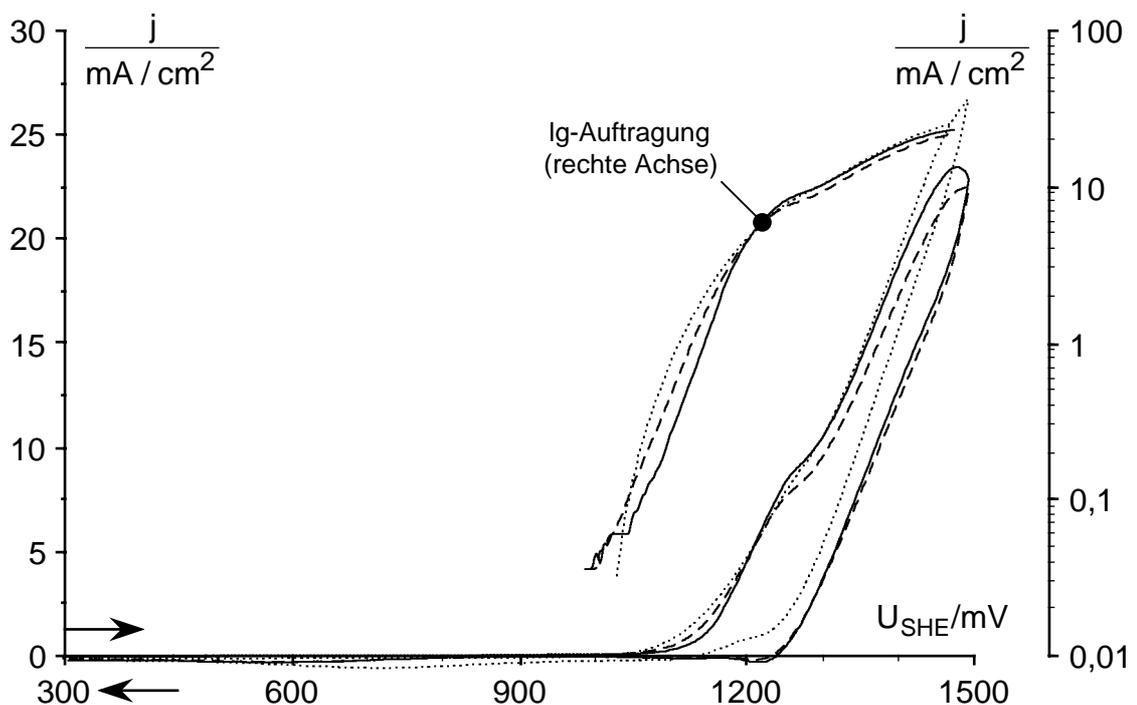
**Bild 127:** Beugungsbild im TEM einer freistehenden, ca. 50 nm dicken CuPc-Aufdampfschicht

### 3.12 Anodische Oxidationen von organischen Verbindungen an $N_4$ -Chelatelektroden

#### 3.12.1 Hydrochinon

##### 3.12.1.1 Zyklovoltammetrie an CuPc-, Platin- und Glaskohlenstoffelektroden

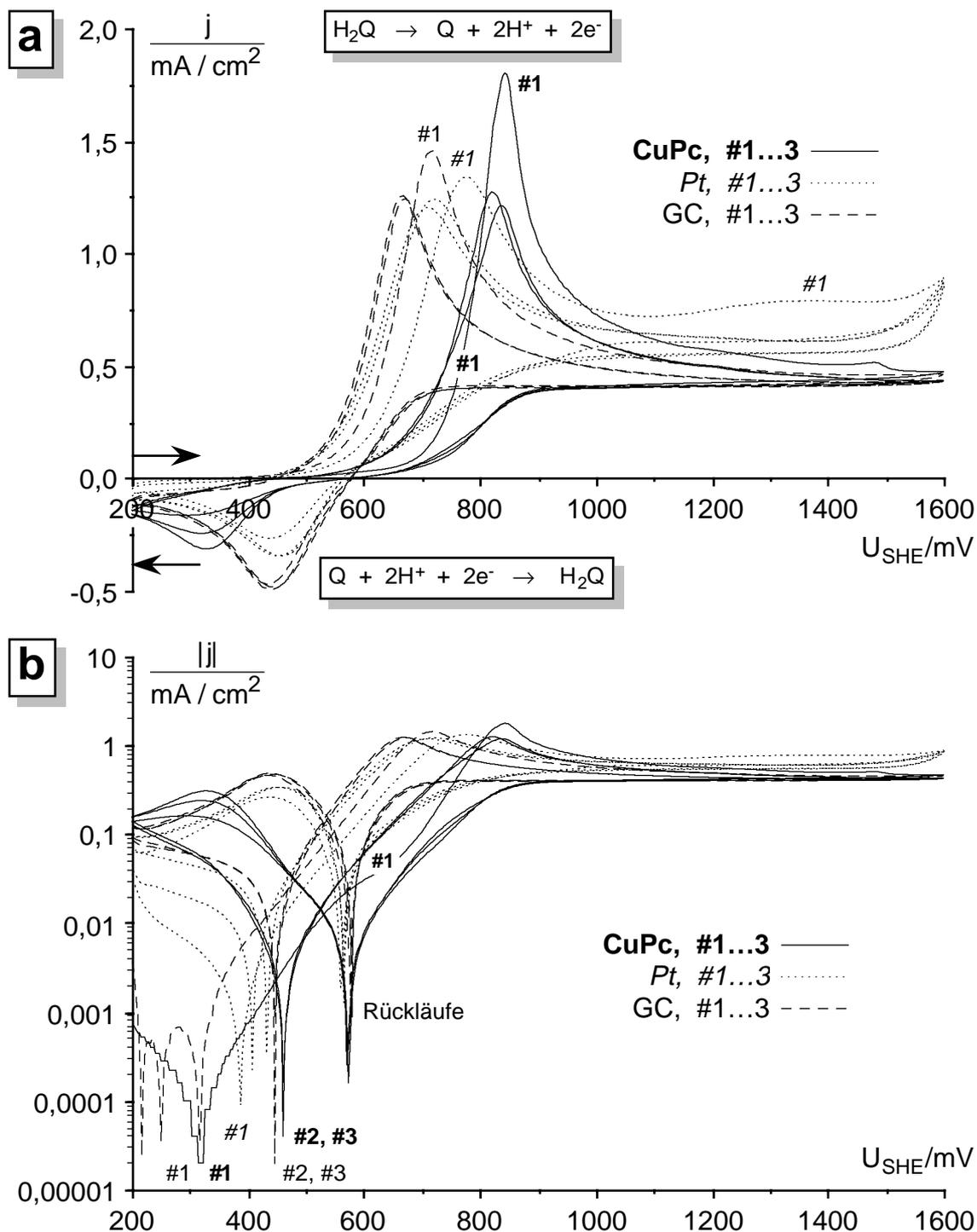
0,1 mol/l Hydrochinon wird in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  an Glaskohlenstoff, CuPc und Platin erst oberhalb 900 mV  $U_{SHE}$  oxidiert, das zeigten die Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s in **Bild 128**. Es ergaben sich kaum Unterschiede für die drei verschiedenen Elektroden. In der Tafel-Auftragung bogen alle Stromspannungskurven bei 4 mA/cm<sup>2</sup> und 1200 mV ab. Alle Kurven zeigten in der linearen Auftragung eine Stufe mit einem Wendepunkt bei übereinstimmend 1275 mV. Die Insertionspeaks des CuPc mit maximal ca. 0,15 mA/cm<sup>2</sup> gingen in dem sehr viel größeren  $H_2Q$ -Oxidationsstrom unter.



**Bild 128:** 0,1 mol/l Hydrochinon in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$ , ungerührt, an Luft Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

- ca. 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>
- ..... polierter Pt-Draht, 0,47 cm<sup>2</sup>
- polierter GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>

Acetonitril ist ein schlechter Protonenakzeptor. Deshalb lagen die Potentiale der  $H_2Q$ -Oxidation erheblich höher als im Wäßrigen. Dort, in 0,01 mol/l  $H_2Q$  in 0,1 mol/l  $LiClO_4$ /Wasser, an poliertem Glaskohlenstoff lag das Gleichgewichtspotential bei etwa 315 mV  $U_{SHE}$ , **Bild 129**.



**Bild 129:** 0,01 mol/l Hydrochinon in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ /Wasser, ungerührt,  
**a:** Zyklovoltammogramme (jeweils 1. bis 3. Zyklen) mit 10 mV/s  
**b:** Tafel-Auftragung der Zyklovoltammogramme in **a**

—— ca. 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,2 \text{ cm}^2$   
 ····· polierter Pt-Draht,  $0,47 \text{ cm}^2$     - - - - polierter GC-Stab,  $2,2 \text{ cm}^2$

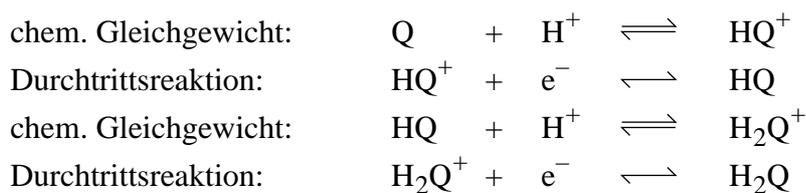
Zur Tafel-Auftragung **Bild 129b** ist zu sagen, daß bei der Aufnahme der Zyklovoltammogramme die Strombereichseinstellung des Potentiostaten *EG&G PAR Model 273* auf Automatik eingestellt war, so daß der Strom innerhalb einer Messung tatsächlich über 6

Größenordnungen genau aufgenommen werden konnte. Die untere Grenze im Diagramm von  $10 \text{ nA/cm}^2$  ist also real. An poliertem Glaskohlenstoff wurden impedanzspektroskopisch zwischen 200 und 400 mV  $U_{SHE}$  Doppelschichtkapazitäten  $C_A$  um  $10 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$  ermittelt. Die Stromdichte zur Doppelschichtaufladung  $j = C_A \cdot v_S$  schlug also in diesem Potentialbereich mit etwa  $10 \cdot 10^{-6} \frac{\text{As}}{\text{V cm}^2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{s}} = 100 \text{ nA/cm}^2$  zu Buche.

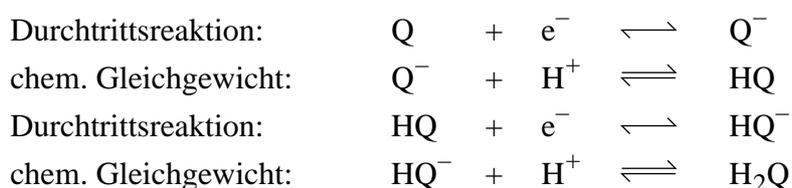
Stromspannungskurven mit  $10 \text{ mV/s}$  sind nicht stationär, und gerührt wurde auch nicht, dennoch lassen sich in allen Kurven die Tafel-Bereiche abgrenzen. Es ergaben sich Tafel-Neigungen von 101 bis 155 mV/Dekade. Die CuPc/GC-Elektrode zeigte im ersten Zyklus zwei durch eine Stufe bei 600 mV getrennte Tafel-Bereiche mit je 101 mV/Dekade. Im 2. und 3. Zyklus trat nur noch ein Tafel-Bereich mit einer Neigung von 155 mV/Dekade auf.

VETTER zeigt stationäre Stromspannungskurven für das Chinon/Hydrochinon-Redoxsystem an Pt in 1 mol/l KCl mit Phosphatpuffer ( $\text{pH} = 6,65$ ), aus denen Tafel-Neigungen von 160 mV/Dekade für die Oxidation bzw. von 73 mV/Dekade für die Reduktion abgelesen werden können.<sup>107</sup> Zudem sieht man an ihnen, daß die anodische Stromdichte im Tafel-Bereich proportional zur Hydrochinon- und unabhängig von der Chinonkonzentration ist. Umgekehrt ist die kathodische Stromdichte proportional zur Chinon- und unabhängig von der Hydrochinonkonzentration. Aus der Asymmetrie zwischen anodischem und kathodischem Ast ( $j_{0,r} \neq j_{0,o}$ ;  $\alpha_r \neq 1 - \alpha_o$ ) schließt VETTER auf das Vorliegen zweier Durchtrittsreaktionen und gibt Reaktionsfolgen an:

saurer Elektrolyt ( $\text{pH} < 5$ ):



neutraler bzw. alkalischer Elektrolyt ( $\text{pH} > 6$ ):

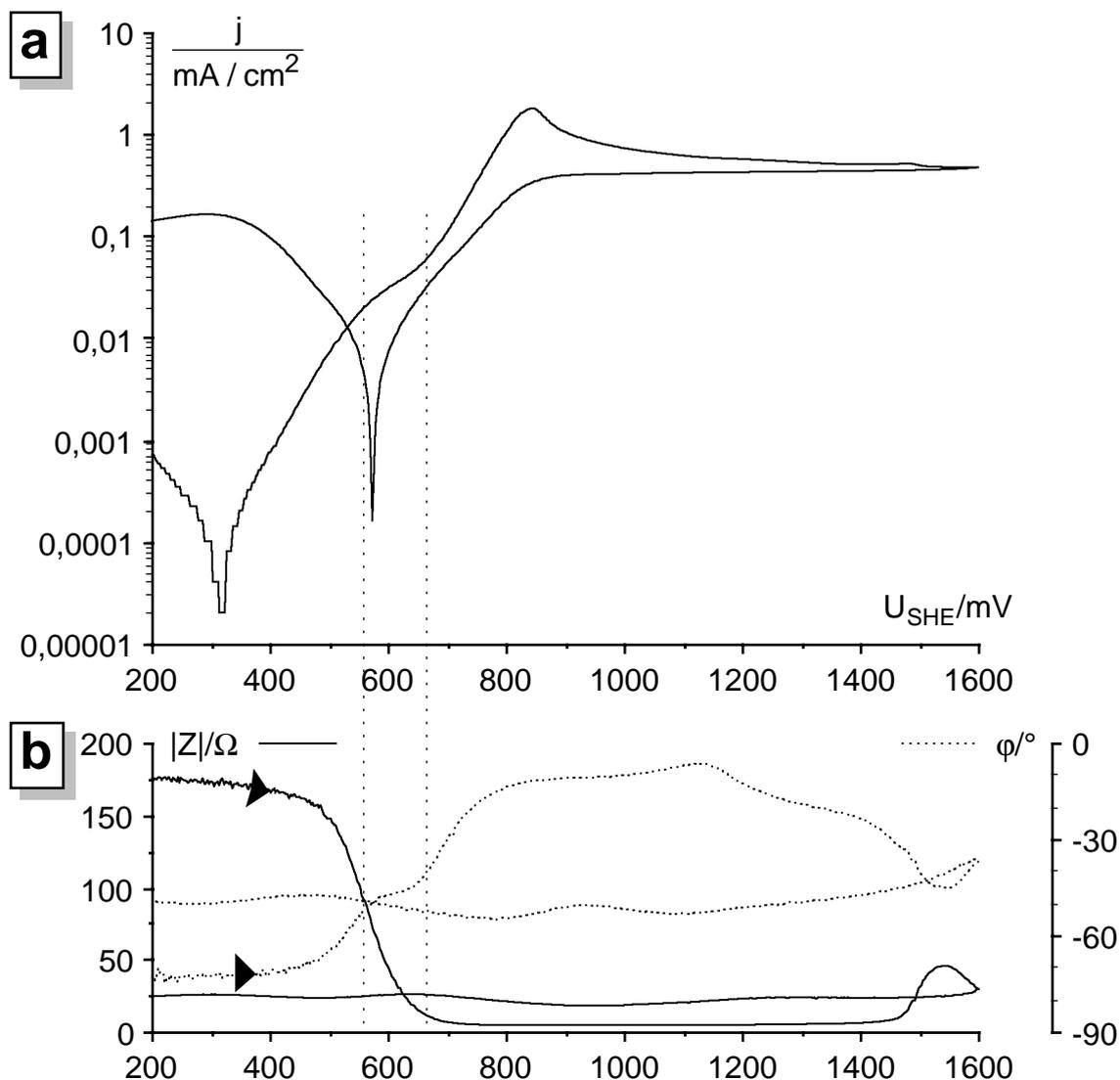


Im Hinlauf der ersten Zyklen in **Bild 129** dürften die Ruhepotentiale den Gleichgewichtspotentialen nahe kommen und stimmen mit den Werten aus den stationären

<sup>107</sup> K. J. Vetter, „Elektrochemische Kinetik“, Springer-Verlag, Berlin, (1961), §125, Seiten. 381-385, Abb. 167 sowie §53, Seite 129ff.

Stromspannungskurven für 0,01 mol/l Hydrochinon + 0,0001 mol/l Chinon von VETTER gut überein. Im Rücklauf und in den Folgezyklen waren die Ruhepotentiale positiv verschoben, da die Diffusionsschicht nun mit Chinon angereichert und von Hydrochinon abgereichert war.

Es überrascht, daß die höheren Zyklen aller Elektroden im Tafel-Bereich größere Ströme zeigten als der jeweilige erste Zyklus. Offenbar wurden die Elektroden in ihrem ersten anodischen Durchlauf aktiviert. In **Bild 129a** erkennt man die PtO-Deckschichtbildung auf der polierten Platinelektrode ab 1150 mV, und zwar nur in ihrem 1. Zyklovoltammogramm. Der polierte Glaskohlenstoff könnte sich im ersten anodischen Durchlauf mit sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen überzogen haben. Solche Oberflächen-



**Bild 130:** 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon

**a:** Mit 0,01 mol/l H<sub>2</sub>Q, 1. Zyklovoltammogramm mit 10 mV/s, vgl. Bild 129

**b:** Ohne H<sub>2</sub>Q, potentiodyn. Impedanz ( $|Z|$ ,  $\varphi$ ), 1 kHz, vgl. Bild 112, Kapitel 3.7.3

gruppen wie auch PtO werden allgemein als elektrokatalytisch aktiv angesehen. Demzufolge hätten sich nach dem 1. Zyklus die Austauschstromdichten erhöht.

An Glaskohlenstoff und an Platin wurden ca. 10fach höhere Austauschstromdichten als an der CuPc/GC-Elektrode erhalten. Dagegen, daß das CuPc überhaupt inaktiv war und die H<sub>2</sub>Q-Oxidation nur am Grunde der Poren an der GC-Basis stattfand, spricht, daß die Peakstromdichten an der CuPc-Elektrode die gleiche Höhe erreichten wie bei den blanken Elektroden. Im ersten Zyklus war die Peakstromdichte sogar immer höher, das hängt vermutlich mit der vorhergegangenen Depression bei der Stufe bei 600 mV zusammen.

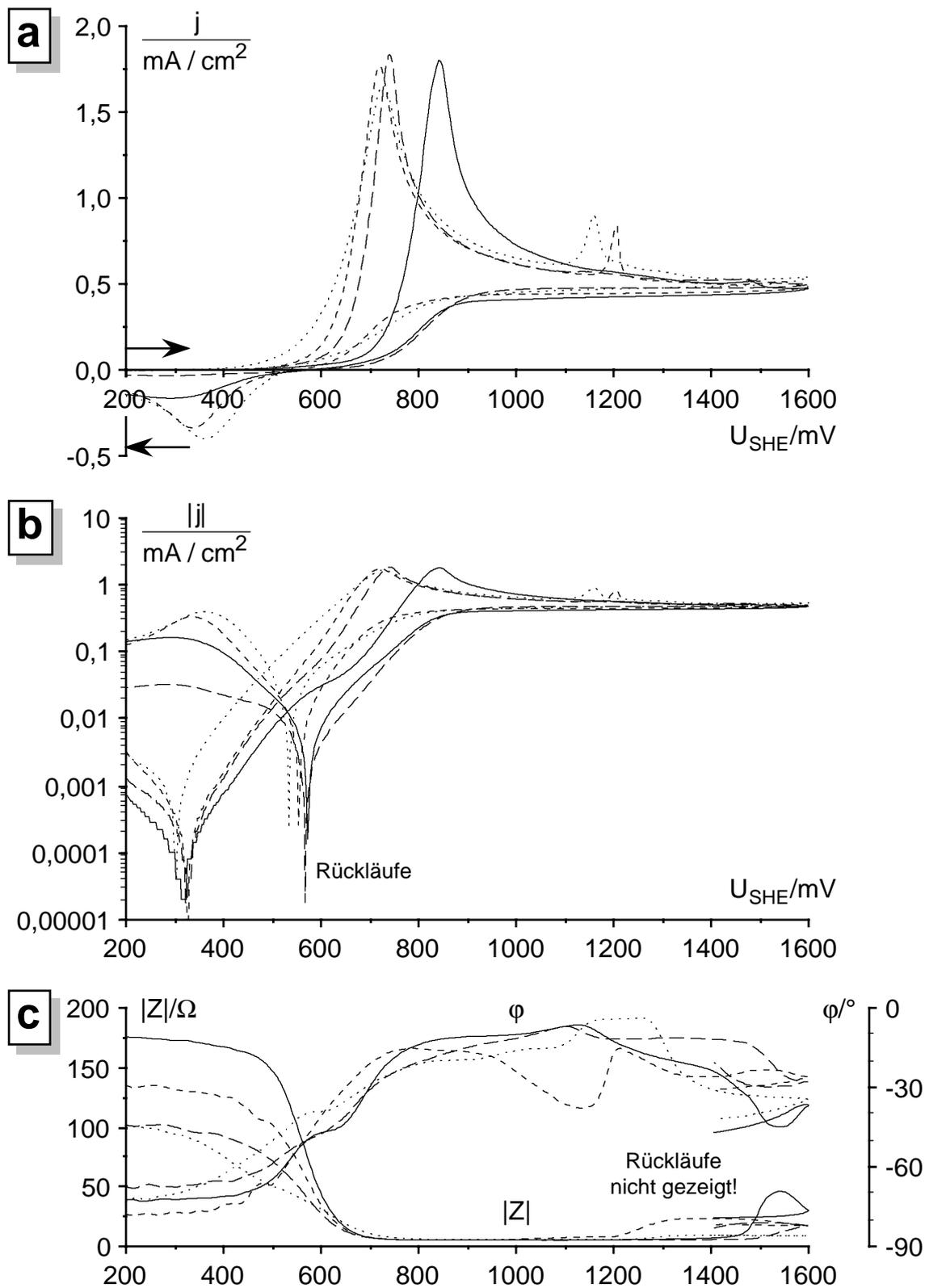
Die Stufe bei 600 mV im 1. Zyklus der CuPc/GC-Elektrode und ihr Fehlen in den Folgezyklen läßt sich mit dem Verlauf der potentiodynamischen Impedanz korrelieren, wie **Bild 130** zeigt. In diesem Potentialbereich nahm die Impedanz  $Z$  einer CuPc/GC-Elektrode im Grundelektrolyten ohne Hydrochinon drastisch ab. Das wurde in Kapitel 3.7 mit der Zunahme der Pseudokapazität durch die CuPc-Oberflächenredoxzustände in Verbindung gebracht. Die Stufe fand sich im Verlauf der Phasenverschiebung wieder. Der Verlauf von  $|Z|$  hatte hier seinen Wendepunkt. Die potentiodynamische Impedanz zeigte in den Folgezyklen keine so drastischen Änderungen mehr (s. Bild 112). Dementsprechend verlief die H<sub>2</sub>Q-Oxidation im 2. und 3. Zyklus in Bild 129 ungestört.

### 3.12.1.2 Hydrochinonoxidation an CuPc, NiPc, CoPc und FePc: Korrelation mit der MePc-Oberflächenoxidation

Die **Bilder 131** und **132** (nächste Seiten) stellen die Zyklovoltammogramme der Hydrochinonoxidation an den verschiedenen MePc-Aufdampfschichten in 0,01 mol/l H<sub>2</sub>Q in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser zusammen.

Die ersten Zyklen zeigt **Bild 131**. An CuPc, NiPc und CoPc lag das Ruhepotential im Hinlauf übereinstimmend bei 320 mV. Die Oxidation an FePc begann 20 mV negativer. Die Austauschstromdichten nahmen in der Reihe CuPc < NiPc < CoPc < FePc zu. Bei den Tafel-Neigungen ergab sich die Abstufung (FePc) < CuPc < NiPc < CoPc. Auch NiPc und CoPc zeigten bei etwa 600 mV eine Stufe im Tafel-Bereich, die im Kapitel zuvor bereits für CuPc beschrieben wurde, und die auch hier mit dem Verlauf der potentiodynamischen Impedanz (**Bild 131c**, ohne Hydrochinon) korreliert war.

In den zweiten Zyklen, **Bild 132**, hatten sich die Ruhepotentiale positiv verschoben, es war nicht gerührt worden, und in der Diffusionsschicht befand sich noch Chinon aus dem 1. Zyklus. Die Peakstromdichten waren kleiner als in den jeweiligen 1. Zyklen.



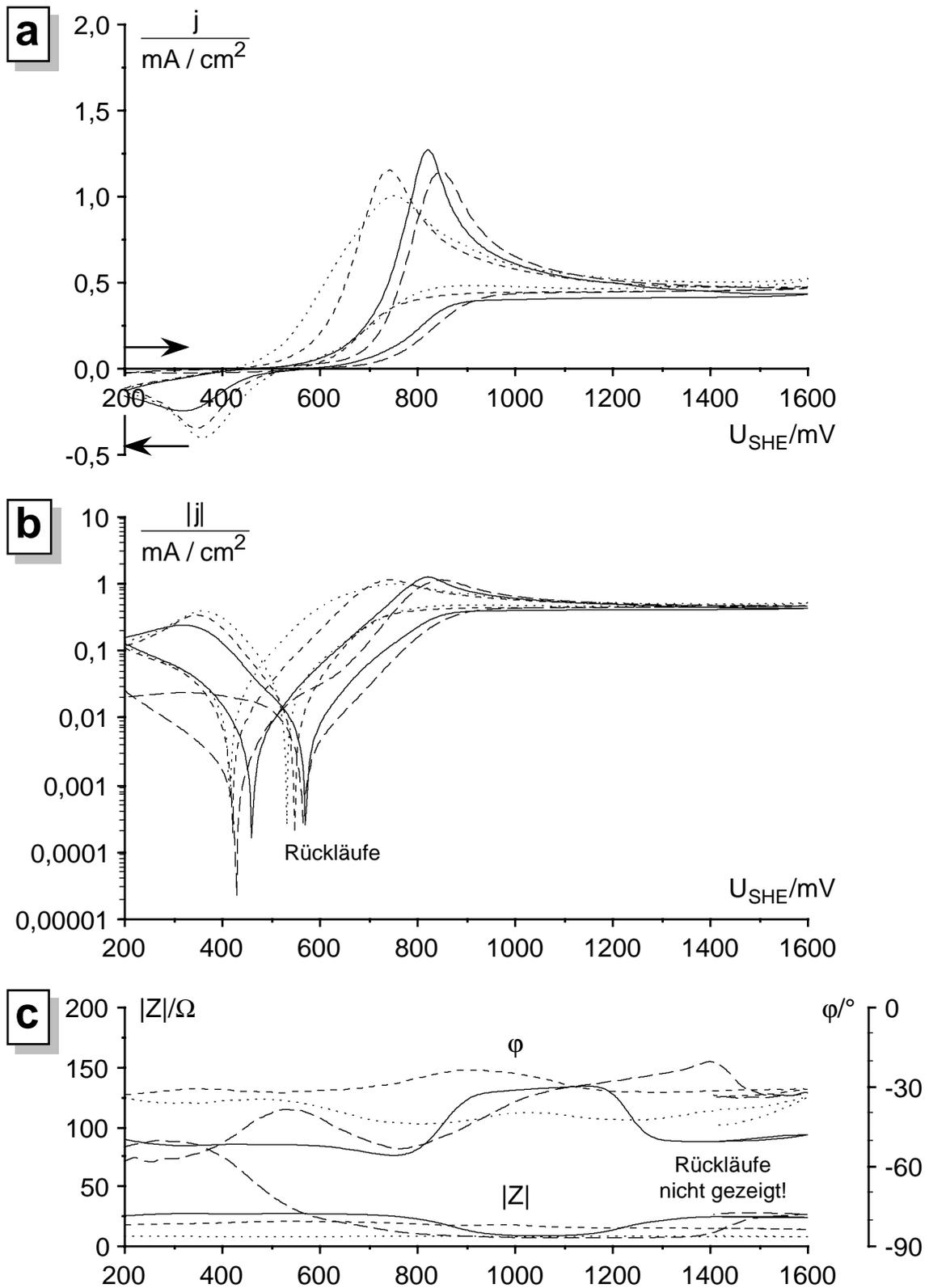
**Bild 131:** ca. 30 nm MePc-Aufdampfschichten/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon, **1. Zyklen**

**a:** Mit 0,01 mol/l H<sub>2</sub>Q, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

**b:** Tafel-Auftragung der Zyklovoltammogramme in **a**

**c:** Ohne H<sub>2</sub>Q, potentiodyn. Impedanz ( $|Z|$ ,  $\phi$ ), 1 kHz, vgl. Kapitel 3.7.3, Bild 112

— CuPc    - - - NiPc    - - - - CoPc    ······ FePc



**Bild 132:** ca. 30 nm MePc-Aufdampfschichten/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon, **2. Zyklen**

**a:** Mit 0,01 mol/l H<sub>2</sub>Q, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

**b:** Tafel-Auftragung der Zyklovoltammogramme in **a**

**c:** Ohne H<sub>2</sub>Q, potentiodyn. Impedanz ( $|Z|$ ,  $\varphi$ ), 1 kHz, vgl. Kapitel 3.7.3, Bild 112

— CuPc    - - - NiPc    - · - · - CoPc    ····· FePc

Nur in der Stromspannungskurve von NiPc zeigte sich erneut die Stufe im Tafel-Bereich bei ca. 600 mV. Im weiteren Verlauf war die H<sub>2</sub>Q-Oxidation noch stärker gehemmt als im 1. Zyklus. Beim NiPc erreichte die potentiodynamische Impedanz im Rücklauf des 1. Zyklus fast wieder ihren Anfangswert und zeigte im 2. Zyklus ein abermaliges Abfallen bei 600 mV. Bei den anderen MePc dagegen verblieb sie nach dem Abfallen im 1. Zyklus bei den niedrigen Werten und änderte sich kaum mehr.

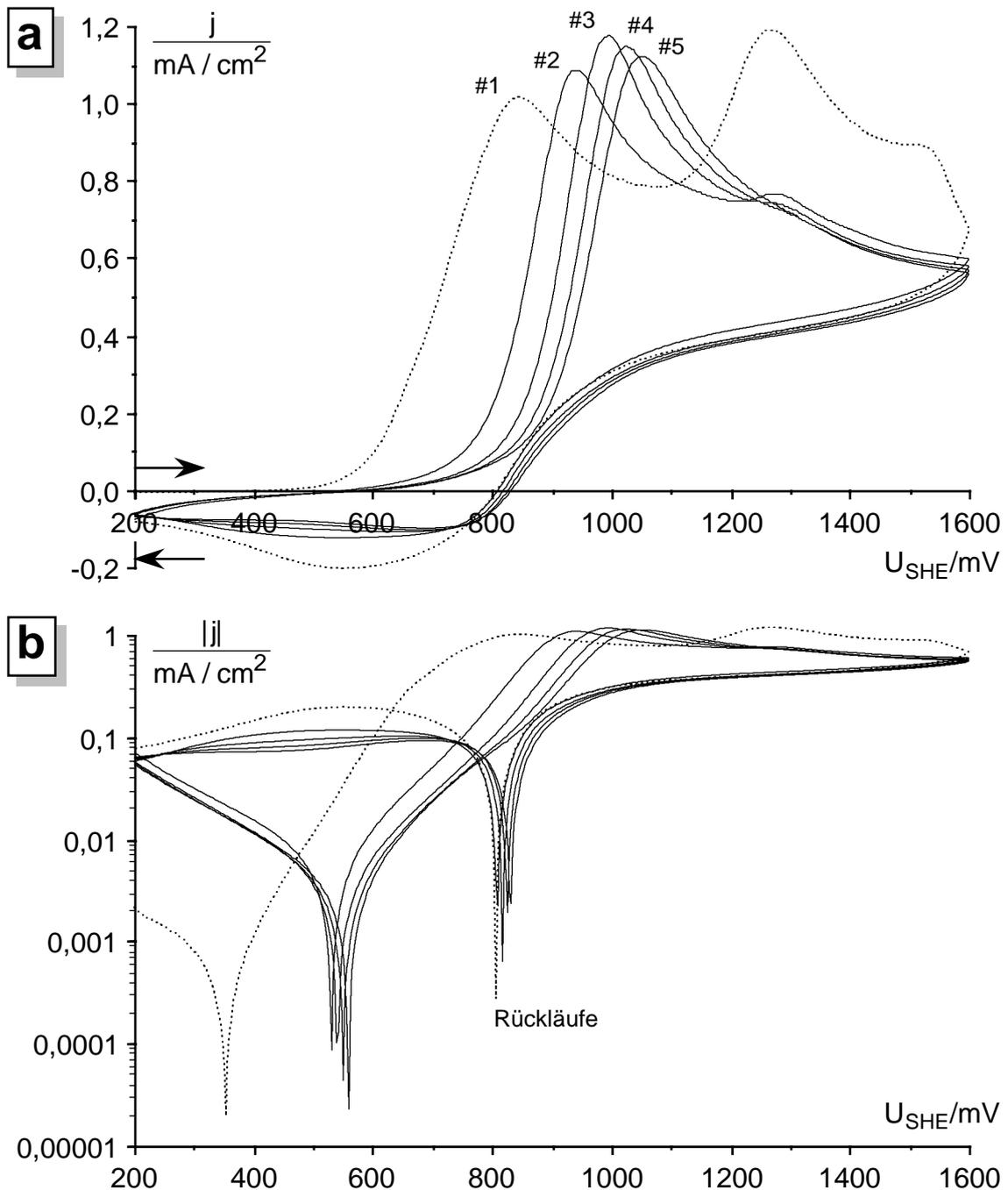
### 3.12.1.3 Hydrochinonoxidation an CuPc/PTFE-Verbundelektroden

An CuPc/PTFE(30:70)-Verbundschichten ließ sich Hydrochinon im wäßrigen Elektrolyten oxidieren, wenn die Elektroden in CH<sub>3</sub>CN vorformiert wurden, **Bild 133**. Im ersten Zyklus lag das Ruhepotential bei 355 mV  $U_{SHE}$  und damit 35 mV höher als an den Dünnschicht- und GC-Elektroden im gleichen Elektrolyten. Die Tafel-Neigung war etwa 110 mV/Dekade und die Austauschstromdichte war mit 0,0005 mA/cm<sup>2</sup> etwa 5fach höher als bei der CuPc-Aufdampfschicht in Bild 130. Der Peak bei 1270 mV entstand durch die anodische ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Insertion in das CuPc-Gitter. Im 2. Zyklus war das Ruhepotential um 180 mV positiv verschoben, bei den Dünnschichtelektroden waren es nur 140 mV, obwohl dort die Peakstromdichten der Hydrochinonoxidation in deren 1. Zyklen deutlich höher ausfielen und ihre Diffusionsschichten somit höhere Konzentrationsgefälle von Chinon und Hydrochinon aufwiesen. Offenbar reicherte sich innerhalb der Verbundschicht Chinon an und wurde dort festgehalten. In den Folgezyklen waren die Stromspannungskurven geringfügig flacher.

Die Verbundschicht bestand zum größeren Teil (70 %) aus PTFE-Binder, und die aktive Oberfläche sollte eigentlich kleiner sein als bei einer CuPc-Aufdampfschicht. Die Peakstromdichten waren jedoch nicht entsprechend dem CuPc-Anteil auf 30 % sondern allenfalls auf etwa 90 % geschrumpft, und die Austauschstromdichten waren sogar 5-10mal höher als bei der CuPc-Aufdampfschicht. Demnach fand ein größerer Teil der Hydrochinonoxidation an CuPc-Partikeln in der Tiefe der gequollenen Schicht statt.

Die wahren Schichtdicken  $d_w$  von CuPc/PTFE-Schichten lagen je nach CuPc-Gehalt etwa 50-100 % über den nominellen Schichtdicken. Das ergab die Ausmessung von Ritz-tiefen mit dem Tastschnittgerät *Perthometer S6P* (vgl. Kapitel 2.8 und Kapitel 3.8). Handelte es sich bei den genannten 50-100 % um elektrolytgefüllte Poren so enthielten diese im gegebenen Fall (bei maximal  $5 \mu\text{m} \cdot 2,2 \text{ cm}^2 = 1,1 \mu\text{l}$  Porenvolumen) ein H<sub>2</sub>Q-Äquivalent von 2 mAs. Bei den positiven Durchläufen der Zyklovoltammogramme in **Bild 133** gingen jeweils über 180 mAs in die anodische H<sub>2</sub>Q-Oxidation. Dieser Überschuß konnte unmöglich alleinig am Grund der Poren an der Glaskohlenstoffbasis pro-

duziert worden sein. Vielmehr muß sich der Hauptanteil der anodischen Oxidation an den CuPc-Partikeln abgespielt haben, die durch Perkolation elektrisch mit der Basis verbunden waren. In **Bild 133** macht sich weder eine übermäßige Widerstandspolarisation durch die Verbundschicht bemerkbar noch läßt sich eine geringfügige ganz verneinen.



**Bild 133:** 0,01 mol/l H<sub>2</sub>Q in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon, 5 µm CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, zuvor 5 Formierzyklen in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN

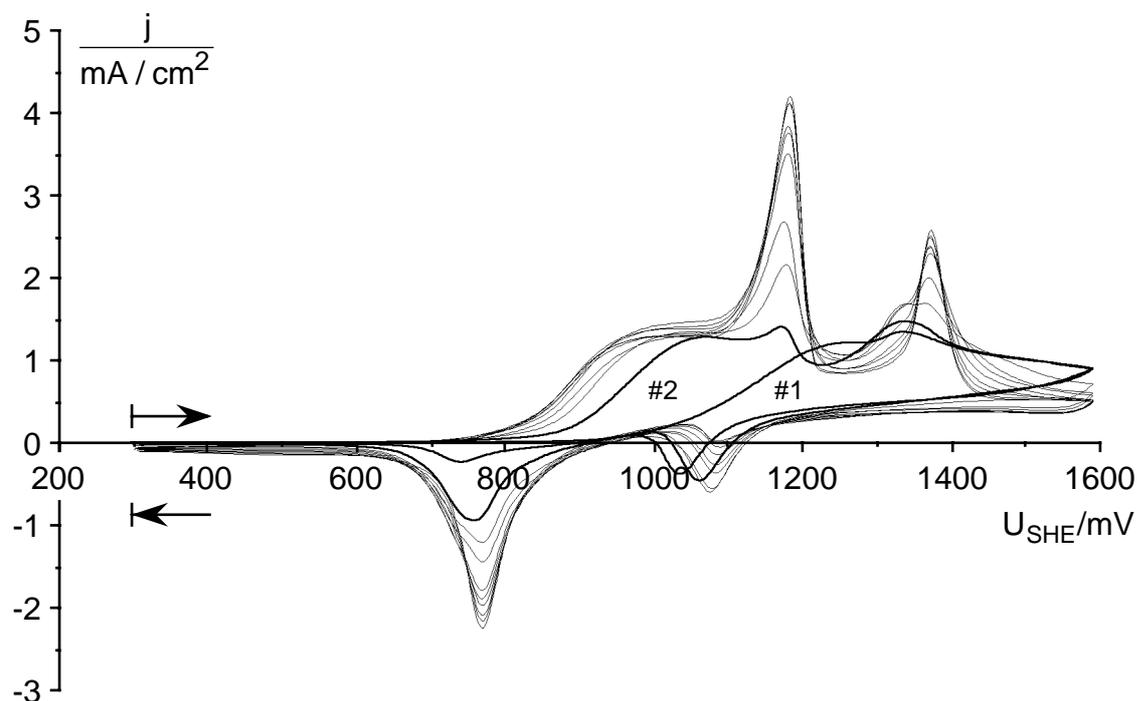
**a:** Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

**b:** Tafel-Auftragung der Zyklovoltammogramme in **a**

..... 6. Zyklus (1. Zyklus im Wäßrigen) ——— 7.-10. Zyklus

Im  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(20:80)$ -Mischelektrolyten mit  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{Q}$  und  $1 \text{ mol/l LiClO}_4$  bzw.  $0,1 \text{ mol/l HClO}_4$  ließ sich Hydrochinon anodisch an  $\text{CuPc}/\text{PTFE}(30:70)$ -Verbundschichten oxidieren, ohne daß diese separat formiert werden mußten. **Bild 134** zeigt 10 Zyklovoltammogramme im neutralen Mischelektrolyten. Die Zyklen im sauren Elektrolyten mit  $0,1 \text{ mol/l HClO}_4$  unterschieden sich nur unwesentlich von den gezeigten. Die Formierung erfolgte in situ, zum größten Teil in den ersten beiden Zyklen, und setzte sich bis in den 10. Zyklus fort. Dabei war die Oxidation des  $\text{H}_2\text{Q}$  zunächst noch stark gehemmt, schließlich erfolgte eine Überlagerung mit den typischen Peaks der Anioneninsertion. Bedingt durch den geringen Wasseranteil setzte die  $\text{H}_2\text{Q}$ -Oxidation erst oberhalb  $650 \text{ mV}$  ein. Die Stromdichten waren im Mischelektrolyten etwas höher als im Wäßrigen, vermutlich wegen der geringeren Viskosität durch den hohen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Anteil.

Im Vergleich zum blanken Glaskohlenstoff verlief die anodische Oxidation des Hydrochinons an der  $\text{CuPc}/\text{PTFE}$ -Schicht, besonders bei höheren Stromdichten, deutlich flacher. Eine gewisse Widerstandspolarisation durch die  $\text{CuPc}/\text{PTFE}$ -Schicht mag dabei eine Rolle gespielt haben.

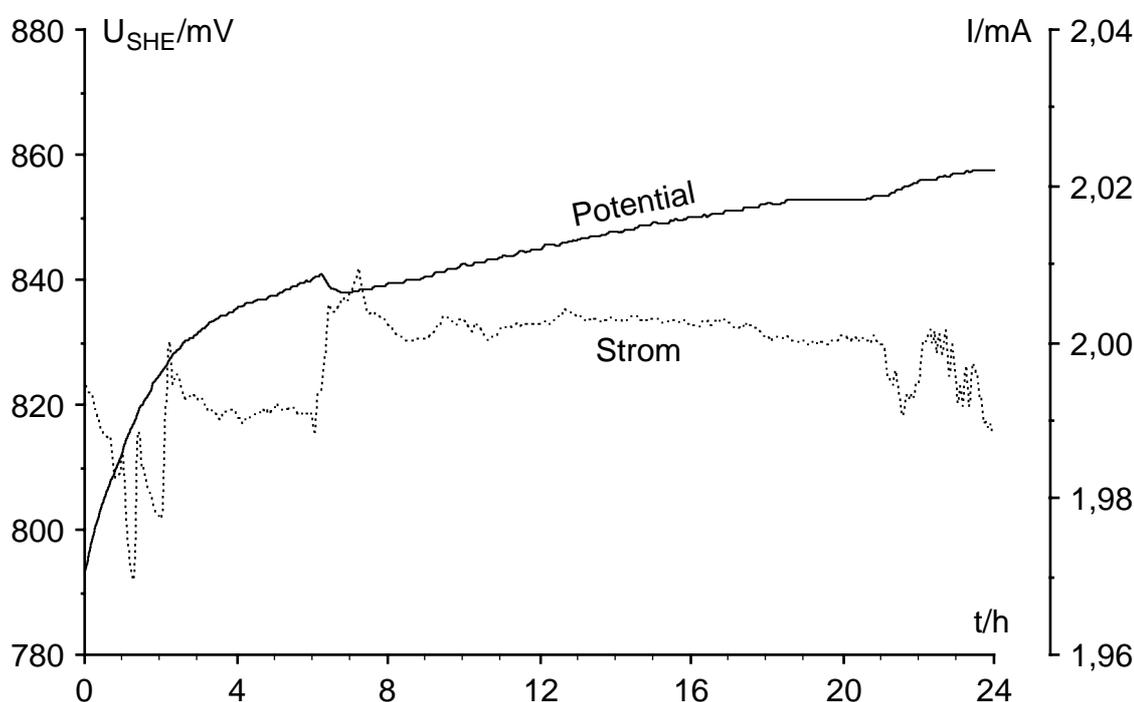


**Bild 134:**  $0,01 \text{ mol/l H}_2\text{Q}$  in  $1 \text{ mol/l LiClO}_4$  in  $\text{Wasser}/\text{CH}_3\text{CN}(20:80)$ , ungerührt, Zyklovoltammogramme (1.-10. Zyklus),  $10 \text{ mV/s}$ ,  $6,7 \mu\text{m CuPc}/\text{PTFE}(30:70)/\text{GC}$ -Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$

Im übrigen konnte in Gegenwart des  $\text{H}_2\text{Q}$  keine Deaktivierung der Anioneninsertion, weder im neutralen noch im sauren Mischelektrolyten, festgestellt werden, wie sie ohne Hydrochinon einzig aufgrund des Wasseranteils gefunden wurde (s. Bilder 51 und 52, Kapitel 3.2.3.4).

