



Application Note AN-EC-030

Elektrochemie von Mikroelektroden: ein Vergleich mit Elektroden üblicher Größe

Ein Weg zur Überwindung von Diffusionsbeschränkungen bei elektrochemischen Experimenten

In dieser Application Note werden die elektrochemischen Eigenschaften von Elektroden mit einer mikrometergroßen Oberfläche mit den elektrochemischen Eigenschaften von Elektroden mit einer millimetergroßen Oberfläche verglichen.

Der Vergleich erfolgt durch zyklische Voltammetrie in einer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Ferri/Ferro)-Lösung, und die Unterschiede in den Voltammogrammen werden mit den unterschiedlichen Diffusionsprofilen an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen erklärt.

Mikroelektroden sind Elektroden, die zumindest in einer Dimension so klein sind, dass die Eigenschaften an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche von der Größe abhängen. Mikroelektrodenoberflächen können verschiedene Formen haben, wie z. B. kugelförmig, halbkugelförmig, scheibenförmig, drahtförmig, linienförmig und ringförmig. In dieser Application Note liegt der Schwerpunkt auf Scheiben-Mikroelektroden, auch Mikroscheiben genannt, mit einer Oberfläche in der Größenordnung von Quadratmikrometern (μm^2). Im Vergleich dazu haben Makroelektroden eine planare Oberfläche in der

Größenordnung von Quadratmillimetern (mm^2) oder mehr.

Der Unterschied in der Oberfläche zwischen Makro- und Mikroelektroden führt zu Unterschieden in den Diffusionsprofilen elektroaktiver Spezies aus dem Bulk-Elektrolyten zur Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche. Bei Makroelektroden führt die planare Oberfläche zu einem semi-unendlichen Diffusionsfeld (**Abbildung 1**, oben). Bei Mikroelektroden mit einer Scheibenoberfläche ist das Diffusionsfeld dagegen halbkugelförmig (**Abbildung 1**, unten).

EINFÜHRUNG

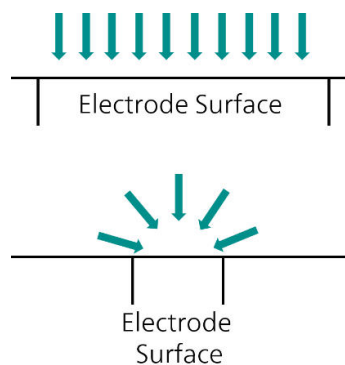


Abbildung 1. Abbildungen des Diffusionsprofils (grüne Pfeile) von elektroaktiven Spezies. Oben: das planare Diffusionsprofil einer Makroelektrode. Unten: das halbkugelförmige Diffusionsprofil einer Mikroscheibenelektrode.

Die unterschiedlichen Diffusionsprofile sind für die Unterschiede im elektrochemischen Verhalten der Mikroelektroden im Vergleich zu den Makroelektroden verantwortlich, wie im Abschnitt Ergebnisse gezeigt wird.

Der an Mikroelektroden gemessene Strom liegt in der Regel im Bereich von pA bis nA, also um Größenordnungen niedriger als der an

Makroelektroden gemessene Strom. Die kleinen Ströme, die an Mikroelektroden beobachtet werden, reduzieren oder eliminieren den ohmschen Spannungsabfall (E_{ohmic} , *IR-Drop*), der als das Produkt aus dem Strom (i) und dem Elektrolytwiderstand zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode, dem sogenannten unkompensierten Widerstand (R_u), definiert ist.

$$\Delta E_{ohmic} = iR_u$$

Die Fähigkeit von Mikroelektroden, den ohmschen Spannungsabfall zu reduzieren oder zu eliminieren, ermöglicht es Forschern, Experimente in hochohmigen Umgebungen durchzuführen, die mit Makroelektroden nicht untersucht werden können (z. B. unpolare Lösungsmittel, überkritische Fluide und Feststoffe) [1].

