

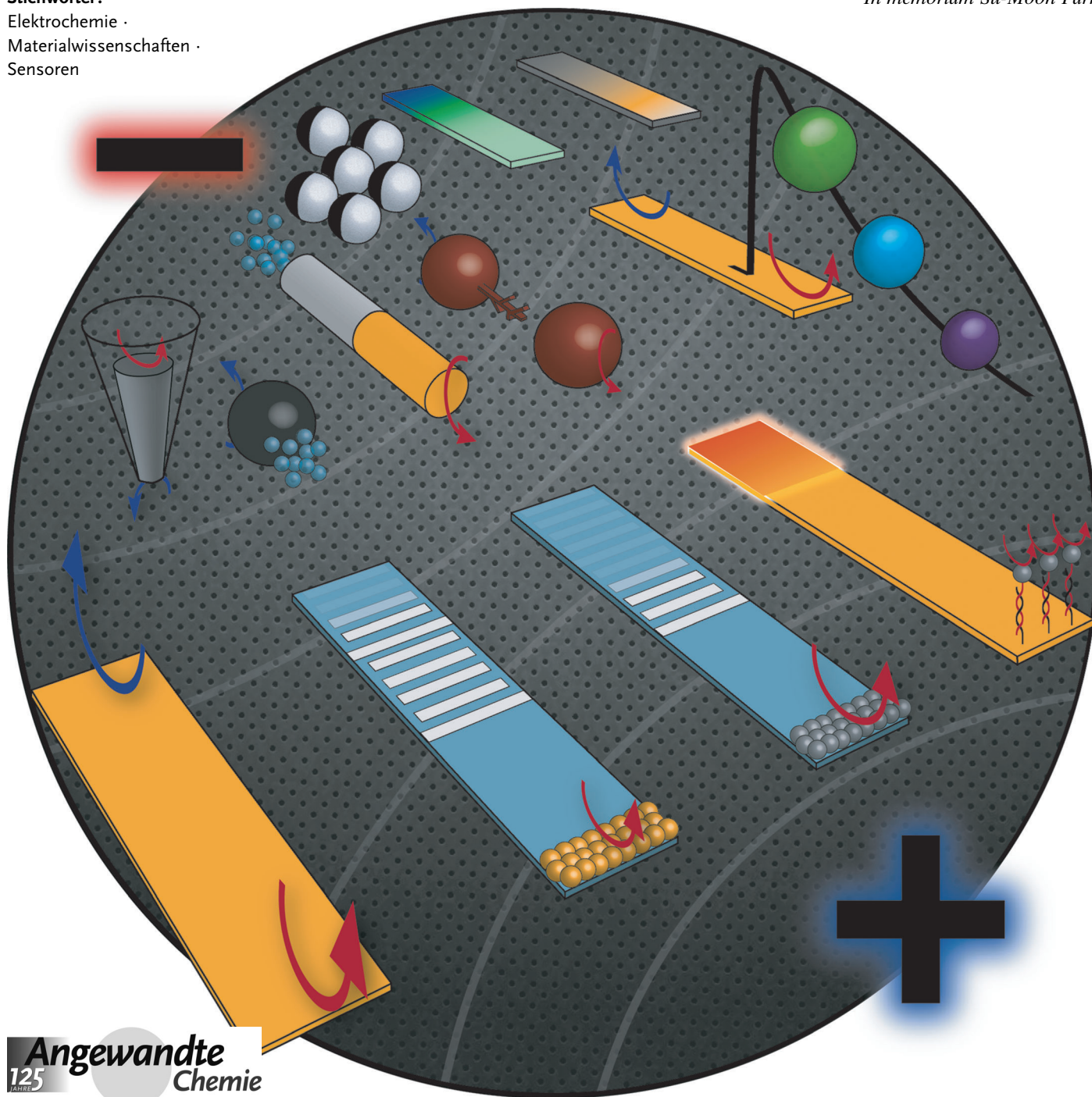
Bipolare Elektrochemie

Stephen E. Fosdick, Kyle N. Knust, Karen Scida und Richard M. Crooks*

Stichwörter:

Elektrochemie ·
Materialwissenschaften ·
Sensoren

In memoriam Su-Moon Park



Eine bipolare Elektrode (BPE) ist ein elektrisch leitfähiges Objekt, an dessen äußeren Enden elektrochemische Reaktionen ablaufen, ohne dass ein direkter Ohm'scher Kontakt vorhanden sein muss. Es reicht, an eine Elektrolytlösung mit eingetauchter BPE eine Spannung anzulegen, und ab einer bestimmten Potentialdifferenz zwischen BPE und Lösung laufen Oxidations- und Reduktionsreaktionen ab. Meist reicht eine einzige Gleichstromquelle oder sogar nur eine Batterie aus, um selbst sehr große Elektrodenanordnungen mit Spannung zu versorgen. Somit können neue Materialien für vielfältige Anwendungen kabellos elektrolytisch hergestellt und auf ihre Eigenschaften hin überprüft werden. Auch bipolar-elektrochemische Anwendungen mit mobilen, sich frei in Lösung bewegendenden Elektroden, die Mikroschwimmer genannt werden, sind möglich.

