

Die Elektroden-Elektrolyt- Phasengrenze

Prof. Dr.-Ing. Thomas Stieglitz

Lehrstuhl für Biomedizinische Mikrotechnik

Raum 102-00-073

Tel.: 7471

Email: stieglitz@imtek.de

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



UNI
FREIBURG



Department of Microsystems Engineering

Die Phasengrenze Metall-Elektrolyt

- elektrochemische Vorgänge
- elektrische Modellierung
- Charakterisierung

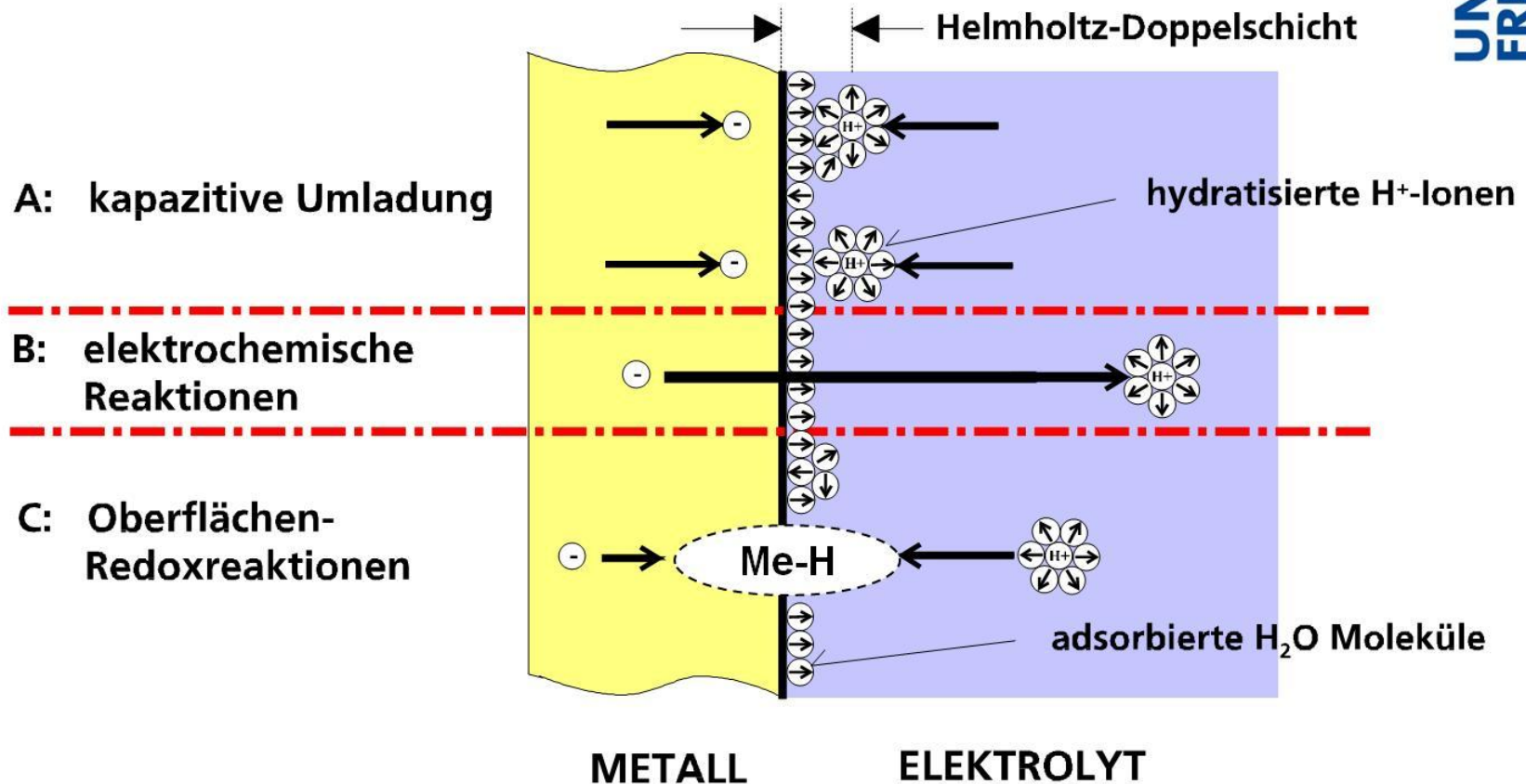
Die Elektroden-Elektrolyt- Phasengrenze

Vorgänge an der Phasengrenze

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



UNI
FREIBURG



Ziel: Transfer von Elektronenleitung im Metall zu Ionenleitung im Elektrolyten

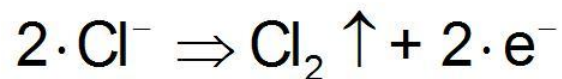
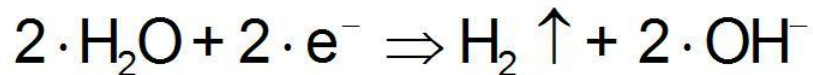
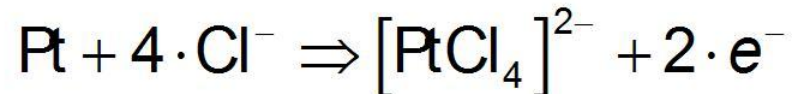
Helmholtz-Doppelschicht

- Doppelschicht aus Wasser (Dipolen) und hydratisierten Ionen
- Ladung / Entladung der Doppelschicht
- „Plattenkondensator“
- geometrische Oberfläche glatter Metallelektroden
- Ladungsdichte: $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Erweiterung der Beschreibung

- Gouy-Chapman-Stern
- genauere Beschreibung der Diffusionsvorgänge
- in Elektrolyten hoher Konzentration durch Helmholtz-Modell annäherbar