Mikroelektroden werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt: in der analytischen Elektrochemie aufgrund der höheren Empfindlichkeit der anodischen Stripping-Voltammetrie, in der grundlegenden Elektrochemie zur Untersuchung schneller Elektronentransfers und gekoppelter chemischer Reaktionen sowie in Anwendungen zur Untersuchung von Reaktionen mit Elektrolyten geringer Leitfähigkeit. Ihre kleine Oberfläche ist auch in der Sensorforschung und in der medizinischen

und biologischen Forschung von Vorteil [2]. Aufgrund des geringen gemessenen Stroms könnte die Verwendung eines Faradayschen Käfigs erforderlich sein, um das Umgebungsrauschen zu verringern und das Signal-Rausch-Verhältnis der gemessenen elektrochemischen Signale zu verbessern. Außerdem könnte die Verwendung von Sub-Nanoampere-Strombereichen hilfreich sein, um die Stromauflösung zu erhöhen. Bei elektrochemischen Messungen mit Mikroelektroden muss besonders darauf geachtet werden, dass keine Verunreinigungen im System vorhanden sind. Geringe Mengen von Verunreinigungen auf der Oberfläche könnten einen erheblichen Teil der elektroaktiven Oberfläche blockieren und so die elektrochemische Reaktion des gemessenen Systems verändern.

Für die Experimente wurde als Messtechnik die zyklische Voltammetrie (CV) eingesetzt, mit zwei Zyklen pro Experiment: Vom OCP zu +0,5 V, danach zu -0,5 V und zurück zum OCP. Die Scanrate betrug 100 mV/s bei einem Potentialschritt von 2,44 mV. Alle genannten Potentiale sind auf das OCP bezogen

Als Arbeitselektroden wurden eine Scheibenelektrode aus Gold (Au) mit einem Durchmesser von 3 mm (Oberfläche ca. 0,07 cm²) und eine Mikroelektrode aus Gold (Au) mit einem Durchmesser von 10 µm (7,85E-7 cm² bzw. 78,5 µm²

Oberfläche) verwendet. Des Weiteren wurde eine Metrohm-Platinblech-Gegenelektrode und eine Metrohm-Ag/AgCl-Referenzelektrode (mit 3 mol/L KCl) in der elektrochemischen Messzelle eingesetzt. Als Elektrolyt wurde eine wässrige 0,1 M Natriumhydroxid Lösung (NaOH) mit 0,05 mol/L Kaliumhexacyanidoferrat (II) (K₄[Fe(CN)₆] oder Fe²⁺) und 0,05 mol/L Kaliumhexacyanidoferrat (III) (K₃[Fe(CN)₆] oder Fe³⁺) verwendet. Fe²⁺ und Fe³⁺ sind die aktiven Spezies, die der Reduktion/Oxidation unterliegen. Für die Experimente wurde Reinstwasser (UPW) benützt.

Vor Beginn der Experimente wurden die Arbeitselektroden mit Aluminiumoxidpulver (Korngröße 0,3 µm) poliert und anschließend mit Reinstwasser gespült. Die Mikroelektrode wurde zusätzlich elektrochemisch in 0,5 M Schwefelsäure (H_2SO_4) gereinigt mittels zyklischer Voltammetrie. Dabei wurden 100 Zyklen zwischen -1 V und +1,5 V,

mit einer Scanrate von 1 V/s durchgeführt. Alle genannten Potentiale sind auf das OCP bezogen. Als Gegenelektrode diente eine Platinblech-Elektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (3 mol/L KCl) von Metrohm.

Die Experimente wurden mit einem VIONIC-Messsystem durchgeführt (**Abbildung 2**).