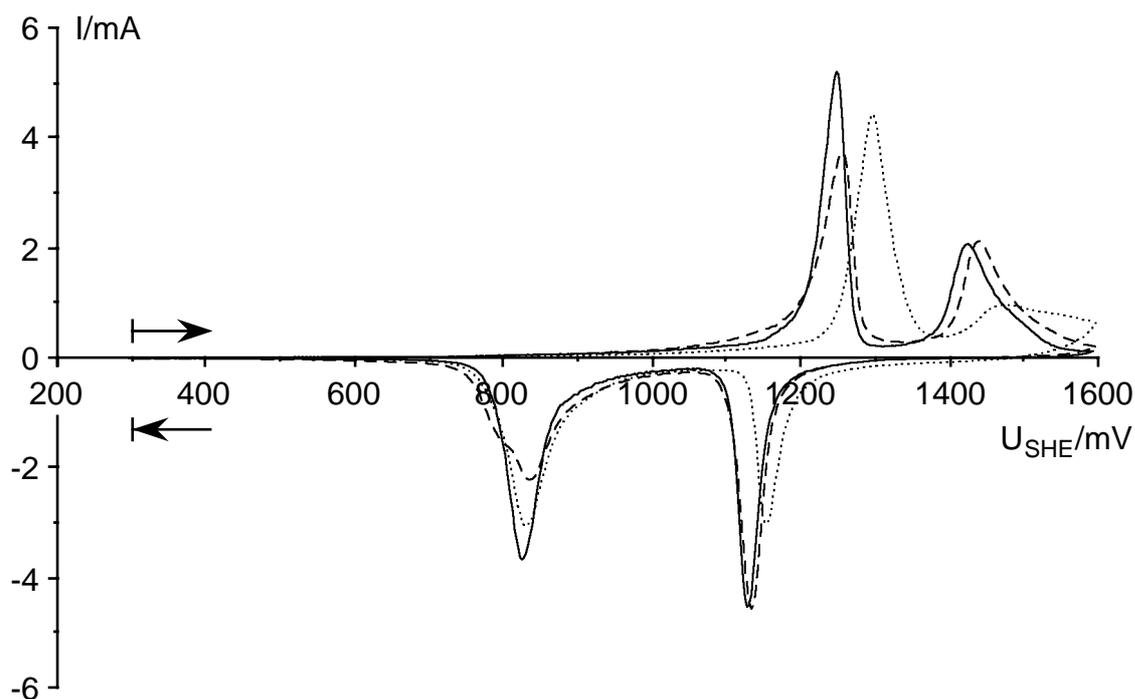
## 3.12.1.4 Galvanostatische Elektrolyse von Hydrochinon

**Bild 135** zeigt den Potentialverlauf an einer CuPc/PTFE(30:70)-Elektrode während der galvanostatischen Elektrolyse von 30 ml 0,1 mol/l Hydrochinon in 1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(20:80)$  mit 2 mA ( $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) über 24 h in einer geteilten Zelle. Der theoretische Umsatz betrug 30 %. Der Strom schwankte etwas (2 % vom Sollwert), da sich die Gegenelektroden im alkalisch gewordenen Katholyten mit einem braunweißen Niederschlag überzogen, so daß der nicht sehr leistungsstarke Potentiostat/Galvanostat *Heka PG284* temporäre Probleme hatte, die notwendige Zellspannung aufzubringen.



**Bild 135:** 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{Q}$  in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  in Wasser/ $\text{CH}_3\text{CN}(20:80)$ , stark gerührt, galvanostatische Elektrolyse mit 2 mA,  $3,3 \mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab,  $2,2 \text{ cm}^2$ , zuvor 5 Formierzyklen in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$   
 — Potential    ..... Strom

Das Elektrodenpotential stieg während der Elektrolyse um 70 mV von 790 auf 860 mV und blieb damit weit unter dem Potential des ersten Insertionspeaks. Der Anstieg läßt sich zwanglos mit den Konzentrationsänderungen von Chinon und Hydrochinon erklären. Die Elektrode hatte durch die Elektrolyse nicht gelitten, das ging aus den jeweils 5 Zyklovoltammogrammen hervor, die von der Arbeitselektrode mit  $10 \text{ mV}/\text{s}$  in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  vor und nach der Elektrolyse aufgenommen wurden. Davon sind die beiden 5. Zyklen in **Bild 136** aufgetragen. Die Redoxkapazität der Schicht (bezüglich Insertion von  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen in das CuPc-Gitter: 45,6 mAs vorher, 47,0 mAs nachher) war voll erhalten geblieben. Die Verbundschicht blieb auch äußerlich ohne Befund.



**Bild 136:** 3,3  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)-Schicht/GC-Stab, 2,2  $\text{cm}^2$ , Zyklovoltammogramme, 10  $\text{mV/s}$ , 0,1  $\text{mol/l}$   $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , ungerührt

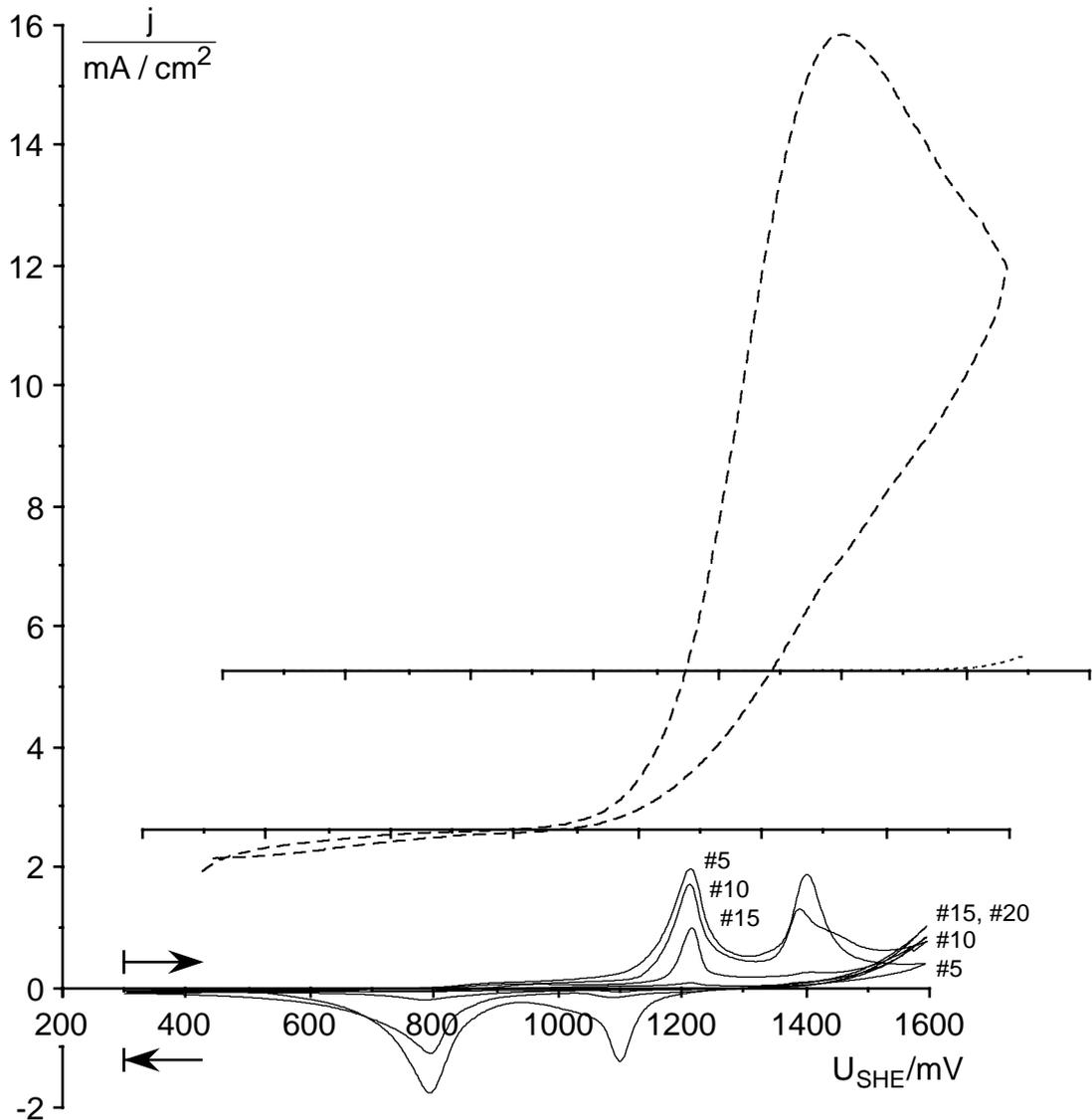
- 5. Zykl. (letzter Zyklus in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vor der Elektrolyse)
- ..... 6. Zykl. (1. Zykl. der neuen Serie in  $\text{CH}_3\text{CN}$  nach der Elektrolyse)
- 10. Zykl. (5. Zyklus der neuen Serie in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

### 3.12.2 Oxalsäure

Die Oxidation von 0,1  $\text{mol/l}$  Oxalsäure in 0,1  $\text{mol/l}$   $\text{HClO}_4$  in Wasser/ $\text{CH}_3\text{CN}$ (20:80) war an der CuPc/PTFE(30:70)/GC-Elektrode und an blankem Glaskohlenstoff außerordentlich stark gehemmt. Nur an Platin ließ sich die Oxalsäure in nennenswertem Umfang ab etwa 700  $\text{mV}$   $U_{\text{SHE}}$  oxidieren (Tafel-Neigung 122  $\text{mV/Dekade}$ ), **Bild 137**.

An Glaskohlenstoff und CuPc zeichneten sich schon bei 800  $\text{mV}$   $U_{\text{SHE}}$  die ersten Ströme ab. Die Stromspannungskurve an GC blieb aber bis 1200  $\text{mV}$  extrem flach und wurde erst später steiler. An der CuPc-Elektrode war die Oxalsäureoxidation von der anodischen Ioneninsertion überlagert, und die jeweiligen Ströme ließen sich kaum auseinanderhalten.

Das CuPc wurde wieder durch die Gegenwart des Wassers bezüglich der Anioneninsertion deaktiviert, so daß im 20. Zyklus keine Insertionspeaks mehr erhalten wurden (s. Bilder 51 und 52, Kapitel 3.2.3.4). Gleichzeitig legte die Stromdichte der Oxalsäureoxidation geringfügig zu.



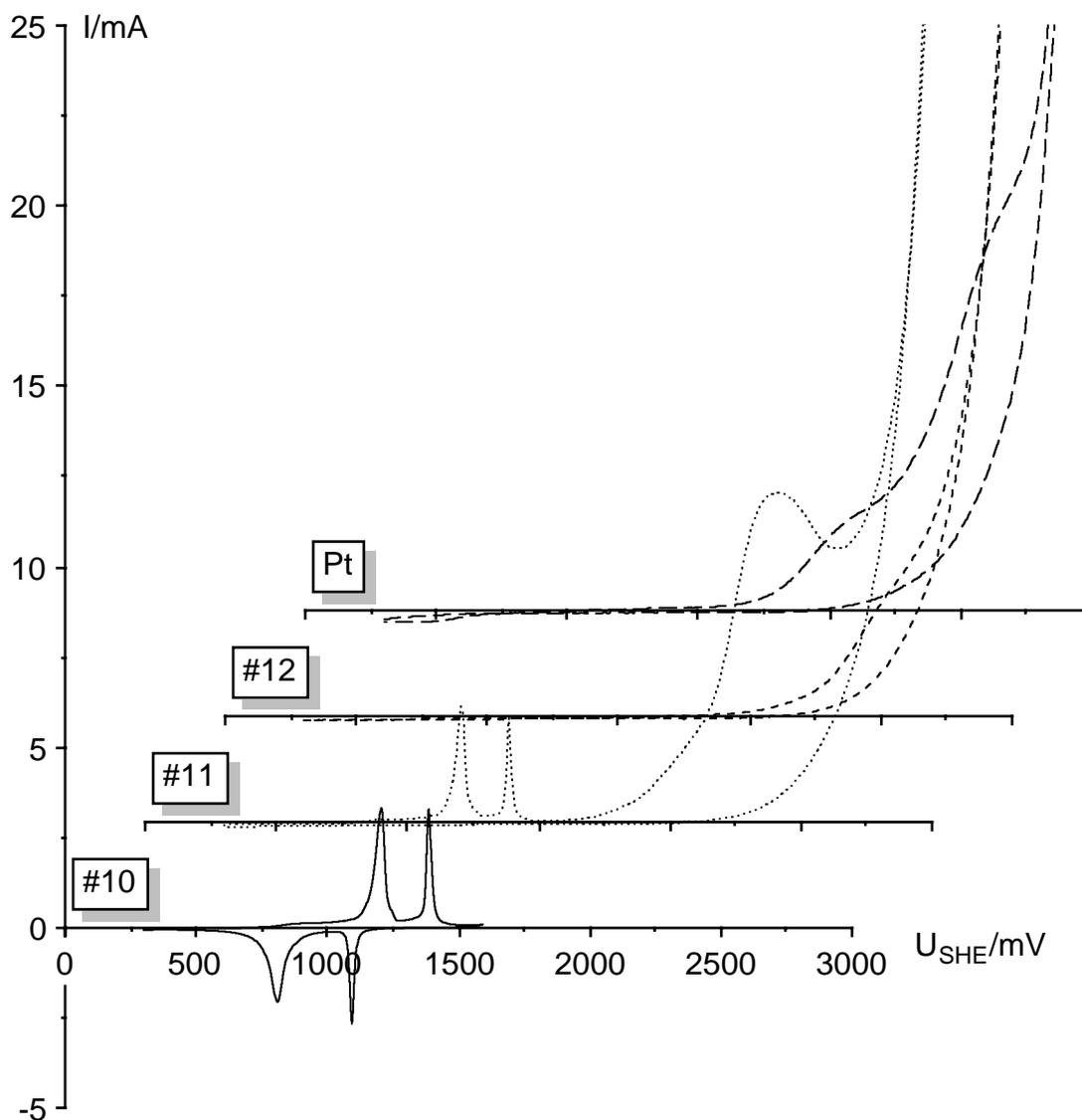
**Bild 137:** 0,1 mol/l  $H_2C_2O_4$  in 0,1 mol/l  $HClO_4$  in Wasser/ $CH_3CN$ (20:80), ungerührt, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s

- 6,1  $\mu m$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,1  $cm^2$  (5., 10., 15. und 20. Zyklus)
- - - - Polierter Platindraht, 0,47  $cm^2$  (4. Zyklus)
- ..... Polierter Glaskohlenstoffstab, 2,1  $cm^2$  (1. Zyklus)

### 3.12.3 2-Propanol

Der Potentialbereich, in dem 2-Propanol oxidiert wird, lag weit jenseits der Stabilitätsgrenze (etwa 1600-2000 mV  $U_{SHE}$ ) der  $N_4$ -Chelatelektroden. **Bild 138** zeigt Zyklovoltammogramme zur 2-Propanoloxidation an einer CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stabelektrode und an einer Platindrahtelektrode im perchlorsauren Wasser/ $CH_3CN$ (20:80)-Mischelektrolyten. An Platin fand die 2-Propanoloxidation offensichtlich erst oberhalb 1750 mV in nennenswertem Umfang statt, war aber immer noch stark gehemmt. Jenseits von

2750 mV begann die Sauerstoffentwicklung. Die CuPc/PTFE-Elektrode war zunächst in 10 Zyklen bis 1600 mV formiert worden. Dabei machte sich die Gegenwart von 1 mol/l 2-Propanol nicht im geringsten bemerkbar. Die Elektrode wurde anodisch bis 3000 mV belastet (11. Zyklus in **Bild 138**). Bei 2400 mV wurde ein breiter Peak erhalten, der der Überoxidation des CuPc zugeordnet werden muß. Daraufhin konnte absolut keine Ioneninsertion mehr festgestellt werden, im folgenden war der Strom im entsprechenden Bereich (Rücklauf des 11. Zyklus und 12. Zyklus) null. Die Schicht wies bei Versuchsende dunkle Flecken auf.

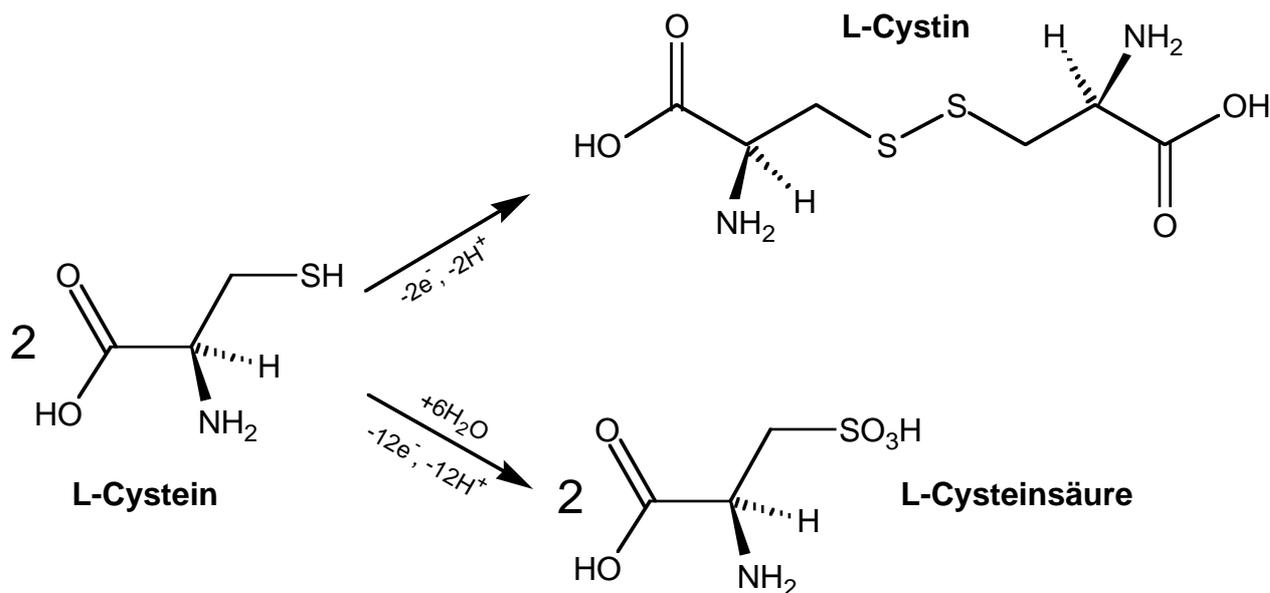


**Bild 138:** 1 mol/l 2-Propanol in 0,1 mol/l  $\text{HClO}_4$  in Wasser/ $\text{CH}_3\text{CN}$ (20:80), ungerührt, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s (wegen der besseren Proportionen wurde nicht die Stromdichte, sondern der Strom und aufgetragen)

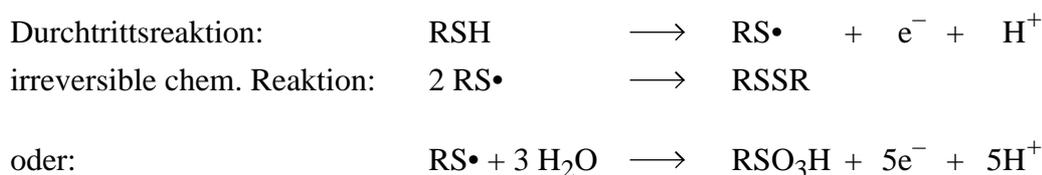
- 4,1  $\mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,1  $\text{cm}^2$  bis 1600 mV (10. Zyklus)
- ..... dito, bis 3000 mV (11. Zyklus)
- dito, bis 3000 mV (12. Zyklus)
- Polierter Platindraht, 0,47  $\text{cm}^2$  ( $j_{\text{Pt}} = 4,5 \cdot j_{\text{CuPc}}$ )

### 3.12.4 Cystein

Bei der anodischen Oxidation von Cystein (RSH) können Cystin (RSSR) und Cysteinsäure (RSO<sub>3</sub>H) entstehen.<sup>108-111</sup> An Quecksilber verläuft die Oxidation über Quecksilberorganyle (RSHg und RSHgSR). An Platin und Gold ist die Cysteinoxidation gehemmt, als Hauptprodukt wird Cystin erhalten.



DAVIS<sup>109</sup> gibt den Reaktionsmechanismus für die anodische Oxidation an Platin an:



Laut ZAGAL<sup>111</sup> ist der Oxidation ein Deprotonierungsgleichgewicht vorgelagert, das

<sup>108</sup> I. M. Kolthoff und C. Barnum, J. Am. Chem. Soc., **62** (1940) 3061.

I. M. Kolthoff und C. Barnum, J. Am. Chem. Soc., **63** (1941) 520.

I. M. Kolthoff und W. Stricks, J. Am. Chem. Soc., **72** (1950) 1952.

W. Stricks und I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **73** (1951) 4569.

W. Stricks und I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **75** (1953) 5673.

I. M. Kolthoff, W. Stricks und R. C. Kapoor, J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) 4733.

I. M. Kolthoff, W. Stricks und N. Tarraka, J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) 4739.

I. M. Kolthoff, W. Stricks und N. Tarraka, J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) 5215.

<sup>109</sup> D. G. Davis und E. Bianco, J. Electroanal. Chem., **12** (1966) 254.

<sup>110</sup> J. Koryta und J. Pradác, J. Electroanal. Chem., **17** (1968) 185.

Z. Samec, Zh. Malysheva, J. Koryta und J. Pradác, J. Electroanal. Chem., **65** (1975) 573.

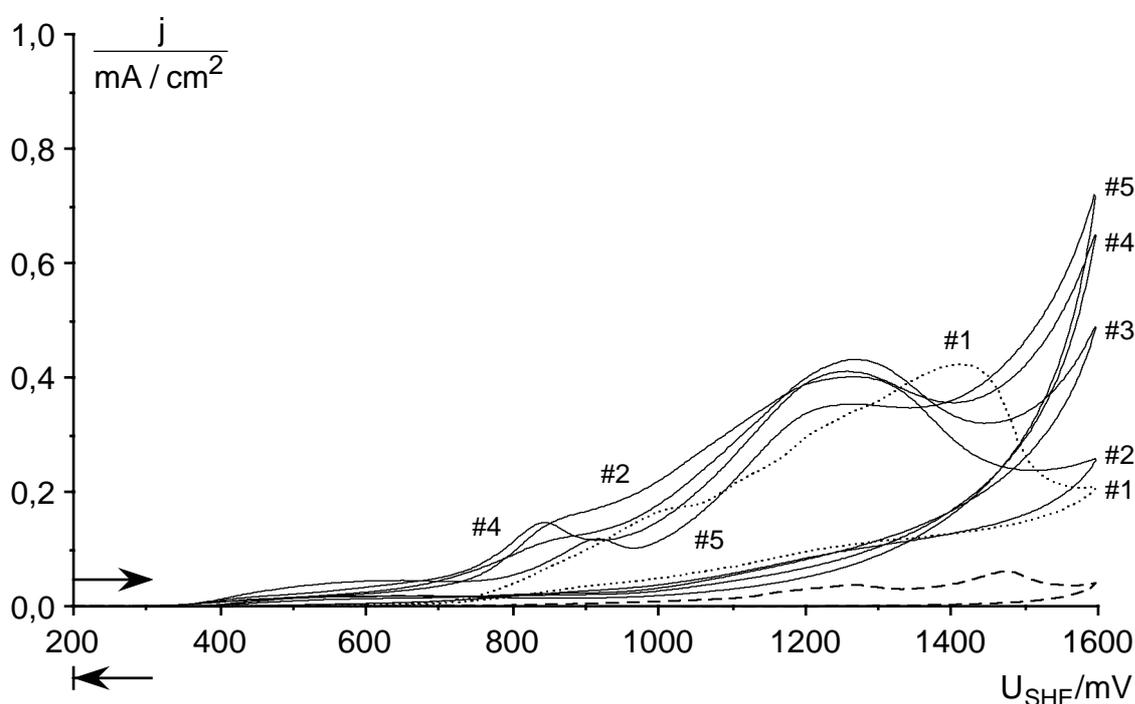
<sup>111</sup> J. H. Zagal, C. Fierro und R. Rozas, J. Electroanal. Chem., **119** (1981) 403 = Zitat 48.

J. H. Zagal und P. Herrera, Electrochim. Acta, **30** (1985) 449 = Zitat 48.

aber bei hohen pH-Werten keine Rolle spielt. An den Metalltetrasulfophthalocyaninen nimmt demnach das Anion  $RS^-$  an der Durchtrittsreaktion teil.

### 3.12.4.1 Neutraler Elektrolyt

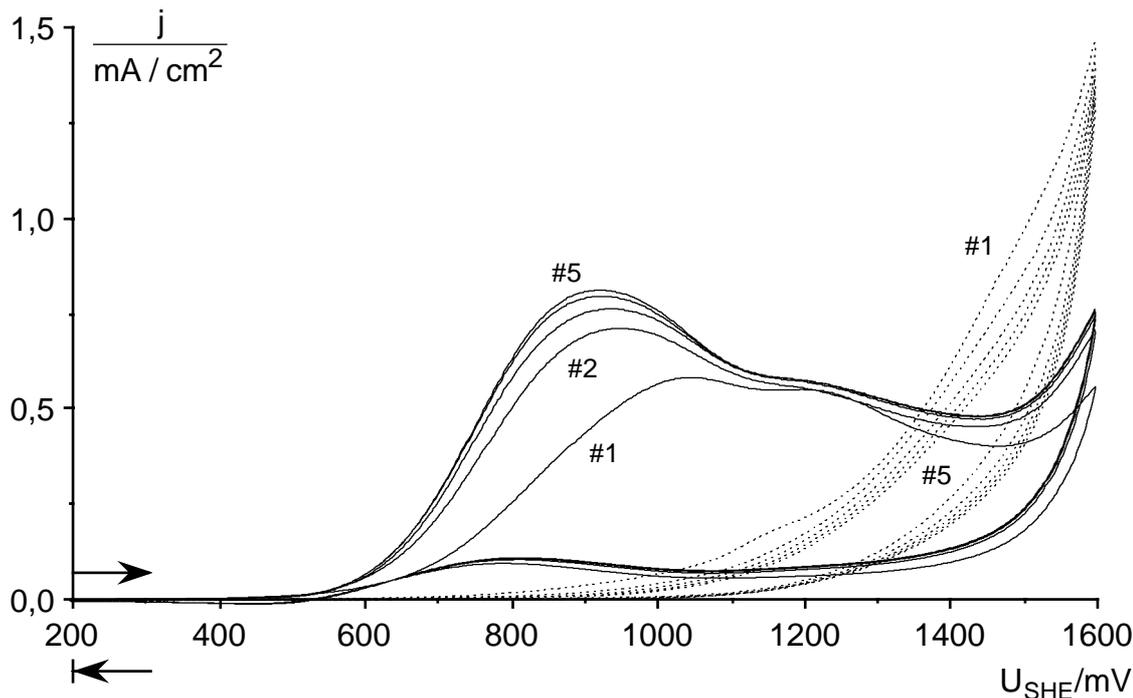
L-Cystein ist in  $CH_3CN$  unlöslich, deshalb wurden alle Experimente in wässrigen Elektrolyten durchgeführt. **Bild 139** zeigt Zyklovoltammogramme zur anodischen Oxidation von 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l  $LiClO_4$  in Wasser an CuPc.



**Bild 139:** 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l  $LiClO_4$ /Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon  
30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s  
..... 1. Zykl. ——— 2.-5. Zykl. - - - - Grundkurve o. Cystein (1. Zykl.)

Es ergaben sich sehr flache Stromspannungskurven, die eine mehrstufige Oxidation anzeigten, und die sich von Zyklus zu Zyklus unterschieden. Die Peakstromdichten waren zu klein, als daß sie durch Diffusionskontrolle zustande kommen konnten, das zeigt der Vergleich mit den Zyklovoltammogrammen von Hydrochinon (Bild 129, s. auch Kapitel 3.12.4.4: „Cysteinoxidation an der rotierenden Scheibe“).

An Platin wurden zwei flache, breite Peaks erhalten, die jedenfalls im 1. Zyklus wiederum nicht durch die Transportkinetik verursacht wurden, da sie im Vergleich zu klein waren, **Bild 140**. Im 5. Zyklus entsprach die Peakstromdichte ( $1e^-$ -Oxidation) etwa der Hälfte der unter gleichen Bedingungen mit Hydrochinon ( $2e^-$ -Oxidation) erreichten.

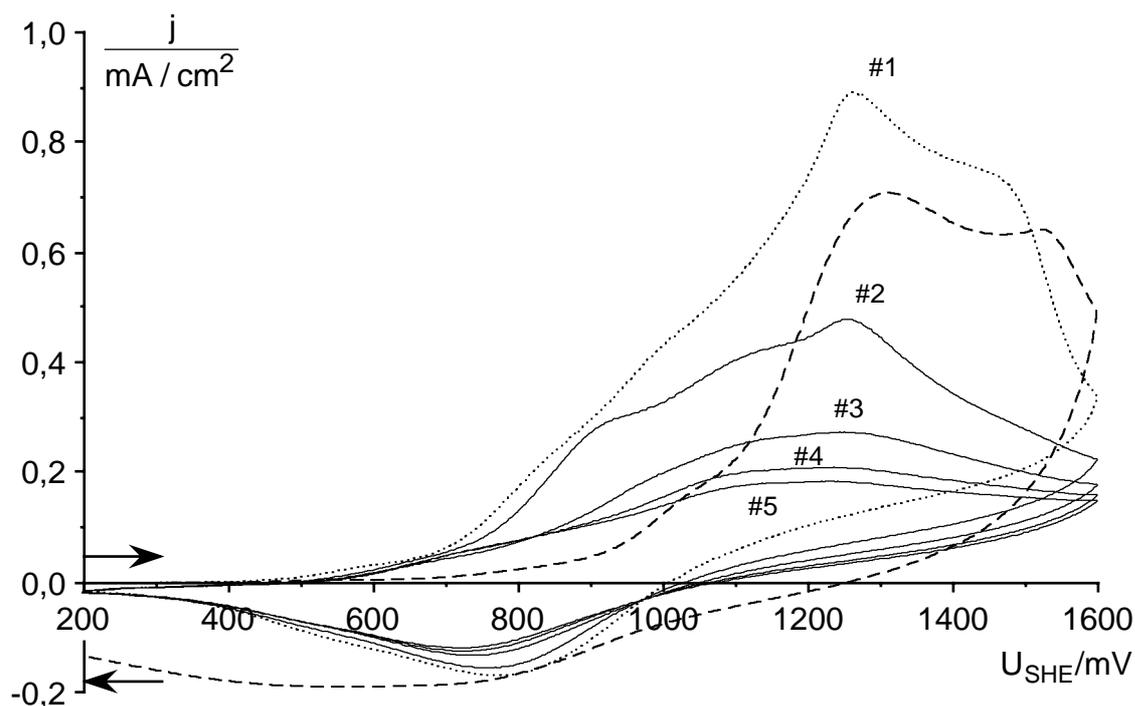


**Bild 140:** 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon  
 Zyklovoltammogramme (jeweils 1.-5. Zyklus), 10 mV/s  
 ——— Platindraht, 0,47 cm<sup>2</sup>      ······ Glaskohlenstoffstab, 2,2 cm<sup>2</sup>

An Glaskohlenstoff war die Cysteinoxidation noch stärker gehemmt. Erst sehr viel positiver als an CuPc und Platin zeigten sich deutliche Oxidationsströme. Bei 1600 mV erreichten diese ca. 1,5 mA/cm<sup>2</sup> und waren noch weiter im Steigen begriffen. Bei gleicher Konzentration und unter gleichen Bedingungen wurden mit Hydrochinon bei der 2e<sup>-</sup>-Oxidation zu Chinon maximal 1,5 mA/cm<sup>2</sup> erreicht. Somit läßt sich vermuten, daß bei der Oxidation an Glaskohlenstoff, zumindest bei den höheren Potentialen, mehr als 2 Elektronen umgesetzt wurden. Dort könnte Cysteinsäure entstanden sein.

An einer CuPc/PTFE(30:70)-Verbundschicht war die anodische Oxidation von Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser sehr stark gehemmt. Zudem ließen die Ströme, die der Cysteinoxidation zuzurechnen waren von Zyklus zu Zyklus stark nach, **Bild 141**. Die Oxidation von Hydrochinon verlief an solchen Elektroden auch im 5. Zyklus noch ohne größere Hemmung. Offenbar wurde die CuPc/PTFE-Verbundschicht von den Oxidationsprodukten des Cysteins (vermutlich Cystin) stärker vergiftet als die CuPc-Aufdampfschicht oder als Platin. Die Wasserlöslichkeit von Cystin (0,11 g/l) ist im Gegensatz zu der von Cystein (280 g/l) nur sehr gering. Deshalb könnte Cystin in den Poren der Verbundschicht ausgefallen sein und diese blockiert haben.

Überhaupt dürfte Cystin wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit auf den Elektrodenoberflächen stark adsorbieren und dadurch die weitere Cysteinoxidation inhibieren.

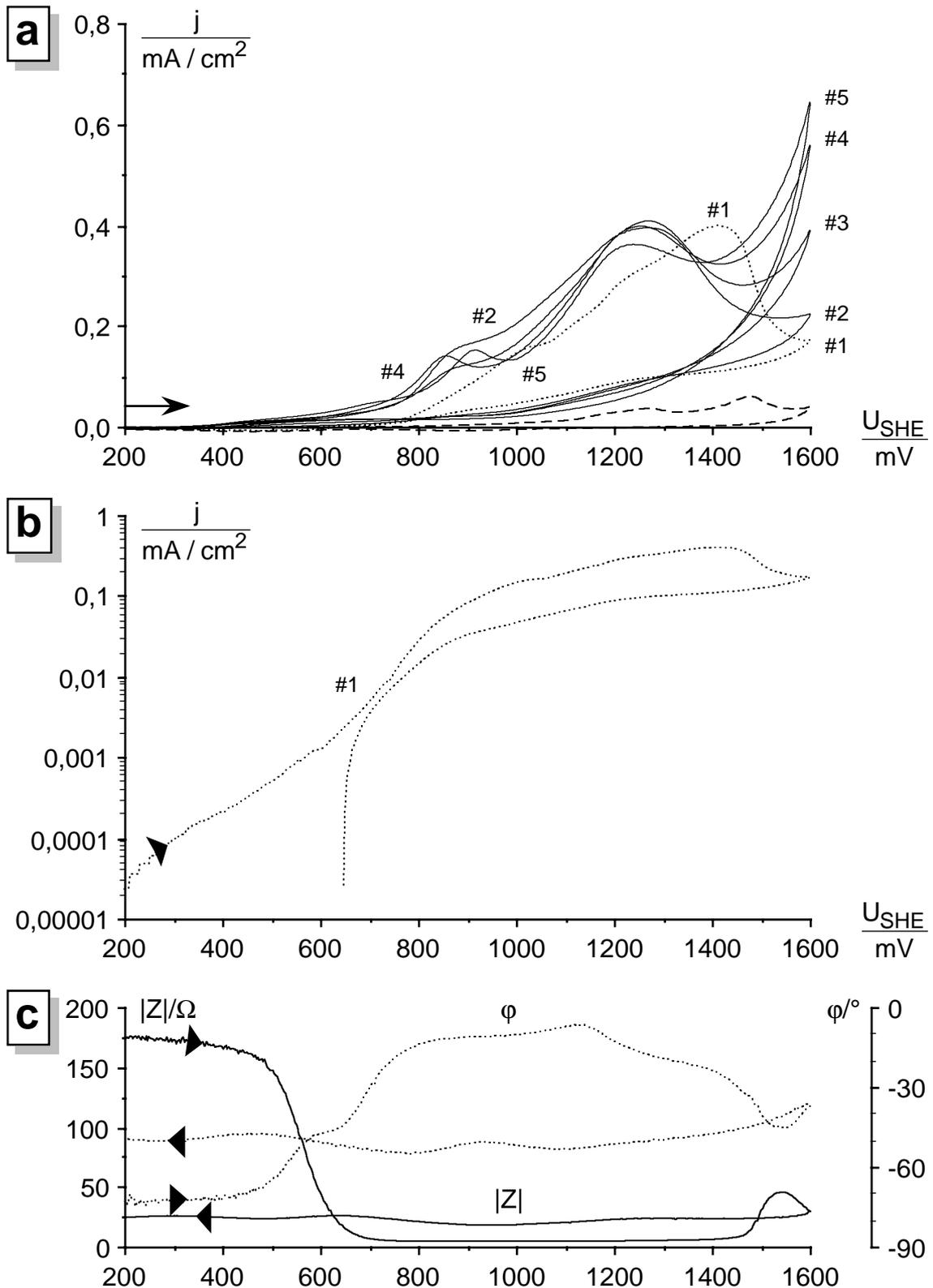


**Bild 141:** 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon  
 5,6 µm CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s,  
 zuvor 10 Formierzyklen in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN  
 ..... 11. Zyklus (1. Zyklus im Wäßrigen)    ——— 2.-5. Zyklus  
 - - - - Grundkurve o. Cystein (1. Zyklus im Wäßrigen, vgl. Bild 49)

### 3.12.4.2 Cysteinoxidation an CuPc, NiPc, CoPc und FePc: Korrelation mit der MePc-Oberflächenoxidation

Im Bereich zwischen 300 und 800 mV  $U_{SHE}$  nahm die Impedanz der MePc-Elektroden, sowohl in potentiodynamischen Impedanzmessungen (1000 Hz) als auch in der stationären Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Potentialen, drastisch ab. Bei der Modellanpassung an die Impedanzspektren konnte die Abnahme der Impedanz auf die dramatische Zunahme einer potentialabhängigen, nichtidealen Pseudokapazität zurückgeführt werden und wurde mit der Umladung der MePc-Oberflächenredoxzustände erklärt, vgl. Kapitel 3.7.

Die Oberflächenredoxzustände sollten sich auch bei der Cysteinoxidation in irgendeiner Form bemerkbar machen. **Bild 142a** zeigt nochmals (vgl. Bild 139) Zyklovoltammogramme an einer CuPc-Aufdampfschicht in 0,01 mol/l Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser. Darunter, **Bild 142b**, befindet sich die Tafel-Auftragung des 1. Zyklus. Außerdem ist der 1. Zyklus der potentiodynamischen Impedanz einer zweiten CuPc-Elektrode im Grundelektrolyten ohne Cystein aufgetragen, **Bild 142c**.



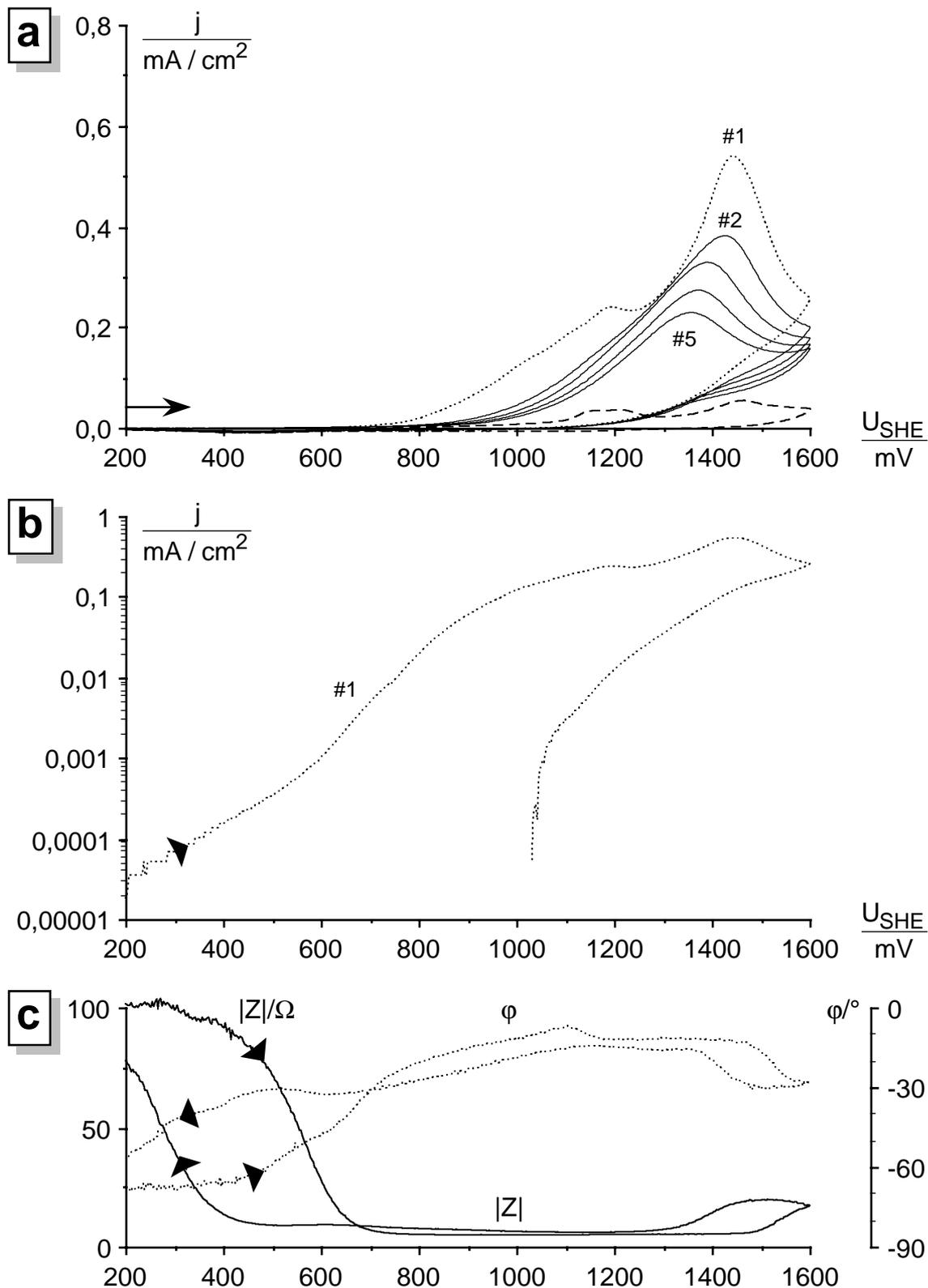
**Bild 142:** 30 nm CuPc-Aufdampfschichten/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon

**a, b:** Mit 0,01 mol/l Cystein, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

..... 1. Zykl. — 2.-5. Zykl. - - - Grundkurve o. Cystein (1. Zykl.)