Ladungstransfer über Redoxreaktion
nicht-ortsfeste Redoxreaktionen
Reaktionspartner stehen nicht mehr für eine
Umkehrung der Reaktion zur Verfügung
Veränderung der biologischen Umgebung

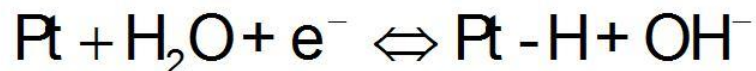


↑ : Gasentwicklung



ortsfeste Redoxreaktionen

Nutzen: Ladungstransfer über Phasengrenze
erhöhen



Einfaches Ersatzschaltbild der Phasengrenze

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



UNI
FREIBURG

Phasengrenze = Elektrode

alle Vorgänge können parallel stattfinden

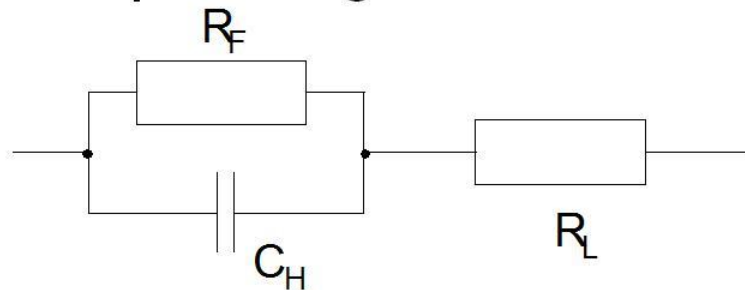
Faraday-Widerstand \rightarrow Material

Helmholtz-Kapazität \rightarrow Oberfläche

Leitungswiderstand \rightarrow Elektrolyt

unter Umständen: serielle Spannungsquelle

\rightarrow Überspannungen

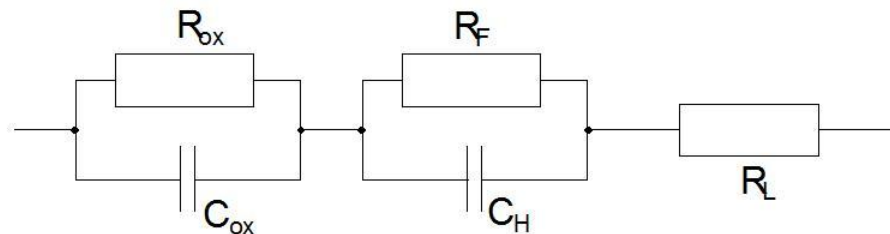
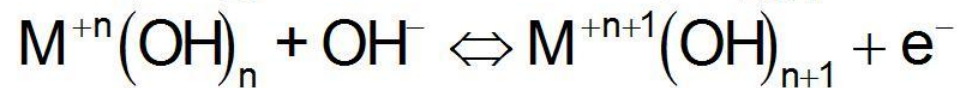


$$\underline{Z} = \frac{1}{\frac{1}{R_F} + j \cdot \omega \cdot C_H} + R_L$$

$$f_g = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot C_H \cdot R_F}$$

Änderung der Valenzen von Metallen in Verbindungen, z.B. Iridiumoxid

Ergänzung des Ersatzschaltbildes um serielle Komponente



$$\underline{Z} = \frac{1}{\frac{1}{R_{ox}} + j \cdot \omega \cdot C_{ox}} + \frac{1}{\frac{1}{R_F} + j \cdot \omega \cdot C_H} + R_L$$