EXPERIMENTELLER AUFBAU

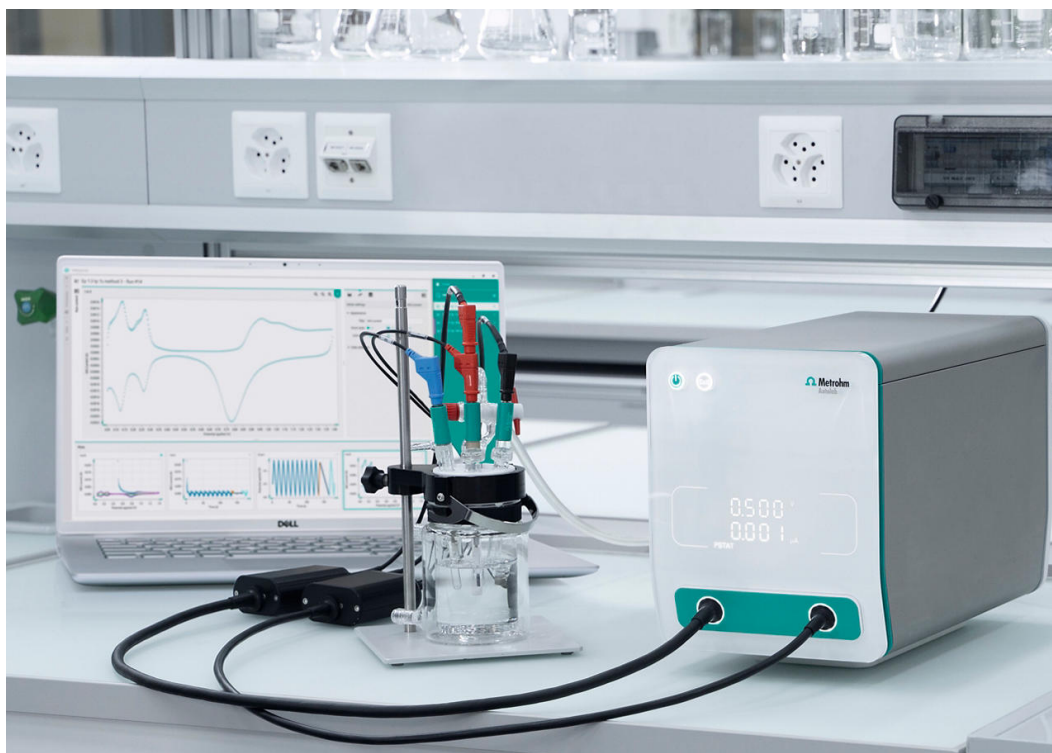


Abbildung 2. VIONIC powered by INTELLO.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die folgenden Diagramme zeigen den zweiten Zyklus der CV-Ergebnisse. **Abbildung 3** zeigt das

zyklische Voltammogramm für die Goldelektrode mit 3 mm Durchmesser.

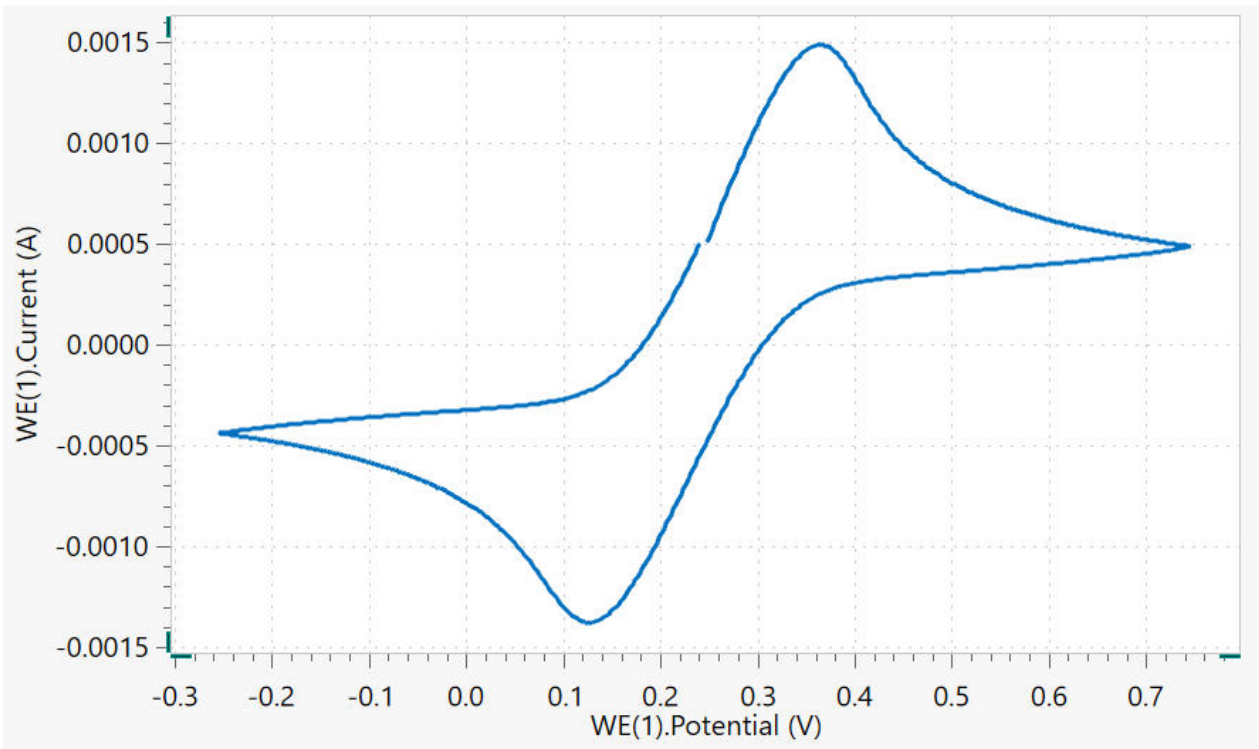
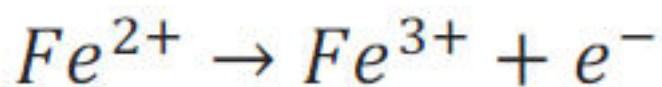