**c:** Ohne Cystein, potentiodynamische Impedanz, 1 kHz (1. Zyklus), s. Kapitel 3.7.3

.....  $|Z|$  —  $\varphi$



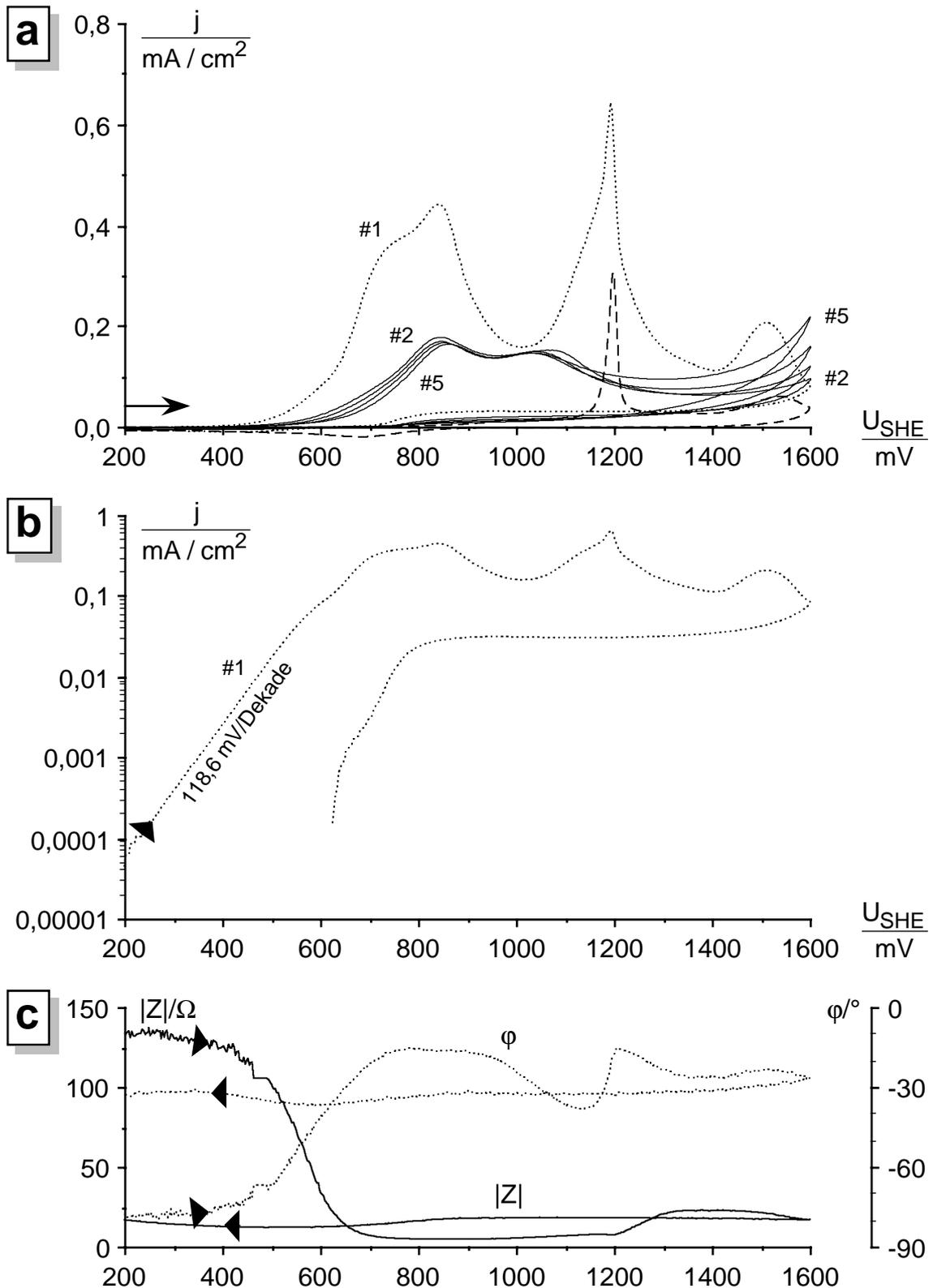
**Bild 143:** 30 nm NiPc-Aufdampfschichten/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{Wasser}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon

**a, b:** Mit  $0,01 \text{ mol/l Cystein}$ , Zyklovoltammogramme mit  $10 \text{ mV/s}$

..... 1. Zykl. — 2.-5. Zykl. - - - - Grundkurve o. Cystein (1. Zykl.)

**c:** Ohne Cystein, potentiodynamische Impedanz,  $1 \text{ kHz}$  (1. Zyklus), s. Kapitel 3.7.3

.....  $|Z|$  —  $\phi$



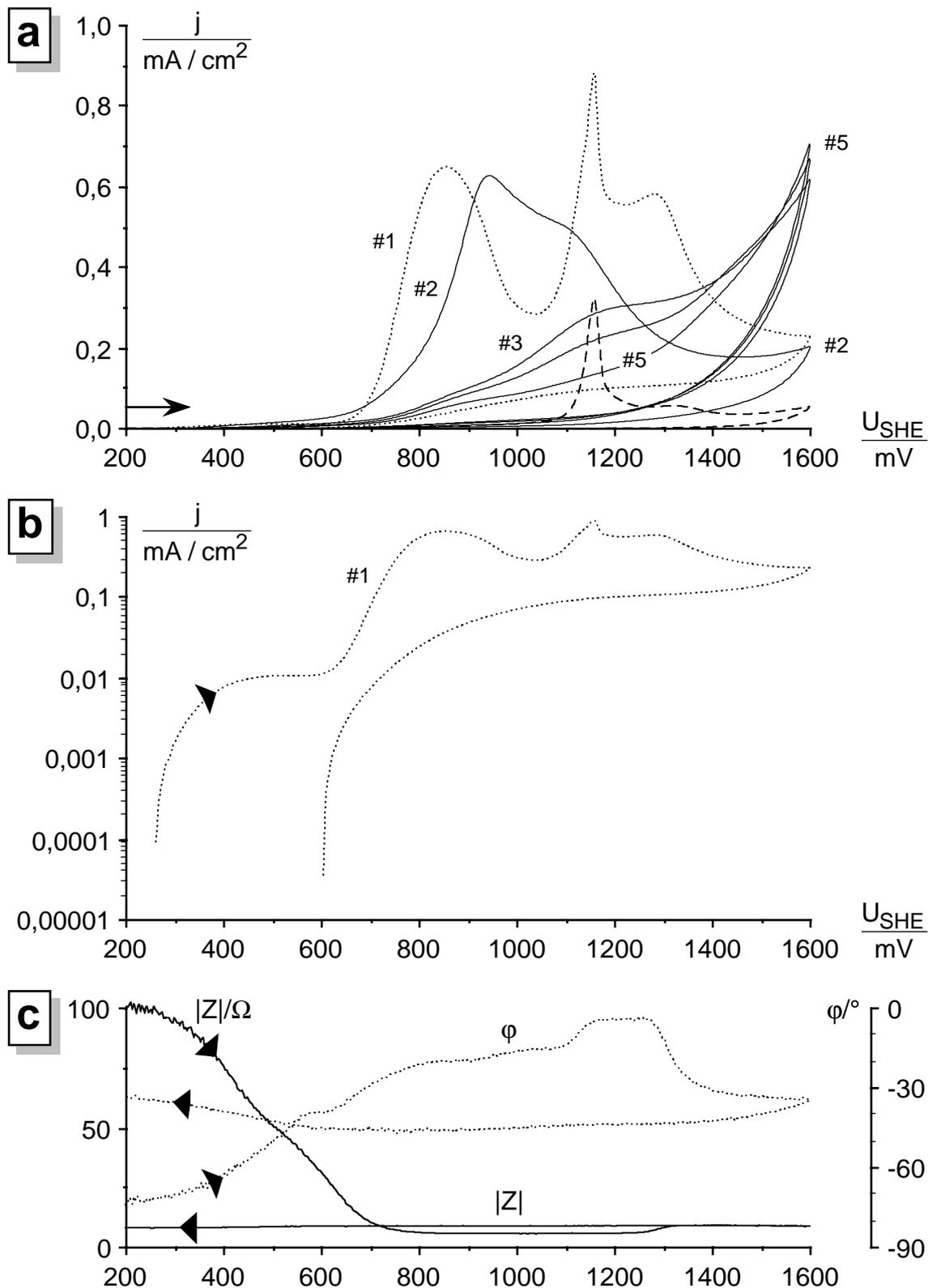
**Bild 144:** 30 nm CoPc-Aufdampfschichten/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon

**a, b:** Mit 0,01 mol/l Cystein, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

..... 1. Zykl. — 2.-5. Zykl. - - - Grundkurve o. Cystein (1. Zykl.)

**c:** Ohne Cystein, potentiodynamische Impedanz, 1 kHz (1. Zyklus), s. Kapitel 3.7.3

.....  $|Z|$  —  $\phi$



**Bild 145:** 30 nm FePc-Aufdampfschichten/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{Wasser}$ , ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon

**a, b:** Mit  $0,01 \text{ mol/l Cystein}$ , Zyklovoltammogramme mit  $10 \text{ mV/s}$

..... 1. Zykl. — 2.-5. Zykl. - - - Grundkurve o. Cystein (1. Zykl.)

**c:** Ohne Cystein, potentiodynamische Impedanz,  $1 \text{ kHz}$  (1. Zyklus), s. Kapitel 3.7.3

.....  $|Z|$  —  $\varphi$

Entsprechende Zusammenstellungen für NiPc, CoPc und FePc befinden sich in den **Bildern 143-145**. In allen Fällen hob sich der erste Zyklus deutlich von den Folgezyklen ab. Die CuPc- und NiPc-Aufdampfschichten waren nach fünf Zyklen dem Augenschein nach unverändert. Die CoPc-Schicht war nach den gezeigten fünf Zyklen ausgedünnt. Von der FePc-Aufdampfschicht war nach fünf Zyklen in Gegenwart von Cystein nichts mehr vorhanden. Das inerte Verhalten des blanken Glaskohlenstoffs kam dabei von Zyklus zu Zyklus zunehmend zum Vorschein.

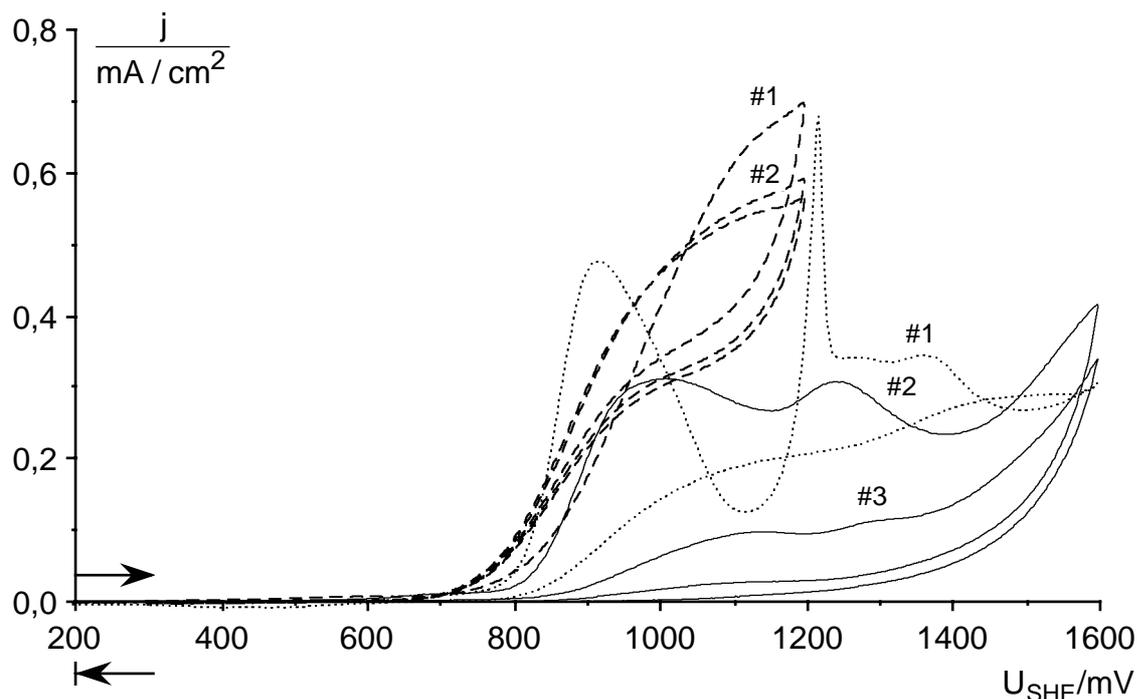
Weniger in der linearen Auftragung als in der Tafel-Auftragung erkennt man im Hinlauf zwischen 400 und 800 mV  $U_{SHE}$  deutliche Korrelationen zwischen den Stromspannungskurven der Cysteinoxidation und den potentiodynamischen Impedanzen der MePc-Elektroden im Grundelektrolyten ohne Cystein.

An CuPc wurde die Stromspannungskurve bei 600 mV steiler. Die Impedanz wies dort eine Stufe in der Phase auf und wurde danach rasch sehr klein. An NiPc wurde die Stromspannungskurve ebenfalls bei 600 mV steiler, an gleicher Stelle machte sich auch ein Knick in der Phasenverschiebung bemerkbar. Die Cysteinoxidation an CoPc verlief von Beginn an mit kleiner Tafel-Neigung, und es ergab sich keine weitere Beschleunigung durch die MePc-Oberflächenredoxzustände. An FePc wurde die Stromspannungskurve für die Cysteinoxidation bei 600 mV hinter der Stufe in der Phasenverschiebung plötzlich sehr steil (ca. 80 mV/Dekade).

Die genannten Effekte wurden nicht durch die Grundströme der MePc-Elektroden (Aufladung der Kapazität bzw. Ioneninsertion) verursacht, diese waren im gegebenen Potentialbereich viel zu klein, um sich maßgeblich auszuwirken.

#### 3.12.4.3 Saurer Elektrolyt

Die Phthalocyanine lösten sich beim Zyklisieren in sauren Elektrolyten auf. Die Oxidation von 0,01 mol/l L-Cystein an FePc im Vergleich mit Platin wurde in wässriger 0,1 mol/l HClO<sub>4</sub> zykelvoltageammetrisch untersucht, **Bild 146**. An Platin wurde das Halbstufenpotential vom 1. auf den 2. Zyklus um 65 mV negativer, dieser Effekt konnte auch im neutralen Elektrolyten beobachtet werden. Die Oxidation setzte an Platin zwar früher ein, verlief an FePc aber steiler. In beiden Fällen führte sie dann aber zu dem offenbar unvermeidlichen Passivierungspeak. Die FePc-Schicht war offensichtlich nach dem dritten Zyklus komplett aufgelöst. Wie schon im neutralen Elektrolyten gab der dritte Zyklus eher das inerte Verhalten des blanken Glaskohlenstoffs wieder. Bei Versuchsende war keine FePc-Schicht mehr auf der Elektrode vorhanden.



**Bild 146:** 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l  $\text{HClO}_4$ /Wasser, ungerührt, 20 °C, unter Argon, Zyklovoltammogramme, 10 mV/s

..... 30 nm FePc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, 1. Zyklus

— dito, 2. und 3. Zyklus

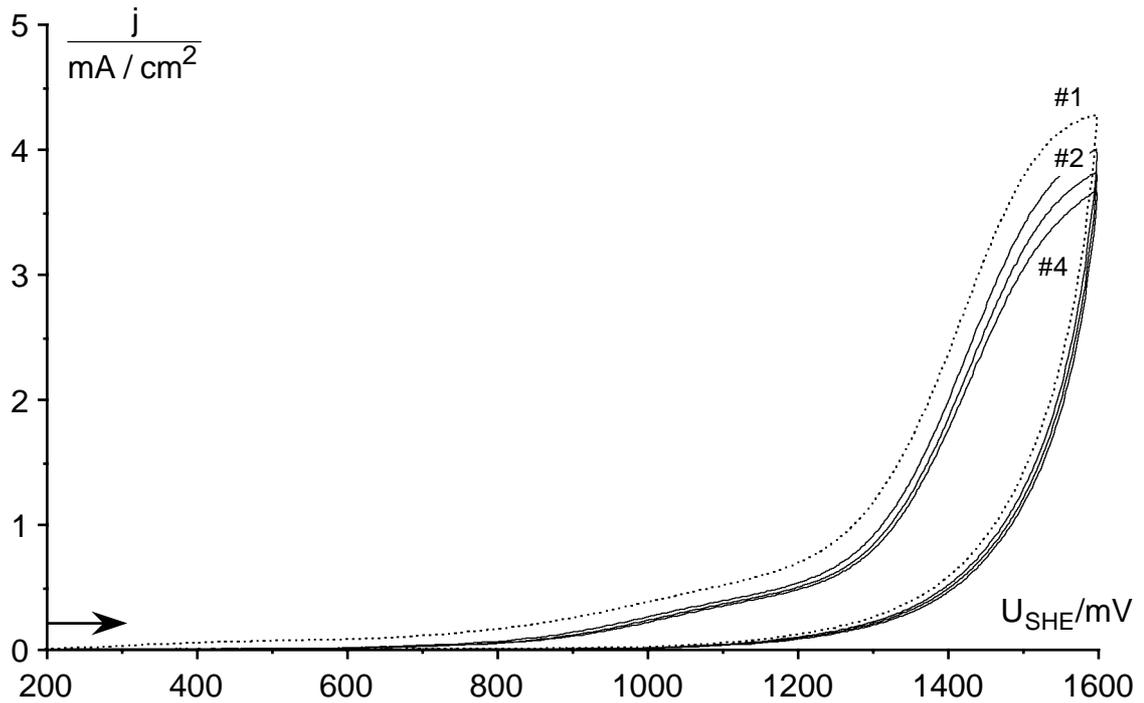
--- Polierter Platindraht, 0,47 cm<sup>2</sup>, 1.-3. Zyklus

Der saure Elektrolyt war zur Cysteinoxidation weniger geeignet. Die Peakstromdichten waren geringer, und die Oxidationspotentiale lagen erwartungsgemäß positiver als im neutralen Elektrolyten.

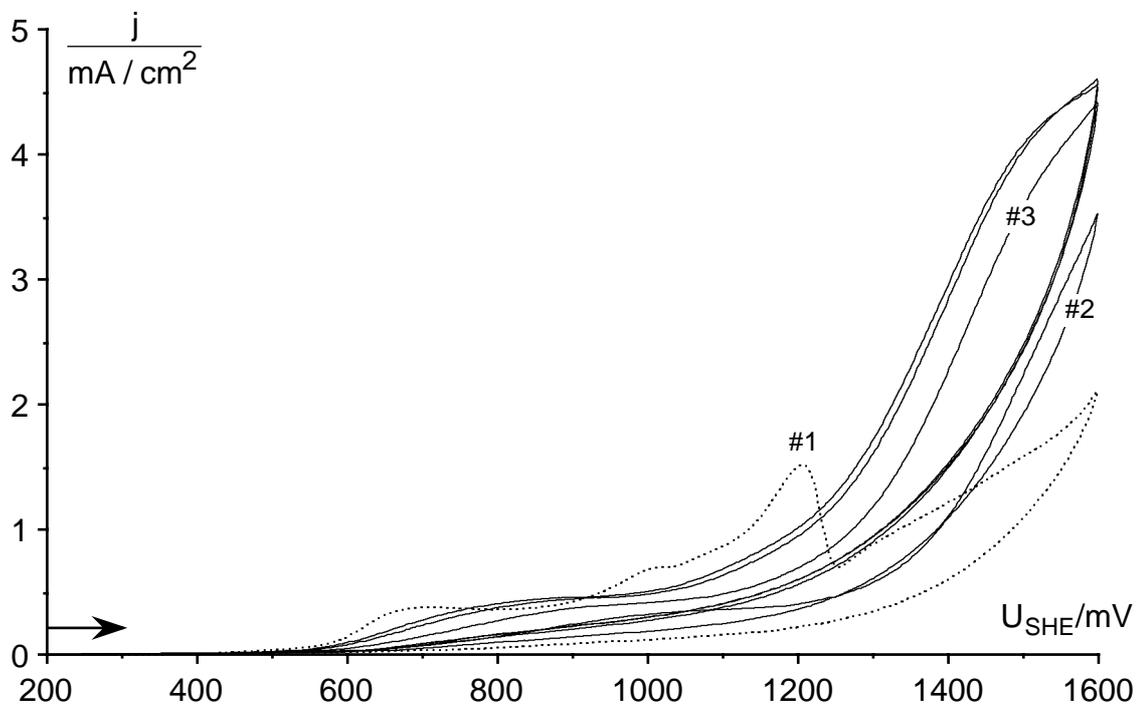
#### 3.12.4.4 Alkalischer Elektrolyt

Cystin ist das primäre Oxidationsprodukt von Cystein. Cystin ist in Wasser schwer löslich. Deshalb dürfte sich das Gleichgewicht zwischen gelöstem und auf der Elektrodenoberfläche adsorbiertem Cystin alleine aus thermodynamischen Gründen eher stärker zugunsten des adsorbierten Cystins einstellen. Die Vergiftungserscheinungen bei der Cysteinoxidation konnten von daher wenig überraschen. Da Cystin in alkalischen, wässrigen Medien leicht löslich ist, müßte sich die Anodenvergiftung hierin entschärfen lassen.

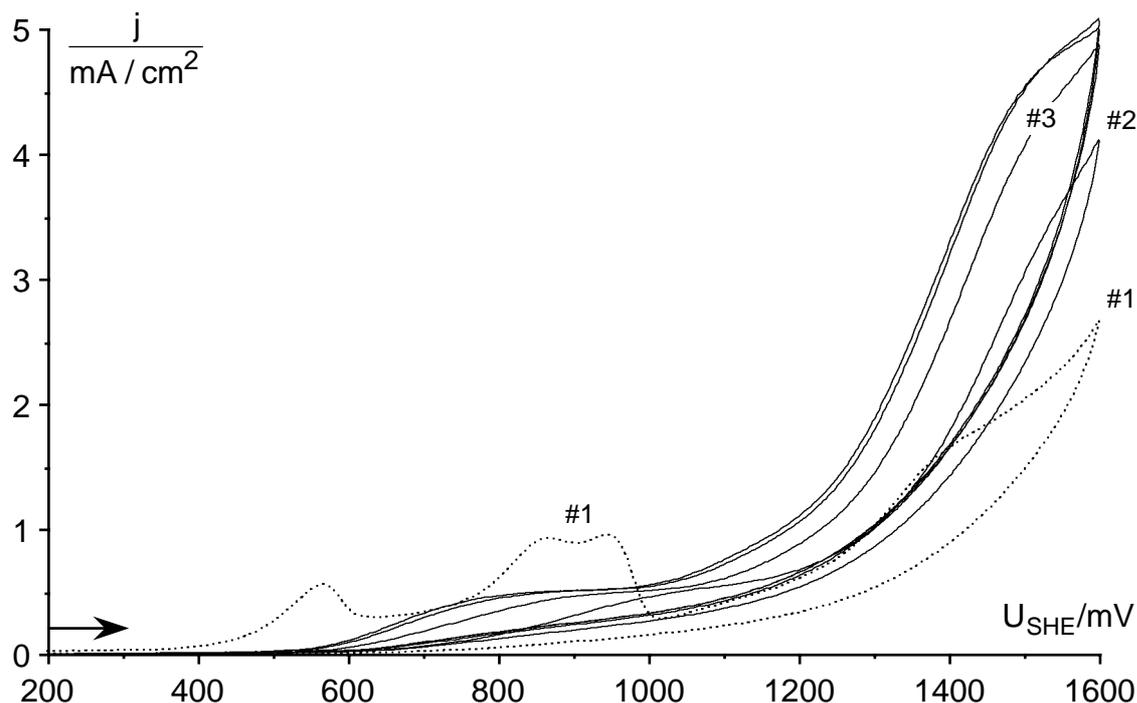
In den **Bildern 147-149** sind Zyklovoltammogramme zur anodischen Oxidation von 0,01 mol/l L-Cystein im wässrigen Elektrolyten mit 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  + 0,1 mol/l LiOH an Platin, CuPc und CoPc aufgetragen.



**Bild 147:** 0,01 mol/l L-Cystein + 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub> + 0,1 mol/l LiOH in Wasser, ungerührt, unter Argon, 20 °C, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s  
 Polierter Platindraht, 0,47 cm<sup>2</sup>: ..... 1. Zyklus — 2.-4. Zyklus



**Bild 148:** 0,01 mol/l L-Cystein + 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub> + 0,1 mol/l LiOH in Wasser, ungerührt, unter Argon, 20 °C, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s  
 30 nm CuPc-Aufdampfs./GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>: ..... 1. Zykl. — 2.-5. Zykl.



**Bild 149:** 0,01 mol/l L-Cystein + 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{LiOH}$  in Wasser, ungerührt, unter Argon, 20 °C, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s  
30 nm  $\text{CoPc}$ -Aufdampfs./GC-Stab, 2,1  $\text{cm}^2$ : ..... 1. Zykl. — 2.-5. Zykl.

An Platin verschwanden die breiten, flachen Oxidationspeaks und die Cysteinoxidation setzte sehr viel positiver ein. Der erreichten Stromdichte zufolge muß dabei größtenteils Cysteinsäure ( $6e^-$ -Oxidation) entstanden sein. Die Oxidation zum Cystin war offenbar noch stärker gehemmt als im neutralen Elektrolyten.

An  $\text{CuPc}$  und  $\text{CoPc}$  wurden im ersten Zyklus die ersten Oxidationspeaks bei 680 bzw. 570 mV  $U_{\text{SHE}}$  erhalten. Es ergaben sich weitere zum Teil sich überlappende Peaks bei 1000 und 1200 bzw. bei 850 und 950 mV. Die Peakstromdichten waren größer als im neutralen Elektrolyten. Um die Basislinie (beginnende Oxidation zur Cysteinsäure) korrigiert, ergaben sich Peakstromdichten zwischen 0,75 und 0,86  $\text{mA}/\text{cm}^2$  und fielen somit in den Bereich, in dem die Transportkinetik einer anodischen  $1e^-$ -Oxidation begrenzend wirkt. Die Desorption des Cystins wurde demnach im alkalischen Elektrolyten beschleunigt. Bei höheren Potentialen wurde auch an den  $\text{MePc}$ -Elektroden und besonders in den höheren Zyklen verstärkt Cysteinsäure gebildet.

Nach 5 Zyklen waren die  $\text{MePc}$ -Aufdampfschichten vollständig aufgelöst. In inneren Zyklen unterhalb der Anioneninsertion zeigten sich  $\text{CuPc}$ - und  $\text{CoPc}$ -Aufdampfschichten im alkalischen Elektrolyten stabil.

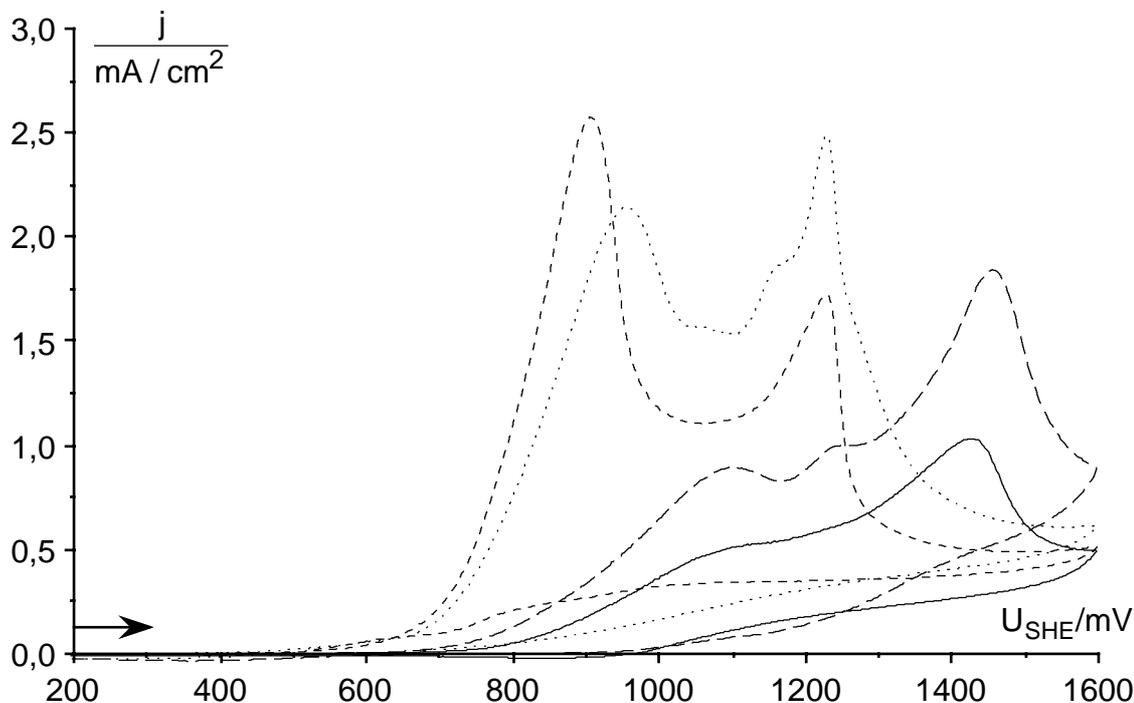
In stark gerührter 1 mol/l  $\text{KOH}$  ließ sich 0,1 mol/l L-Cystein mit über 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  oxi-

dieren. Dabei wurde jedoch weder an Platin noch an den MePc-Elektroden ein Grenzstrom erreicht. Die Oxidation setzte an den MePc-Aufdampfschichten bei negativeren Potentialen ein als an Platin. Allerdings lösten sich die MePc bei Potentialen jenseits 700 mV auf, die katalytische Aktivität ging dabei verloren.

### 3.12.4.5 Cysteinoxidation an der rotierenden Scheibenelektrode

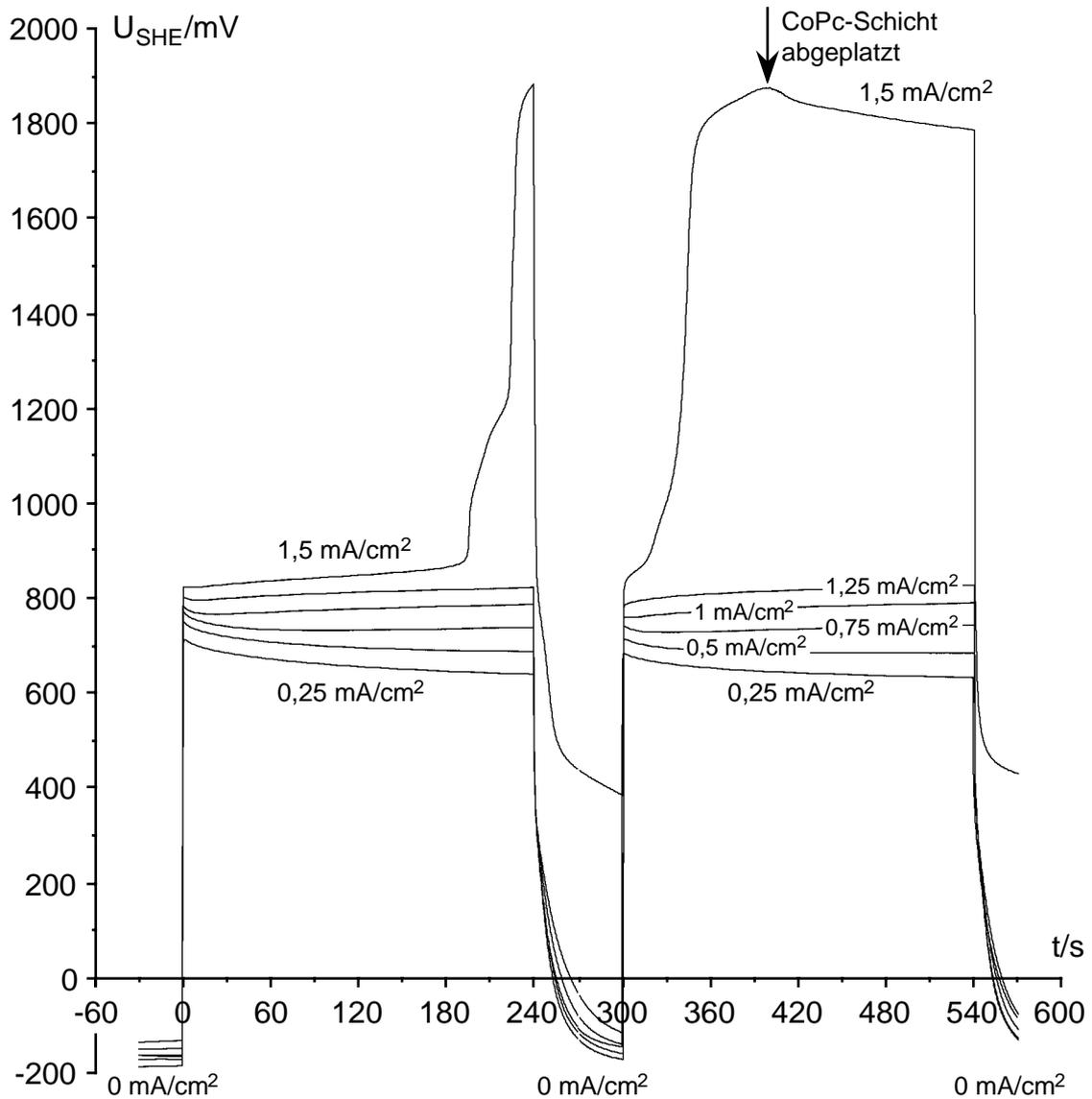
Bei der Oxidation des Cysteins wurden die Anoden vergiftet. Das ging eindeutig auch aus Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode hervor. In **Bild 150** sind Zyklovoltammogramme von 0,01 mol/l Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O an MePc-Aufdampfschichten auf einer Pt-RSE zusammengestellt. Die Schichten waren nach 5 Zyklen stark angegriffen bzw. aufgelöst. In keinem der Zyklovoltammogramme wurde der transportkinetische Grenzstrom erreicht, während sich in vergleichbaren Messungen mit 0,01 mol/l Hydrochinon in jedem Fall ein Oxidationsgrenzstrom von 10,1 mA/cm<sup>2</sup> einstellte.

Die größte Peakstromdichte (2,6 mA/cm<sup>2</sup>, 900 mV  $U_{SHE}$ ) trat an CoPc auf. Allerdings ließ sich diese Stromdichte auch bei konstantem Potential auf Dauer nicht halten. Das zeigten chronoamperometrische Experimente an den MePc/Pt-RSE. So wurde beim Po-



**Bild 150:** MePc-Aufdampfs./Pt-RSE, 0,196 cm<sup>2</sup>, 1000 U/min, Zyklovoltammogr., 10 mV/s  
 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, 20 °C, unter Argon, 1. Zyklen  
 — CuPc    - - - NiPc    - · - · - CoPc    · · · · · FePc

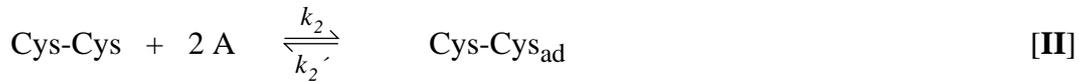




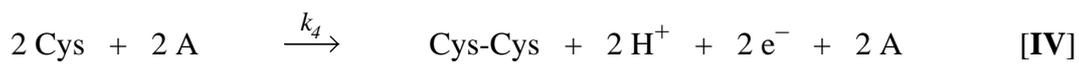
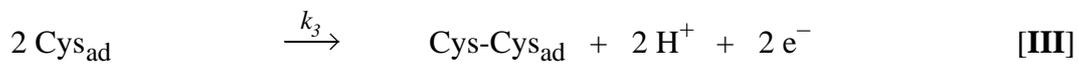
**Bild 152:** CoPc-Aufdampfs./Pt-RSE, 0,196 cm<sup>2</sup>, 1000 U/min, Chronopotentiometrie für Stromsprünge bei  $t = 0$  von 0 mA und bei  $t = 600$  s zurück auf 0 mA, 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, 20 °C, unter Argon

#### 3.12.4.6 Kinetisches Modell für die potentiostatische Oxidation von Cystein an der rotierenden Scheibenelektrode

Die Stromdichte in Bild 151 fiel nur zu Beginn exponentiell ab, ihr Verlauf flachte später ab. Demnach kommt hierfür nicht das einfache Zeitgesetz von 1. Ordnung in Frage. Der Stromdichtezeitverlauf in Bild 151 läßt sich vielmehr mit einem Reaktionsschema in Einklang bringen, das die Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichte von Cystein (Cys) und Cystin (Cys-Cys) berücksichtigt. „A“ steht in diesem Zusammenhang für die unbesetzten Oberflächenplätze der Anode:



Cystein könnte sowohl aus dem adsorbierten Zustand als auch aus der äußeren Helmholtz-Ebene heraus oxidiert werden. Letzteres aber wohl nur vor unbesetzten Oberflächenplätzen A, die nur begrenzt vorhanden sind und deshalb die Reaktionskinetik mitbestimmen. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, sind die freien Oberflächenplätze A in Reaktionsgleichung [IV] aufgeführt, obwohl sie nicht umgesetzt werden.



Zur Aufstellung des Differentialgleichungssystems der Reaktionskinetik wurde aus Mangel an besseren Einsichten angenommen, daß die Reaktionsordnungen mit den Molekularitäten in den Reaktionsgleichungen [I-IV] übereinstimmen. Aus Messungen an der modulierten rotierenden Scheibenelektrode ging hervor, daß der Einfluß durch den Stofftransport vernachlässigbar klein war, und er bleibt deshalb unberücksichtigt:

$$\frac{dc_{\text{cys}}}{dt} = -k_1 \cdot c_{\text{Cys}} \cdot c_A + k_1' \cdot c_{\text{Cys}_{\text{ad}}} - k_4 \cdot c_{\text{Cys}}^2 \cdot c_A \quad \text{[3.12.1]}$$

$$\frac{dc_{\text{cys}_{\text{ad}}}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{Cys}} \cdot c_A - k_1' \cdot c_{\text{Cys}_{\text{ad}}} - k_3 \cdot c_{\text{Cys}_{\text{ad}}}^2 \quad \text{[3.12.2]}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 \cdot c_{\text{Cys}} \cdot c_A + k_1' \cdot c_{\text{Cys}_{\text{ad}}} \\ &\quad - 2k_2 \cdot c_{\text{Cys-Cys}} \cdot c_A + 2k_2' \cdot c_{(\text{Cys-Cys})_{\text{ad}}} \\ &= -k_1 \cdot c_{\text{Cys}} \cdot c_A + k_1' \cdot c_{\text{Cys}_{\text{ad}}} \\ &\quad - k_2 \cdot \left( c_{\text{Cys}_0} - c_{\text{Cys}} - (c_{A_0} - c_A) \right) \cdot c_A + k_2' \cdot \left( c_{A_0} - c_A - c_{\text{Cys}_{\text{ad}}} \right) \end{aligned} \quad \text{[3.12.3]}$$

Darin steht  $c_{\text{Cys}_0}$  für die Ausgangskonzentration von Cystein (0,01 mol/l). Die Konzentrationen der unbesetzten Oberflächenstellen  $c_A$  sowie der adsorbierten Spezies  $c_{\text{Cys}_{\text{ad}}}$

und  $c_{(\text{Cys-Cys})_{ad}}$  sind auf das Elektrolytvolumen (80 ml) bezogen, so daß sich die Konzentrationen von Cys-Cys und  $(\text{Cys-Cys})_{ad}$  in [3.12.3] aus der Bilanzierung ergeben.  $c_{A_0}$  steht in diesem Zusammenhang für die auf das Elektrolytvolumen bezogene gesamte aktive Elektrodenfläche. Für die MePc-Aufdampfschichten ergaben sich impedanzspektroskopisch (vgl. Kapitel 3.7) Oberflächenkonzentrationen der Oberflächenredoxzustände um  $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$  (s. Kapitel 4.4). Für die Experimente in Bild 151, mit einer Fläche der RSE von  $0,196 \text{ cm}^2$  und einem Elektrolytvolumen von 80 ml, ergibt sich daraus ein  $c_{A_0}$  von  $\frac{0,2 \text{ cm}^2 \cdot 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}}{0,08 \text{ l cm}^2} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ .

Der nach außen meßbare Strom ist zusammengesetzt aus:

$$\begin{aligned} I &= \frac{dQ}{dt} = zF \frac{dn}{dt} = zFV \frac{dc}{dt} \\ &= FV \left( k_3 \cdot c_{\text{Cys}_{ad}}^2 + k_4 \cdot c_{\text{Cys}}^2 \cdot c_A \right) \end{aligned} \quad [3.12.4]$$

Für gegebene Ausgangskonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten lassen sich Differentialgleichungssysteme wie [3.12.1-3] problemlos numerisch mittels Computer lösen. Die Ausgangskonzentrationen ergeben sich ohne weiteres aus der Gleichgewichtsbeziehung der Reaktionsgleichung [I] – zu Anfang, vor Einschalten des Stroms, ist das Gleichgewicht eingestellt und es liegt weder Cys-Cys noch  $(\text{Cys-Cys})_{ad}$  vor:

$$c_{\text{Cys}} = c_{\text{Cys}_0} - c_{\text{Cys}_{ad}}$$

$$c_A = c_{A_0} - c_{\text{Cys}_{ad}}$$

$$K = \frac{k_1'}{k_1} = \frac{c_{\text{Cys}_{ad}}}{c_{\text{Cys}} \cdot c_A} = \frac{c_{\text{Cys}_{ad}}}{(c_{\text{Cys}_0} - c_{\text{Cys}_{ad}}) \cdot (c_{A_0} - c_{\text{Cys}_{ad}})}$$

$$c_{\text{Cys}_{ad}} = \frac{c_{A_0} + c_{\text{Cys}_0} + 1/K}{2} - \sqrt{\left( \frac{c_{A_0} + c_{\text{Cys}_0} + 1/K}{2} \right)^2 - c_{\text{Cys}_0} \cdot c_{A_0}}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten lassen sich zunächst nur abschätzen. Als numerische Lösung des Differentialgleichungssystems [3.12.1-3] erhält man damit, ausgehend von  $t_0 = 0$ , erste Zeitreihen der Konzentrationen  $c_{\text{Cys}}$ ,  $c_{\text{Cys}_{ad}}$  und  $c_A$ . Hiermit läßt sich nach [3.12.4] die Stromzeitkurve simulieren. Durch Vergleich der simulierten mit der experimentellen Stromzeitkurve lassen sich die Schätzwerte für die Geschwindigkeitskonstan-

ten schrittweise verbessern. Dies geschieht am besten iterativ nach der Kleinstquadratmethode mit dem Computer. Die numerische Integration des Differentialgleichungssystems [3.12.1-3] erfolgte nach dem Bulirsch-Stoer-Algorithmus und die Kurvenanpassung von [3.12.4] nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit dem Programm FITDIFF\* auf einem *Apple Macintosh* Computer. Die Berechnungen waren äußerst zeitaufwendig und wurden nur für die *I/t*-Kurve von CoPc in Bild 151 durchgeführt. Es gelang eine exakte Kurvenanpassung, so daß die simulierte Stromzeitkurve bei normaler Auftragung nicht von der experimentellen zu unterscheiden war, und sich somit die graphische Wiedergabe erübrigt. Die dabei gefundenen Geschwindigkeitskonstanten in **Tabelle 22** zeigen, daß die Cysteinoxidation über schnelle Durchtrittsreaktionen erfolgte. Die Adsorptions-/Desorptionskinetik sowohl von Cystein als auch von Cystin waren dagegen jeweils um etwa drei Größenordnungen langsamer. Letztendlich geschwindigkeitsbestimmend war aber die Desorption des Reaktionsprodukts Cystin.