Reaktionen an Elektroden I

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



UNI
FREIBURG

Elektrodenreaktion		Reversibles Potential E ₀ (V) vs. RHE
1.	<p>Eisen: Auflösung/Abscheidung:</p> $\text{Fe} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \cdot \text{e}^{-}$	-0,030
2.	<p>Oxidation/Reduktion organischer Moleküle:</p> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \cdot \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 6 \cdot \text{CO}_2 + 24 \cdot \text{H}^{+} + 24 \cdot \text{e}^{-}$	-0,015
3.	<p>Wasserstoff-Oxidation/-entwicklung:</p> $\text{H}_2 \Leftrightarrow 2 \cdot \text{H}^{+} + 2 \cdot \text{e}^{-}$	0,000
4.	<p>H-Atom: Oxidation/Reduktion:</p> $\text{Pt-H} \Leftrightarrow \text{Pt} + \text{H}^{+} + \text{e}^{-}$	Aktivität ist potentialabhängig
5.	<p>Oberflächen-Oxidation/-reduktion von Iridium:</p> $\text{Ir} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{IrO} + 2 \cdot \text{H}^{+} + 2 \cdot \text{e}^{-}$ $\text{Ir} + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{IrO}_2 + 4 \cdot \text{H}^{+} + 4 \cdot \text{e}^{-}$ $\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2 \cdot \text{IrO}_2 + 2 \cdot \text{H}^{+} + 2 \cdot \text{e}^{-}$	<p>0,870</p> <p>0,926</p> <p>0,926</p>

Reaktionen an Elektroden II

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



UNI
FREIBURG

Elektrodenreaktion		Reversibles Potential E_0 (V) vs. RHE
6.	Oberflächen-Oxidation/-reduktion von Platin: $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Pt} - \text{H} + \text{OH}^-$	0,980
7.	Platin: Auflösung/Abscheidung: $\text{Pt} + 4 \cdot \text{Cl}^- \Leftrightarrow [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2 \cdot \text{e}^-$	1,143
8.	Sauerstoff-Entwicklung/Reduktion:	
	$2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4 \cdot \text{H}^+ + 4 \cdot \text{e}^-$	1,228
9.	Anion: Oxidation/Reduktion:	
	$\text{Cl}^- + 4 \cdot \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{ClO}_4^- + 8 \cdot \text{H}^+ + 8 \cdot \text{e}^-$	1,389
	$\text{Cl}^- + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{ClO}_2^- + 4 \cdot \text{H}^+ + 4 \cdot \text{e}^-$	1,599
	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{ClO}^- + 2 \cdot \text{H}^+ + 2 \cdot \text{e}^-$	1,715
	$2 \cdot \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2 \cdot \text{e}^-$	1,774

RHE: reversible hydrogen electrode

Darstellung der Impedanz (II)