Abbildung 3. Das zyklische Voltammogramm einer Ferri (Fe(III))/Ferro (Fe(II))-Lösung bei einer Scanrate von 100 mV/s an einer Goldelektrode mit 3 mm Durchmesser.

Wenn das Potential auf höhere Werte als das OCP eingestellt wird, werden die Fe^{2+} -Ionen an der

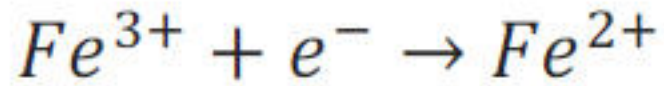
Grenzfläche zu Fe^{3+} oxidiert.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der für die Oxidation verantwortliche Ladungstransfer nimmt weiter zu, ebenso wie der daraus resultierende anodische (positive) Strom. Die Oxidation setzt sich fort, bis der Ladungstransfer durch den Massentransport der Fe^{2+} -Ionen zur Elektrodenoberfläche begrenzt wird, was zu einer

Abnahme des Stroms führt, wie zwischen +0,35 V und +0,75 V zu sehen ist, mit einem Strom-Peak bei etwa +0,35 V. Ähnliche Überlegungen können für die Reduktion der Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} angestellt werden, wenn das Potential auf niedrigere Werte als das OCP eingestellt wird.



In diesem Fall nimmt der für die Reduktion verantwortliche Ladungstransfer weiter zu, ebenso wie der daraus resultierende kathodische (negative) Strom. Der Strom steigt weiter an, bis der Ladungstransfer durch den Massentransport des Fe^{3+} -Ions zur Elektrodenoberfläche begrenzt wird,

was zu einer Abnahme des negativen Stroms führt, wie zwischen +0,12 V und -0,35 V zu erkennen ist, mit einem negativen Strom-Peak bei etwa +0,12 V. Das zyklische Voltammogramm für die Goldelektrode mit 10 m Durchmesser ist in **Abbildung 4** dargestellt.