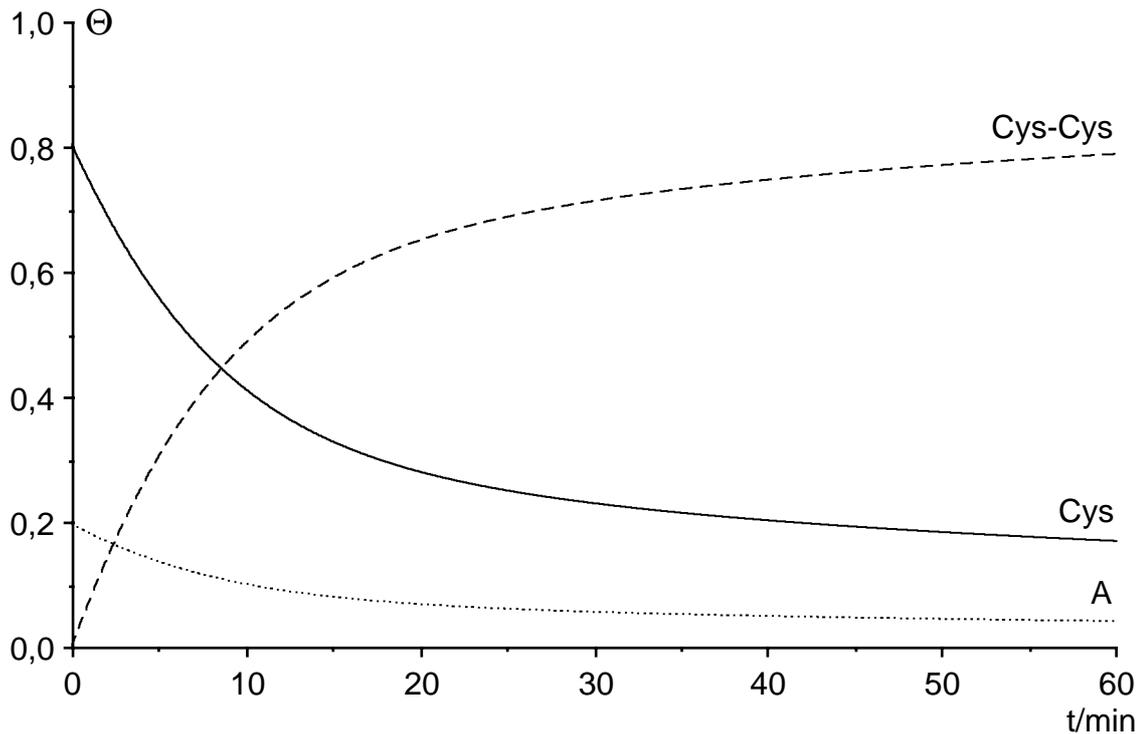
R.-Gleichung	Geschwindigkeitskonstante(n)	
<b>I</b>	$k_1 = 291 \frac{l}{mol \cdot s}$	Adsorption, Cys
	$k_1' = 0,713/s$	Desorption, Cys
<b>II</b>	$k_2 = 270 \frac{l}{mol \cdot s}$	Adsorption, Cys-Cys
	$k_2' = 0,00105/s$	Desorption, Cys-Cys
<b>III</b>	$k_3 = 388000 \frac{l}{mol \cdot s}$	Durchtritt, iHE
<b>IV</b>	$k_4 = 549000 \frac{l^2}{mol^2 \cdot s}$	Durchtritt, äHE

**Tabelle 22:**

Geschwindigkeitskonstanten des reaktionskinetischen Modells [3.12.1-3] zur Erklärung der CoPc-Stromzeitkurve in Bild 151.

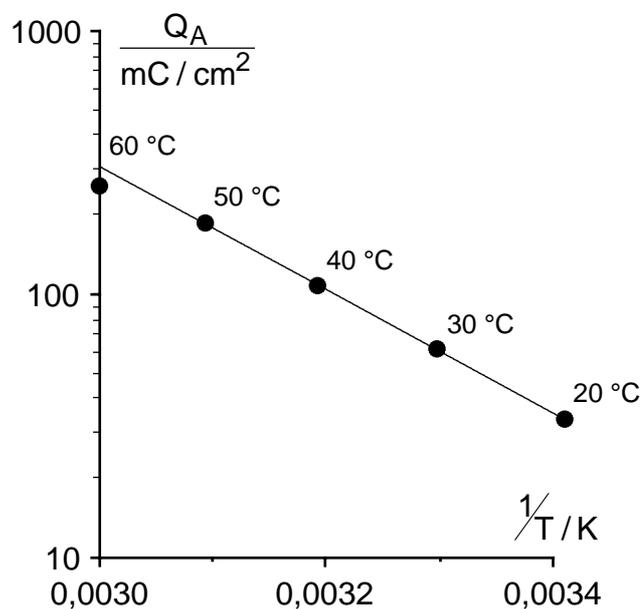
Wie die anhand [3.12.1-3] mit den Konstanten in **Tabelle 22** simulierten Bedeckungsgrad-/Zeitkurven in **Bild 153** zeigen, akkumulierte sich das anodisch gebildete Cystin auf der Elektrodenoberfläche, so daß sowohl die Bedeckung von Cystein als auch die freie Oberfläche zurückgedrängt wurden. Entsprechend wurden die beiden Durchtrittsreaktionen zunehmend abgebremst und der anodische Strom fiel ab. Der Durchtritt aus der inneren Helmholtz-Ebene (**III**) trägt bei 850 mV  $U_{SHE}$  kaum zum Gesamtstrom bei, ist aber insofern bedeutsam, als durch ihn der größte Anteil der Cystinbedeckung zustande kommt. Dessen Desorptionsgeschwindigkeit beträgt bei einem Bedeckungsgrad von 1 umgerechnet etwa  $0,4 \mu A/cm^2$ . Übertreibt man es bei zu hohen Potentialen mit dem Durchtritt (**III**), wie in den Zyklovoltammogrammen in Bild 150, so kommt es sehr schnell zur totalen Bedeckung mit Cystin und der Strom bricht zusammen. Der erneute Anstieg des Stromes in Bild 150 lag an der einsetzenden Anioneninsertion.

\* Von R. Jansen erstellt (s. Fußnote auf Seite 44), unter Anlehnung an Algorithmen in: W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, „*Numerical Recipes*“, Cambridge University Press, NY, 1989 = Zitat 106.



**Bild 153:** Bedeckungsgrad-/Zeitkurven, simuliert mit dem reaktionskinetischen Modell [3.12.1-3] und den Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 22 für die CoPc-Stromzeitkurve in Bild 151

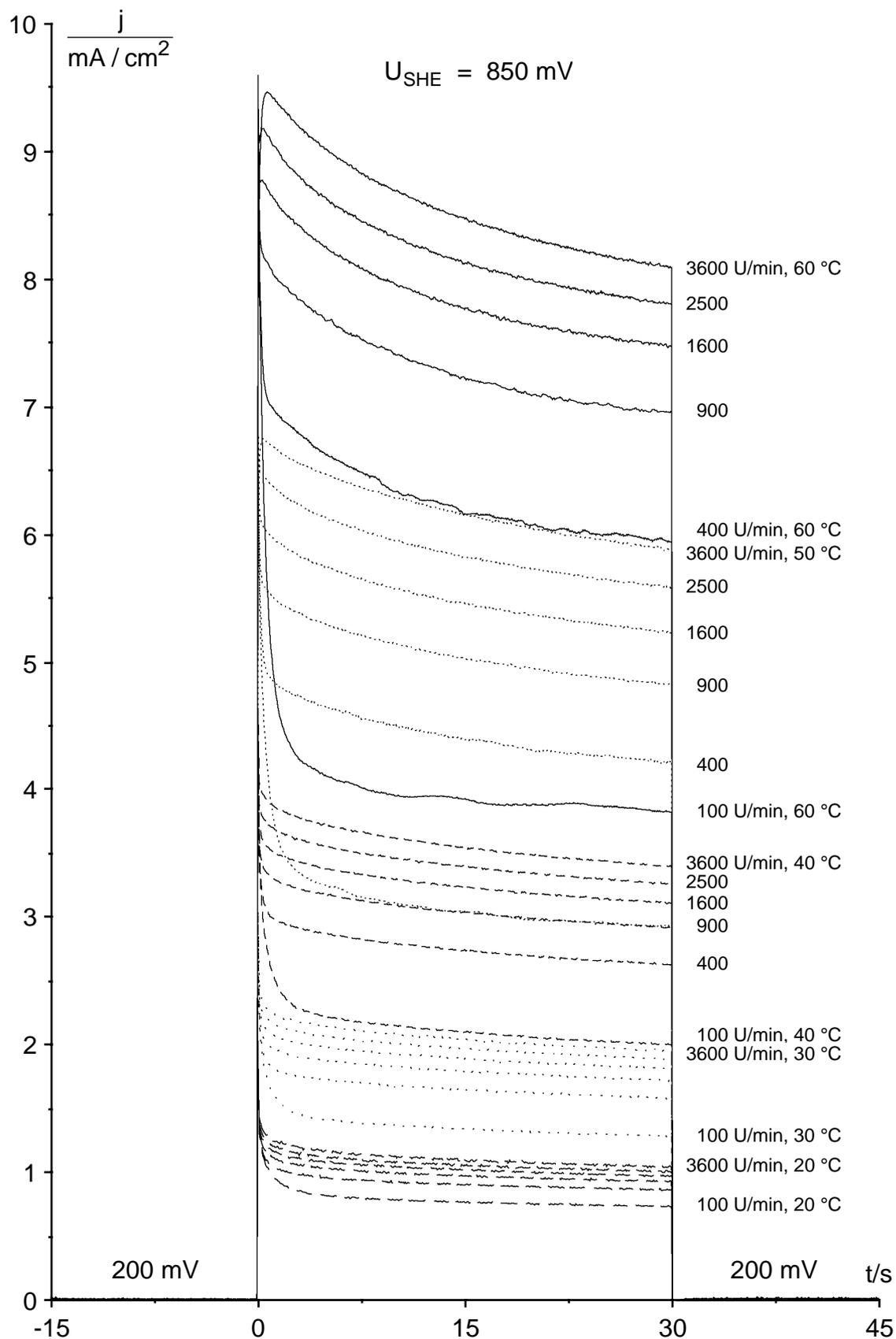
Wie auch immer, eine Beschleunigung der Desorption von Cystin, sei es durch Temperaturerhöhung oder durch Erhöhung der Löslichkeit im Elektrolyten, dürfte sich unmittelbar auf die erzielbaren Stromdichten auswirken. Eine chronoamperometrische, kombinierte Temperatur-/Drehzahlreihe zur anodischen Oxidation von 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub> an einer CoPc/Pt-RSE bei 850 mV zeigt **Bild 154** (nächste Seite). Das zugehörige Arrhenius-Diagramm unter der Annahme, daß die integrierten, anodi-



schen Ladungsmengen proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit sind (die Integration ist eine lineare Operation), zeigt **Bild 155**. Bei 20 °C hatte die Drehzahl so gut wie keinen Einfluß auf die Stromdichte, der Beitrag der Transportkinetik war also nur geringfügig.

**Bild 155:**

Pseudo-Arrhenius-Diagramm, Ladungsmengen  $Q_A$  der Kurven mit 3600 U/min in Bild 154 (nächste Seite) als Funktion der Temperatur

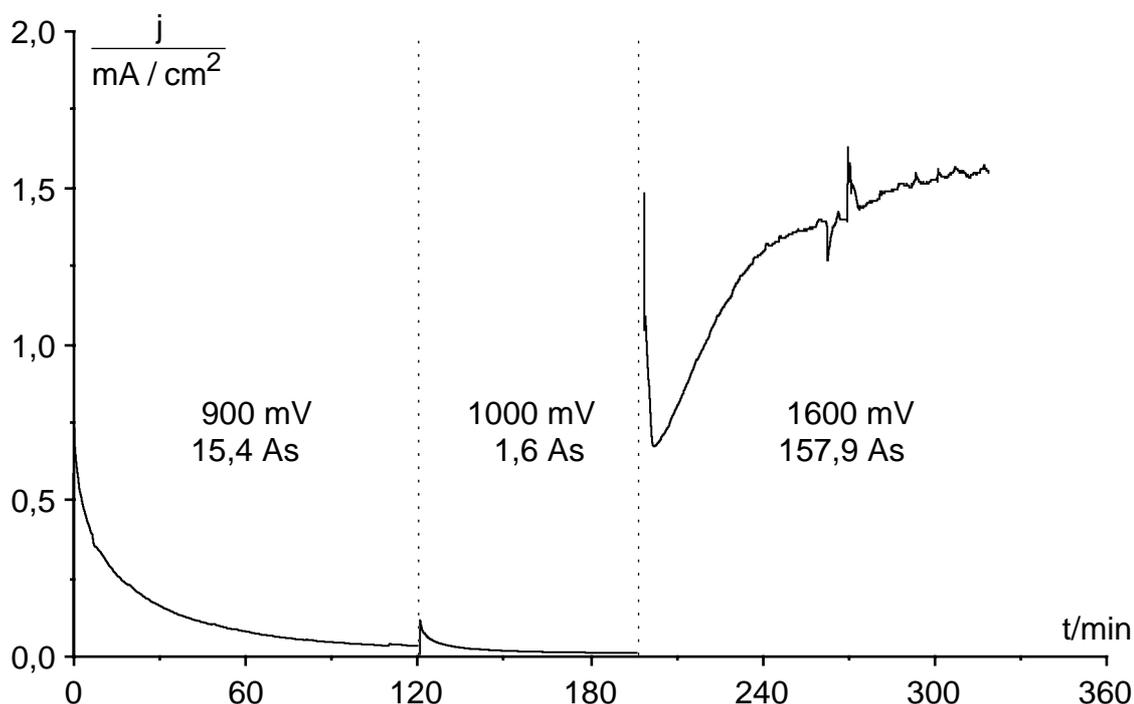


**Bild 154:** CoPc-Aufdampfs./Pt-RSE,  $0,196 \text{ cm}^2$ , chronoamperometrische Temperatur-/Drehzahlreihe für Potentialsprünge bei  $t=0$  von  $200 \text{ mV}$  auf  $850 \text{ mV } U_{SHE}$  und bei  $t=30 \text{ s}$  zurück,  $0,01 \text{ mol/l}$  L-Cystein in  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , unter Argon

Mit zunehmender Temperatur stieg die Stromdichte und auch der Drehzahleinfluß an, dennoch wurde der Diffusionsgrenzstrom selbst bei 60 °C noch nicht erreicht. Eine erste Hemmung durch die Transportkinetik bei 3600 U/min macht sich in der Arrhenius-Auftragung in **Bild 155** durch das Abknicken zwischen 50 und 60 °C bemerkbar. Zwischen 20 und 50 °C ist die Arrhenius-Auftragung linear, und aus ihrer Steigung ergibt sich die Aktivierungsenergie  $E_a$  (des Gesamtprozesses) zu 44,8 kJ/mol.

### 3.12.4.7 Elektrolysen von L-Cystein

Es wurden potentiostatische Elektrolysen von L-Cystein in wäßrigen Elektrolyten an MePc-Elektroden durchgeführt. Die MePc-Elektroden wurden durch 5 Zyklen potentiostatische Wechselpolarisation (10 s/200 mV; 10 s/1600 mV; 10 s/200 mV) in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  formiert. **Bild 156** zeigt die Stromzeitkurve der Elektrolyse von L-Cystein an einer CoPc/PTFE(30:70)-Verbundelektrode. Das Potential mußte schrittweise erhöht werden, um überhaupt einen nennenswerten Umsatz zu erzielen.

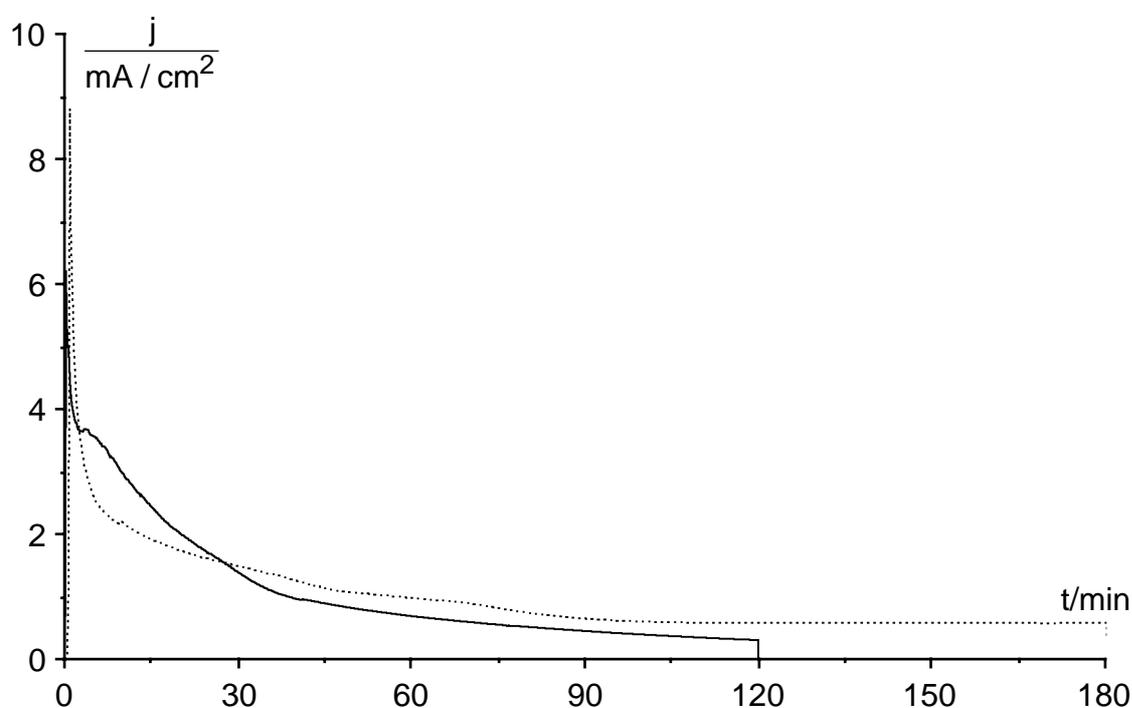


**Bild 156:** 2,3  $\mu m$  CoPc/PTFE(30:70)/GC-Platte, 16,7  $cm^2$ , potentiostatische Elektrolyse bei 900, 1000 bzw. 1600 mV  $U_{SHE}$  in 35 ml 0,1 mol/l L-Cystein + 0,1 mol/l  $LiClO_4$  in Wasser, unter Argon, stark gerührt, 60 °C

Bei 900 und 1000 mV  $U_{SHE}$  zeigte sich das gleiche Stromzeitverhalten wie bei den Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode. Der Strom fiel in 1. Näherung exponentiell ab, ohne daß sich der erfolgte Umsatz dafür verantwortlich machen ließe. Dieser

betrug bei 900 und 1000 mV laut HPLC-Analyse 5 % und führte mit einer Stromausbeute von 98,6 % zur Bildung von Cystin. Bei 1600 mV stieg der Strom nach anfänglichem Abfall stark an. Bei Versuchsende und nach 174,9 As betrug die Stromausbeute für die  $2e^-$ -Oxidation zum Cystin 17,2 % und für die  $6e^-$ -Oxidation zur Cysteinsäure > 80 % (die Cysteinsäure konnte im HPLC nicht vollständig vom Cystin getrennt werden, zudem war der Extinktionskoeffizient im UV-Detektor 10mal kleiner als beim Cystin, so daß sich für die Cysteinsäure nur ungefähre Angaben machen lassen). Der Umsatz von L-Cystein war indes nur 16 %.

**Bild 157** zeigt die Stromzeitverläufe von potentiostatischen Elektrolysen von L-Cystein in wäßrigen  $\text{LiClO}_4$ -Elektrolyten bei 1000 bzw. 1200 mV  $U_{SHE}$  an CuPc/PTFE-Elektroden.

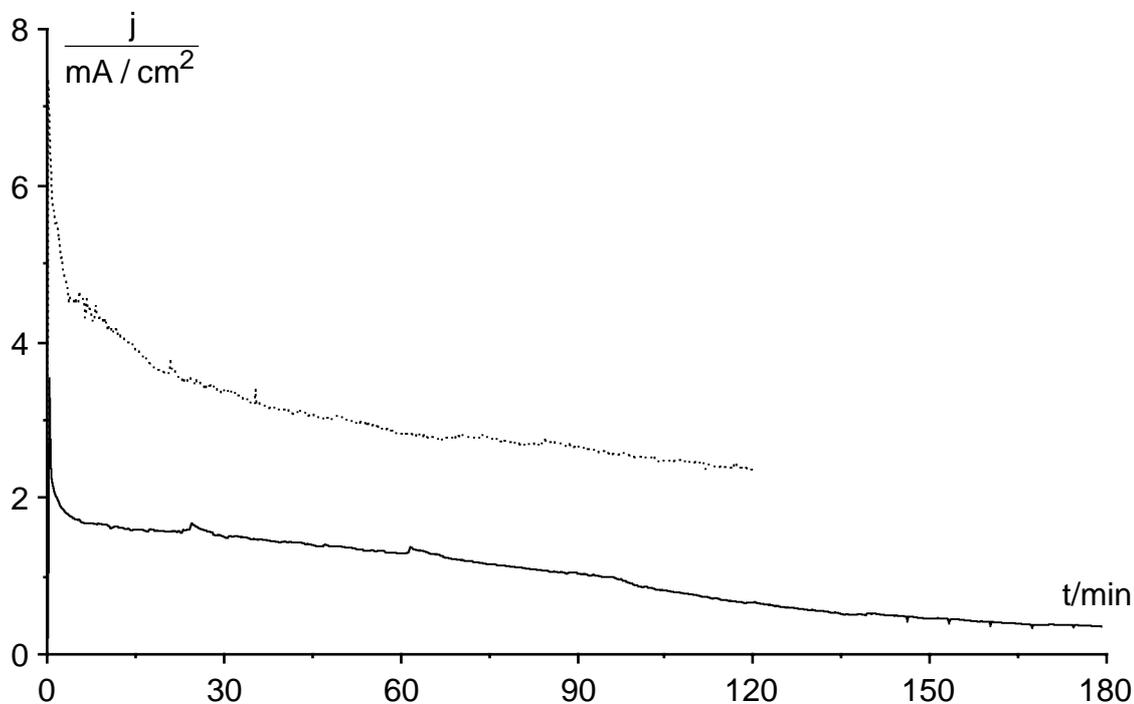


**Bild 157:** CuPc/PTFE(30:70)/GC-Platte,  $16 \text{ cm}^2$ , potentiostatische Elektrolysen in 40 ml 0,1 mol/l L-Cystein + 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  in Wasser, unter Argon, stark gerührt,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$   
 ———  $U_{SHE} = 1000 \text{ mV}$ ,  $Q = 132 \text{ As}$ , .....  $U_{SHE} = 1200 \text{ mV}$ ,  $Q = 168 \text{ As}$

Die Stromdichten erreichten deutlich höhere Werte als an CoPc, fielen aber auch hier mit der Zeit stark ab. Bei 1200 mV war zwar der anfängliche Strom höher, aber er verging dafür steiler. Der Strom bei 1200 mV verlief dadurch zwischenzeitlich unterhalb desjenigen bei 1000 mV, so daß nach 120 min in beiden Fällen die gleiche Ladungsmenge umgesetzt worden war. Nach dem kinetischen Modell (Kapitel 3.12.4.5) bestimmte eben die potentialunabhängige Cystindesorption Geschwindigkeit und Umsatz.

Bei 1000 mV wurde mit 80%iger Stromausbeute Cystin gebildet. Das eingesetzte L-Cystein war dabei zu 35 % umgesetzt worden. Bei 1200 mV entstanden mit Stromausbeuten von 61 % Cystin und von 35 % Cysteinsäure. Bei beiden Elektrolysen wurde der Elektrolyt trübe und war am Ende leicht bläulich. Nachher, nach Auskochen in Methanol, waren die Elektroden um etwa 6 mg schwerer. Auf ihnen hatte sich ein abreibbarer, weißer Niederschlag von Cystin gebildet. Die relative Redoxkapazität (bezüglich  $\text{ClO}_4^-$ -Insertion in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , vgl. Kapitel 3.5.1) betrug nach den Elektrolysen nur noch etwa 60 %. Eine Abnahme der Redoxkapazität wurde jedoch allgemein beim Wechsel zwischen wäßrigen und  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Elektrolyten festgestellt (vgl. Kapitel 3.2.3.3 und 3.2.3.4) und hängt nicht ausschließlich mit dem faktischen Substanzverlust (bläulicher Elektrolyt) zusammen, sondern auch mit der Deaktivierung des CuPc für die  $\text{ClO}_4^-$ -Insertion in wäßrigen Elektrolyten.

Bei der Elektrolyse im wäßrigen alkalischen Elektrolyten (0,1 mol/l LiOH + 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ ) an einer CuPc/PTFE(30:70)-Elektrode bei 800 mV  $U_{SHE}$  (**Bild 158**) entstand mit 94 % Stromausbeute Cystin. Der Umsatz betrug 47 %. Bei 1600 mV entstanden unter sonst identischen Bedingungen mit Stromausbeuten von 25 % Cystin und von 31 % Cysteinsäure. In den Chromatogrammen zeigten sich zwei zusätzliche kleine, nicht identifizierte Peaks bei größeren Retentionszeiten. Der Elektrolyt war stark bräunlich.

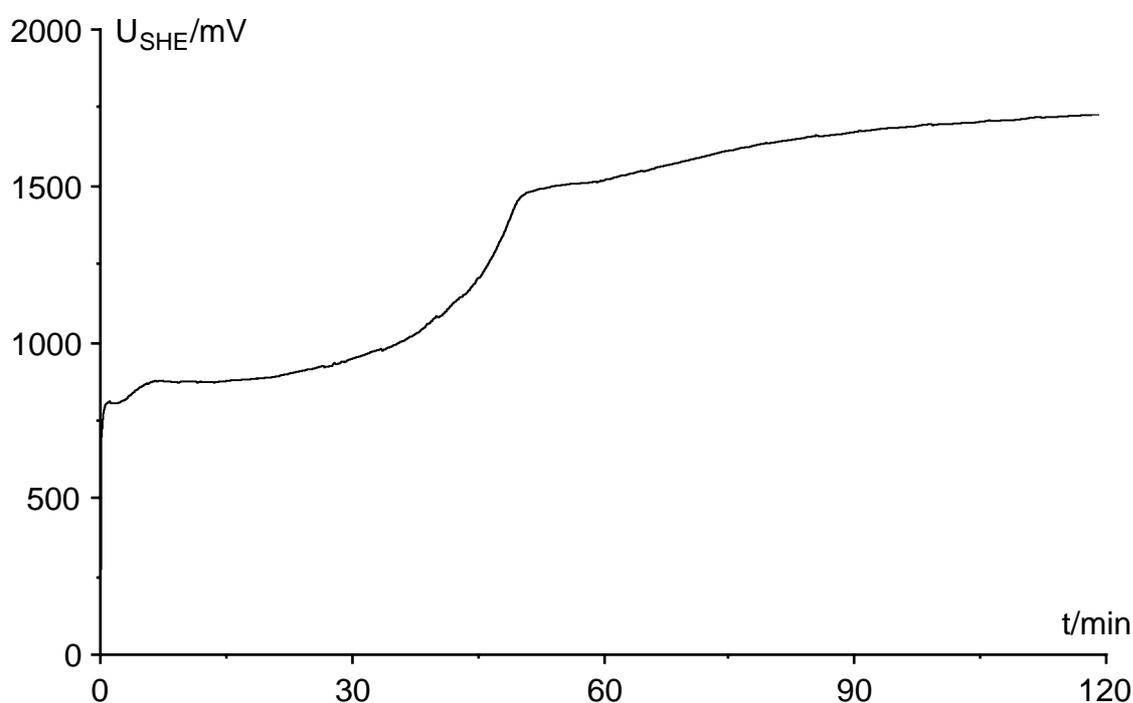


**Bild 158:** CuPc/PTFE(30:70)/GC-Platte,  $17 \text{ cm}^2$ , potentiostatische Elektrolysen in 40 ml 0,1 mol/l L-Cystein + 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  + 0,1 mol/l LiOH in Wasser, unter Argon, stark gerührt,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$

—  $U_{SHE} = 800 \text{ mV}$ ,  $Q = 182 \text{ As}$ , .....  $U_{SHE} = 1600 \text{ mV}$ ,  $Q = 355 \text{ As}$

Die Stromdichte fiel auch bei den Elektrolysen in alkalischen Elektrolyten ab, jedoch nicht so drastisch wie in neutralen Elektrolyten.

Bei der galvanostatischen Elektrolyse mit  $3,1 \text{ mA/cm}^2$  von  $0,1 \text{ mol/l}$  L-Cystein an einer CuPc/PTFE-Elektrode im alkalischen Elektrolyten bildeten sich mit Stromausbeuten von 42 % Cystin und 14 % Cysteinsäure. In den Chromatogrammen zeigten sich wie bei der potentiostatischen Elektrolyse im alkalischen Elektrolyten bei 1600 mV zwei nicht identifizierte Peaks. Der Elektrolyt war stark grünlich gefärbt. Auf der Elektrode waren am Ende kleine Bläschen zu sehen, an den Kanten hatte sich die CuPc/PTFE-Schicht abgelöst.



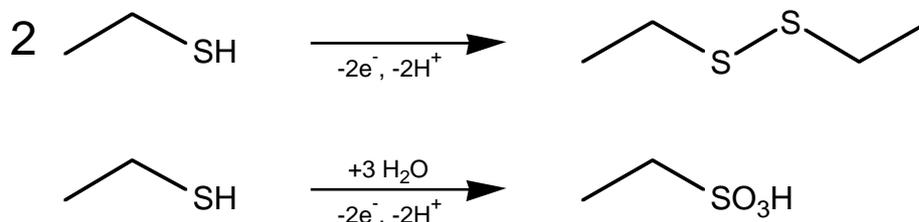
**Bild 159:**  $2 \mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Platte,  $16 \text{ cm}^2$ , galvanostatische Elektrolyse mit  $50 \text{ mA}$  in  $40 \text{ ml}$   $0,1 \text{ mol/l}$  L-Cystein +  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiClO}_4$  +  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiOH}$  in Wasser, unter Argon, stark gerührt,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Zu Beginn stellte sich ein moderates Potential zwischen 750 und 850 mV  $U_{SHE}$  ein. Nach etwa 15 min stieg das Potential immer steiler werdend an. Der Anstieg wurde bei 1500 mV unterbrochen und mündete zunächst in ein Plateau. Im weiteren Verlauf nahm das Potential dann wieder zu und erreichte zum Schluß einen Wert von 1720 mV.

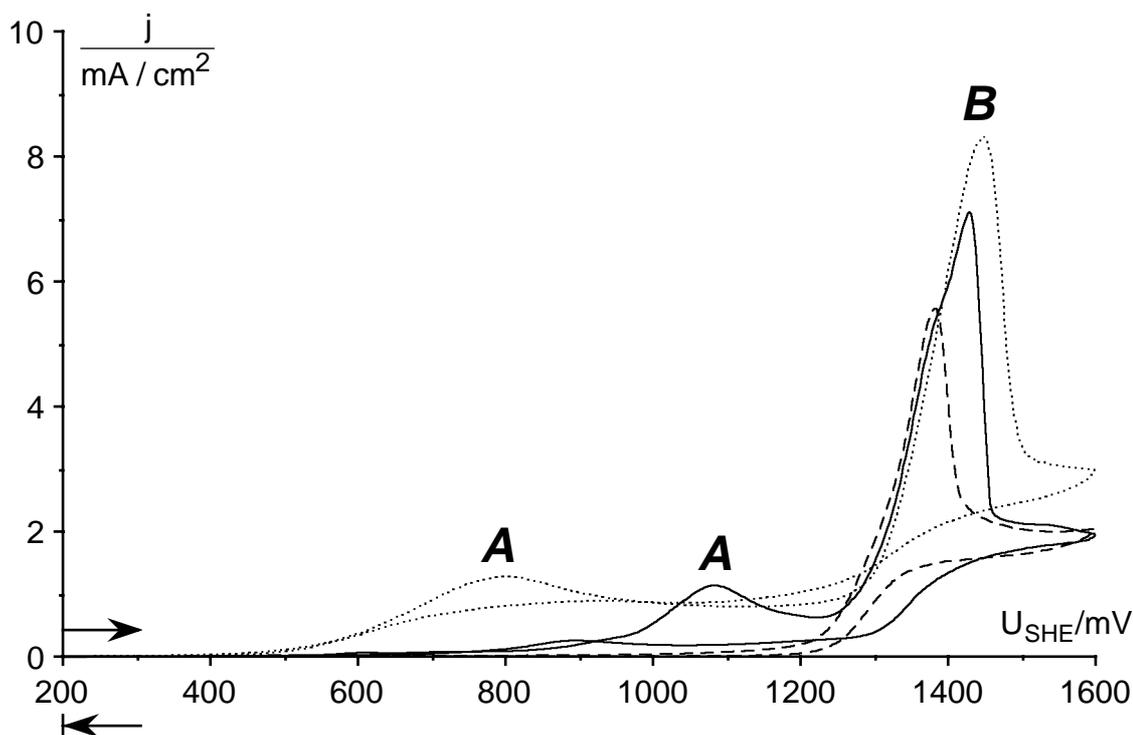
Offensichtlich wurde bei moderaten Potentialen zunächst Cystin gebildet, das die Elektrode wegen der langsamen Desorptionskinetik zunehmend bedeckte. Dadurch kam es zum Anstieg des Potentials. Ab 1500 mV konnte sich auch Cysteinsäure bilden, die die Anode offenbar nicht vergiftete, denn das Potential nahm nur noch mäßig weiter zu.

## 3.12.5 Ethanthiol

Ethanthiol kann anodisch zum Disulfid und weiter zur Ethansulfonsäure oxidiert werden:



**Bild 160** zeigt Zyklovoltammogramme zur anodischen Oxidation von 0,02 mol/l Ethanthiol im wässrigen 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten an einer CuPc-, Platin- und Glaskohlenstoffelektrode.



**Bild 160:** 0,02 mol/l Ethanthiol in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, 20 °C, ungerührt, an Luft, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

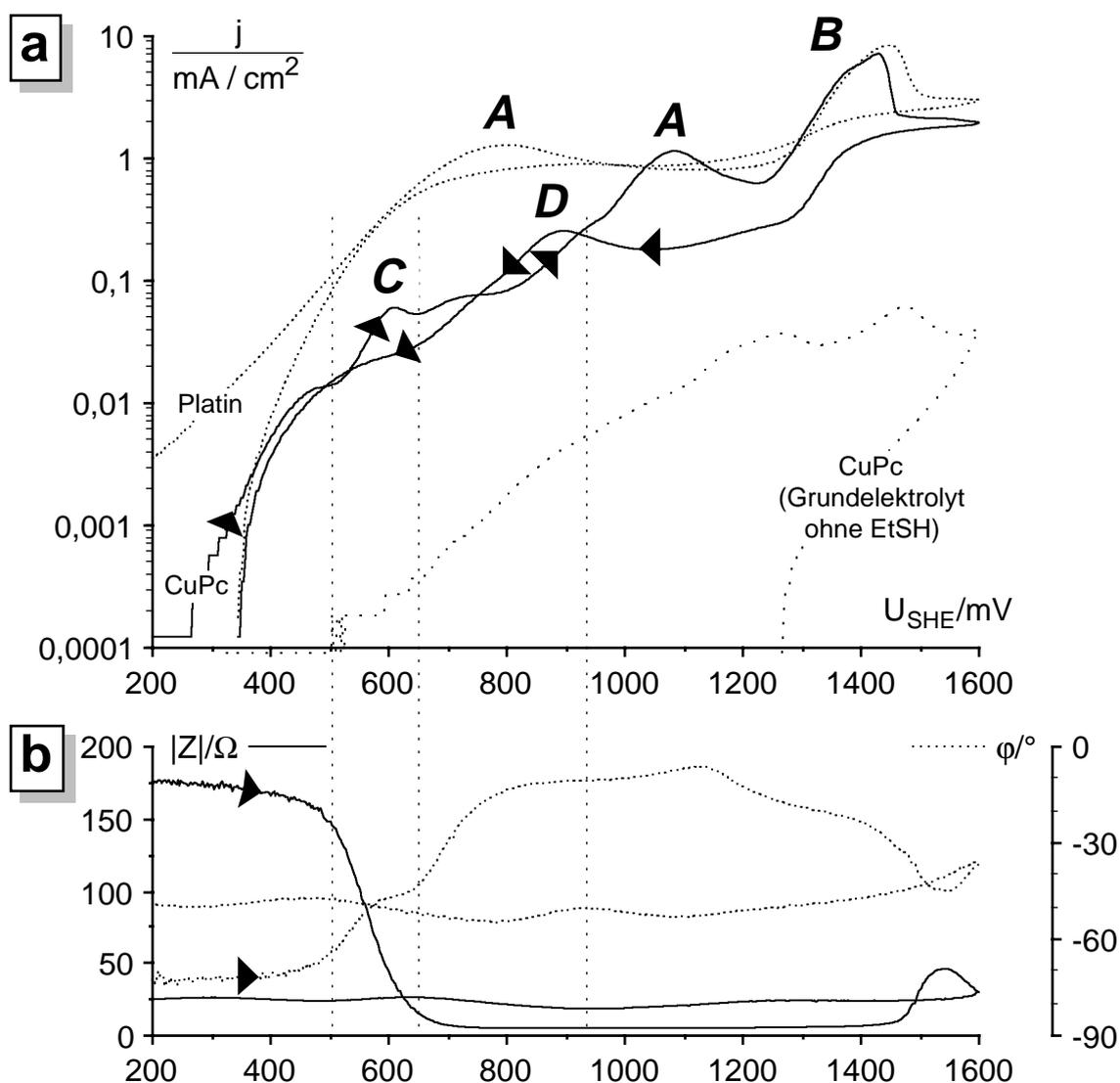
— 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>

..... polierter Pt-Draht, 0,47 cm<sup>2</sup>      - - - - polierter GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>

An CuPc und an Platin zeigten sich jeweils zwei Oxidationspeaks. Den Peakstromdichten im Vergleich zur Hydrochinonoxidation (s. Bild 129) zufolge handelte es sich bei den negativer liegenden Peaks **A** um 1e<sup>-</sup>-Oxidationen, während bei den positiver liegenden Peaks **B** je 6 Elektronen umgesetzt wurden. Die Zyklovoltammogramme lassen sich

somit zwanglos mit den gezeigten Reaktionsgleichungen in Einklang bringen. Bei niedrigen Potentialen entstand zunächst nur das Disulfid und ab 1200 mV setzte die Oxidation zur Ethansulfonsäure ein. An Glaskohlenstoff zeigte sich dagegen nur der Ethansulfonsäurepeak **B**.

Erst die Tafel-Auftragung des CuPc-Voltammogramms in **Bild 161a** offenbart eine höhere Komplexität der Ethanthioloxidation als an Platin. Bereits bei 600 mV wird hier ein Oxidationspeak **C** sichtbar, dessen Anwachsen mit dem Abfallen der potentiodynamischen Impedanz in **Bild 161b**, gemessen an einer CuPc-Elektrode im Grundelektrolyten ohne Ethanthiol, zusammenfällt. Im CuPc-Zyklovoltammogramm des Grundelektrolyten (s. auch Bild 47) trat bei 600 mV kein Oxidationspeak auf, und die Grund-

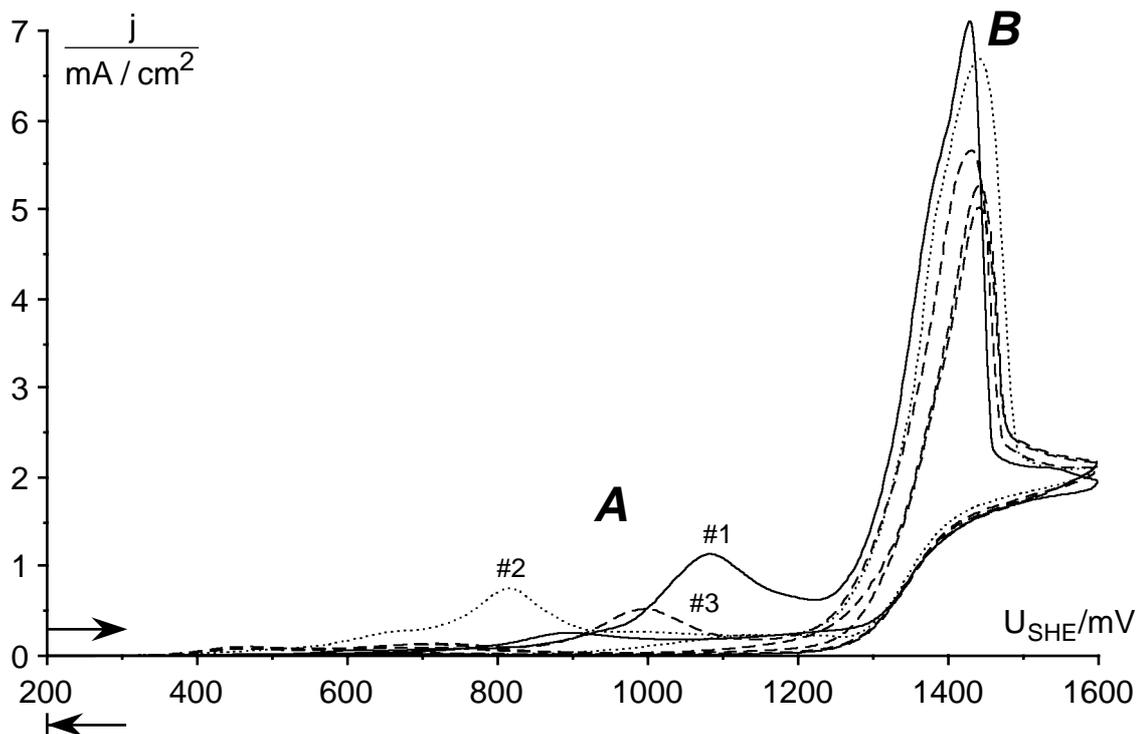


**Bild 161:** ca. 30 nm CuPc-Aufdampfschichten/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, bzw. Pt-Draht 0,47 cm<sup>2</sup> in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/Wasser, ungerührt, 20 °C

**a:** Mit 0,02 mol/l EtSH, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s, vgl. Bild 160

**b:** Ohne EtSH, potentiodyn. Impedanz ( $|Z|$ ,  $\varphi$ ), 1 kHz, s. Kapitel 3.7.3, Bild 112

stromdichte war nur  $0,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Peakstromdichte **C** bei 600 mV mit Ethanthiol betrug immerhin  $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und ist demnach der Oxidation von Ethanthiol zuzuschreiben. An Platin verlief die Ethanthioloxidation in diesem Bereich gemäß einer einfachen Tafel-Geraden. Offenbar wird die Kinetik der Ethanthioloxidation durch die CuPc-Oberflächenredoxzustände beeinflusst.