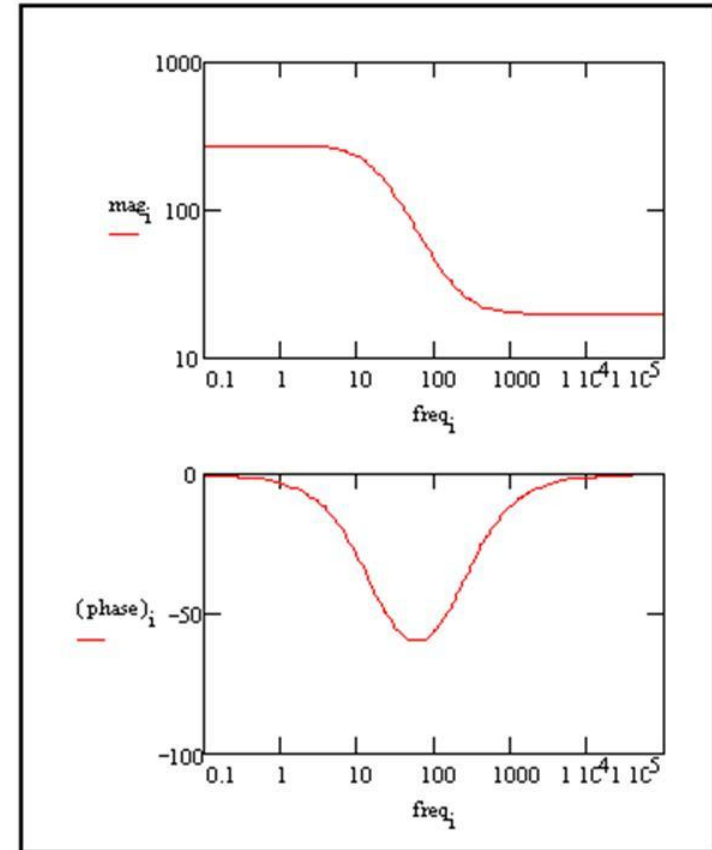
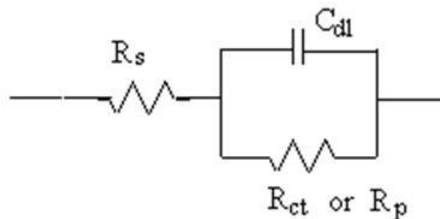
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



UNI
FREIBURG

Bode-Diagramm

- Betrag $|Z|$ und Phase φ
- $\log |Z|$ vs. $\log f$
- φ vs. $\log f$



Beispiel: Impedanz von Elektroden

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

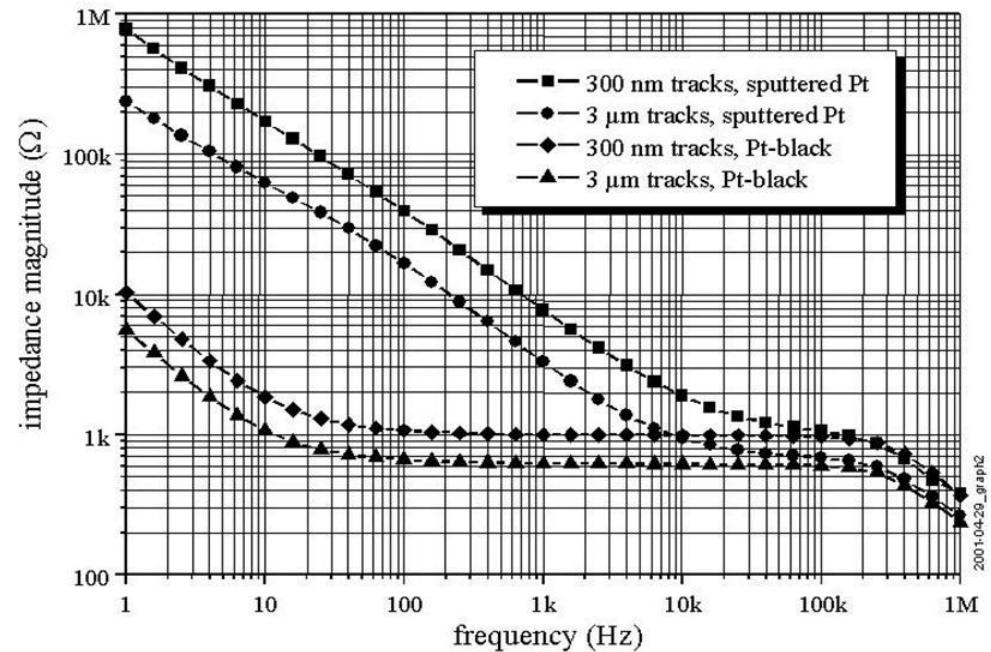


UNI
FREIBURG

3-Elektroden-Messung

Kenngroößen:

- Gold Leiterbahnen
- Platin Elektroden
- Durchmesser: 500 μm



Pt-black has larger surface

Zusammenfassung

Sie kennen...

- die Vorgänge an der Elektroden-Elektrolyt-Phasengrenze
- Methoden zur Charakterisierung von Elektroden
- das elektrische Ersatzschaltbild der Phasengrenze
- die Unterscheidung von Elektroden erster und zweiter Art
- reversible, nicht reversible, polarisierbare und nicht polarisierbare Elektroden