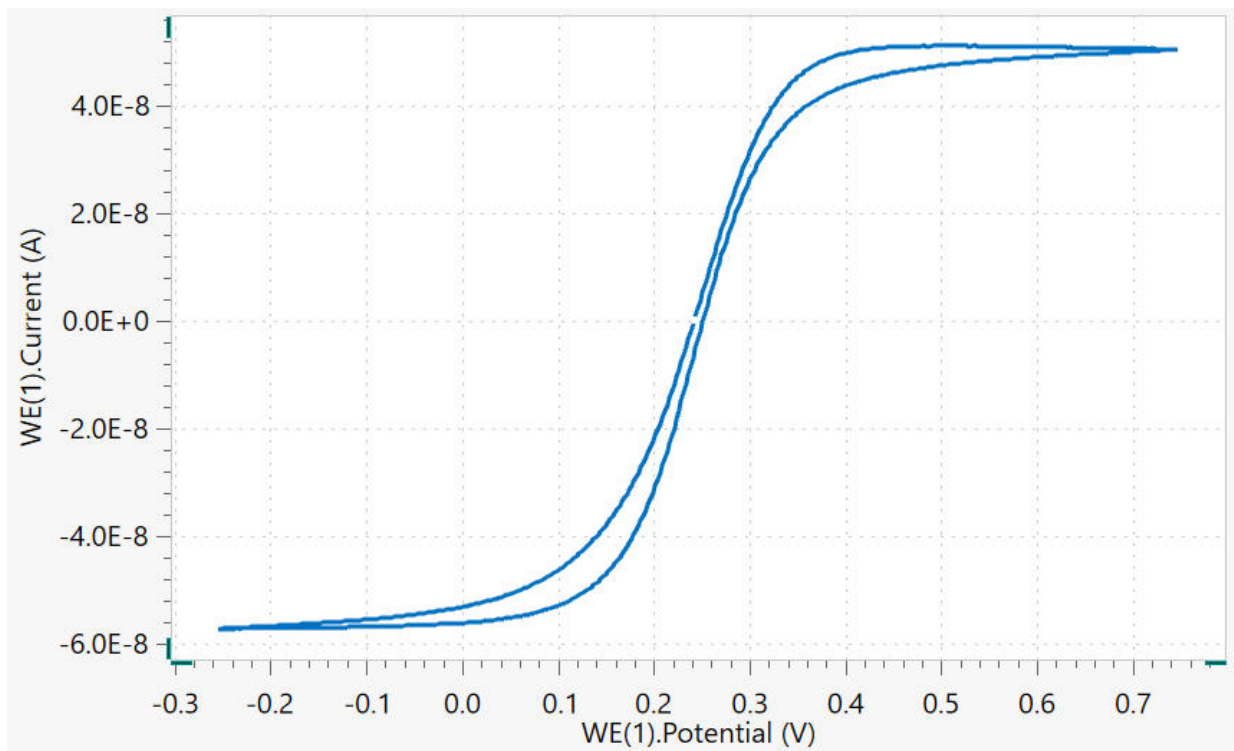


Abbildung 4. Zyklisches Voltammogramm einer Ferri (Fe(III))/Ferro (Fe(II))-Lösung bei einer Scanrate von 100 mV/s an einer Goldelektrode mit 10 µm Durchmesser.

Während des Oxidations- und Reduktionsprozesses haben die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen einen **verstärkten Massentransport** mit einem stationären halbkugelförmigen Diffusionsprofil (**Abbildung 1**) in Richtung der Mikroelektrodenoberfläche. Daher steigt der anodische Strom an und der kathodische (negative) Strom nimmt ab, bis ein Grenzwert erreicht ist. Dies ist der Grund dafür, dass die Oxidations- und Reduktionspeaks (die bei Makroelektroden zu beobachten sind in **Abbildung 3**) in dem in **Abbildung 4** dargestellten zyklischen

Voltammogramm nicht vorhanden sind. Diese Ströme werden als «Grenzströme» bezeichnet und sind durch das Gleichgewicht zwischen dem Ladungstransfer und dem Massentransport gegeben. Bemerkenswert ist auch der große Unterschied der gemessenen Ströme zwischen Makroelektroden (Spitzenströme bei $\pm 1,5 \text{ mA}$) und Mikroelektroden (Grenzströme bei $\pm 50 \text{ nA}$), der auf den großen Unterschied in der Oberfläche der beiden Elektrodentypen zurückzuführen ist.

In dieser Application Note wird die elektrochemische Reaktion von zwei Arbeitselektroden mit unterschiedlicher Oberfläche verglichen. Zwei Goldscheibenelektroden (Durchmesser von 3 mm und 10 mm) werden für die zyklische Voltammetrie in einer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Lösung eingesetzt. Der Unterschied in den zyklischen Voltammogrammen wird auf die unterschiedlichen Diffusionsprofile an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche zurückgeführt. Im Falle der Goldscheibenelektrode mit 3 mm

Durchmesser wird die Reaktion zunächst durch die Ladungstransferkinetik gesteuert und dann durch den Massentransport begrenzt. Bei der Goldscheibenelektrode mit einem Durchmesser von 10 mm wird die Reaktion nur durch die Reaktionskinetik gesteuert, wobei der Strom ansteigt, bis ein Gleichgewicht zwischen Ladungstransfer und Massentransport erreicht ist, was zu einem Stromplateau führt («Grenzstrom»).

LITERATURVERZEICHNIS

1. Robert J. Förster. Mikroelektroden: Neue Dimensionen in der Elektrochemie. *CSaum. Soc. Rev. RSC Publ.* **1994**, Nr. 4, 289–297.
<https://doi.org/10.1039/CS9942300289>.
2. Derek Plechter. Warum Mikroelektroden? *Mikroelektroden-Theorie-Appl.* **1991**, 3–16.

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software **INTELLO** von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ± 50 V
- Standardstrom: ± 6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 s

Im Preis für den **VIONIC** sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analogger Scan