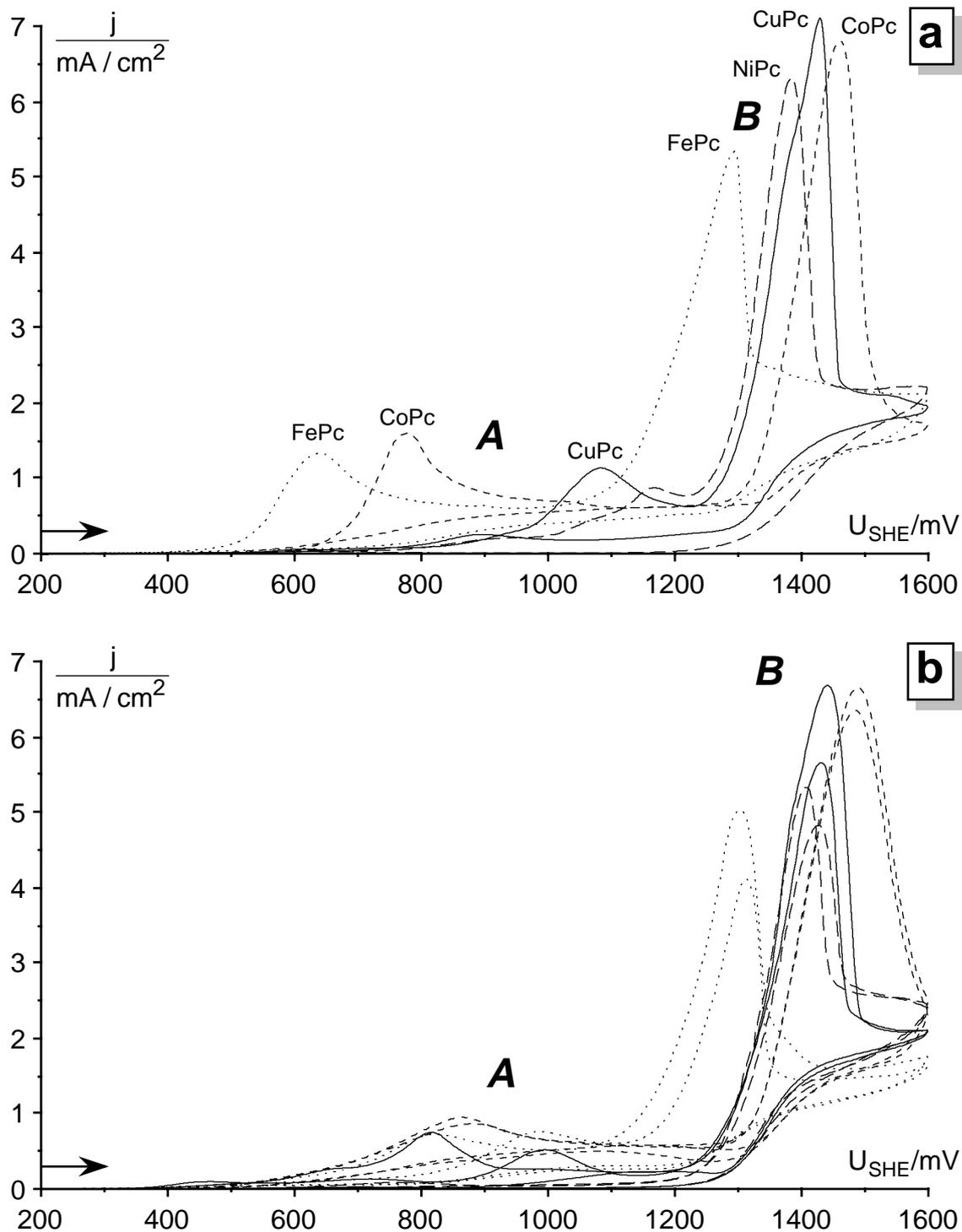


**Bild 162:** 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,2 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme, 10 mV/s, 0,02 mol/l Ethanthiol in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ /Wasser, 20 °C, ungerührt, an Luft  
 ——— 1. Zyklus    ..... 2. Zyklus    - - - - 3.-5. Zyklus

**Bild 162** zeigt die ersten drei Zyklen einer CuPc-Elektrode in 0,02 mol/l Ethanthiol im wässrigen 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ -Elektrolyten. Peak **A** wird von Zyklus zu Zyklus kleiner und verändert zudem seine Lage. Die Lageänderung läßt sich mit den sich mit den Zyklen verändernden CuPc-Oberflächenredoxzuständen korrelieren (s. Bild 112, Kap. 3.7.3). Die CuPc-Aufdampfschicht war nach 5 Zyklen weggelöst, und im 5. Zyklus zeigte sich ein Zyklovoltammogramm ohne Peak **A** wie an blankem Glaskohlenstoff. Die Abnahme der Peakstromdichte hing also mit dem Verlust der Katalysatorschicht zusammen.

In **Bild 163** sind die Zyklovoltammogramme von Ethanthiol an CuPc-, NiPc-, CoPc- und FePc-Aufdampfschichten vergleichend dargestellt. **Bild 163a** zeigt die jeweiligen 1. Zyklen, und in **Bild 163b** sind die 2. und 3. Zyklen zusammengefaßt. Im Verlauf von 5 Zyklen ging ein größerer Teil der MePc-Aufdampfschichten verloren. Bei der Oxidation von Ethanthiol wurden Protonen frei, alleine 6 Protonen bei der Bildung der Ethansul-

fonsäure unter den Peaks **B**, die für ein entsprechend saures Milieu im nächsten Umfeld der Anoden sorgten. Wie in Kapitel 3.2.3.2 bereits ausgeführt, lösten sich MePc-Aufdampfschichten beim Zyklieren unter solchen Bedingungen auf (vgl. Bild 42).



**Bild 163:** ca. 30 nm MePc-Aufdampfschichten/GC-Stab,  $2,2 \text{ cm}^2$ , Zyklovoltammogramme mit  $10 \text{ mV/s}$ ,  $0,02 \text{ mol/l}$  Ethanthiol in  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , an Luft

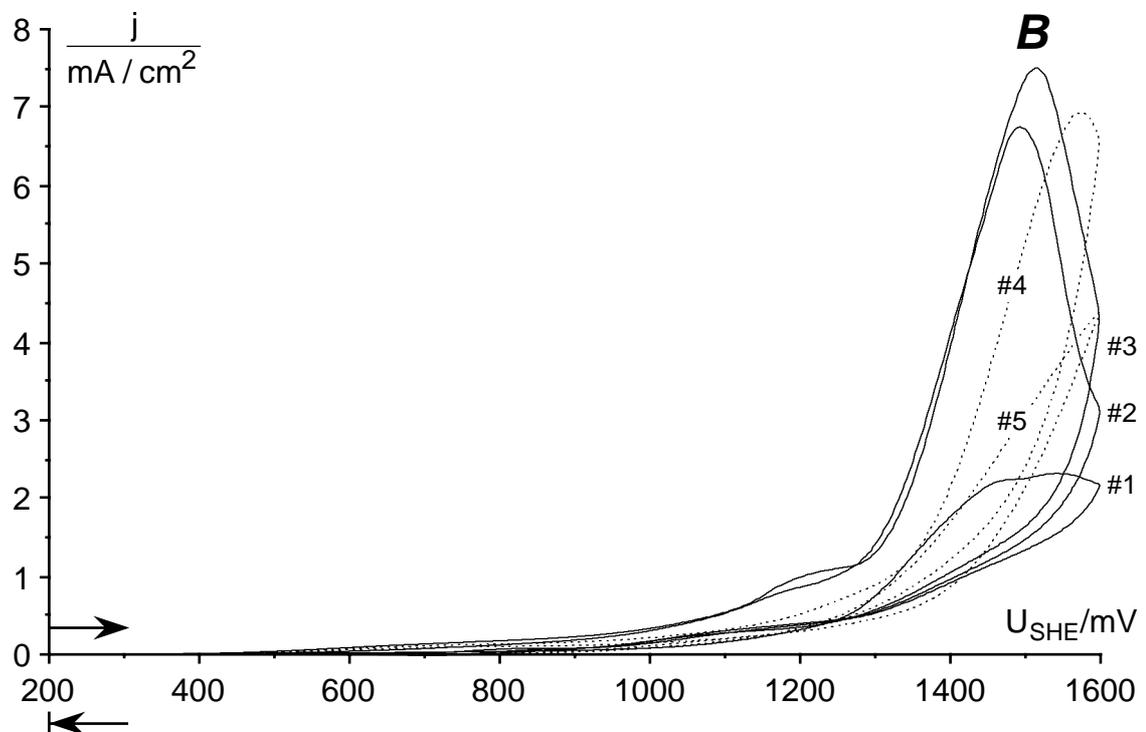
**a:** 1. Zyklen    **b:** 2.-3. Zyklen

— CuPc    - - - NiPc    ····· CoPc    - · - · FePc

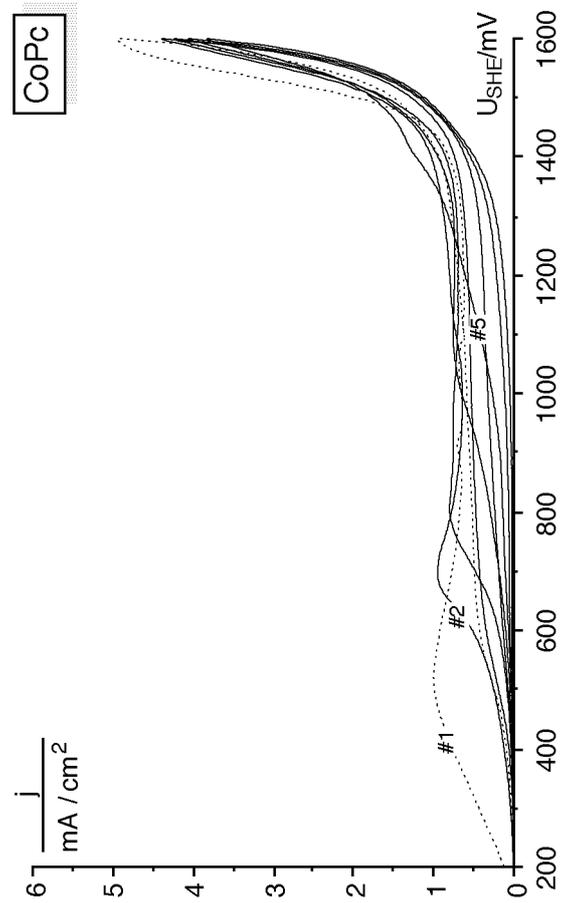
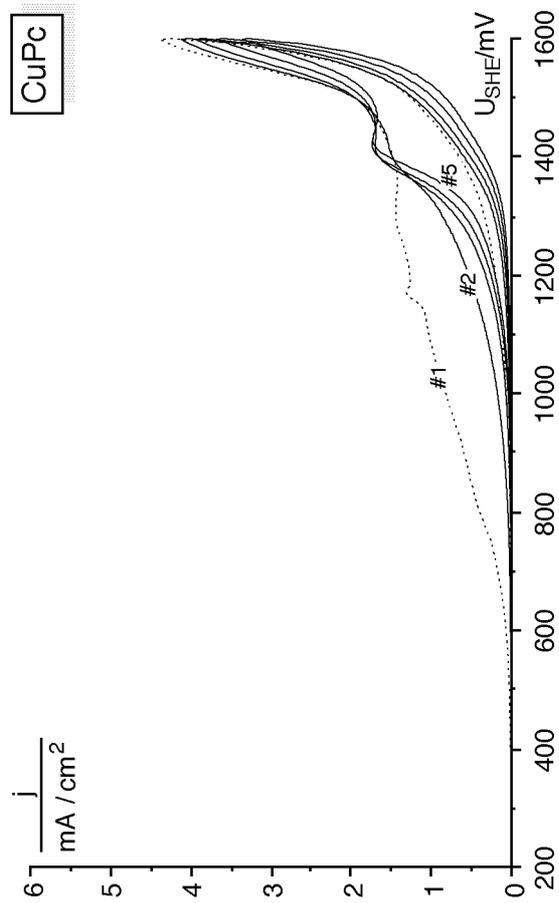
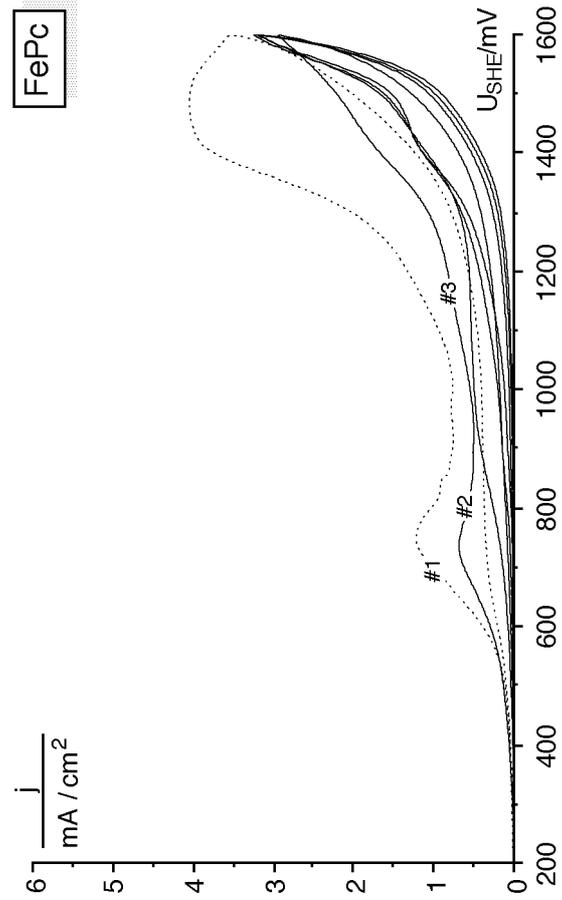
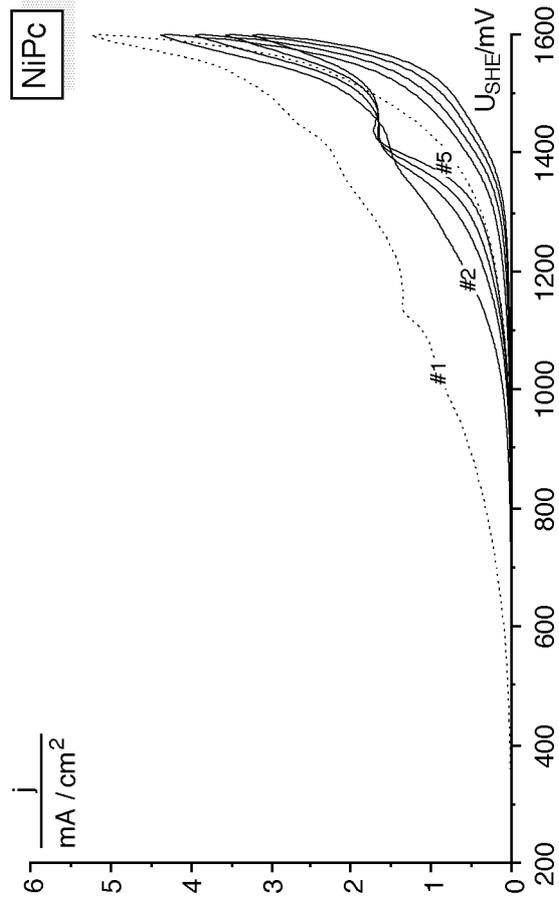
Die Tafel-Auftragung des NiPc-Zyklovoltammogramms aus **Bild 163a** (nicht dargestellt) zeigte ein ähnliches Verhalten wie für CuPc. Bei 600 mV  $U_{SHE}$  ließ sich auch im NiPc-Voltammogramm ein kleiner Oxidationspeak ausmachen, der wiederum nicht dem Grundstrom zugeordnet werden konnte und eine enge Korrelation mit der drastischen Abnahme der Impedanz, d. h. der Umladung der Oberflächenredoxzustände, aufwies. Die  $1e^-$ -Oxidation von Ethanthiol zum Disulfid an NiPc war gehemmt. Das Peakpotential lag bei 1170 mV und damit in der Reihe NiPc > CuPc > CoPc > FePc am höchsten. An CoPc und FePc verlief die Oxidation zum Disulfid unter Transportkontrolle. Die Oxidationspeaks liegen vergleichsweise negativ, und zwar im Potentialbereich der Umladung der MePc-Oberflächenredoxzustände.

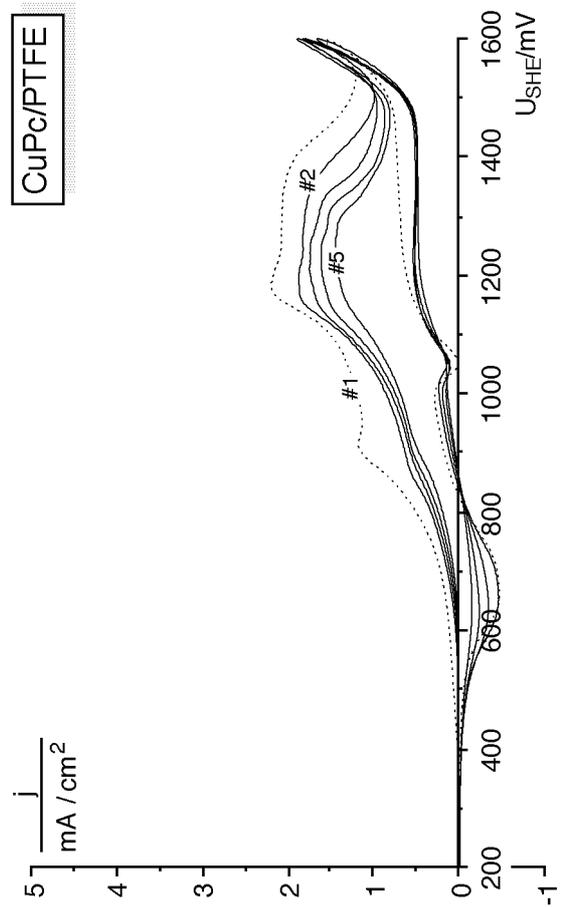
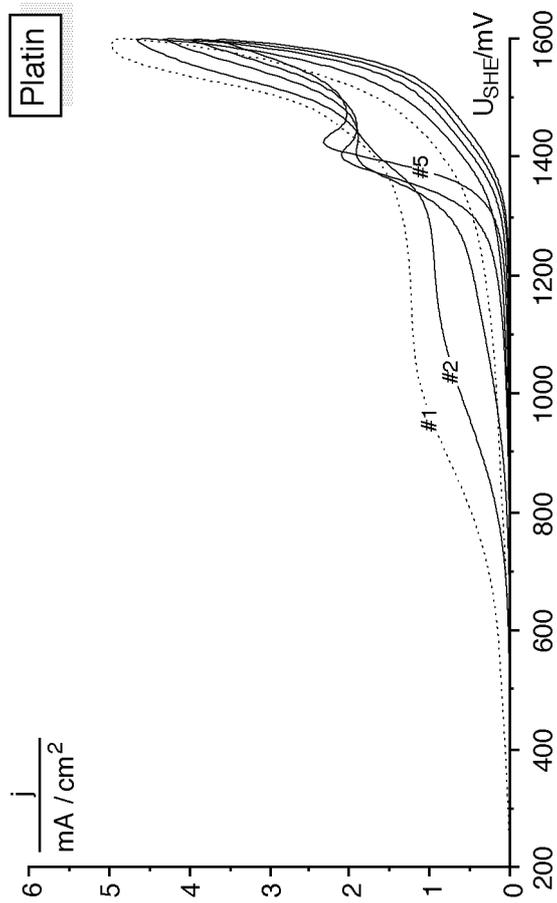
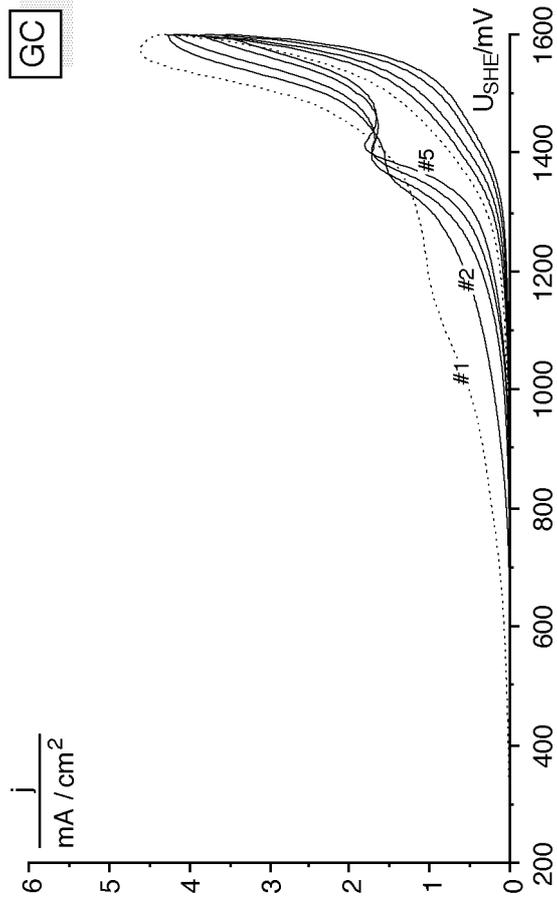
Auch die Oxidation zur Ethansulfonsäure zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Metallphthalocyanin. Die Peakpotentiale nahmen in der Reihe FePc < NiPc < CuPc < CoPc zu.

**Bild 164** zeigt 5 Zyklen einer  $5\ \mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)-Verbundschicht in 0,02 mol/l Ethanthiol im wäßrigen Elektrolyten. Die Elektrode war zuvor im Acetonitrilelektrolyten formiert worden. Der Disulfidoxidationspeak **A** fehlte. Peak **B** benötigte 3 Zyklen, um sich zur vollen Größe zu entfalten und nahm im 4. und 5. Zyklus wieder ab.



**Bild 164:**  $5\ \mu\text{m}$  CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab,  $2,2\ \text{cm}^2$ , Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s in 0,02 mol/l Ethanthiol in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ /Wasser, 20 °C, ungerührt, an Luft; zuvor Formierung in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ / $\text{CH}_3\text{CN}$  mit 5 Zyklen potentiostatischer Wechselformierung (10 s/200 mV; 10 s/1600 mV; 10 s/200 mV)  
 — 1.-3. Zyklus    ..... 4. und 5. Zyklus



**Bild 165:**

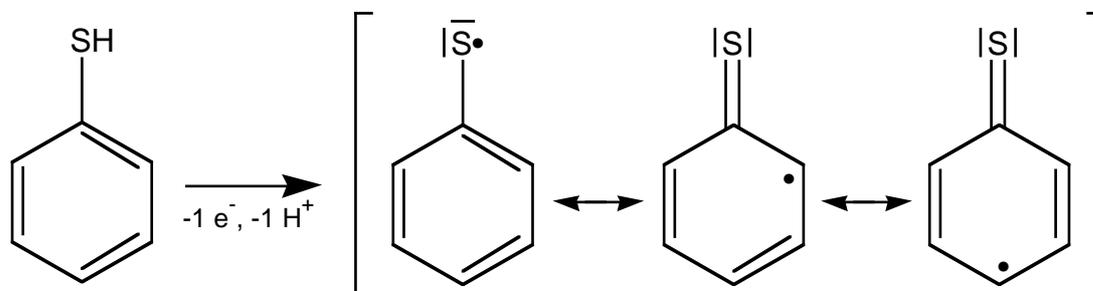
0,02 mol/l Thiophenol + 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O(1:1), 20°C, ungerührt, an Luft, Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s

- 30 nm MePc-Aufdampfschichten/GC-Stab 2,2 cm<sup>2</sup>
- polierter Platindraht, 0,47 cm<sup>2</sup>
- polierter GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>
- 5 μm CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, zuvor Formierung in 0,1 mol/l 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN mit 5 Zyklen potentiostatischer Wechsellpolarisation (10 s/200 mV; 10 s/1600 mV; 10 s/200 mV)

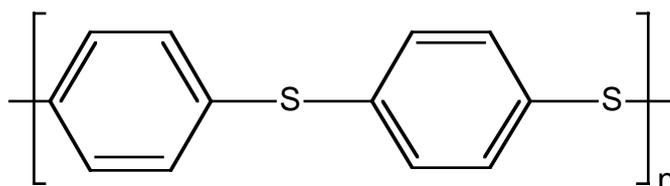
..... 1. Zyklen    ——— 2.-5. Zyklen

### 3.12.6 Thiophenol

Die anodische Oxidation von Thiophenol führt zum Diphenyldisulfid und weiter zu Benzolsulfonsäure. Ausgehend von der Zwischenstufe des Phenylsulfid-Radikals:



ergibt sich jedoch auch die Möglichkeit der Polymerisation durch Verknüpfung über die Phenylreste zum Polyphenyl(en)sulfid (PPS):



Thiophenol ist in Wasser schlecht löslich und wurde im  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischelektrolyten mit 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  als Leitsalz zykl voltammetrisch untersucht. **Bild 165** zeigt eine Zusammenstellung von Zykl voltammogrammen von Thiophenol an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Die MePc können anhand der Zykl voltammogramme wie gehabt in die zwei Gruppen, CuPc, NiPc sowie CoPc, FePc, eingeteilt werden. An CoPc und FePc war die  $1e^-$ -Stufe zum Diphenyldisulfid bzw. der Elektropolymerisation in den 1. Zyklen deutlich ausgeprägt und lag wie auch bei der Oxidation von Ethanthiol zum Diethyldisulfid deutlich negativer als an Platin. An CuPc, NiPc, Platin und Glaskohlenstoff verlief die Oxidation mit einer sehr flachen Stromspannungscharakteristik. Die  $6e^-$ -Stufe zur Benzolsulfonsäure begann bei etwa 1400 mV und erreichte an CuPc, NiPc und CoPc bis zum Umkehrpunkt bei 1600 mV  $U_{SHE}$  nicht mehr ihr Peakmaximum.

Die 1. Zyklen unterschieden sich von den Folgezyklen. Die MePc-Aufdampfschichten waren nach 5 Zyklen verloren. Auf dem GC-Basismaterial verblieb aber immer ein grünlicher Schimmer, der sich im übrigen auch nach dem Zyklisieren des polierten GC-Stabes im Thiophenolelektrolyten auf der Elektrode befand. Der Platindraht war zwar augenscheinlich nach 5 Zyklen unverändert, aber nach erneutem Polieren reproduzierten die Zyklen 6-10 nochmals das Stromspannungsverhalten der Zyklen 1-5.

Offenbar kam es tatsächlich auch zur Elektropolymerisation von Thiophenol und zur Abscheidung von PPS, das sich inhibierend auswirkte. Die Auflösung der MePc-Aufdampfschichten konnte das PPS jedoch nicht verhindern. Im Anfangsbereich der Tafelaufragungen wurden die Stromspannungskurven von Zyklus zu Zyklus zu kleineren Stromdichten parallelverschoben. Das PPS war bei niedrigen Potentialen wohl nicht elektrisch leitfähig und verringerte einfach nur die aktive Elektrodenoberfläche. Bei den kleinen Oxidationspeaks bei 1400 mV  $U_{SHE}$ , die in den höheren Zyklen an CuPc, NiPc, Platin und Glaskohlenstoff auftraten, könnte es sich um Insertionspeaks des PPS gehandelt haben, zumal sie von Zyklus zu Zyklus größer wurden. Gewöhnlich werden Polymere wie PPS bei intrinsischer Oxidation elektrisch leitfähig, so daß sich damit die geringfügige Auswirkung der Polymerschicht auf die Oxidation des Thiophenols zur Benzolsulfonsäure erklären ließe.





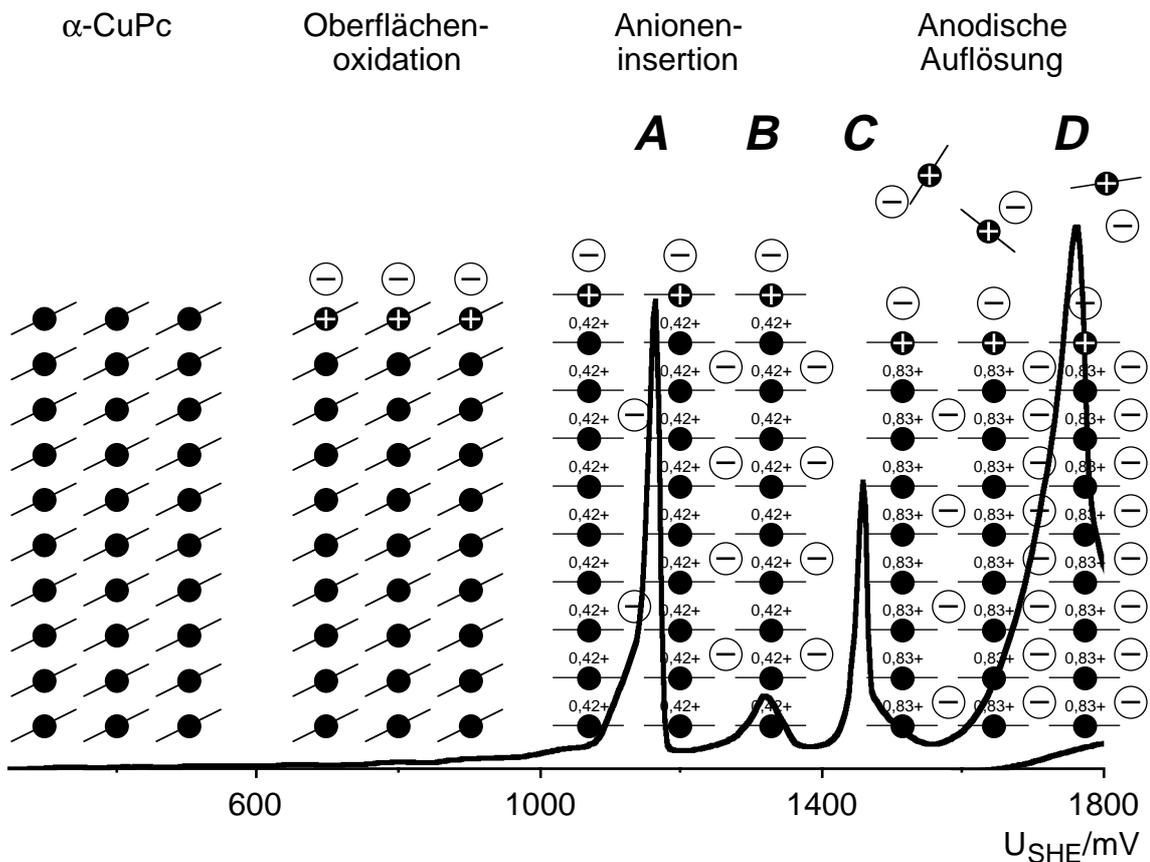


# 4 Diskussion

## 4.1 Redoxverhalten der N<sub>4</sub>-Chelate

N<sub>4</sub>-Chelatelektroden wurden mittels langsamer Zyklovoltammetrie charakterisiert (s. Kapitel 3.2). Die hierbei auftretenden anodischen Redoxprozesse zeigt **Bild 166** schematisch am Beispiel einer CuPc-Aufdampfschicht ( $\alpha$ -CuPc) im Acetonitrilelektrolyten (vgl. Bild 21). Bei anderen N<sub>4</sub>-Chelaten und/oder anderen Elektrolyten traten vom Wesen her dieselben Redoxprozesse auf, wenn auch nicht immer alle gleichzeitig wie beim CuPc in Acetonitril.

In **Bild 166** geht die Oberflächenoxidation mit einer spezifischen Adsorption der Anionen einher. Die Ladungsmenge, die hierbei umgesetzt wird, muß bei der Anioneninsertion und bei der anodischen Auflösung berücksichtigt werden, zumal die Oberflächenoxidation wegen der teilweise sehr kleinen N<sub>4</sub>-Chelatkristallite und des daraus resultierenden großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses immerhin bis zu 10 % der Ionen-



**Bild 166:** Schematische Darstellung der anodischen Redoxprozesse bei Zyklovoltammogrammen von CuPc in 0,1 mol/l  $LiClO_4/CH_3CN$  (vgl. Bild 21) Ionen und Moleküle des Elektrolyten sind nicht gezeigt  
 ● CuPc-Molekül    ⊖  $ClO_4^-$ -Anion

insertion ausmachte. Die zugehörigen Reaktionsgleichungen lassen sich aus dem Schema ableiten und gelten sinngemäß für alle  $N_4$ -Chelate:

**Oberflächenoxidation (OO):**<sup>112</sup>



**Anioneninsertion (AI):**<sup>113</sup>



**Anodische Auflösung (AA):**<sup>114</sup>



Zu allen drei genannten anodischen Oxidationsreaktionen konnten zugehörige kathodische Umkehrreaktionen experimentell nachgewiesen werden. Die Oberflächenoxidation (Kapitel 3.7) und Anioneninsertion (Kapitel 3.1-3.2) waren im allgemeinen reversibel, so daß sich in den Zyklovoltammogrammen auch die entsprechenden Rereduktionen bemerkbar machten. Der Nachweis der kathodischen Abscheidung von MePc-Kationen gelang in Experimenten mit der rotierenden Ring-/Scheibenelektrode (Kapitel 3.6). Für CuPc und NiPc wurde ein vierter Prozeß, die **Insertionsinduzierte Auflösung (IA)**, gefunden, der in Kapitel 4.3 näher behandelt wird.

Bei den aufgeführten Reaktionen handelt es sich um solche, an denen  $N_4$ -Chelatfestkörper beteiligt sind. Die auftretenden Redoxpotentiale werden durch die Festkörperkinetik stark beeinflusst und weichen zum Teil erheblich von den Halbstufenpotentialen ab, die für die  $1\text{e}^-$ -Oxidation von gelösten  $N_4$ -Chelaten ermittelt wurden. Die Potentialdifferenz zwischen Ein- und Auslagerung der Anionen betrug immerhin bis zu 650 mV (vgl. Tabelle 8). Eine vergleichende Übersicht gibt **Tabelle 23**. Geringfügige Potentialunterschiede kommen natürlich auch durch die verschiedenen Lösungsmittel-/Elektrolytsysteme zustande. Bild 26 (Kapitel 3.1.6) zeigt das zykovoltammetrische Redoxverhalten von anodisch gelöstem CuPc in  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  an Glaskohlenstoff. Das Peakpaar bei 646/615 mV  $U_{\text{SHE}}$  muß einem Redoxprozeß im adsorbierten Zustand zugeordnet werden.<sup>115</sup> Dafür spricht die geringe Potentialdifferenz von 31 mV und das relativ niedrige Redoxpotential. Beim Peakpaar 1229/1115 mV handelt es sich um die Umladung von gelöstem CuPc. Das Potential stimmt gut mit dem Wert in Tabelle 23 überein.

<sup>112</sup> R. Jansen und F. Beck, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 921.

<sup>113</sup> R. Jansen und F. Beck, *Synthetic Metals*, **41-43** (1991) 2903.

<sup>114</sup> R. Jansen und F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95** (1991) 1531.

<sup>115</sup> S. Gupta, H. Huang und E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 2165 = Zitat 78.

N <sub>4</sub> -Chelat	in Lösung		Festkörper			
	U <sub>1/2,SHE/mV</sub>	Zitat	U <sub>P,SHE/mV</sub>	z	Mechanismus	s. Bild
<b>CuPc</b>	1220	119	1160	0,42	AI	20, 21
			1360	0,54	IA	
			1460	0,83	IA	
			1760	~2	AA	
<b>NiPc</b>	1290	119	1130	0,42	AI	29, 30
			1400	0,68	AI	
			1530	0,77	IA	
			1800	1,67	AA	
			1940	~2	AA	
<b>CoPc</b>	1040	120	920	0,99	AA	31
<b>FePc</b>	620	121	800	0,89	AA	32
<b>CuTPP</b>	1150	122, 123	1300	0,99	AA	33
			1400	1,63	AA	
<b>CoTPP</b>	1310	124-126	650	0,76	AA	34
			1300	0,91	AA	
			1550	0,98	AA	
<b>CoTAA</b>	–	–	390-420		AA	35
			450-470	0,64-0,80	AA	
			910	1,00	AA	
			1310	1,10	AA	

**Tabelle 23:** Oxidationspotentiale von gelösten N<sub>4</sub>-Chelaten (Halbstufenpotentiale (1 e<sup>-</sup>) typischerweise in NEt<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>/DMF) und von festen N<sub>4</sub>-Chelataufdampfschichten (Peakpotentiale in LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN)<sup>116</sup>; Siehe auch Review-Artikel<sup>117, 118</sup>

Die reversible Anioneninsertion (AI) wurde in Acetonitril nur bei CuPc und NiPc beobachtet. Alle anderen N<sub>4</sub>-Chelate wurden unter anodischer Belastung aufgelöst (AA). Bei den Tetraphenylporphyrinen konnte die Insertion aufgrund ihrer Kristallstruktur kaum erwartet werden. Die Moleküle bilden keine Stapel sondern sind im Verbund geschichtet, und die peripheren Phenylgruppen sind beweglich und aus den Molekülebenen herausgedreht, so daß weder durchgehende Kanäle noch Gitterlücken vorhanden sind<sup>127</sup>, durch

<sup>116</sup> R. Jansen und F. Beck, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 907.

<sup>117</sup> R. H. Felton in „*The Porphyrins*“, D. Dolphin, Herausgeber, **Bd. 5**, Academic Press, NY, (1978).

<sup>118</sup> A. B. P. Lever, S. Licoccia, K. Magnell, P. C. Minor und B. S. Ramaswamy, *Adv. Chem. Ser. (ACS)*, **201** (1982) 237 = Zitat 56.

<sup>119</sup> A. Wolberg und J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1455.

<sup>120</sup> A. Girandeu, F.-R. Fan und A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1989) 5137.

<sup>121</sup> A. B. P. Lever und J. P. Wilshire, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 1145.

<sup>122</sup> A. Wolberg und J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2982.

<sup>123</sup> A. Stanienda und G. Bibl, *Z. Physik. Chem. (NF)*, **52** (1967) 254.

<sup>124</sup> R. H. Felton und H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1113.

<sup>125</sup> A. Wolberg, *Isr. J. Chem.*, **12** (1974) 1031.

<sup>126</sup> F. A. Walker, D. Beroiz und M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3484.

<sup>127</sup> M. J. Hamor, T. J. Hamor und J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 1938 = Zitat 65,

E. B. Fleischer, C. K. Miller und L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 2342 = Zitat 66.

die Ionen wandern bzw. in die sich Ionen einlagern könnten. Die Dichten der Metalltetraphenylporphine (1,29-1,40 g/cm<sup>3</sup>) liegen deutlich unter denjenigen der Metallphthalocyanine (1,58-1,64 g/cm<sup>3</sup>). Die MeTPP-Gitter sind demnach weniger kompakt und instabiler, so daß auch dadurch die anodische Auflösung bevorzugt stattfand.

Im neutralen wäßrigen LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten ließen sich in die Aufdampfschichten aller MePc Perchlorationen anodisch insertieren. Bei CuPc und NiPc war die kathodische Auslagerung gehemmt. Bei CoPc und FePc war die Insertion im Wäßrigen total irreversibel. Im sauren Elektrolyten lösten sich die Metallphthalocyanine unter Bildung von kathodisch reduzierbaren Spezies anodisch auf.

Kupfertetraphenylporhin zeigte im Wäßrigen im positiven Potentialbereich so gut wie keine eigene elektrochemische Aktivität. Die Oxidationsströme, die in Bild 44 auftraten, wurden der Sauerstoffentwicklung zugeordnet. CoTPP und CoTAA lösten sich unter anodischer Belastung auf. In den Zyklovoltammogrammen von CuTPP und CoTPP zeigten sich nur unwesentliche Reduktionsströme. Insgesamt ergaben sich für CuTPP, CoTPP und CoTAA auch in wäßrigen Elektrolyten keine Hinweise für eine anodische Insertion von Anionen.

Das kathodische Redoxverhalten von CuPc im negativen Potentialbereich wurde zykovoltammetrisch untersucht (s. Kapitel 3.2.5). In LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN wurden Lithiumkationen und in wäßriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden vermutlich Protonen zunächst kathodisch insertiert. In der Folge wurde die Schicht zerstört und löste sich ab. In CuPc/PTFE-Verbundschichten in LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN ließen sich ebenfalls Lithiumkationen kathodisch einlagern, aber anodisch nicht mehr entfernen.

Die mechanistischen Details der in Bild 166 dargestellten Redoxprozesse und ihre Bedeutung für die Realisierung von N<sub>4</sub>-Chelatsyntheseelektroden werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

- Die genaue Bestimmung der **Insertionsgrade** bildet die Grundlage für die quantitative Analyse aller Redoxvorgänge. Die zugrundeliegenden Vorgänge werden in Kapitel 4.2 besprochen.
- Die **anodische Auflösung** von kationischen Spezies wirkt sich unmittelbar auf die Zyklenfestigkeit bzw. Standzeit von N<sub>4</sub>-Chelatelektroden aus. Auf mechanistische Details geht Kapitel 4.3 ein.
- Die **Oberflächenoxidation** ist von großer Bedeutung im Hinblick auf die redoxkatalytischen Eigenschaften der N<sub>4</sub>-Chelatelektroden. Eine quantitative Behandlung erfolgt in Kapitel 4.4.

## 4.2 Anodische Insertion von Anionen

Daß es sich bei den Redoxprozessen unter den Peaks *A*, *B* und *C* in Bild 166 (Seite 237) um die Insertion von Perchlorationen handelt, wurde bisher ohne weitere Diskussion nur postuliert. Die Argumentation läßt sich anhand der Ergebnisse und der Literatur führen.

### 4.2.1 Insertion aus wäßrigen Elektrolyten

FAULKNER et al.<sup>128</sup> berichteten über die Möglichkeit der anodischen Insertion von Anionen in 100-200 nm dicke MePc-Aufdampfschichten (Me = Fe, Co, Ni, Cu und Zn) aus wäßrigen Elektrolyten. Außer für Eisen- und Cobaltphthalocyanin ließen sich die Anionen kathodisch aus den MePc-Schichten wieder auslagern. Für ZnPc im wäßrigen 1 mol/l NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyten ermittelte FAULKNER chronocoulometrisch einen Insertionsgrad von 1,21. Einen graduellen Kapazitätsverlust mit der Anzahl von Oxidations/Rereduktions-Zyklen führt er auf die zunehmende elektrische Isolierung von kleinen Bereichen in der Schicht, z. B. an Korngrenzen, aufgrund der mechanischen Beanspruchung beim Be- und Entladen zurück. Innerhalb von 10 Zyklen fiel die Redoxkapazität auf etwa 50 % ab. Einen entsprechenden Verlust von aktivem Material schließt er aus. Anhand von Auger-Tiefenprofilen wies er eine gleichmäßige Anionenverteilung in oxidierten MePc-Schichten über die gesamte Schichtdicke nach. Im Auger-Elektronenspektrum von rereduzierten MgPc-Filmen ließen sich keine Kationen des Elektrolyten nachweisen. Bei der Oxidation und Rereduktion änderte sich die Farbe der MePc-Schichten. Optische Spektren gaben Hinweise auf eine Gitterreorganisation; die rereduzierten MePc-Schichten waren nicht mehr dieselben, ließen sich aber durch Temperung bei 125 °C wieder in die Ausgangsmodifikation bringen.

In Bild 47 (Kapitel 3.2.3.3) der vorliegenden Arbeit sind Zykelvoltammogramme von MePc-Aufdampfschichten in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O zusammengestellt. Die Ergebnisse von FAULKNER konnten im wesentlichen bestätigt werden. Es wurden Insertionsgrade  $\gamma$  für die Einlagerung von ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen von 1 für CuPc, NiPc und CoPc bzw. 2 für FePc gefunden. Die Redoxkapazitäten von CuPc und NiPc nahmen rasch zyklweise ab. Die Einlagerung der Perchlorationen in FePc und CoPc war praktisch irreversibel. Dennoch waren die MePc-Aufdampfschichten nach 5 Zyklen dem Augenschein nach unversehrt, so daß der Verlust von aktiver Masse auch hier nicht als Erklärung für den Aktivitätsverlust herhalten kann. In sauren wäßrigen Elektrolyten (Kapitel 3.2.3.2) dagegen lösten

<sup>128</sup> J. M. Green und L. R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., **105** (1983) 2950 = Zitat 70.

J. L. Kahl, L. R. Faulkner, K. Dwarakanath und H. Tachikawa, J. Am. Chem. Soc., **108** (1986) 5434.

sich die MePc unter anodischer Belastung auf. Die Zyklovoltammogramme von CuPc in  $\text{HClO}_4$  (Bild 42) sind denjenigen im neutralen Elektrolyten sehr ähnlich, so daß man schließen kann, daß die Auflösung nicht direkt erfolgte, sondern indirekt durch die Einlagerung der Anionen verursacht wurde (s. hierzu auch Kapitel 4.3).

#### 4.2.2 Insertion aus Acetonitrilelektrolyten

Über die Ergebnisse von FAULKNER hinaus leistet die vorliegende Arbeit durch die Untersuchungen im organischen Acetonitrilelektrolyten Beiträge zum Verständnis des Insertionsverhalten von  $\text{N}_4$ -Chelaten. Erstmalig wurden mindestens drei definierte Insertionsstufen für CuPc und NiPc nachgewiesen und die zugehörigen Insertionsgrade exakt bestimmt (Tabellen 10 und 11). Daß es sich bei den zugrundeliegenden Redoxprozessen tatsächlich um Anioneninsertion handelt, läßt sich zeigen:

- In den Zyklovoltammogrammen wurden teilweise sehr scharfe Oxidationspeaks erhalten, unter denen sich eine auf die MePc-Stoffmenge bezogen gebrochene aber definierte Ladungsmenge verbarg. Je MePc-Molekül wurden 0,42 bis 0,83 Elementarladungen umgesetzt. Die MePc-Schichten blieben bei der Oxidation selbst bei sehr starker Konvektion (RRSE) unversehrt und es kam zur reversiblen Rereduktion der Schicht (s. Kapitel 3.6.2, Erläuterung zu Bild 71). Es geht gar nicht anders, als daß Anionen bei der Oxidation zur Ladungskompensation eingelagert und bei der Rereduktion wieder ausgelagert wurden. Für Peak A bei 30 nm dicken CuPc-Aufdampfschichten wurde der gleiche  $\gamma$ -Wert (0,42) wie bei 5  $\mu\text{m}$  dicken CuPc/PTFE-Verbundschichten erhalten (s. Kapitel 3.4 und Kapitel 3.5).
- Zwischen den Oxidations- und den zugehörigen Rereduktionspeaks traten Potentialdifferenzen von bis zu 650 mV auf, die sich mit der Änderung des MePc-Kristallgitters und den damit verbundenen Aktivierungsenergien bei Ein- und Auslagerung der Anionen erklären lassen.
- Die gefundenen postulierten Insertionsgrade für die Peaks A in den Zyklovoltammogrammen von CuPc und NiPc (0,410-0,422) stimmen mit Werten überein, die MARKS et al. über Röntgenstrukturanalyse von eigens über Elektrokristallisation gewonnenen  $\text{MePc}(\text{ClO}_4)_{0,42}$ -Einkristallen ermittelten (s. Kapitel 1.3, Bild 6).<sup>129</sup> Im übrigen erhält man rechnerisch einen Insertionsgrad von  $0,41\bar{6}\bar{6}$  für den Fall,

<sup>129</sup> C. J. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *Science*, **200** (1978) 47 = Zitat 67.  
C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6702 = Zitat 67.  
T. J. Marks, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 886 = Zitat 69.

daß sich im Gitter z. B. wie in Bild 166 jeweils zwei MePc Stapel mit  $y = 0,5$  mit einem Stapel mit  $y = 0,25$  abwechseln  $(2 \cdot 0,5 + 0,25)/3 = 0,41\bar{6}$ . Bei Verdoppelung käme man auf den Insertionsgrad des CuPc-Peaks **C** von  $0,83\bar{3}$ . Natürlich ist das nicht die einzig mögliche Verteilung der Anionen im Gitter.

- Beim Vergleich von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen einer CuPc/PTFE(40:60)-Schicht, die vor und nach der Schichtoxidation aufgenommen wurden, zeigte sich, daß sich dabei Gitterabstände und Gittertyp des CuPc geändert hatten. Bei der Rereduktion der Schicht änderte sich das Kristallgitter abermals, jedoch wurde die CuPc-Ausgangsmodifikation nicht zurückgebildet (vgl. Kapitel 3.9, Bild 117).
- Bei der Oxidation bzw. Rereduktion der Schichten änderte sich ihre Farbe (Elektrochromie). An den UV/vis-Transmissionsspektren, die vor und nach der Oxidation sowie nach der Rereduktion aufgenommen wurden, erkennt man, daß keine Mischung aus einer neuen mit der ursprünglichen Farbe vorlag. Somit änderte die gesamte Schicht ihre Farbe, beteiligte sich also insgesamt am jeweiligen Redoxprozeß (vgl. Kapitel 3.2.4, Bild 54).
- Bei der Oxidation von CuPc/PTFE-Verbundschichten nahmen ihre elektrischen Leitfähigkeiten zu (Kapitel 3.8, Bild 115). Dieser Effekt läßt sich ähnlich wie bei den „Leitfähigen Polymeren“ damit erklären, daß bei der Oxidation Elektronen aus dem MePc-Valenzband entfernt werden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit eintritt. Zum Ladungsausgleich müssen Anionen in die Schicht einwandern.

#### 4.2.2.1 Abhängigkeit von Spannungsgeschwindigkeit und Schichtdicke

Auf viele der in Kapitel 4.2 genannten Einzelheiten wurde bereits in Kapitel 3 eingegangen. Unbefriedigend erklärt blieb die Abhängigkeit des Peakmusters in den CuPc-Zyklovoltammogrammen in  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  von der CuPc-Schichtdicke (vgl. Kapitel 3.5) bzw. von der Spannungsgeschwindigkeit (vgl. Kapitel 3.3.1). In Zyklovoltammogrammen von CuPc/PTFE-Verbundschichten mit ihren vergleichsweise hohen Schichtdicken sowie in solchen von CuPc-Aufdampfschichten mit hohen Spannungsgeschwindigkeiten, oberhalb 50 mV/s, zeigten sich nur zwei anodische Peaks. Die Peaks **B** und **C** waren zu einem Peak, und zwar beim Peakpotential von **B**, verschmolzen. Das heißt die Insertion **C** fand bei einem niedrigeren Potential statt als gewöhnlich.

Stellt man sich den Insertionsvorgang der Anionen in eine MePc-Schicht in Form einer fortschreitenden Front vor, die das MePc-Gitter am jeweiligen Ort zur Aufweitung und Umstrukturierung zwingt und deshalb auf einen entsprechenden Widerstand stößt, so

wäre es durchaus möglich, daß bei entsprechender Spannungsgeschwindigkeit, sei es 50 mV/s, die Insertionsfront **C** bei kleinerem Widerstand (das Gitter ist ja bereits aufgeweitet) die Front **B** einholt und somit nicht mehr als getrennter Peak auftaucht. Da sich die Schicht kurze Zeit nach Durchgang der Front **B** noch im aktivierten Zustand befinden dürfte, hat die folgende Front **C** möglicherweise einen noch geringeren Widerstand zu überwinden als bei kleiner Spannungsgeschwindigkeit, womit sich auch die Verschiebung des Peakpotentials **C** zu niederen Überspannungen bei Erhöhung der Spannungsgeschwindigkeit erklären ließe. In diesem Zusammenhang wirkt sich ein langer effektiver Insertionsweg genauso aus wie eine hohe Spannungsgeschwindigkeit. Damit läßt sich sagen, daß in leitrufgefüllten Verbundschichten kleinere voneinander getrennte CuPc-Bereiche existieren als in rufreien Systemen, denn Peak **C** tauchte in den Zyklovoltammogrammen leitrufgefüllter Schichten getrennt auf (s. hierzu auch Kapitel 4.5).

#### 4.2.2.2 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Anioneninsertion

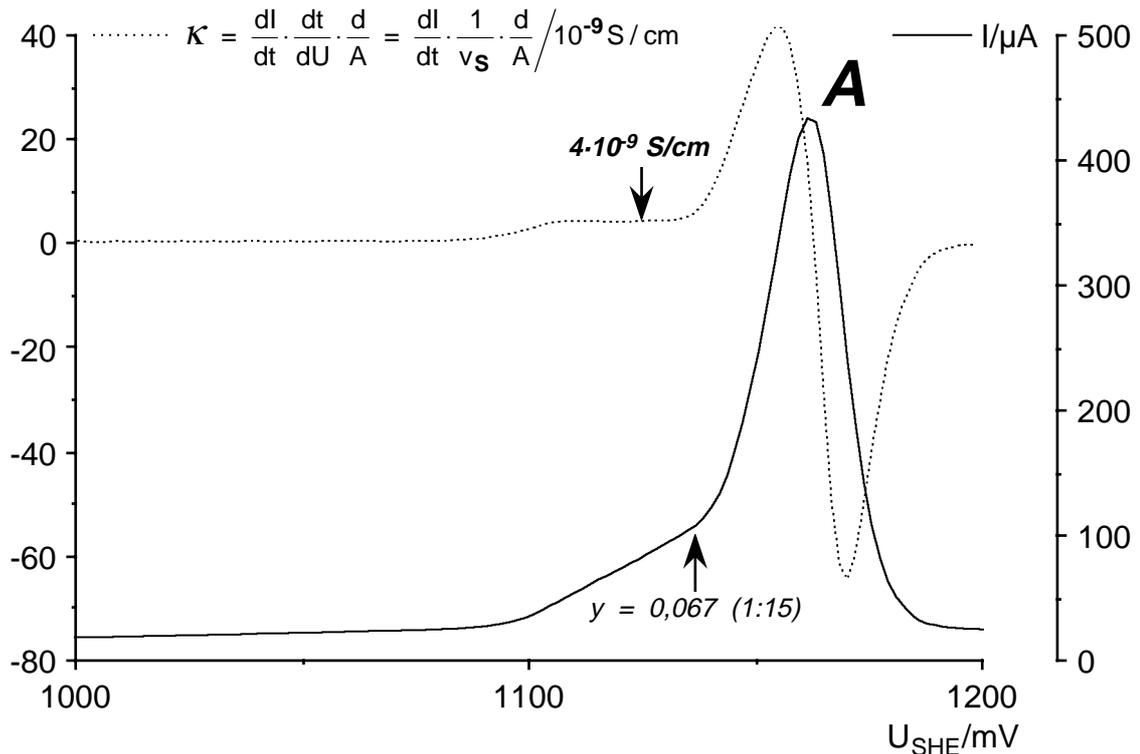
Eine 30 nm starke CuPc-Schicht ( $\rho = \sim 10^8 \Omega\text{cm}$ ) auf  $2 \text{ cm}^2$  Unterlage hat einen elektrischen Widerstand von:

$$R = \rho \frac{d}{A} = 10^8 \Omega\text{cm} \frac{30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}}{2 \text{ cm}^2} = 150 \Omega$$

Widerstände zwischen 3-5  $\Omega$  wurden gemessen, als eine frische CuPc-Aufdampfschicht auf einem  $2 \text{ cm}^2$  GC-Stab in Quecksilber, das den elektrischen Kontakt besorgte, eingetaucht wurde. Der zu kleine Wert des Widerstands spricht dafür, daß das Quecksilber, unterstützt durch seinen hydrostatischen Druck durch Poren bis auf den Grund der Schicht vordrang und sie damit kurzschloß. Durchgehende Poren (pin holes) in bis zu 200 nm dicken ZnPc-Aufdampfschichten wurden von FAULKNER et al. beschrieben.<sup>130</sup> Die Kristallitgröße bei MePc-Aufdampfschichten liegt nach ihren Aussagen in der Gegend von 20 nm. Die TEM-Aufnahmen, Bilder 125 und 126, bestätigen diesen Befund.

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, hervorgerufen durch die Insertion, ließ sich in CuPc-Zyklovoltammogrammen indirekt beobachten. **Bild 167** zeigt eine Ausschnittvergrößerung von Peak **A** im 1. Zyklus mit 10 mV/s einer CuPc-Aufdampfschicht in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ . Dem Voltammogramm überlagert ist die erste Ableitung des Stromes nach der Zeit, die als differentielle spezifische Leitfähigkeit umgerechnet aufgetragen wurde. Deutlich zu erkennen ist ein Bereich mit konstanter Steigung zu An-

<sup>130</sup> W. Katz, C. A. Evans, Jr., D. R. Eaton und L. R. Faulkner, J. Vac. Sci. Technol., **15** (1978) 1561  
= Zitat 80.



**Bild 167:** 44 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab, 2,1 cm<sup>2</sup>, in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN  
 — 1. Zyklovoltammogramm mit 10 mV/s, Ausschnittvergrößerung um Peak **A**  
 ..... Differentielle Leitfähigkeit aus der 1. Ableitung des Stromes nach der Zeit

fang von Peak **A**. Die erste Ableitung des Stromes verlief an dieser Stelle horizontal. Man ermittelt als differentielle spezifische Leitfähigkeit  $\kappa = 4 \cdot 10^{-9}$  S/cm, entsprechend einem differentiellen spezifischen Widerstand von  $\rho = 2,5 \cdot 10^8$   $\Omega$ cm. Die Widerstandsgerade vor Peak **A** d. h. die Stufe in der ersten Ableitung tauchte in allen CuPc-Zyklovoltammogrammen auf, die im Acetonitrilelektrolyten aufgenommen wurden. Sie wurde sogar an CuPc/PTFE-Verbundschichten erhalten. In einigen NiPc-Zyklovoltammogrammen wurde sie auch sichtbar, allerdings bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei CuPc. In anderen NiPc-Voltammogrammen fehlte sie denn auch ganz. Die elektrische Leitfähigkeit des CuPc nahm schlagartig bei einem Insertionsgrad von 0,067 (1/15) zu. Die Frage des elektrischen Widerstands der MePc-Elektroden wird im Zusammenhang der Interpretation der Impedanzdaten in Kapitel 4.4.1.1 nochmals aufgegriffen.

### 4.3 Anodische Auflösung von N<sub>4</sub>-Chelaten

Für die Auflösung von N<sub>4</sub>-Chelaten wurden zwei Mechanismen gefunden: Die aktive anodische Auflösung, bei der N<sub>4</sub>-Chelatkationen anodisch erzeugt und dann abgelöst werden, wurde im Acetonitrilelektrolyten bei allen N<sub>4</sub>-Chelaten ab einem jeweils spezi-

fischen Potential beobachtet (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 23). Die insertionsinduzierte anodische Auflösung wurde dagegen nur an CuPc- und NiPc-Elektroden bei den höheren Insertionspeaks **B** und **C** erhalten. Hervorgerufen durch den laufenden Insertionsprozeß lösten sich kationische MePc-Spezies ab, die sich im RRSE-Experiment durch Rereduktion am Ring nachweisen ließen. Immer wurden aber auch ungeladene Moleküle mitgerissen.

#### 4.2.1 Aktive anodische Auflösung

Nach MELENDRES et al. lösen sich FePc-Aufdampfschichten auf der Scheibe einer Gold-RRSE in 0,05 mol/l wäßriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Potentialen um 1,28 V  $U_{SHE}$  anodisch auf. Dabei bilden sich kationische Spezies, die am Ring bei 0,48 V  $U_{SHE}$  reduzierbar sind.<sup>131</sup> Auf Basis dieser Untersuchungen zweifelte MELENDRES die Ergebnisse von FAULKNER (s. Kapitel 4.2.1 und Zitate dort) bezüglich der anodischen Insertion von Anionen an. Die RRSE-Zyklovoltammogramme von CuPc in 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Bild 97 zeigen ein dem Resultat von MELENDRES entsprechendes Verhalten. In neutralen wäßrigen Elektrolyten dagegen löste sich keines der MePc anodisch auf. Alle anderen Befunde in neutralen wäßrigen Elektrolyten bestätigten die Ergebnisse und Interpretationen von FAULKNER et al.

In sauren Elektrolyten sind einige der basischen Stickstoffatome der  $\text{N}_4$ -Chelatliganden an der Festkörperoberfläche protoniert. Die Bindung zum Inneren des Kristallgitter wird dadurch geschwächt, weil die 4 peripheren Stickstoffatome auch koordinative Bindungen zu Nachbarmolekülen unterhalten, die bei Protonierung gebrochen werden. Dadurch erklärt sich z. B. die gute Löslichkeit der  $\text{N}_4$ -Chelate in konzentrierten Mineralsäuren. Bei der anodischen Oxidation der Schicht werden die protonierten Oberflächenmoleküle weiter bis hin zur Ablösung destabilisiert. Die MeTPP-Moleküle besitzen nur die 4 zentralen Stickstoffatome und waren sowohl im neutralen als auch im sauren wäßrigen Elektrolyten gegen die anodische Auflösung inert. CoTAA ließ sich dagegen in allen Elektrolyten anodisch auflösen.

In neutralen wäßrigen Elektrolyten waren die MePc-Aufdampfschichten unter anodischer Belastung bis 1,9 V  $U_{SHE}$  zwar gegen anodische Auflösung stabil (vgl. Kapitel 3.6.7, Bild 95), bei den anodischen Oxidationen von organischen Molekülen, bei denen Protonen entstanden, vergingen sie dann aber doch rasch schon bei erheblich niedrigeren Potentialen (s. Kapitel 4.6).

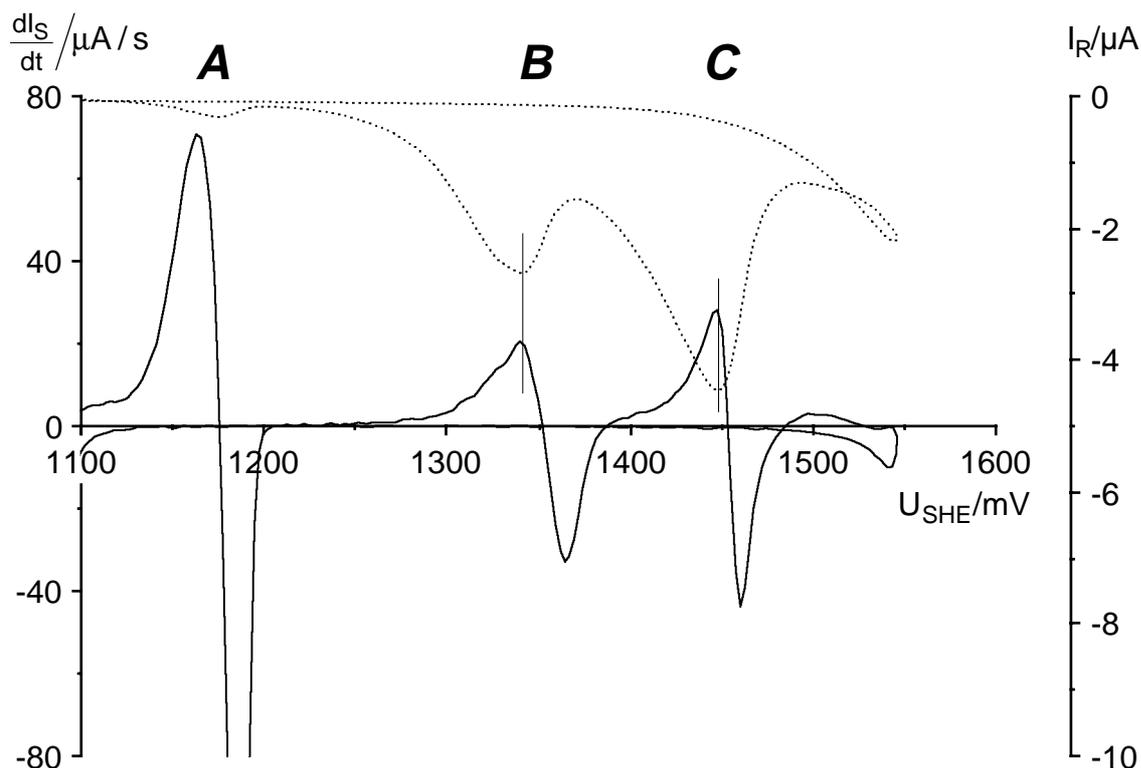
---

<sup>131</sup> C. A. Melendres und Shu Quian Xu, J. Electrochem. Soc., **131** (1984) 466.

Eine Voraussetzung für die anodische Auflösung ist die Erzeugung kationischer Spezies an der Phasengrenze  $N_4$ -Chelatfestkörper/Elektrolyt. Im potentiodynamischen Experiment mit den MePc im Acetonitrilelektrolyten geschah dieses bereits bei moderaten Potentialen um 600 mV  $U_{SHE}$  (vgl. Kapitel 3.7: „Oberflächenoxidation“, s. auch Kapitel 4.4). Über den Grad der Delokalisierung der positiven Ladung kann man nur spekulieren. Sicher ist, daß die oxidierten Oberflächenmoleküle zunächst auf der Oberfläche haften blieben. Beim CoPc und FePc lösten sie sich dann mit zunehmendem Potential und zunehmender Oberflächenladungsdichte als  $MePc^+$ -Kationen ab, die sich im RRSE-Experiment durch Rereduktion am Ring nachweisen ließen (s. Kapitel 3.6, Bilder 87 und 88; vgl. Kapitel 3.7, Bilder 110 und 111). Die darunterliegenden Moleküllagen wurden sofort aufoxidiert und ebenfalls abgelöst. Die Tafel-Neigung betrug bei den CoPc- und FePc-RRSE-Experimenten in beiden Fällen etwa 120 mV/Dekade. Beim CuPc und NiPc verblieben die oxidierten Oberflächenmoleküle auch noch bei den mittleren Potentialen, bei denen die Anioneninsertion stattfand, zum größten Teil auf der Oberfläche gebunden. Lediglich einige  $MePc^+$ - und  $MePc^{2+}$ -Kationen wurden durch Destabilisierung während des Insertionsvorganges und wegen der hohen Konvektion an der RRSE fortgerissen (insertionsinduzierte anodische Auflösung, s. nächstes Kapitel). Die dem anliegenden Potential entsprechende Oberflächenladungsdichte wurde im selben Moment durch anodische Oxidation der gerade freigelegten MePc-Oberflächenmoleküle wieder hergestellt. Erst bei höheren Potentialen  $>1600$  mV  $U_{SHE}$  setzte eine sich selbst tragende anodische Auflösung wie bei CoPc und FePc ein.

#### 4.3.2 Insertionsinduzierte anodische Auflösung

Für **Bild 168** wurde der Scheibenstrom des 1. Zyklus von Bild 78 (Kapitel 3.6) nach der Zeit differenziert und zusammen mit dem Ringstrom gegen das Potential aufgetragen. Die Wendepunkte des Scheibenstromes machen sich in dieser Auftragung als Peaks bemerkbar. Bei den positiven Wendepunkten der Scheibenstrompeaks **B** und **C** hatte der Ringstrom sein Maximum. Das heißt, der größte Abtrag fand nicht dann statt, wenn der größte Scheibenstrom floß, sondern dann, wenn der Scheibenstrom am stärksten anstieg. Eine äquivalente Analyse aller ersten und fünften Zyklen aus dem CuPc-RRSE-Versuchspool bestätigte dieses Resultat für Peak **C** mit nur wenigen Ausnahmen. Bei sehr dicken Schichten fiel das Ringstrommaximum ein wenig hinter den Scheibenwendepunkt, aber noch vor das Scheibenmaximum, und bei höheren Temperaturen erreichte der Ringstrom sein Maximum bereits vor dem Scheibenwendepunkt (und fiel mit dem Maximum der 2. Ableitung zusammen). Jedenfalls ergab sich bei allen RRSE-Zyklovoltammogrammen von CuPc in  $LiClO_4/CH_3CN$ , daß der Ringstrom bei Peak **C** sein



**Bild 168:** 311 nm CuPc-Aufdampfschicht/Pt-Scheibe,  $0,196 \text{ cm}^2$ , RRSE mit 1600 U/min,  $0,1 \text{ mol/l LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , unter Argon,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ mol/l}$ , vgl. Bild 78  
 ——— 1. Ableitung des Zyklovoltammogramms mit  $10 \text{ mV/s}$  der CuPc/Pt-Scheibe, 1. Zyklus  
 ..... Ringstrom bei  $300 \text{ mV } U_{\text{SHE}}$

Maximum vor dem Scheibenstrom erreichte und dieses bei den weitaus meisten Voltammogrammen exakt mit dem positiven Wendepunkt von Peak C zusammenfiel.

Bei der Insertion der Anionen muß sich das MePc-Kristallgitter aufweiten und umlagern. Ein konstanter Gitterabstand würde der Insertion (bei unendlicher Redoxkapazität) einen konstanten Widerstand entgegensetzen. Nimmt der Gitterabstand zu, so nimmt auch der Strom zu, und dann, wenn sich das Gitter am stärksten ändert und damit der größten mechanischen Belastung unterliegt, ändert sich auch der Strom am stärksten. Unter großer mechanischer Belastung können Bindungen schneller gebrochen werden. Mit anderen Worten, auf dem Weg zur Gitterumlagerung werden Aktivierungsenergiespitzen durchlaufen, die genauso gut unter Bruch von Bindungen also MePc-Auflösung abgebaut werden können wie zur Umlagerung selbst. Die größte MePc-Auflösung findet demnach tatsächlich bei der größten Steigerung des Scheibenstromes statt.

Weitere Befunde aus CuPc/RRSE-Experimenten (Kapitel 3.6.2) stützen dieses Modell:

- Der Ringstrom ging bei C durch einen Peak und fiel weit vor der Auslagerung der Anionen auf nahezu 0 ab. Das heißt, daß das  $\text{CuPc}(\text{ClO}_4)_{0,83}$  als solches stabil

war. Zur gleichlautenden Aussage führten die RRSE-Experimente zu den Bildern 74 und 75 in Kapitel 3.6.2 (s. Erläuterungen dort).

- In den ersten Zyklen war die Auflösungsrate immer deutlich höher als in den Folgezyklen (Kapitel 3.6.2.1, Bild 77). Das jungfräuliche  $\alpha$ -CuPc-Gitter war bekanntlich ein anderes als ein bereits zyklisiertes Gitter. Letzteres war dem Gitter von  $\text{CuPc}(\text{ClO}_4)_y$  ähnlicher als das  $\alpha$ -CuPc-Gitter und mußte sich entsprechend weniger stark umlagern. Außerdem wurden lose Teile der Schicht verstärkt im ersten Zyklus abgelöst.
- Bei deckenden Schichten sollte die Schichtdicke eigentlich keinen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit haben. Der beim CuPc gemessene Schichtdickeneffekt (Kapitel 3.6.2.1) ist auf die bei der Insertion höhere Verspannung dickerer Schichten zurückführbar. Dickere NiPc-Schichten >300 nm hielten dieser Belastung erst recht nicht stand. Sie zerplatzten schon bei Insertionspeak A (Kapitel 3.6.3, Bild 85).
- Besonders in der CuPc/RRSE-Wasserreihe wurden signifikant viele  $z$ -Werte um 0,8 erhalten (Kapitel 3.6.2.2, Tabelle 14). Das heißt, daß einige CuPc-Moleküle ungeladen in Lösung gingen. Ungeladenes CuPc ist aber normalerweise unlöslich.
- Bei hohen Temperaturen nahm die Auflösungsrate wieder ab (Kapitel 3.6.2.3, Bild 81). Eine normale Salzauflösung dagegen würde bei höheren Temperaturen schneller ablaufen. Hier jedoch konnte sich das CuPc-Gitter bei höheren Temperaturen einfacher und unter weniger mechanischer Belastung umlagern.

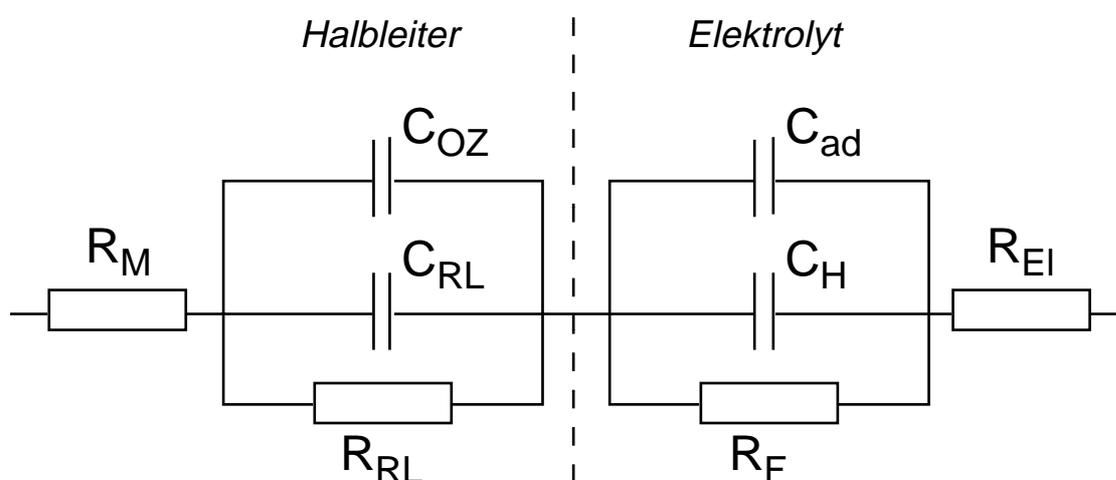
In den meisten Fällen lag die Ladung  $z$  pro gelöstes Molekül deutlich über 1, im Mittel um 1,5. Offensichtlich gingen neben einfach geladenen  $\text{MePc}^+$ -Kationen sowohl höher geladene Kationen als auch ungeladene MePc-Moleküle in Lösung. Demnach war auch die insertionsinduzierte Auflösung ein anodischer Redoxvorgang. Denn ausgehend von z. B.  $\text{CuPc}(\text{ClO}_4)_{0,83}$  waren zur Auflösung je CuPc-Molekül im Schnitt noch 0,67 Elektronen anodisch zu entfernen. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet ( $x := 1/y$ ):



Da ungeladenes CuPc wohl eher in untergeordneter Menge in Lösung ging, kann man  $a$  mit gutem Gewissen auf 0 setzen, so daß man für  $b$  und  $c$  je 0,5 erhält. Das formal zurückbleibende neutrale  $[\text{CuPc}_{(x-1)}]$  wurde bei den jeweils anliegenden Potentialen, dem Insertionsgrad entsprechend, im selben Moment elektrochemisch aufoxidiert.

#### 4.4 Oberflächenredoxzustände

Phthalocyanindünnschichten verhalten sich wie p-Halbleiter mit Oberflächenzuständen in der Bandlücke.<sup>132</sup> BARENDRECHT et al. interpretierten ihre Impedanzspektren von FePc in sauerstofffreier wässriger KOH anhand eines für Halbleiterelektroden üblichen Modellschaltbildes, **Bild 169**, das eine Kapazität für die Oberflächenzustände enthält. Ein Wechsel im Mechanismus der Sauerstoffreduktion konnte mit einer Änderung der Kapazität der Oberflächenzustände in Zusammenhang gebracht werden.<sup>133</sup>



**Bild 169:** Typisches Modellschaltbild für eine Halbleiter/Elektrolytphasengrenze

$C_{OZ}$ = Kapazität der Oberflächenzustände	$C_{ad}$ = Adsorptionskapazität
$C_{RL}$ = Raumladungskapazität	$C_H$ = Helmholtz-Kapazität
$R_{RL}$ = Raumladungswiderstand	$R_F$ = Faraday-Widerstand
$R_M$ = Materialwiderstand	$R_{EI}$ = Elektrolytwiderstand

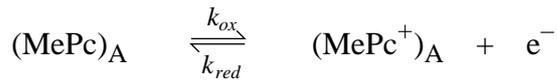
Oberflächenzustände von Halbleiterelektroden können aus elektronischen Quantenzuständen oder aus redoxaktiven Oberflächengruppen bestehen.<sup>134</sup> Im Falle der MePc, wird die Oxidation von Oberflächenmolekülen mit einer starken spezifischen Adsorption<sup>135</sup> von Gegenionen einhergehen, und eine Unterscheidung zwischen Quantenzustand und Oberflächengruppe ist somit schwierig. In beiden Fällen läßt sich die Umladung der Zustände als elektrochemisches Gleichgewicht mit vergleichsweise kleinen Geschwindigkeitskonstanten formulieren:

<sup>132</sup> F.-R. Fan und L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4779 = Zitat 60.

<sup>133</sup> F. van den Brink, W. Visscher und E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **157** (1983) 283; **157** (1983) 305; **172** (1984) 301 und **175** (1984) 279 = Zitat 38.

<sup>134</sup> H. Gerischer, „*Physical Chemistry: An Advanced Treatise*“, Vol. IXA, H. Eyring, D. Henderson und W. Jost (Herausgeber), Academic Press, NY (1970).

<sup>135</sup> J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy: „*Modern Electrochemistry*“, Vol. 1 & 2, Plenum Press, NY (1977).

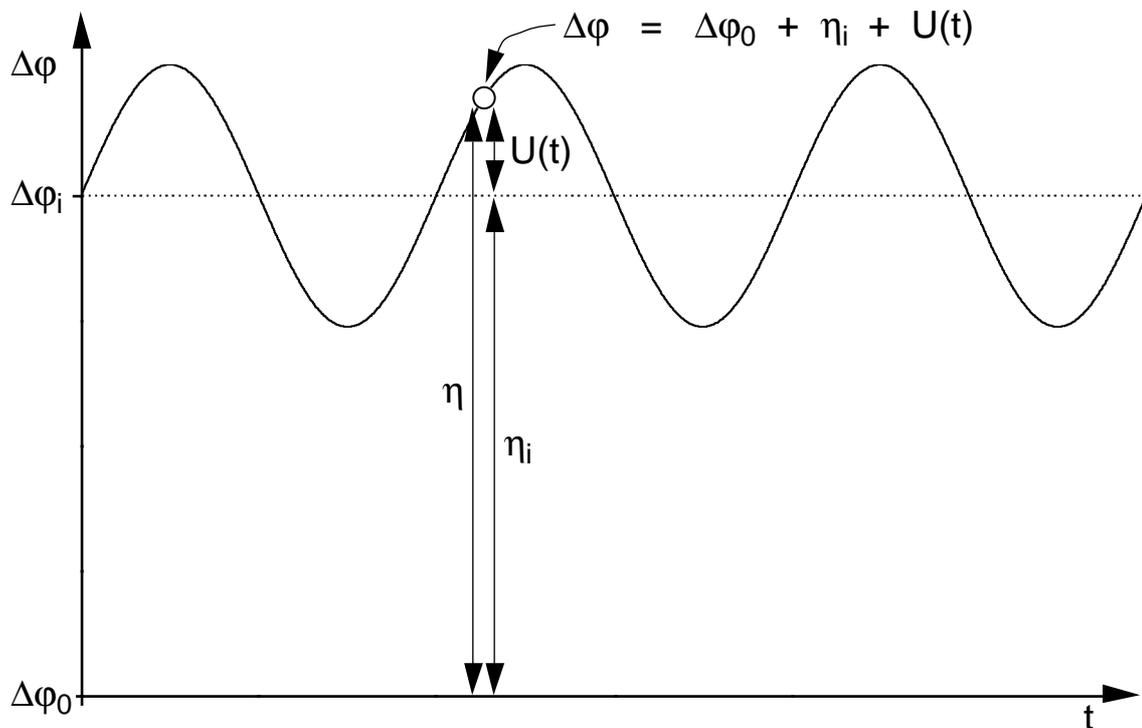


Die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Oberflächenkonzentrationen [mol/cm<sup>2</sup>] der beteiligten MePc-Moleküle gibt [4.4.1] an. Die Gesamtkonzentration aller Oberflächenmoleküle ist darin als  $c_A = c_{\text{MePc}} + c_{\text{MePc}^+}$  bezeichnet:

$$\frac{dc_{\text{MePc}^+}}{dt} = k_{ox} \cdot (c_A - c_{\text{MePc}^+}) - k_{red} \cdot c_{\text{MePc}^+} \quad [4.4.1]$$

Die elektrochemischen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  enthalten Arrhenius-Terme für die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  und Terme für die Galvani-Spannung  $\Delta\phi$  an der Phasengrenze. In Halbleiterelektroden kommt es an der Phasengrenze fest/flüssig zur Ausbildung einer Raumladungsrandschicht, in der ein größerer Teil der Galvani-Spannung abfällt. Das heißt, die von außen aufgeprägte Galvani-Spannung wirkt sich nicht in vollem Umfang auf die Durchtrittsreaktion aus, sondern nur ein Teil  $\beta \cdot \Delta\phi$  ist kinetisch wirksam.

Die aufgeprägte Galvani-Spannung  $\Delta\phi$  lässt sich, wie **Bild 170** schematisch zeigt, in ihren Gleichgewichtswert  $\Delta\phi_0$  und in die Überspannung  $\eta$  und weiter in ihre stationäre Komponente  $\Delta\phi_i$  und ihre zeitabhängige Komponente  $U(t)$  zerlegen. Der Index  $i$  steht



**Bild 170:** Schematische Darstellung zur Zerlegung der Galvani-Spannung in ihre konstanten und zeitabhängigen Komponenten bei überlagelter Wechselfspannung

dabei für einen bestimmten stationären Zustand des Prozesses [4.4.1] bei einer gegebenen stationären Galvani-Spannung  $\Delta\phi_i$  und den dazugehörigen stationären Oberflächenkonzentrationen  $c_{i,MePc}$  und  $c_{i,MePc^+}$ .

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 + \eta = \Delta\phi_i + U(t) = \Delta\phi_0 + \eta_i + U(t)$$

Auch bei den potentiodynamischen Experimenten (10 mV/s) zur Impedanzmessung mit überlagerter Wechselfrequenz kann  $\Delta\phi_i$  in der Zeitskala der Wechselfrequenz (bei 1000 Hz im Schnitt 40 mV/ms) als konstant genommen werden. Mit der dargelegten Zerlegung erschließt sich die Potential-/Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten [4.4.2] und [4.4.3]. Für eine bessere Lesbarkeit ist die Definition von  $f := \frac{zF}{RT}$  üblich. In Reaktion [4.4.1] wird ein Elektron übertragen, somit ist  $z = 1$ .

$$\begin{aligned} k_{ox} &= k_{0,ox} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^\ddagger}{RT} + \alpha f \beta \cdot \Delta\phi\right) \\ &= k_{i,ox} \cdot \exp(\alpha f \beta \cdot U(t)) \\ &=: k_{i,ox} \cdot e_{ox} \end{aligned} \quad [4.4.2]$$

und

$$\begin{aligned} k_{red} &= k_{0,red} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^\ddagger}{RT} + (\alpha - 1) f \beta \cdot \Delta\phi\right) \\ &= k_{i,red} \cdot \exp((\alpha - 1) f \beta \cdot U(t)) \\ &=: k_{i,red} \cdot e_{red} \end{aligned} \quad [4.4.3]$$

$\Delta c$  sei die Abweichung von den stationären Oberflächenkonzentrationen  $c_{i,MePc}$  und  $c_{i,MePc^+}$  bei Störung des Systems mit  $U(t)$ . Einsetzen von [4.4.2] und [4.4.3] in [4.4.1] führt nach einiger Umrechnung (s. Kasten auf Seite 253) zu einem Ausdruck für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderungen:

$$\frac{d\Delta c}{dt} = \frac{k_{i,ox} \cdot k_{i,red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} c_A (e_{ox} - e_{red}) - (k_{i,ox} e_{ox} + k_{i,red} e_{red}) \cdot \Delta c \quad [4.4.4]$$

Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist zur meßbaren Stromdichte  $j(t) = F \frac{d\Delta c}{dt}$  direkt proportional.

$$c_+ := c_{MePc^+} \quad \text{und} \quad c_{i,+} := c_{i,MePc^+}$$

$$\Delta c := c_+ - c_{i,+} \quad \Rightarrow \quad c_+ = c_{i,+} + \Delta c$$

$$\frac{dc_{MePc^+}}{dt} = \frac{dc_+}{dt} = \frac{d(c_{i,+} + \Delta c)}{dt} = \frac{dc_{i,+}}{dt} + \frac{d\Delta c}{dt}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta c}{dt} &= k_{ox}(c_A - c_+) - k_{red}c_+ \\ &= k_{ox}(c_A - c_{i,+} - \Delta c) - k_{red}(c_{i,+} + \Delta c) \\ &= k_{ox}c_A - (k_{ox} + k_{red})c_{i,+} - (k_{ox} + k_{red})\Delta c \\ &= k_{ox}c_A - (k_{ox} + k_{red}) \frac{k_{i,ox}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} c_A - (k_{ox} + k_{red})\Delta c \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta c}{dt} &= k_{i,ox} \cdot e_{ox} \cdot c_A \\ &\quad - \frac{k_{i,ox}^2 \cdot e_{ox} + k_{i,ox} \cdot k_{i,red} \cdot e_{red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} c_A \\ &\quad - (k_{i,ox} \cdot e_{ox} + k_{i,red} \cdot e_{red}) \Delta c \\ &= \left( \frac{k_{i,ox}^2 e_{ox} + k_{i,ox} k_{i,red} e_{ox}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} - \frac{k_{i,ox}^2 e_{ox} + k_{i,ox} k_{i,red} e_{red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} \right) c_A \\ &\quad - (k_{i,ox} \cdot e_{ox} + k_{i,red} \cdot e_{red}) \Delta c \\ &= \frac{k_{i,ox} \cdot k_{i,red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} c_A (e_{ox} - e_{red}) - (k_{i,ox} \cdot e_{ox} + k_{i,red} \cdot e_{red}) \Delta c \quad [4.4.4]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{k_{i,ox} \cdot k_{i,red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} c_A (1 + 0,5 f\beta U - (1 - 0,5 f\beta U)) \\ &\quad - (k_{i,ox} (1 + 0,5 f\beta U) + k_{i,red} (1 - 0,5 f\beta U)) \cdot \Delta c \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{k_{i,ox} \cdot k_{i,red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} c_A \cdot f\beta U(t) \\ &\quad - (k_{i,ox} + k_{i,red}) \cdot \Delta c - (k_{i,ox} - k_{i,red}) \cdot 0,5 f\beta U(t) \cdot \Delta c \quad [4.4.5]. \end{aligned}$$

## Herleitung von [4.4.4 u. 5]

Abkürzende Definitionen:  
 $\Delta c$  ist die Abweichung der Oberflächenkonzentration von den stationären Werten  $c_i$ .

Die Differentialgleichung [4.4.1] läßt sich in ihre stationären und zeitabhängigen Anteile zerlegen. Der stationäre Anteil von  $dc_+/dt$  ist naturgemäß gleich 0.

Einsetzen der obigen Definitionen in [4.4.1]; durch Umstellen der Gleichgewichtsbeziehung:

$$K = \frac{c_{i,+}}{c_A - c_{i,+}} = \frac{k_{i,ox}}{k_{i,red}}$$

läßt sich  $c_{i,+}$  durch  $c_s$ ,  $k_{i,ox}$  und  $k_{i,red}$  ausdrücken:

$$c_{i,+} = \frac{k_{i,ox}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} \cdot c_A$$

Einsetzen der Definitionen [4.4.2] und [4.4.3]:

$$k_{ox} = k_{i,ox} \cdot e_{ox}$$

$$k_{red} = k_{i,red} \cdot e_{red}$$

Ausmultiplizieren

und

Umstellen führt zur Differentialgleichung

Linearisierung von  $e_{ox}$  und  $e_{red}$ :

$$e_{ox} \approx 1 + 0,5 \cdot f\beta U(t)$$

$$e_{red} \approx 1 - 0,5 \cdot f\beta U(t)$$

Einsetzen in [4.4.4] und Ausmultiplizieren ergibt

[4.4.5].

Bei den Impedanzmessungen (Kapitel 3.7) war  $|U(t)|$  kleiner als 10 mV, so daß die Exponentialfunktionen in [4.4.4] ohne zu großen Fehler linearisiert werden können. Für den Durchtrittsfaktor  $\alpha$  wird ein Wert von 0,5 angenommen und Gleichung [4.4.4] reduziert sich zu:

$$\frac{d\Delta c}{dt} \approx \frac{k_{i,ox} \cdot k_{i,red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} c_A \cdot f\beta U(t) - (k_{i,ox} + k_{i,red}) \cdot \Delta c - (k_{i,ox} - k_{i,red}) \cdot 0,5 f\beta U(t) \cdot \Delta c \quad [4.4.5a]$$

Die folgenden Berechnungen gestalten sich einfacher, wenn die konstanten Terme zusammengefaßt werden:

$$\begin{aligned} p &:= \frac{k_{i,ox} \cdot k_{i,red}}{k_{i,ox} + k_{i,red}} \cdot c_A f\beta \\ q &:= (k_{i,ox} + k_{i,red}) \\ r &:= (k_{i,ox} - k_{i,red}) \cdot 0,5 f\beta \end{aligned} \quad [4.4.5b]$$

$$\frac{d\Delta c}{dt} \approx p \cdot U(t) - q \cdot \Delta c - r \cdot U(t) \cdot \Delta c$$

Für eine Auswertung der Impedanzspektren in Kapitel 3.7 muß [4.4.5] aus der Zeitebene in die Frequenzebene transformiert werden. Dieses geschieht mit der Fourier-Transformation.<sup>136</sup> Bei der Transformation von [4.4.5b] bereitet der Term  $r \cdot U(t) \cdot \Delta c$  Schwierigkeiten, weil er ein Produkt zweier Funktionen von  $t$  enthält. Zur weiteren Berechnung muß dieser Term vernachlässigt werden. Die Vernachlässigung läßt sich halbwegs rechtfertigen, weil  $U(t)$  bei Impedanzmessungen im allgemeinen klein ist ( $\pm 9$  mV bei den Messungen in Kapitel 3.7), um das System so wenig wie möglich durch den Meßvorgang selbst zu stören. Bei  $|U(t)| \rightarrow 0$  ermittelte man das ungestörte Verhalten. Dieses läßt sich demnach, auch bei Vernachlässigung des letzten Ausdrucks in [4.4.5b], zwar exakt beschreiben, aber eben nicht exakt messen, da man gezwungenermaßen mit endlichem  $U(t)$  arbeiten muß. Numerische Simulationen von [4.4.5] ergaben, daß der Fehler durch die Linearisierungen und die Vernachlässigung schlimmstenfalls ( $\beta = 1$  und  $k_{i,ox} \gg k_{i,red}$  bzw.  $k_{i,ox} \ll k_{i,red}$ ) 18 % beträgt. Andererseits ist  $\beta < 1$ , und bei mittleren Potentialen gilt  $k_{i,ox} \approx k_{i,red}$ , so daß der Meßfehler um 1 bis 3 % liegen dürfte.

Das Ziel der Fourier-Transformation  $\mathbf{F}[\ ]$  ist die komplexe Transferfunktion  $Z(\omega)$  (Impedanz) für die gilt:

<sup>136</sup> J. Osowski in „Mathematik Handbuch für Technik und Naturwissenschaft“, J. Dreszer (Herausgeber), S. 846, Verlag Harri Deutsch, Thun, 1975.

$$Z(\omega) = \frac{\mathbf{F}[U(t)]}{\mathbf{F}[j(t)]}$$

Man erhält bei Anwendung der Transformationsregeln auf [4.4.5b]:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}[j(t)] &= \mathbf{F}\left[F \cdot \frac{d\Delta c}{dt}\right] = \mathbf{F}[Fp \cdot U(t) - Fq \cdot \Delta c] \\ &= i\omega F \cdot \mathbf{F}[\Delta c] = Fp \cdot \mathbf{F}[U(t)] - Fq \cdot \mathbf{F}[\Delta c] \\ i\omega F \cdot \mathbf{F}[\Delta c] + Fq \cdot \mathbf{F}[\Delta c] &= Fp \cdot \mathbf{F}[U(t)] \\ i\omega F \cdot \mathbf{F}[\Delta c] \cdot \left(1 + \frac{q}{i\omega}\right) &= Fp \cdot \mathbf{F}[U(t)] \\ \mathbf{F}[j(t)] \cdot \left(\frac{i\omega + q}{i\omega}\right) &= Fp \cdot \mathbf{F}[U(t)] \\ \mathbf{F}[j(t)] &= \frac{i\omega Fp \cdot \mathbf{F}[U(t)]}{i\omega + q} \end{aligned}$$

für  $Z(\omega)$ :

$$Z(\omega) = \frac{\mathbf{F}[U(t)]}{\mathbf{F}[j(t)]} = \frac{(i\omega + q) \cdot \mathbf{F}[U(t)]}{i\omega Fp \cdot \mathbf{F}[U(t)]} = \frac{i\omega + q}{i\omega Fp} = \frac{1}{Fp} \cdot \left(1 + \frac{q}{i\omega}\right)$$

und schließlich bei Rücksubstitution der abkürzenden Definitionen:

$$Z(\omega) = \frac{k_{i,ox} + k_{i,red}}{Ff\beta c_A \cdot k_{i,ox} \cdot k_{i,red}} \left(1 - i \cdot \frac{k_{i,ox} + k_{i,red}}{\omega}\right) \quad [4.4.6]$$

[4.4.6] entspricht dem Verhalten nach der Gleichung eines einfachen RC-Seriengliedes  $\left(Z = R - \frac{i}{\omega C}\right)$  wobei  $C$  eine Pseudokapazität darstellt.<sup>137</sup> Der Ausdruck für das empirische Konstantphasenelement CPE in [4.4.7] beschreibt ebenfalls ein RC-Serienglied. Allerdings sind beide Elemente,  $R$  und  $C$ , frequenzabhängig.<sup>138, 139</sup>

$$\begin{aligned} \frac{1}{Y_{CPE}} &= \frac{1}{Y_0 \cdot (i\omega)^n} = Z_{CPE} = Z_0 \cdot (i\omega)^{-n} \\ &= Z_0 \cdot \omega^{-n} \cdot (\cos n\pi / 2 - i \sin n\pi / 2) \end{aligned} \quad [4.4.7]$$

<sup>137</sup> B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 1539 = Zitat 102.

<sup>138</sup> J. R. MacDonald, Solid State Ionics, **13** (1984) 147 = Zitat 103.

<sup>139</sup> B. A. Boukamp, Solid State Ionics, **20** (1986) 31 = Zitat 104.

Eine vergleichbare Art von Frequenzabhängigkeit läßt sich in [4.4.6] erzeugen, wenn man bei den Geschwindigkeitskonstanten eine Verteilung der freien Aktivierungsenthalpien (**distribution of activation energies**) DAE annimmt.<sup>140</sup> Hierzu ist  $\Delta G_{ox}^\ddagger$  in [4.4.2] durch  $(\Delta \bar{G}_{ox}^\ddagger + \gamma_{ox})$  und  $\Delta G_{red}^\ddagger$  in [4.4.3] durch  $(\Delta \bar{G}_{red}^\ddagger + \gamma_{red})$  zu ersetzen, so daß:

$$\begin{aligned} k_{i,ox} &= \bar{k}_{i,ox} \exp\left(-\frac{\gamma_{ox}}{RT}\right) \\ k_{i,red} &= \bar{k}_{i,red} \exp\left(-\frac{\gamma_{red}}{RT}\right) \end{aligned} \quad [4.4.8]$$

$\gamma_{ox}$  und  $\gamma_{red}$  sind die Abweichungen von den mittleren freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta \bar{G}^\ddagger$ , und  $P_{ox}$  und  $P_{red}$  sind die Wahrscheinlichkeitsfunktionen für die Abweichungen. [4.4.8] muß in den Kehrwert von [4.4.6] (Admittanz) eingesetzt werden. Sodann ist diese mit der differentiellen Wahrscheinlichkeit  $(P_{ox}(\gamma_{ox}) \cdot P_{red}(\gamma_{red}) \cdot d\gamma_{ox} \cdot d\gamma_{red})$  zu multiplizieren und alles doppelt über  $\gamma_{ox}$  und  $\gamma_{red}$  in den Grenzen  $[\gamma_{min}, +\infty]$  zu integrieren.

Das Doppelintegral läßt sich analytisch nicht lösen, und eine numerische Berechnung ist bei weitem zu langsam, als daß sie zur Kurvenanpassung der Impedanzspektren in Frage käme. Das Doppelintegral muß in ein einfaches Integral umgewandelt werden, indem man eine korrelierte Verteilung ( $\gamma_{ox} = \gamma_{red} = \gamma$ ) annimmt, d. h. unter allen möglichen Abweichungen von  $\Delta \bar{G}_{red}^\ddagger$  findet sich zu jedem  $\gamma_{ox}$  ein  $\gamma_{red} = \gamma_{ox}$ , so daß  $P_{ox} = P_{red}$ . Allgemein verwendet werden die Gauß- oder die Exponentialverteilung<sup>136</sup>, wobei  $\sigma^2$  für die Varianz beider Verteilungen steht:

$$\begin{aligned} P(\gamma) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2\sigma^2}\right) && \text{Gaußverteilung} \\ P(\gamma) &= \frac{1}{\sigma} \exp\left(-\frac{\gamma+1}{\sigma}\right) && \text{Verteilung von } \gamma, \text{ wenn } \Delta G^\ddagger \\ &&& \text{exponentialverteilt ist} \end{aligned} \quad [4.4.9]$$

Die einfache DAE-Form von [4.4.6] lautet dann:

$$\begin{aligned} Y(\omega) &= Fp \int_{\gamma_{min}}^{+\infty} \left( \frac{g}{g^2 + (q/\omega)^2} + i \frac{q/\omega}{g^2 + (q/\omega)^2} \right) \cdot P(\gamma) d\gamma \\ \text{mit } g(\gamma) &:= \exp\left(+\frac{\gamma}{RT}\right) \end{aligned} \quad [4.4.10]$$

<sup>140</sup> J. R. Macdonald, J. Appl. Phys., **58** (1985) 1955; **58** (1985) 1971; **61** (1987) 700; **62** (1987) R51.  
R. L. Hurt und J. R. Macdonald, Solid State Ionics, **20** (1986) 111.

Mit dem DAE-Integral [4.4.10] im empirischen Modellschaltbild für CuPc im Acetonitrilelektrolyten in Bild 102, Kapitel 3.7.2, anstelle des CPE [4.4.7] ließen sich zumindest gleich gute Kurvenanpassungen erzielen. Bei Verwendung der Exponentialverteilung war die Anpassung zum Teil sogar besser als mit dem CPE.

Das CPE hat nur zwei freie Parameter [ $Y_0, n$ ], wohingegen [4.4.10] mindestens drei freie Parameter [ $p, q, \sigma$ ] aufweist, die zudem stark miteinander korreliert sind. Die Unsicherheiten der Parameterschätzungen bei der Kurvenanpassung mit [4.4.10] sind deshalb ausgesprochen hoch. Außerdem tendiert  $\sigma$  zu unrealistisch hohen Werten von bis zu  $40 \cdot RT$ . Möglicherweise darf das DAE nicht auf eine Dimension reduziert werden, oder die verwendeten Verteilungsfunktionen entsprechen nicht der Realität.

Jedenfalls konnte selbst die einfache DAE-Version von [4.4.6] anstelle eines CPE an experimentelle Impedanzspektren angepaßt werden. Demnach läßt sich das nichtideale Verhalten der Kapazitäten in den empirischen Modellschaltbildern für MePc-Elektroden in Kapitel 3.7.2 auf irgendeine Art DAE zurückführen. Die tatsächliche Verteilung der freien Aktivierungsenthalpien kann jedoch nicht einfach nur durch Kurvenanpassung an Impedanzspektren ermittelt werden. Deshalb ist es besser, das DAE an dieser Stelle zu verlassen. Für die Pseudokapazität  $C$  in [4.4.6] erhält man den Ausdruck [4.4.11]. Sie ist eine gute Näherung für  $Y_0$  des CPE wenn dessen Exponent  $n$  in der Nähe von 1 liegt. Das ist für die Impedanzdaten von CuPc und NiPc in Acetonitril in Tabelle 18, Kapitel 3.7.2, der Fall, so daß [4.4.11] die gesuchte Verbindung zum Experiment darstellt.

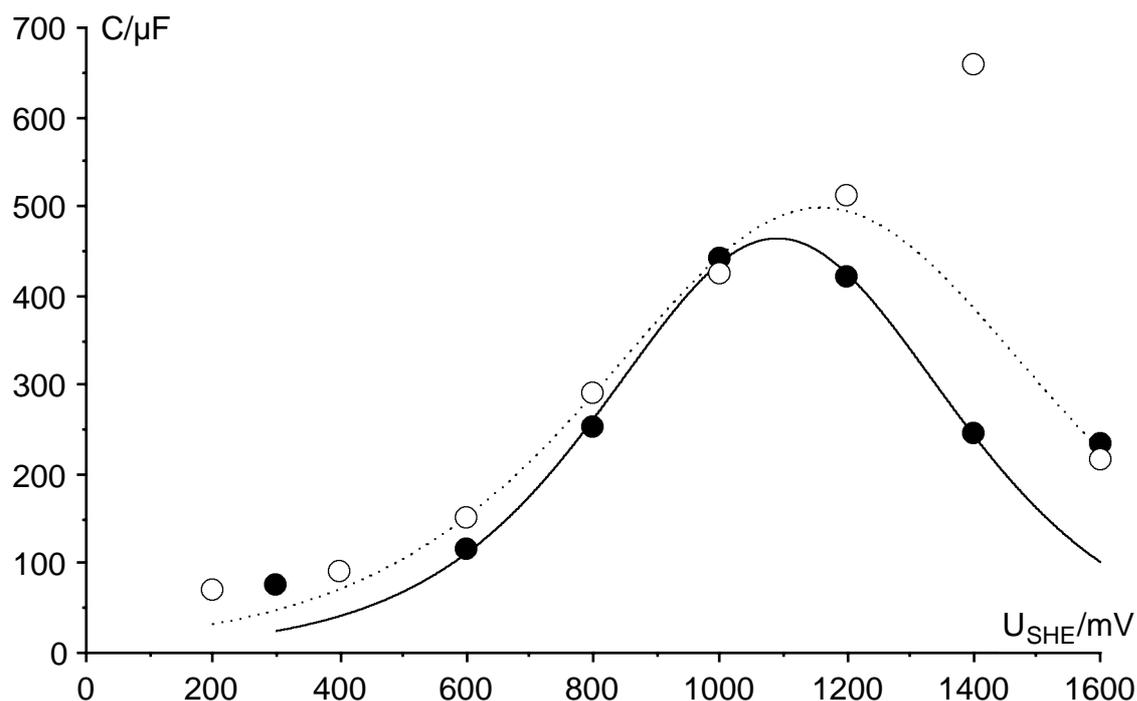
$$C = F \frac{p}{q} = Ff\beta c_A \cdot \frac{k_{i,ox} \cdot k_{i,red}}{(k_{i,ox} + k_{i,red})^2} \approx Y_0 \quad [4.4.11]$$

Die potentialabhängige Gleichgewichtskonstante  $K_i$  ist gegeben durch den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{i,ox}$  und  $k_{i,red}$ .  $U_{SHE}$  bezeichne die Galvani-Spannung  $\Delta\phi_i$ , gemessen gegen die SHE. Dann ist  $K_0$  die Gleichgewichtskonstante bei 0 V  $U_{SHE}$ .

$$K_i = \frac{k_{i,ox}}{k_{i,red}} = K_0 \exp(f\beta \cdot U_{SHE}) \quad [4.4.12]$$

Ausmultiplizieren von [4.4.11] und Einsetzen von [4.4.12] ergibt einen Ausdruck für die Potentialabhängigkeit der Kapazität der Oberflächenredoxzustände:

$$Y_0 \approx C = \frac{Ff\beta c_A}{2 + K_i + \frac{1}{K_i}} = \frac{Ff\beta c_A}{2 + K_0 \exp(f\beta \cdot U_{SHE}) + \frac{1}{K_0} \exp(-f\beta \cdot U_{SHE})} \quad [4.4.13]$$



**Bild 171:** Nichtideale Kapazität  $C \approx Y_0$  als Funktion des stationären Potentials bei der Impedanzspektroskopie von 32 nm CuPc- und NiPc-Aufdampfschichten/GC, 2,2 cm<sup>2</sup> in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, 20 °C, unter Argon, s. Tabelle 18, Kapitel 3.7.2  
 CuPc: ● experimentelle Werte (Tabelle 18) — Gleichung [4.4.13]  
 NiPc: ○ experimentelle Werte (Tabelle 18) ..... Gleichung [4.4.13]

**Bild 171** vergleicht die experimentellen  $Y_0$ -Werte in Tabelle 18, Kapitel 3.7.2, aus Impedanzspektren von CuPc und NiPc im Acetonitrilelektrolyten bei verschiedenen Potentialen mit der Theorie [4.4.13], die das Verhalten offensichtlich über einen weiten Potentialbereich richtig beschreibt. **Tabelle 24** enthält die Parameter für die sich [4.4.13] den experimentellen Daten am besten anpaßt. Die Abweichungen bei niedrigen und hohen Potentialen beruhen auf den Vereinfachungen bei der Herleitung von [4.4.13].

	$\frac{c_A}{\text{nmol/cm}^2}$	$\beta$	$K_0$
<b>CuPc</b>	1,6	0,14	0,0025
<b>NiPc</b>	2,2	0,10	0,0068

**Tabelle 24:**

Parameter, die durch Kurvenanpassung der Theorie [4.4.13] an die Impedanzdaten in Tabelle 18 erhalten wurden

Bei tiefen und hohen Potentialen ist die Oberfläche entweder mit neutralem MePc bzw. mit MePc<sup>+</sup>-Ionen gesättigt. In beiden Fällen ändern sich die Oberflächenkonzentrationen durch kleine Potentialänderungen so gut wie nicht mehr. Die meßbare differentielle Kapazität  $\frac{dQ}{dU} = \frac{F \cdot d\Delta c}{dU}$  geht daher bei sehr tiefen bzw. sehr hohen Potentialen gegen 0, vorausgesetzt keine anderen elektrochemischen Prozesse setzen ein. Die maximale differentielle Kapazität wird erreicht, wenn  $c_{\text{MePc}} = c_{\text{MePc}^+} = c_A/2$ . Daraus folgt, daß

$k_{i,ox} = k_{i,red}$  und  $K_i = 1$ . Durch Einsetzen dieser Beziehungen in [4.4.13] erhält man einen Ausdruck für das Kapazitätsmaximum:

$$C_{max} = \frac{Ff\beta c_A}{4} \quad [4.4.14]$$

Die Bedingung für das Maximum in [4.4.13] erhält man wie üblich bei Nullsetzung der 1. Ableitung:

$$U_{max} = -\frac{\ln K_0}{f\beta} \quad [4.4.15]$$

Demnach hängt die Position des Maximums von der Gleichgewichtskonstanten, d. h. vom Quotienten der stationären Geschwindigkeitskonstanten von [4.4.1] ab. Diese üben auf den maximalen Wert der Kapazität keinen Einfluß aus. Dieser hängt von der Oberflächenkonzentration der aktiven Zentren  $c_A$  ab.

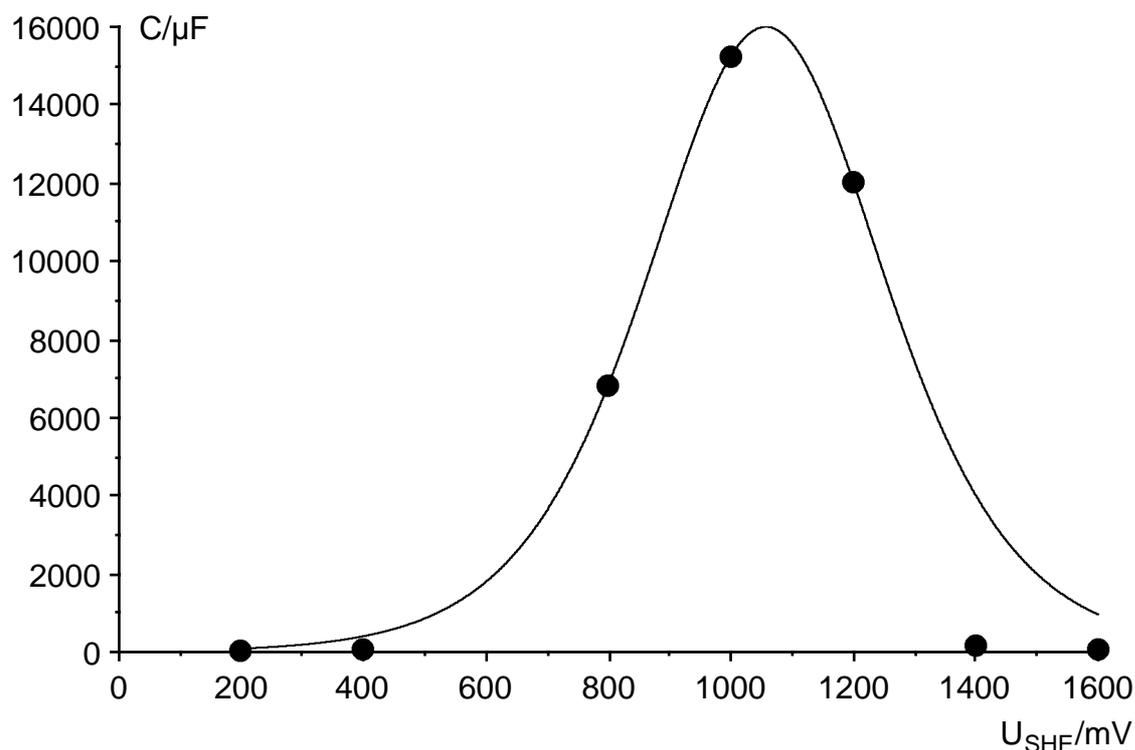
Die MePc-Moleküle haben eine Fläche von  $1,195 \times 1,195 \text{ nm}^2$ . Mit den Oberflächenkonzentrationen  $c_A$  in **Tabelle 24** und der Avogadro-Konstante multipliziert, ergeben sich damit Oberflächenfaktoren von 14,1 für die CuPc- und 19,3 für die NiPc-Elektrode. Eine nominell 32 nm dicke MePc-Schicht auf  $1 \text{ cm}^2$  Grundfläche hat ein Volumen von  $3,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$  und bestehe aus einer großen Anzahl  $n$  kugelförmiger Kristallite. Wenn nur die MePc-Ebenen ( $1,195 \times 1,195 \text{ nm}^2$ ) aktiv sind, die Kanten ( $0,38 \times 1,195 \text{ nm}^2$ ) dagegen nicht, und wenn Ebenen und Kanten mit zahlenmäßig gleicher Wahrscheinlichkeit an der Kristallitoberfläche vertreten sind, so ist von der Gesamtoberfläche etwa 3/4 aktiv. Die notwendigen Kristallitdurchmesser, um auf die genannten Oberflächenfaktoren zu kommen, lassen sich damit berechnen:

$$\begin{aligned} V_{ges} &= n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \\ A_{akt} &= n \cdot \frac{3}{4} \cdot 4 \pi r^2 = \frac{9}{4r} V_{ges} \\ \Rightarrow d_{CuPc} &= 2r_{CuPc} = 4,5 \cdot \frac{3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3}{14,1 \text{ cm}^2} = \underline{\underline{10,2 \text{ nm}}} \\ \Rightarrow d_{NiPc} &= 2r_{NiPc} = 4,5 \cdot \frac{3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3}{19,3 \text{ cm}^2} = \underline{\underline{7,5 \text{ nm}}} \end{aligned}$$

Diese berechneten Durchmesser sind das absolute Minimum möglicher Durchmesser, die sich für beliebige Kristallitformen berechnen lassen (Kugeln haben das absolut

kleinste Oberflächen/Volumen-Verhältnis). Die TEM-Aufnahmen (Bilder 125 und 126) einer etwa 100 nm dicken CuPc-Aufdampfschicht zeigen dann auch Kristallite im Größenbereich zwischen 10 und 50 nm. Sie sind sehr unregelmäßig geformt und haben somit größere Oberflächen als gleichgroße Kugeln. Demnach müssen ihre Durchmesser für gegebene Oberflächenfaktoren nicht so klein sein. Die durch Anpassung von [4.4.13] an die CuPc- und NiPc-Impedanzdaten ermittelten Oberflächenkonzentrationen fügen sich hervorragend in das Gesamtbild ein. Also ist es mittels [4.4.13] möglich, die Oberflächenkonzentration der aktiven Zentren von MePc-Schichten durch Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Potentials zu ermitteln. Die Lösung dieser Problematik ist auch in einem anderen Zusammenhang von großem Interesse, nämlich der Gasphasenkatalyse an MePc-Schichten.<sup>141</sup>

Mit der Gleichung [4.4.13] lassen sich auch die Impedanzdaten der 5,5 µm dicken CuPc/PTFE(30:70)-Verbundschicht in Acetonitril interpretieren. **Bild 172** zeigt die Auftragung der nichtidealen Kapazität (vgl. Kapitel 3.7.2, Tabelle 19) als Funktion des stationären Potentials. Eingezeichnet ist zusätzlich der anhand [4.4.13] simulierte Ver-



**Bild 172:** Nichtideale Kapazität  $C \approx Y_0$  als Funktion des stationären Potentials bei der Impedanzspektroskopie einer formierten 5,5 µm CuPc/PTFE(30:70)/GC-Stab, 2,2 cm<sup>2</sup>, 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN, ungerührt, 20 °C, unter Argon, s. Tabelle 19, Kapitel 3.7.2  
 ● experimentelle Werte (Tabelle 19)      — Gleichung [4.4.13]

<sup>141</sup> R. C. Weaver und J. D. Wright, *Synthetic Metals*, **42** (1991) 2675.  
 J. D. Wright, *Adv. Mater.*, **3** (1991) 208.

lauf. Wiederum ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und Gleichung [4.4.13]. Die Kapazitäten waren um ein Vielfaches höher als bei den Aufdampfschichten. Die Oberflächenkonzentration der aktiven Zentren  $c_A$  ergibt sich zu  $40 \text{ nmol/cm}^2$  und lag damit 25mal höher als bei den Aufdampfschichten. Der Oberflächenfaktor betrug 345. Bei CuPc/PTFE(30:70)-Schichten in Acetonitril ist die relative Redoxkapazität  $r$  etwa 0,9, d. h. 90 % des enthaltenen CuPc beteiligte sich am elektrochemischen Insertions-/Deinsertionsprozeß (s. Kapitel 3.5.1). Offenbar beteiligte sich auch ein ähnlich hoher Anteil des enthaltenen CuPc am Oberflächenredoxprozeß.

Der Faktor  $\beta$  entsprang der Einsicht, daß sich nicht die gesamte Galvani-Spannung  $\Delta\phi_i$  auf den Ladungsdurchtritt auswirken kann, sondern nur ein um jenes  $\beta$  verringerter Anteil. Durch Anpassung von [4.4.13] wurde ein Anteil von 14 % für CuPc und von 10 % für NiPc ermittelt, s. Tabelle 24. Bei Setzung von  $\beta = 1$  war eine sinnvolle Anpassung von [4.4.13] an die experimentellen Impedanzdaten nicht möglich.

Wegen des kleinen  $\beta$  sollten Oxidationsreaktionen, die durch die Oberflächenredoxzustände katalysiert werden, sehr große Tafel-Neigungen aufweisen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß eine Überlagerung von mehreren Prozessen [4.4.1], z. B. auf höherem Oxidationsniveau, alle mit eigenen Parametern ( $c_A$ ,  $\beta$  und  $K_0$ ) auch die experimentellen Daten erklären könnte. Die Faktoren  $\beta$  der Einzelprozesse dürften dann erheblich größer ausfallen. Für in Acetonitril gelöstes CuPc und FePc wurden im gegebenen Potentialbereich zwei Oxidationsstufen gefunden (s. Kapitel 3.6.6, Bilder 92 und 93).

Eine Formel von CONWAY<sup>142</sup> für die Abscheidungen im Unterspannungsbereich von H auf Pt und von Pb auf Gold, führt zu fast ähnlichen Voraussagen wie [4.4.13-15]. Die Abscheidung wird als Adsorptions-/Desorptionsprozeß betrachtet, der einer elektrochemischen Langmuir-Isotherme folgt. Die Übereinstimmung der Voraussagen beider Theorien verweist auf eine zweite Möglichkeit, die Prozesse an der MePc-Oberfläche aufzufassen, nämlich als Elektrosorption von Anionen. Die differentielle Pseudokapazität bei der Abscheidung von Pb auf Gold erreichte Werte bis zu  $2000 \mu\text{F/cm}^2$ . Beim Vergleich mit den Werten an MePc-Elektroden von  $200\text{-}300 \mu\text{F/cm}^2$ , ist der große Durchmesser der MePc-Oberflächenmoleküle zu beachten. Ein wichtiger Unterschied tritt durch den Parameter  $\beta$  auf, der bei Platin bzw. Gold gegen 1 geht und deshalb natürlich von CONWAY nicht berücksichtigt wurde. Dafür enthält seine Formel einen Parameter  $g$  für die laterale Wechselwirkung. Der Parameter  $g$  wirkt sich ähnlich auf die  $C/U$ -Kurven aus wie  $\beta$ . Die kleinen Werte von  $\beta$  könnten von daher auch die laterale Wechselwirkung adsorbierter Anionen widerspiegeln.

<sup>142</sup> B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 1539 = Zitat 102.

#### 4.4.1 Interpretation der empirischen Modellschaltbilder zur Erklärung des Impedanzverhaltens

Bild 169 (Seite 250) zeigt das gebräuchliche Modellschaltbild einer Halbleiter/Elektrolyt-Phasengrenze. Die empirischen Schaltbilder in Kapitel 3.7.2 lassen sich offensichtlich von diesem allgemeinen ableiten, indem man die Elemente mit untergeordneten Beiträgen zum Impedanzverhalten vernachlässigt.

##### 4.4.1.2 *CuPc und NiPc im Acetonitrilelektrolyten*

$R_\infty$  ist durch  $R_M + R_{EI}$  zu ersetzen. Gleichwohl konnte  $R_M$  nicht Bestandteil des Stromwegs sein, weil  $R_\infty$  nicht vom angelegten Potential abhängig war. Es ist bekannt, daß die elektrische Leitfähigkeit von MePc bei der Insertion von Ionen um mehrere Größenordnungen zunimmt<sup>143</sup>, und es wurden Impedanzspektren sowohl vom neutralen MePc-Halbleiter als auch vom leitfähigen Salz aufgenommen, ohne daß sich  $R_\infty$  geändert hätte. Der Widerstand  $R_M$  wurde offenbar durch andere Leitfähigkeitsmechanismen, z. B. Oberflächenleitfähigkeit<sup>144</sup> und/oder ionische Leitfähigkeit in elektrolytgefüllten Poren, kurzgeschlossen. Während des Insertionsvorganges konnte in entsprechenden Voltammogrammen tatsächlich die Änderung der Leitfähigkeit des MePc-Materials indirekt beobachtet werden (s. Bild 167, Kapitel 4.2.2.2). In diesem Falle ließ sich der Widerstand  $R_M$  nicht kurzschließen, da im Gegenzug zur Einlagerung der Anionen in das Material Elektronen aus der Tiefe bis an die Kristallitoberfläche transportiert werden mußten. Von dort aus könnten sie durch Oberflächenleitfähigkeit bis zur Glaskohlenstoffbasis gelangt sein. Die Deaktivierung der MePc im wäßrigen Elektrolyten für die Ein- und Auslagerung der Anionen (s. Kapitel 3.2.3.3-4) ließe sich dann damit erklären, daß die Oberflächenleitfähigkeit durch die spezifische Adsorption der (hydratisierten) Anionen unter Bildung von dielektrischen Zwischenschichten unterbunden wurde.

Das CPE in Bild 102 entspricht der Summe von  $C_{OZ} + C_{RL}$  in Bild 169. Die Summe von Oberflächenzustands- und Raumladungskapazität läßt sich nicht anhand einfacher Impedanzspektren in ihre Bestandteile aufschlüsseln. Raumladungskapazitäten liegen gewöhnlich im Bereich  $0,01-1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , so daß  $C_{RL}$  in der Summe mit der erheblich größeren Oberflächenzustandskapazität vernachlässigt werden kann. Der parallele Widerstand  $R$  entspricht dem Raumladungswiderstand  $R_{RL}$ . Elektrolytseitig ergaben sich

<sup>143</sup> T. J. Marks, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 886 = Zitat 69.

<sup>144</sup> K. J. Beales, D. D. Eley, D. J. Hazeldine und T. F. Parker in „*Katalyse an Phthalocyaninen*“, Symposium, 10.5.72 in Hamburg, H. Kropf und F. Steinbach, Herausgeber, S. 1, Thieme, Stuttgart 1973; s. Seite 35 (Diskussion): Antwort von D. D. Eley auf die Frage von F. Beck.

im gegebenen Frequenzbereich keine nennenswerten Beiträge zum Impedanzverhalten, so daß für den Acetonitrilelektrolyten das Elektrolytteilschaltbild in Bild 169 entfällt.

#### 4.4.1.1 *MePc im wäßrigen Elektrolyten*

Die Potentialabhängigkeit von  $C_{OZ}$  ist der Leitfaden für die Zuordnung der empirischen Teilschaltbilder für den wäßrigen Elektrolyten. Die Daten in Tabelle 20, Kapitel 3.7.2 sind so gegliedert, daß Index 1 der Halbleiter- und Index 2 der Elektrolytseite in Bild 169 entspricht. Demnach korrespondiert  $CPE_1$  zu  $C_{OZ} + C_{RL}$  und  $CPE_2$  zu  $C_{ad} + C_H$ . Wie bereits ausgeführt, kann  $C_{RL}$  vernachlässigt werden, so daß  $Y_0$  des Elements  $CPE_1$  die Oberflächenzustandskapazität wiedergibt und der Gleichung [4.4.13] gehorchen sollte. In der Tat zeigen die  $Y_0$  des  $CPE_1$  ähnliche Potentialabhängigkeiten wie für den Acetonitrilelektrolyten. An FePc und CoPc entwickelten sich bei hohen Potentialen neue Kapazitätsmaxima. Die Tatsache, daß die wäßrige Elektrolytseite im Gegensatz zu Acetonitril einen signifikanten Beitrag zum Impedanzverhalten lieferte, stützt die These, daß die spezifische Adsorption von Anionen bei der Deaktivierung der reversiblen Insertion eine Rolle spielte.

#### 4.4.2 **Potentiodynamisches Impedanzverhalten**

Es zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen dem potentiodynamischen und dem stationären Verhalten (s. Kapitel 3.7.2 und -3). Bei den dynamischen Experimenten in Acetonitril wurden weitaus höhere Kapazitäten ermittelt (Bilder 108 und 109) als bei den stationären Impedanzmessungen (Tabelle 18). Ferner wiesen die dynamischen Kapazitätskurven Feinstrukturen auf, die sich mit der einfachen Theorie [4.4.13] nicht erklären lassen. Auch für den Unterschied zwischen Hin- und Rücklauf findet sich keine Begründung in [4.4.13]. Immerhin stimmen die Peakpotentiale der Kapazitätsverläufe im Hinlauf in etwa mit den Potentialen der Maxima in Bild 171 überein, und der „Ausreißer“ in der NiPc-Kurve bei 1400 mV  $U_{SHE}$  in Bild 171 findet sich auch im dynamischen Kapazitätsverlauf in Bild 109 wieder. Die Spannungsgeschwindigkeitsreihe (Kapitel 3.7.1, Bild 100, Tabelle 17) bestätigt die höheren Kapazitäten in dynamischen Experimenten. Die genannten Effekte spiegeln vermutlich den Einfluß langsamer Prozesse wie die Reorganisation der Helmholtz-Ebene wider. Auch die Insertion der Anionen beeinflusste den Kapazitätsverlauf und war für die Unterschiede zwischen Hin- und Rücklauf verantwortlich. Bei den stationären Messungen waren die langsamen Prozesse schon vor ihrem Start abgeklungen und machten sich deshalb nicht mehr bemerkbar.

#### 4.5 Ladungstransport in polymergebundenen MePc-Verbundschichten

Die PTFE-Verbundschichten hatten mit durchschnittlich 5  $\mu\text{m}$  eine etwa 150fach höhere Schichtdicke als die ca. 30 nm dicken Aufdampfschichten. Der elektrische Widerstand einer typischen 5  $\mu\text{m}$  dicken CuPc/PTFE(30:70)-Schicht auf 2  $\text{cm}^2$  Elektrodenfläche betrug nach der Quecksilbermethode immerhin etwa 300  $\text{k}\Omega$ . Erstaunlicherweise ließen sich dennoch Zyklovoltammogramme solcher Elektroden in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten, die trotz des hohen Widerstandes den entsprechenden Voltammogrammen von 30 nm dicken CuPc-Aufdampfschichten sehr ähnlich waren (s. Kapitel 3.1, vgl. Bilder 20 und 27). Die Peaks waren zwar etwas breiter, aber die Potentiale stimmten bis auf diejenigen der Peaks *C* einigermaßen überein. Noch erstaunlicher ist, daß die Coulometrie der Peaks einen bezüglich Anioneninsertion nahezu vollständigen Umsatz anzeigte (relative Redoxkapazität  $r \rightarrow 1$ , s. Kapitel 3.5.1, Bild 68). Die Frage nach dem Ladungstransport in der Schicht drängt sich auf. Er kann prinzipiell entweder durch Elektronenleitung oder durch Ionenleitung erfolgen.

Die Elektronenleitung in partikelgefüllten Kunststoffen wie PTFE, die selber Isolatoren sind, setzt neben der Perkolation der Partikel, d. h. Bildung von Strompfaden mit geringen Übergangswiderständen, auch eine ausreichende Eigenleitfähigkeit des Füllmaterials voraus. In CuPc/PTFE-Verbundschichten lag die Perkolationsschwelle zwischen 5 und 10 % CuPc-Gehalt (s. Kapitel 3.8.3, Bild 115). Die Größe der Primärpartikel lag bei 350 nm (CuPc, s. Kapitel 2.3) und 230 nm (PTFE, s. Kapitel 2.4), so daß von einer normalen gleichverteilten Perkolation ausgegangen werden muß. Die elektrische Leitfähigkeit von  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  S/cm (je nach Reinheit und Sauerstoffangebot) des undotierten CuPc ist nicht ausreichend, und der spezifische Widerstand der CuPc/PTFE-Verbundschichten (nach der Quecksilbermethode) lag je nach CuPc-Gehalt zwischen  $10^8$  und  $10^{14}$   $\Omega\text{cm}$  (Bild 115). Für das Salz  $\text{NiPc}(\text{ClO}_4)_{0,42}$  werden spezifische elektrische Leitfähigkeiten zwischen 100 und 1500 S/cm angegeben.<sup>145</sup> Die Leitfähigkeit von entsprechend dotiertem CuPc (Stufe *A*) dürfte eine ähnliche Größenordnung erreichen. Dennoch waren die spezifischen Leitfähigkeiten von Verbundschichten mit in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  bei 1600 mV  $U_{\text{SHE}}$  dotiertem CuPc nur etwa 100fach höher als diejenigen mit undotiertem CuPc. Bei 1600 mV betrug der  $\text{ClO}_4^-$ -Insertionsgrad für CuPc allerdings auch 0,83 (Stufe *C*), und es ist durchaus möglich, daß die Leitfähigkeit bei höherer Dotierung wieder abnimmt. Ein weiterer Grund für die wider Erwarten schlechte elektrische Leitfähigkeit könnte in zu hohen Übergangswiderständen zwischen den perkolierten Partikel liegen, z. B. wegen dielektrischer Trennschichten, die durchtunnelt werden müssen.<sup>146</sup>

<sup>145</sup> T. J. Marks, Angew. Chem., **102** (1990) 886 = Zitat 69.

<sup>146</sup> Ping Sheng, Phys. Rev., **B21** (1980) 2180.

Die Ionenleitung setzt voraus, daß die Polymermatrix mit Elektrolyt gequollen ist. Die REM-Aufnahmen von CuPc/PTFE-Verbundschichten, die in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN zyklisiert worden waren, beweisen, daß dieses in der Tat der Fall war (Kapitel 3.10, Bilder 123 und 124). Die Ioneninsertion ist natürlich mit einer Ionenleitung innerhalb der MePc-Partikel gekoppelt, kann als solche aber nichts zum Ladungstransport innerhalb der Schicht beitragen. Vielmehr ist der Transport von Perchlorationen in der gequollenen Polymermatrix zwischen den CuPc-Partikeln eine Voraussetzung für den anodischen Insertionsprozeß. Dieser beginnt zunächst bei den CuPc-Partikel am Basismaterial, wodurch diese an elektronischer Leitfähigkeit gewinnen, die sich dann durch Perkolation mit Nachbarn und deren Aufoxidation bis nach vorne fortpflanzt. In wäßrigen Elektrolytsystemen waren die Verbundschichten elektrochemisch tot, da sich das hydrophobe PTFE in Wasser nicht ohne weiteres quellen ließ. Dagegen zeigten im Acetonitrilelektrolyten vorformierte Schichten nun auch in wäßrigen Elektrolyten elektrochemische Aktivität, die jedoch in wenigen Zyklen abnahm (Kapitel 3.2.3.4). Die Abnahme lag allerdings an der Irreversibilität der Insertion in wäßrigen Elektrolyten.

Die Elektrolytquellung alleine erklärt jedoch nicht alle Effekte. Während sich in den elektrischen Widerständen die beginnende Perkolation zwischen 5 und 10 % CuPc-Gehalt durch einen Sprung um 3 Größenordnungen bemerkbar machte (Kapitel 3.8.3, Bild 115), verlief die relative Redoxkapazität der CuPc/PTFE-Verbundschichten an dieser Stelle stetig, und im Gegensatz dazu zeigte sich bei den Einbrennlackschichten in der relativen Redoxkapazität eine Unstetigkeit zwischen 20 und 30 % CuPc-Gehalt (Kapitel 3.5.1, Bild 68). Offensichtlich griff beim Zyklisieren der PTFE-Verbundschichten im organischen Elektrolyten ein zusätzlicher Leitfähigkeitsmechanismus ein, der auch solche CuPc-Partikel in den Redoxprozeß einschloß, die nicht über Perkolation elektrisch kontaktiert waren. Mit den RRSE-Experimenten (Kapitel 3.6, s. auch Kapitel 4.3) wurde gezeigt, daß sich beim Zyklisieren gelöste CuPc-Kationen entsprechend



bilden, die formal eine höhere Oxidationsstufe besitzen als der Festkörper. Wie angedeutet, ist auch die Umkehrreaktion (Elektrokristallisation) möglich. Das heißt von elektrisch kontaktierten Partikeln abgelöste CuPc-Kationen sollten in der Lage sein, nicht kontaktierte Partikel zu erreichen, und diese unter ihrer eigenen Abscheidung aufzuoxidieren. Beim Auflösungsvorgang bleibt das feste CuPc in einer niedrigeren Oxidationsstufe zurück und kann elektrochemisch wieder aufoxidiert werden. Dieser Lösungs-/Fällungsmechanismus setzt einige Beweglichkeit der großen CuPc-Kationen voraus. REM-Aufnahmen von PTFE-Verbundschichten zeigen eine Porosität der PTFE-

Matrix im Submikrobereich. Die Einbrennlackschichten waren dagegen kompakter und konnten diese Beweglichkeit nicht gewährleisten, weshalb dieser Mechanismus bei ihnen nicht vorhanden war. Anhand von REM-Aufnahmen ließ sich die Existenz des Lösungs-/Fällungsmechanismus nachweisen: Eine zuvor homogene CuPc-Aufdampfschicht ballte sich beim Zyklisieren in 0,1 mol/l LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN zu größeren Kristalliten zusammen (Kapitel 3.10, Bilder 118-120). Dieses war nur über den genannten Mechanismus möglich.

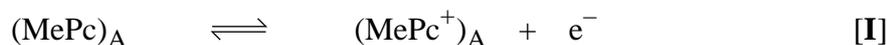
Die bessere Zyklenstabilität der CuPc/PTFE-Verbundschichten ohne Leitruß im Vergleich zu rußgefüllten Systemen (Kapitel 3.5.2, Bild 70) läßt sich ebenfalls mit dem Lösungs-/Fällungsmechanismus erklären: In leitrußgefüllten Systemen sind so gut wie alle CuPc-Partikel elektrisch kontaktiert. Es gibt also keine Senke für gelöste CuPc-Kationen innerhalb der Schicht, so daß diese in den Elektrolyten ausbluten können. In der Tat wurde der LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Elektrolyt beim Zyklisieren von rußgefüllten Systemen gelbbraun, bei Schichten ohne Ruß dagegen nicht.

#### 4.6 Mechanismus der anodischen Oxidation von organischen Verbindungen an N<sub>4</sub>-Chelaten

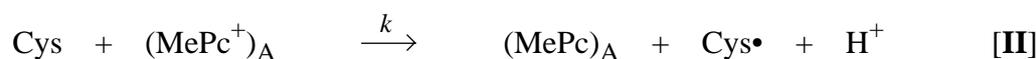
Bei den anodischen Oxidationen von Hydrochinon, Cystein, Ethanthiol und Thiophenol übten die Oberflächenredoxzustände der MePc-Elektroden einen deutlichen Einfluß aus. Die Aufladung der Oberflächenredoxzustände begann bei etwa 600 mV  $U_{SHE}$  und konnte durch potentiodynamische Impedanzmessungen nachgewiesen sowie durch die Impedanzspektroskopie bei verschiedenen stationären Potentialen quantitativ analysiert werden (vgl. Kapitel 4.4). Die MePc-Oberflächenoxidation machte sich durch eine drastische Abnahme der Impedanz in ihrem potentiodynamischen Verlauf bemerkbar. Diese Abnahme wurde durch die massive Zunahme der Pseudokapazität, basierend auf der Umladung der Oberflächenmoleküle, hervorgerufen. Dabei stellte sich heraus, daß die gesamte MePc-Oberfläche an diesem Redoxprozeß teilnahm, und es ergaben sich in LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN Oberflächenfaktoren von 14 bis 19 für 32 nm dicke MePc-Aufdampfschichten bzw. von 345 für eine 5,5 µm dicke CuPc/PTFE(30:70)-Verbundschicht.

Bei der Oxidation von Hydrochinon und Cystein an MePc-Aufdampfschichten wurden die Stromspannungskurven in der Tafel-Auftragung im Bereich des starken Impedanzabfalles steiler (s. Kapitel 3.12.1, Bilder 130-132; Kapitel 3.12.4, Bilder 142-145). Für den Fall einer heterogenen Redoxkatalyse durch die Oberflächenzustände würde man eher die Zunahme der Austauschstromdichte erwarten. Bei genauerer Analyse der Vorgänge zeigt sich jedoch, daß die Erwartung nur zum Schein nicht erfüllt wurde.

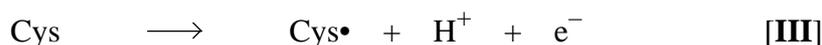
Bei der Oxidation von organischen Molekülen an MePc-Elektroden nach dem Mechanismus der heterogenen Redoxkatalyse umfaßt die Reaktionssequenz das (potentialabhängige) elektrochemische Gleichgewicht der Umladung der MePc-Oberflächenmoleküle (vgl. Kapitel 4.4, Seite 251):



sowie die nachgelagerte chemische Oxidation von beispielsweise Cystein durch die  $\text{MePc}^+$ -Oberflächenkationen:



Außerdem kommt es zur normalen elektrochemischen Oxidation von Cystein:



Die Dimerisierung von  $\text{Cys}\cdot$  zu  $\text{Cys-Cys}$  ist kaum geschwindigkeitsbestimmend. Die Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichte (vgl. Kapitel 3.12.4.5) von  $\text{Cys}$  und  $\text{Cys-Cys}$  brauchen hier nicht näher betrachtet zu werden, sie machen sich erst jenseits des Tafelbereichs deformierend bemerkbar und sind soweit hinreichend in der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  parametrisch vertreten. Im einfachsten Fall geht die Oberflächenkonzentration der  $\text{MePc}^+$ -Kationen nach 1. Ordnung in die Reaktionsgeschwindigkeit von [II] ein. Erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts [I] schnell, so ergibt sich die Oberflächenkonzentration der  $\text{MePc}^+$ -Kationen aus der zugehörigen Gleichgewichtsbeziehung:

$$K = \frac{c_{\text{MePc}^+}}{c_A - c_{\text{MePc}^+}} \Rightarrow c_{\text{MePc}^+} = c_A \frac{K}{K+1} \quad \text{[4.6.1]}$$

Die Potentialabhängigkeit von  $K$  ergibt sich zu (vgl. Kapitel 4.4, Gleichung [4.4.12]):

$$K = K_0 \exp(f\beta \cdot U) \quad \text{[4.6.2]}$$

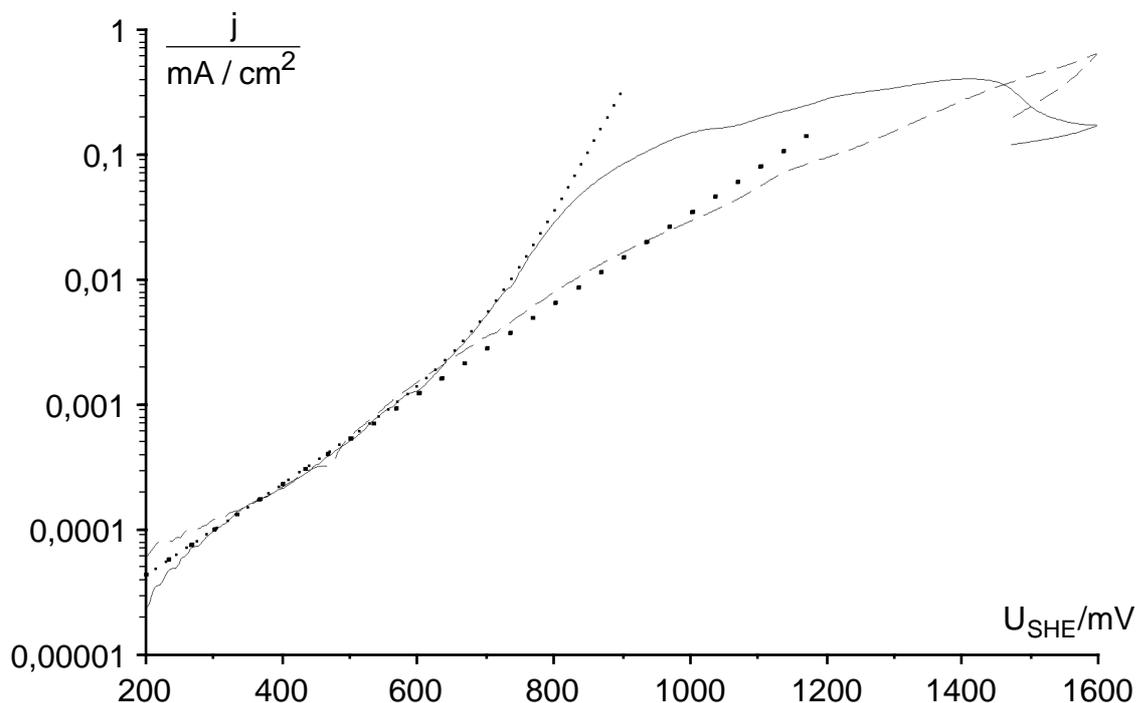
Bei der Reaktion [II] werden geladene Spezies an einer Phasengrenze umgesetzt, so daß die Geschwindigkeitskonstante  $k$  potentialabhängig ist. Unter Vernachlässigung des kathodischen Astes erhält man nach Einsetzen von [4.6.2] in [4.6.1] einen Ausdruck für die Teilstromspannungskurve zur Reaktion [II]:

$$j_{\text{II}} = F \cdot c_A \frac{K_0 \exp(f\beta \cdot U)}{K_0 \exp(f\beta \cdot U) + 1} k \exp(\alpha z f (U - U_{\text{II},0})) \quad \text{[4.6.3]}$$

Der anodische Ast der Teilstromspannungskurve [III] ergibt sich zu:

$$j_{\text{III}} = j_0 \exp(\alpha z f (U - U_{\text{III},0})) \quad [4.6.4]$$

**Bild 173** zeigt eine Simulation der Gesamtstromspannungskurve  $j = j_{\text{II}} + j_{\text{III}}$  mit den Werten für CuPc aus Tabelle 24 (Kapitel 4.4) sowie mit den experimentellen Werten (s. Kapitel 3.12.4.2, Bild 142): Austauschstromdichte  $j_0 = 8,34 \text{ nA/cm}^2$ , Tafel-Neigung  $277 \text{ mV/Dekade}$  und Ruhepotential  $U_{\text{III},0} = 150 \text{ mV}$  (bzgl. SHE). Für  $U_{\text{II},0}$  wurde der Wert von  $U_{\text{III},0}$  übernommen und  $k$  wurde so gewählt, daß die Simulation sich möglichst gut an die experimentelle Kurve der Cysteinoxidation an der CuPc-Elektrode (in Bild 142b) anschmiegt, die ebenfalls eingezeichnet ist. Im Bereich reiner Durchtrittskontrolle erreicht man so eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Zusätzlich wurden die Simulation der Teilstromspannungskurve zu Reaktion [III] (ohne Redoxkatalyse) und eine experimentelle Kurve an poliertem Glaskohlenstoff in **Bild 173** aufgenommen. An blankem Glaskohlenstoff kam es nur zur unkatalysierten Cysteinoxidation. Im katalysierten Fall wurden bis zu 10fach höhere Stromdichten erreicht. Die Redoxkatalyse



**Bild 173:** 0,01 mol/l L-Cystein in 0,1 mol/l  $\text{LiClO}_4$ /Wasser, ungerührt,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter Argon, Zyklovoltammogramm,  $10 \text{ mV/s}$ , Tafel-Auftragung, Rücklauf nicht gezeigt

- 30 nm CuPc-Aufdampfschicht/GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ;  
Experimentelle Kurve, vgl. Kapitel 3.12.4.2, Bild 142
- ..... Simulierte Stromspannungskurve mit Redoxkatalyse:  $j = j_{\text{II}} + j_{\text{III}}$
- - - polierter GC-Stab,  $2,1 \text{ cm}^2$ ; Experimentelle Kurve
- · - · Simulierte Stromspannungskurve ohne Redoxkatalyse:  $j = j_{\text{III}}$

wurde aber schließlich durch die langsame Desorptionskinetik des Cystins ausgebremst (vgl. Kapitel 3.12.4.5), so daß die experimentelle Stromspannungskurve frühzeitig abknickte.

Der Reaktionsmechanismus läßt sich sinngemäß auf die Oxidation anderer organischer Moleküle übertragen. Bei der Oxidation von Hydrochinon ist die Zunahme der Steilheit der Stromspannungskurve durch die Aufladung der Oberflächenredoxzustände zwar nicht so deutlich, und es schlagen sich auch sekundäre Effekte, Adsorption/Desorption, möglicherweise die Reorganisation der inneren Helmholtz-Ebene u. ä., im Verlauf der Stromspannungskurven nieder, aber das Eingreifen der heterogenen Redoxkatalyse nach [4.6.3] ist auch hier evident (s. Kapitel 3.12.1.2, Bilder 130-132).

#### 4.7 Möglichkeiten zur Realisierung von $N_4$ -Chelatsyntheseelektroden

Die untersuchten Metalltetraphenylporphine zeigten bei der anodischen Oxidation von Hydrochinon und L-Cystein im wäßrigen Elektrolyten keinerlei katalytische Aktivität, die inerten Aufdampfschichten behinderten die anodischen Reaktionen sogar. Im Acetonitrilelektrolyten löste sich CuTPP bei 1330 mV und CoTPP schon bei 840 mV  $U_{SHE}$  anodisch auf. CoTAA löste sich bei 470 bzw. 940-1100 mV sowohl im Acetonitrilelektrolyten als auch im wäßrigen Elektrolyten anodisch auf. CuTPP, CoTPP und CoTAA sind daher für praktische Syntheseelektroden ungeeignet.

Alle untersuchten Metallphthalocyanine zeigten sich katalytisch aktiv. Die katalytische Aktivität ließ sich mit dem Vorhandensein von Oberflächenredoxzuständen, die sowohl im organischen als auch im wäßrigen Elektrolyten nachgewiesen werden konnten, korrelieren und erklären.

Aufgrund der anodischen Auflösung schon bei 800 bzw. 900 mV  $U_{SHE}$  sind FePc und CoPc, obwohl katalytisch am aktivsten, in organischen Elektrolyten nicht einsetzbar. CuPc und NiPc zeigten sich in MePc/PTFE-Verbundschichten in Acetonitril bis 1600 mV  $U_{SHE}$  zyklensfest. Bei leitrußgefüllten MePc/PTFE-Verbundschichten war die Zyklensfestigkeit nicht mehr gegeben. Es zeigte sich aber, daß der Zusatz von Leitruß unnötig war, da mit Elektrolyt gequollene Verbundschichten auch ohne Ruß eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufwiesen.

Im neutralen wäßrigen Elektrolyten ging keines der MePc bis 2000 mV anodisch in Lösung. Zudem wurden die Schichten beim Zyklisieren im Wäßrigen für die Anioneninsertion deaktiviert, wodurch sie zusätzlich an Stabilität gewannen, weil damit auch die

insertionsinduzierte anodische Auflösung entfiel. Frische MePc/PTFE-Verbundschichten mußten allerdings im Acetonitrilelektrolyten vorformiert werden, um die PTFE-Matrix mit Elektrolyt zu füllen. Unformierte (hydrophobe) MePc/PTFE-Verbundschichten zeigten sich dagegen im wäßrigen Elektrolyten als Isolatorschicht.

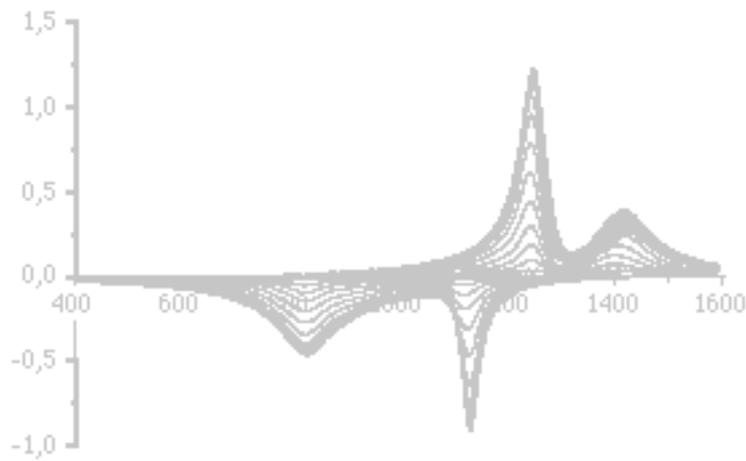
In sauren wäßrigen Elektrolyten konnten die MePc anodisch aufgelöst werden. Da in fast allen organischen Oxidationen Protonen frei werden, schränkt dieser Effekt den Gebrauchswert von  $N_4$ -Chelatelektroden arg ein. So zeigten sich dann auch die MePc-Aufdampfschichten bei der zyklischen anodischen Oxidation von Hydrochinon, Cystein und Ethanthiol im neutralen wäßrigen Elektrolyten weniger zyklisfest als beim Zyklieren im Grundelektrolyten.

In Gegenwart von Komplexbildnern lassen sich die MePc leicht anodisch auflösen, so daß MePc-Elektroden für Elektrosynthesen mit Komplexbildnern im Elektrolyten nicht in Frage kommen.

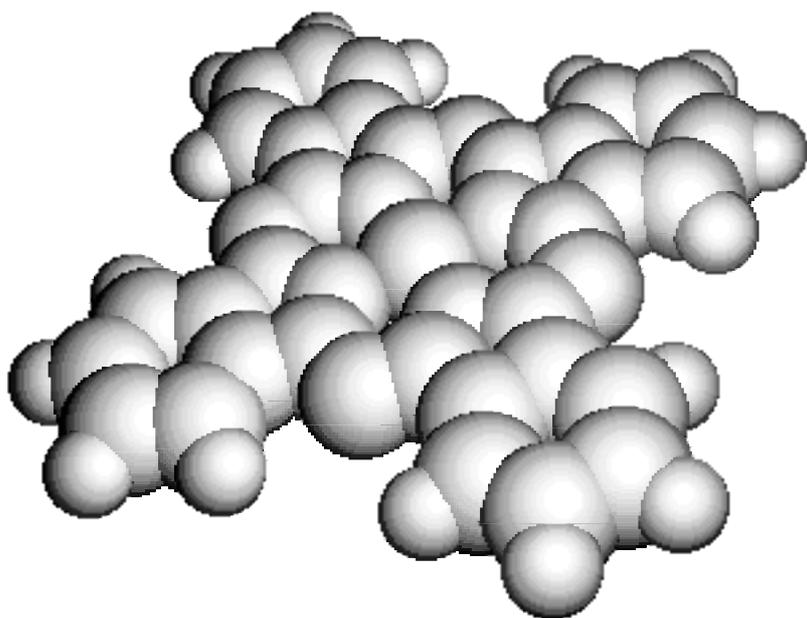
Bei den Elektrolysen von L-Cystein in neutralen und alkalischen Elektrolyten bei 60 °C waren CuPc/PTFE(30:70)- bzw. CoPc/PTFE(30:70)-Anoden ausreichend stabil, solange das Elektrodenpotential unter 1600 mV blieb. Bei der galvanostatischen Elektrolyse im alkalischen Elektrolyten (Kapitel 3.12.4.7, Bild 159) wurde ein Potential von 1720 mV  $U_{SHE}$  erreicht, und die CuPc/PTFE-Verbundschicht wies danach kleine Bläschen auf und war an den Kanten abgeplatzt. Möglicherweise kam es im Inneren der Schicht zur Sauerstoffentwicklung, die die Haftfestigkeit beeinträchtigte.

1-20 µm dicke MePc/PTFE-Verbundschichten wurden auf Glaskohlenstoff und auf Edelstahl als Basismaterial hergestellt. Für anodische Anwendungen kommt Edelstahl sicherlich weniger in Frage, dem Einsatz anderer Basismaterialien z. B. Graphit steht wegen der einfachen Herstellungsmethode (Auftragen einer wäßrigen MePc/PTFE-Dispersion und Tempern) jedoch nichts im Wege.

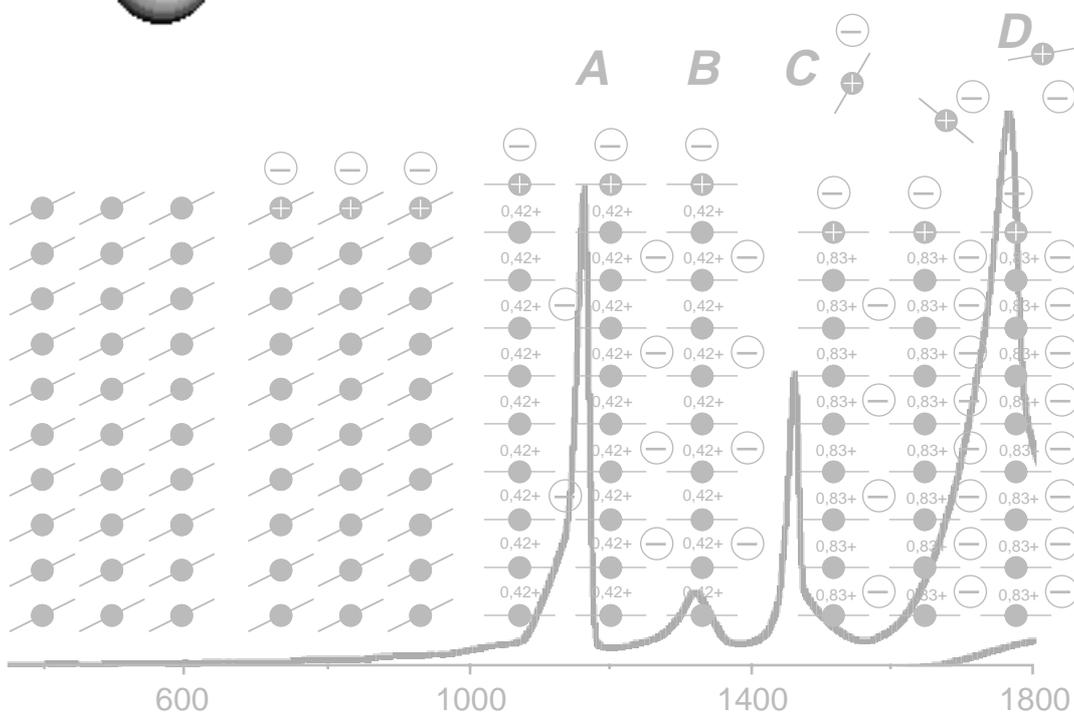
Vergleichsweise stabile CuPc-Elektroden ließen sich auch mit Einbrennlack als Bindemittel und Glaskohlenstoff bzw. Edelstahl als Basismaterial erzeugen. Die Zyklisfestigkeit kommt derjenigen der CuPc/PTFE-Elektroden gleich. In ihrer relativen Redoxkapazität als Maß für die Aktivität der Schicht blieben sie jedoch weit hinter den entsprechenden MePc/PTFE-Elektroden zurück.



# Zusammenfassung



# 5





## 5 Zusammenfassung

Elektroden für die Organische Elektrosynthese müssen unter Strombelastung eine ausreichende Standzeit, gerade auch in organischen Elektrolyten, aufweisen. Sie sollen sich auf einfachem Wege herstellen lassen und müssen katalytisch aktiv sein.

Wie vielfach gezeigt wurde, wird die praktische Anwendung von  $N_4$ -Chelatelektroden zumeist durch ihre mangelhaften Standzeiten verhindert, obwohl katalytische Eigenschaften für eine Vielzahl von Redoxprozessen, darunter auch anodische und kathodische Reaktionen, durchaus vorhanden sind. Die entsprechenden Arbeiten sind einleitend in Kapitel 1 zitiert.

Die Herstellung und Standzeit von  $N_4$ -Chelatelektroden stand daher zunächst im Mittelpunkt dieser Arbeit. Als  $N_4$ -Chelate kamen zum Einsatz: CuPc, NiPc, CoPc, FePc, CuTPP, CoTPP und CoTAA. Es erwiesen sich zwei Herstellungsverfahren als erfolgreich. Für grundlegende Untersuchungen wurden die  $N_4$ -Chelate auf das Basismaterial (zumeist Glaskohlenstoff, aber auch Platin, Gold u. a.) im Vakuum aufgedampft. Hiermit wurden Schichtdicken von 10-400 nm realisiert. Praktische Elektroden mit höherer Zyklenfestigkeit bzw. höherer Standzeit bei den Elektrolysen ließen sich durch Auftragung und Tempern von wäßrigen MePc/PTFE-Dispersionen (Primärteilchengrößen: MePc ca. 350 nm und PTFE ca. 230 nm) auf Glaskohlenstoff oder Edelstahl herstellen. Dadurch wurden 1-20  $\mu\text{m}$  dicke Teflonschichten erzeugt, in die Metallphthalocyaninpartikel mit einem Anteil zwischen 1 und 50 Gew% feindispers eingebettet waren. Auch mit Einbrennlack als Bindemittel wurden aktive MePc-Elektroden erhalten. Ihre Aktivität blieb jedoch hinter derjenigen entsprechender MePc/PTFE-Verbundelektroden zurück. Als Alternative zur Aufdampfung konnten dünne MePc-Filme (10-25 nm) durch Ausfällung aus konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugt werden, die sich ebenfalls zu Grundlagenuntersuchungen eigneten. Die Schichtdicke der Filme und damit ihre MePc-Stoffmenge ließ sich jedoch nur mit unbefriedigender Genauigkeit bestimmen. Weitere Herstellungsmethoden, Aufdampfung unter Plasmabedingungen, Elektrophorese sowie Dispersions-elektrode, erwiesen sich in ersten Versuchen als wenig aussichtsreich bzw. ungeeignet und wurden nicht weiter verfolgt.

Die  $N_4$ -Chelatelektroden zeigten ein breites Spektrum eigener Festkörperredoxprozesse, die ihre redoxkatalytischen Eigenschaften und ihre Zyklenfestigkeit bzw. Standzeit bestimmten und deren Mechanismen quantitativ aufgeklärt wurden.

Die Metallphthalocyanine sind in der Lage, Anionen anodisch einzulagern. In neutralen wäßrigen Elektrolyten war die Insertion von Perchlorationen irreversibel. Die Inser-

tionsgrade lagen für CuPc, NiPc und CoPc bei 1 und für FePc bei 2. Alle MePc-Schichten waren unter diesen Bedingungen gegenüber der Auflösung stabil. In sauren wäßrigen Elektrolyten lösten sie sich jedoch bei anodischer Belastung auf.

In Acetonitril konnte an CuPc und NiPc eine mehrstufige, definierte, reversible, anodische Insertion von Perchlorationen beobachtet werden. Die Farbe der Schichten änderte sich dabei ebenfalls stufenweise und reversibel. Durch die exakte Bestimmung der Insertionsgrade bei MePc-Aufdampfschichten (CuPc: 0,42, 0,54 und 0,82; NiPc: 0,42, 0,67 und 0,76) war es möglich, auch die anderen Redoxprozesse quantitativ aufzuklären. So ließen sich auf Basis der genauen Kenntnis der Insertionsgrade die relativen Redoxkapazitäten der praxisorientierten MePc/Polymerverbundelektroden bestimmen und Aussagen über ihre Zyklenfestigkeit treffen. Demnach wurden bei CuPc-Gehalten zwischen 30 und 50 Gew% um 90 bis 100 % des CuPc elektrochemisch umgesetzt. Es zeigte sich dabei, daß die Zugabe von Leitruß unnötig ist, und die Zyklenfestigkeit sogar drastisch abnimmt, wenn Leitruß zugesetzt wird. Anhand von REM-Aufnahmen wurde gezeigt, daß CuPc/PTFE-Verbundschichten mit Elektrolyt gequollen sind. Durch die Elektrolytquellung war es auch tief in der Schicht liegenden CuPc-Partikeln möglich, Anionen zu insertieren. Dabei wurden die Partikel elektrisch leitfähig. Durch sukzessive Insertion von Anionen, beginnend am Basismaterial, pflanzte sich die elektrische Leitfähigkeit über perkolierte CuPc-Partikel bis nach vorne fort. Die im Trockenen nach der Quecksilbermethode gemessenen spezifischen elektrischen Widerstände an CuPc/PTFE-Verbundschichten lagen zwischen  $10^9$  und  $10^{14}$   $\Omega\text{cm}$ . In wäßrigen Elektrolyten ließ sich die hydrophobe CuPc/PTFE-Verbundschicht nicht ohne weiteres mit Elektrolyt quellen und wirkte, den genannten hohen spezifischen Widerständen entsprechend, als Isolatorschicht. Nach Formierung im organischen Acetonitrilelektrolyten waren MePc/PTFE-Verbundschichten dann aber auch in wäßrigen Elektrolyten einsetzbar.

Die anodische Auflösung der  $\text{N}_4$ -Chelate wurde zykl voltammetrisch mit der Ring-/Scheibentechnik untersucht. Dabei konnten kationische Spezies, die an der  $\text{MeN}_4\text{C}$ -Scheibe durch anodische Auflösung entstanden, am Ring durch ihre Rereduktion quantitativ erfaßt werden. Die MePc scheideten sich dabei kathodisch am Ring ab. Für die anodische Auflösung wurden Elektronenzahlen zwischen 1 und 2 ermittelt. In simultanen Voltammogrammen von Scheibe und Ring zeigten gelöste CuPc- und FePc-Kationen bei ihrer Reduktion am Ring tatsächlich 2 Stufen, die als Nachweis für ein- und zweiwertige Kationen genommen wurden. Für CuPc und NiPc konnten beim Durchlauf der höheren Insertionsstufen kleine Signale am Ring gemessen werden. Dieser Effekt wurde als insertionsinduzierte anodische Auflösung gedeutet. Es wurde der Einfluß der Schichtdicke, Temperatur, Drehzahl der RRSE und des Wassergehaltes im Elektrolyten auf die anodische Auflösung von CuPc untersucht. CoPc, FePc, CuTPP,

CoTPP und CoTAA wurden im Acetonitrilelektrolyten schon bei niedrigen bis mittleren positiven Potentialen (450-1300 mV  $U_{SHE}$ ) anodisch aufgelöst, so daß es erst gar nicht zur Ioneninsertion kam. In neutralen wäßrigen Elektrolyten waren die MePc gegenüber anodischer Auflösung stabil. In sauren wäßrigen Elektrolyten zeigte sich dagegen nur CuTPP zyklensfest.

Durch potentiodynamische Impedanzmessungen und Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Potentialen gelang der Nachweis von MePc-Oberflächenredoxzuständen. Dabei handelt es sich um einzelne MePc-Oberflächenmoleküle, die elektrochemisch umgeladen werden können. Bei den Impedanzmessungen äußerte sich das in einer drastischen Zunahme einer Pseudokapazität oberhalb etwa 600 mV  $U_{SHE}$ . Bei der quantitativen Analyse der Impedanzdaten stellte sich heraus, daß nahezu alle Oberflächenmoleküle der nanokristallinen MePc-Schichten an diesem Redoxvorgang teilnahmen. Für Aufdampfschichten wurden Oberflächenfaktoren von 14-20 erhalten. Für eine CuPc/PTFE(30:70)-Verbundschicht wurde ein Wert von 345 ermittelt.

Die Zunahme der Pseudokapazität, also die beginnende Aufladung der MePc-Oberfläche, ließ sich qualitativ mit einer Abnahme der Tafel-Neigung bei den anodischen Oxidationen von Hydrochinon und Cystein korrelieren. Die quantitative Analyse für Cystein ergab, daß die Oberflächenredoxzustände nach dem Mechanismus der heterogenen Redoxkatalyse in das Geschehen eingriffen.

Die anodische Auflösung ist als Hauptursache für eine mangelnde Stabilität von  $MeN_4C$ -Syntheseelektroden anzusehen. MePc-Elektroden zeigten sich im neutralen wäßrigen Elektrolyten bis 2000 mV  $U_{SHE}$  stabil und katalytisch aktiv. Bei längeren anodischen Elektrolysen von Cystein oberhalb 1600 mV  $U_{SHE}$  kam es jedoch bei MePc/PTFE-Schichten, vermutlich infolge von Sauerstoffentwicklung innerhalb der Schichten, zur Blasenbildung und zum Abplatzen an den Kanten. Bei den meisten anodischen Oxidationen von organischen Verbindungen entstehen Protonen, die für ein saures Milieu in Anodennähe sorgen. Im Sauren war jedoch keines der katalytisch aktiven Metall- $N_4$ -Chelate auflösungsstabil; dünne Aufdampfschichten gingen in wenigen Zyklen verloren. Immerhin ließ sich die Auflösung in polymergebundenen MePc-Verbundschichten weitgehend unterdrücken.

MePc/PTFE-Verbundschichten lassen sich auf denkbar einfache Weise (Aufstreichen einer wäßrigen Dispersion auf geeignete Basismaterialien und Tempern, ggf. Formierung im Acetonitrilelektrolyten) herstellen, so daß Versuchen, ein gegebenenes Elektrosyntheseproblem mit MePc/PTFE-Elektroden anzugehen, nur ein verhältnismäßig geringer Aufwand im Wege steht. Die katalytische Aktivität der MePc-Elektroden kam jedenfalls an diejenige von Platin heran.



REM

z

π

7

MePc

∅

r

TEM

# Abkürzungen und Symbole

M

m

z

I

USHE

∅

6

T

F

MeTPP

z

S  
A

COTA

j

Q

Q



# 6 Abkürzungen und Symbole

## 6.1 Abkürzungen

A <sup>-</sup>	Anion
a	anodisch
ad	adsorbiert; Index
AA	<b>anodische Auflösung</b>
AE	<b>Arbeitselektrode</b>
AI	<b>Anioneninsertion</b>
äHE	<b>äußere Helmholtz-Ebene</b>
BE	<b>Bezugselektrode</b>
CoPc	<b>Cobaltphthalocyanin</b>
CoTAA	<b>Cobalttetraazaannulen</b>
CoTPP	<b>Cobalttetraphenylporphin</b>
CPE	<b>constant phase element</b> (Konstantephasenelement)
CuPc	<b>Kupferphthalocyanin</b>
CuTPP	<b>Kupfertetraphenylporphin</b>
CVD	<b>chemical vapor deposition</b>
Cys	Cystein
Cys-Cys	Cystin
DAE	<b>distribution of activation energies</b>
DMF	<b>Dimethylformamid</b>
dest.	destilliert
EtOH	Ethanol
EtSH	Ethanthiol
FePc	<b>Eisenphthalocyanin</b>
FFT	<b>fast Fourier transformation</b>
GE	<b>Gegenelektrode</b>
GC	<b>Gaschromatograph</b> (-graphie, -gramm) <b>Glassy Carbon</b> (Glaskohlenstoff)
H <sub>2</sub> Q	Hydrochinon
HOMO	<b>highest occupied molecular orbital</b>
HPLC	<b>high pressure liquid chromatography</b> (Hochdruckflüssigchromatographie)
IA	<b>insertionsinduzierte anodische Auflösung</b>
IFFT	<b>inverse fast Fourier transformation</b>
iHE	<b>innere Helmholtz-Ebene</b>
ITO	<b>indium tin oxide</b>

k	kathodisch
LUMO	<b>l</b> owest <b>u</b> noccupied <b>m</b> olecular <b>o</b> rbital
Me	<b>M</b> etall
MeN <sub>4</sub> C	<b>M</b> etall- <b>N</b> <sub>4</sub> - <b>C</b> helat
MePc	<b>M</b> etall <b>p</b> hthalocyanin
MeTAA	<b>M</b> etall <b>t</b> etra <b>a</b> za <b>a</b> nnulen
MeTPP	<b>M</b> etall <b>t</b> etra <b>p</b> henyl <b>p</b> orphin
MeTSPc	<b>M</b> etall <b>t</b> etra <b>s</b> ulf <b>p</b> hthalocyanin
MS	<b>M</b> assenspektrometer (-metrie, -gramm)
NiPc	<b>N</b> ickel <b>p</b> hthalocyanin
OSC	<b>o</b> scillator
ox	Oxidation; Index
P-CVP	<b>p</b> lasma induced <b>c</b> hemical <b>v</b> apor <b>d</b> eposition
Pc	<b>P</b> hthalocyanin
PID	(-Regler); <b>I</b> ntegrierender, <b>d</b> ifferenzierender <b>P</b> roportionalregler
PE	<b>P</b> oly <b>e</b> thylen
PETP	<b>P</b> oly <b>e</b> thylenglyk <b>o</b> l <b>t</b> ere <b>p</b> hthalat
PP	<b>P</b> oly <b>p</b> ropylen
PPS	<b>P</b> oly <b>p</b> henylensulfid
PTFE	<b>P</b> oly <b>t</b> etra <b>f</b> luoroethylen (Teflon)
Pt100	Pt-Temperaturwiderstand mit 100 Ω
PVD	<b>p</b> hysical <b>v</b> apor <b>d</b> eposition
py-CoTPP	<b>p</b> yrolysiertes <b>C</b> obalt <b>t</b> etra <b>p</b> henyl <b>p</b> orphin
poly	polymerisiert
Q	Chinon
red	Reduktion; Index
REM	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop(ie)
R-Profil	<b>R</b> auhigkeitsprofil
RRSE	<b>R</b> otierende <b>R</b> ing-/ <b>S</b> cheibenelektrode
RSE	<b>R</b> otierende <b>S</b> cheibenelektrode
RSH	Thiol
RSSR	Disulfid
RSO <sub>3</sub> H	Sulfonsäure
SHE	<b>s</b> tandard <b>h</b> ydrogen <b>e</b> lectrode
sat.	gesättigt
solv	gelöst; Index
SSCE	<b>s</b> aturated <b>s</b> odium <b>c</b> hloride <b>c</b> alomel <b>e</b> lectrode
TAA	<b>T</b> etra <b>a</b> za <b>a</b> nnulen

---

TEM	<b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskop(ie)
TPP	<b>T</b> etraphenyl <b>p</b> orphin
tridest.	dreifach destilliert
UV/vis	<b>u</b> ltraviolett/sichtbar

## 6.2 Symbole

$A$	Querschnitt, Fläche	$\text{cm}^2$
$A_{akt}$	Aktive Fläche	$\text{cm}^2$
$C$	Kapazität	$\mu\text{F}$
$C_A$	flächenspezifische Kapazität	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$C_{ad}$	Adsorptionskapazität	$\mu\text{F}$
$C_H$	Helmholtz-Kapazität	$\mu\text{F}$
$C_{OZ}$	Kapazität der Oberflächenzustände	$\mu\text{F}$
$C_{RL}$	Raumladungskapazität	$\mu\text{F}$
$c_A$	Oberflächenkonzentration	$\text{mol}/\text{cm}^2$
$c_m$	Massenkonzentration	$\mu\text{g}/\text{g}$
$\Delta c$	Oberflächenkonzentrationsänderung	$\text{mol}/\text{cm}^2$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2/\text{s}$
	Dichtemittel einer Verteilungsfunktion	
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$\Delta \bar{G}^\ddagger$	mittlere freie Aktivierungsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$d$	Dicke; Durchmesser	$\text{m}$
$d_1$	Schichtdicke im 1. Zyklus	$\text{nm}$
$d_{10}$	Schichtdicke im 10. Zyklus	$\text{nm}$
$d_a$	Schichtdickenanzeige des Schichtdickenmonitors	$\text{nm}$
$d_n$	nominelle Schichtdicke	$\mu\text{m}$
$d_w$	wahre Schichtdicke	$\mu\text{m}$
$\bar{d}_H$	harmonischer Mittelwert der Schichtdicke	$\mu\text{m}$
$E$	Extinktion	
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ}/\text{mol}$
$F$	Faraday-Konstante	96485 $\text{As}/\text{mol}$
$\mathbf{F}[\ ]$	Fourier-Transformationsoperator	
$f$	Abkürzung für $\frac{zF}{RT}$ (für $z = 1$ und $T = 293,15 \text{ K}$ )	39,586 $1/\text{V}$
	Frequenz	$\text{Hz}$
$fg$	Geometriefaktor	
$I$	Stromstärke	$\text{A}$
$I_R$	Ringstrom an der RRSE	$\mu\text{A}$
$I_S$	Scheibenstrom an der RRSE	$\mu\text{A}$
$i$	ganzzahlige Laufvariable; Index	
$j$	Stromdichte	$\text{A}/\text{cm}^2$
	ganzzahlige Laufvariable; Index	
$j_0$	Austauschstromdichte	$\text{A}/\text{cm}^2$

$j_{gr}$	Grenzstromdichte		$A/cm^2$
$K$	Gleichgewichtskonstante		
$K_i$	Gleichgewichtskonstante bei einem bestimmten Potential		
$K_0$	Gleichgewichtskonstante bei 0 V $U_{SHE}$		
$k$	Geschwindigkeitskonstante		
$k_i$	Geschwindigkeitskonstanten		
$k_{ox}$	Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenoxidation		
$k_{red}$	Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreduktion		
$l$	Länge		cm
$l_m$	Länge der Meßstrecke		mm
$M$	Molmasse		g/mol
$m$	Masse		g
	Anzahl		
$m_e'$	chemoelektrisches Äquivalent		Ah/kg
$N()$	Normalverteilungsfunktion		
$N$	Übertragungsverhältnis		
$N_A$	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$	1/mol
$N_{exp}$	Experimentelles Übertragungsverhältnis		
$N_{th}$	Theoretisches Übertragungsverhältnis		
$n$	Stoffmenge		mol
	Exponent des CPE		
	Anzahl		
$\Delta n$	Stoffmengenänderung		mol
$P()$	Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion		
$Q$	Ladungsmenge		As
$Q_+$	positive Ladungsmenge		As
$Q_\alpha$	Ladungsmenge bis einschließlich Peak $\alpha$		As
$Q_A$	flächenspezifische Ladungsmenge		$As/cm^2$
	Ladungsmenge unter Peak A		As
$Q_{A,S}$	Ladungsmenge unter Peak A der RRSE-Scheibe		As
$Q_R$	Ring-Ladungsmenge der RRSE		As
$q$	Faktor		
$R$	Elektrischer Widerstand		$\Omega$
	Gaskonstante	8,31441	J/(K·mol)
$R_\infty$	serieller Vorwiderstand eines RC-Parallelelementes		$\Omega$
$R_F$	Faraday-Widerstand		$\Omega$
$R_M$	Widerstandsmeßwert; Materialwiderstand		$\Omega$
$R_q$	Mittenrauhwert (Standardabweichung des Rauheitsprofils)		$\mu m$

$R_{RL}$	Raumladungswiderstand	$\Omega$
$R_{El}$	Elektrolytwiderstand	$\Omega$
$r$	relative Redoxkapazität	
	Radius	m
$s$	Standardabweichung	
$S_k$	Schiefe (der Amplitudendichtekurve des Rauigkeitsprofils)	
$T$	absolute Temperatur	K
$T_n$	Nachstellzeit	s
$T_v$	Vorhaltezeit	s
$t$	Zeit	s
$t_0$	Zeit = 0	s
$U$	Potential, Spannung	V
$U_{Ag}$	Potential bezüglich der Silberlösungselektrode	V
$U_{AgCl}$	Potential bezüglich der Silberchloridelektrode	V
$U_0$	Ruhe- bzw. Gleichgewichtspotential	V
$U_{1/2}$	Halbstufenpotential	V
$U_P$	Peakpotential	V
$U_{SHE}$	Potential bezüglich der Standardwasserstoffelektrode	V
$U_{SSCE}$	Potential bezüglich der ges. NaCl-Kalomelektrode	V
$U_S$	Potential bezüglich der Normal-Quecksilber-I-Sulfatelektrode	V
$V$	Volumen	cm <sup>3</sup>
$V_{ges}$	Gesamtvolumen	cm <sup>3</sup>
$v_S$	Spannungsgeschwindigkeit	mV/s
$w$	Gewichte bei der Berechnung von gewichteten Mittelwerten	
$X_P$	Proportionalbereich	%
$x$	stöchiometrischer Faktor	
	Laufvariable	
$\bar{x}_H$	gewichteter harmonischer Mittelwert	
$Y$	Admittanz	S
$Y_{RC}$	Admittanz eines RC-Parallelgliedes	S
$Y_0$	charakteristische Größe des CPE (Admittanz für $n = 0$ ; Kapazität für $n = 1$ )	$\frac{s^n}{\Omega}$
$y$	Insertionsgrad	
	Laufvariable	
$y_\alpha$	Insertionsgrad der Stufe $\alpha$	
$Z$	Impedanz	$\Omega$
$z$	Elektronenzahl	
$Z'$	Realteil der Impedanz	$\Omega$
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz	$\Omega$

$\alpha$	Durchtrittsfaktor	
$\beta$	Faktor zur Verminderung der Galvani-Spannung	
$\chi$	Massenbruch	%
$\varphi$	Phasenwinkel zwischen $Z''$ und $Z'$	°
	Galvani-Potential	V
$\Delta\varphi$	Galvani-Spannung	V
$\gamma$	Abweichung von der mittleren freien Aktivierungsenthalpie	J/mol
$\eta$	Überspannung	V
$\kappa$	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	S/cm
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\mu$	Masseausnutzungsgrad	
$\pi$	Pi	3,14159...
$\Theta$	Einstrahlwinkel (Röntgendiffraktometrie)	°
	Bedeckungsgrad	
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega\text{cm}$
	Dichte	$\text{g/cm}^3$
$\Sigma$	Summenzeichen	
$\sigma$	Standardabweichung	
$\sigma^2$	Varianz einer Wahrscheinlichkeitsverteilung	
$\vartheta$	Temperatur	°C
$\tau$	Zeitkonstante	s
$\omega$	Drehzahl	U/min
	Kreisfrequenz ( $2\pi f$ )	Hz
$\emptyset$	Durchmesser	mm
$\emptyset_a$	Außendurchmesser	mm
$\emptyset_i$	Innendurchmesser	mm



# Lebenslauf

Name: Rolf Jansen  
Geboren: 14. Januar 1961 in Dorsten  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch



## Schule und Beruf

- 1.08.67 - 30.06.71** Johannes-Grundschule Dorsten
- 16.08.71 - 25.07.77** Gerhart-Hauptmann-Realschule Dorsten,  
mit Abschluß (Fachoberschulreife)
- 1.09.77 - 29.01.81** Berufsausbildung zum Chemielaboranten bei der  
Ruhrgas AG, Labor Dorsten, mit Abschluß
- 1.02.81 - 31.03.81** Chemielaborant bei der Ruhrgas AG, Labor Dorsten
- 1.04.81 - 30.06.82** Wehrdienst, 1./Sanitätsbataillon 11, 2950 Leer
- 1.05.82 - 30.07.82** Chemielaborant bei der Ruhrgas AG, Labor Dorsten
- 1.08.82 - 30.06.83** Besuch der Hans-Böckler-Kollegschule, Marl  
– Fachoberschule für Technik, Chemie –,  
mit Abschluß (Fachhochschulreife)

## Studium

- 22.08.83** Chemiestudium (Dipl. II) an der Universität-GH-Duisburg
- 30.09.85** Vordiplom im Fach Chemie
- 04.01.88** Diplomarbeit mit dem Thema:  
*„Heterogene Redoxkatalyse an Graphitelektroden“*  
bei Herrn Prof. Dr. Beck im Fachgebiet Elektrochemie (FB6)  
an der Universität-GH-Duisburg
- 05.10.88** Abschluß Diplom II im Fach Chemie
- 02.01.89 - 31.06.92** Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Elektrochemie;  
Durchführung der praktischen Arbeiten zur vorliegenden  
Dissertation