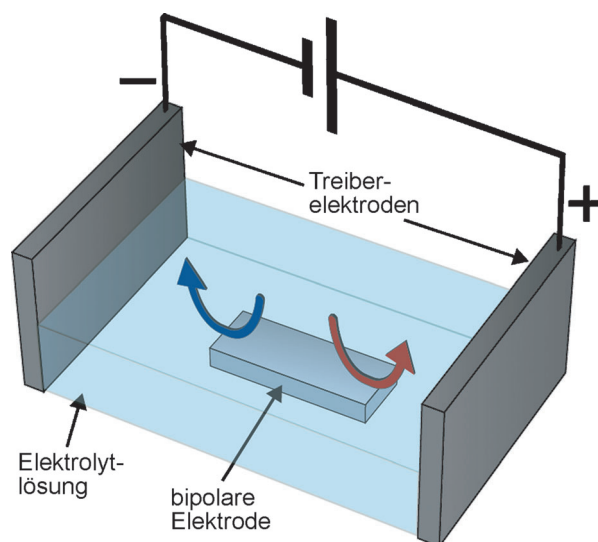
1. Einleitung

Ziel dieses Aufsatzes ist es, vor allem Biologen und Physiker mit dem Konzept der bipolaren Elektrochemie besser vertraut zu machen und gleichzeitig auf interessante Neuentwicklungen und Anwendungsmöglichkeiten hinzuweisen. Schon seit einigen Jahren halten elektrochemische Methoden in großem Umfang Einzug in andere Wissenschaftszweige. Daher gewinnen gewisse Unzulänglichkeiten von Technik, Instrumentierung und Theorie stark an Bedeutung, und deren Erklärung ist ein wichtiges Ziel dieses Aufsatzes. Problematisch ist z. B. die Ausstattung von Nanoelektroden mit direkten elektrischen Kontakten, die simultane Steuerung und das Auslesen von sehr großen Elektrodenanordnungen, die Ansteuerung von mobilen Elektroden in Lösung, die Einhaltung einer nicht uniformen Potentialdifferenz über die Elektrodenoberfläche und die Steuerung und Kontrolle eines lokalen Potentials in Lösung durch Elektroden. Mit diesem Aufsatz wollen wir zeigen, dass all diese Punkte sich (zumindest teilweise) mit bipolaren Elektroden (BPEs) lösen lassen.

Die der bipolaren Elektrochemie zugrunde liegenden Prinzipien werden in Abschnitt 2 genauer erläutert. Dennoch wollen wir an dieser Stelle zum besseren Verständnis einen kurzen Überblick geben. In Schema 1 ist ein experimenteller Aufbau gezeigt, wie er für bipolar-elektrochemische Anwendungen typisch ist. Nach Einstellung eines uniformen elektrischen Felds über die Elektrolytlösung durch die Treiberelektroden kommt es zu Faraday'schen Reaktionen am anodischen (blauer Pfeil) und kathodischen (roter Pfeil) BPE-Pol. Die höchste Potentialdifferenz liegt hierbei, wie weiter unten noch genauer erläutert wird, an der Grenzfläche zwischen Lösung und BPE-Ende an, und dort werden Faraday'sche Prozesse als erstes beobachtet.

Betrachten wir in einem einfachen Gedankenexperiment die in Schema 1 gezeigte elektrochemische Zelle. Sie enthält eine BPE aus Platin und eine wässrige Lösung mit einem verdünnten inerten Elektrolyten. Wird nun eine Spannung von beispielsweise 1 V angelegt, kommt es weder an den Treiberelektroden noch an der BPE zu Faraday'schen Reaktionen. Wird jedoch ein kritischer Spannungswert überschritten, der von verschiedenen experimentellen Faktoren

abhängt, bilden sich an den Polen der BPE Gasbläschen. Deren Analyse zeigt dann, dass am kathodischen Pol Wasserstoff und am anodischen Pol Sauerstoff entstanden ist. Anders gesagt läuft an beiden Polen eine Wasserelektrolyse ab, auch wenn das Oberflächenpotential der BPE an allen Stellen (nahezu) gleich ist. Die Ladungskonservierung an der BPE spielt eine große Rolle, damit $\frac{1}{2}$ O₂ und H₂ mit gleicher Geschwindigkeit gebildet werden können. Zu Faraday'schen Reaktionen kann es auch an den Treiberelektroden kommen, aber sie beeinflussen, auch wenn sie nicht gerne gesehen sind,



Schema 1.

[*] S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, Prof. R. M. Crooks
Department of Chemistry and Biochemistry and the Center for Nano- and Molecular Science and Technology
The University of Texas at Austin
105 E. 24th St., Stop A5300, Austin, TX 78712-1224 (USA)
E-Mail: crooks@cm.utexas.edu
Homepage: <http://rcrooks.cm.utexas.edu/research/index.html>

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10633
2. Grundlagen der bipolaren Elektrochemie	10634
3. Herstellung und Fabrikation von Materialien	10638
4. Sensoren und Screening-Anwendungen	10640
5. BPE-Fokussierung	10644
6. Mikroschwimmer	10647
7. Zusammenfassung und Ausblick	10648

in der Regel nicht direkt die BPE. Dies ist freilich, wie wir hiermit betonen wollen, eine stark vereinfachte Darstellung der bipolaren Elektrochemie. Auf Details und experimentelle Varianten wird weiter unten eingegangen.

Unser wichtigstes Anliegen mit diesem Aufsatz ist es, die notwendigen Grundlagen der bipolaren Elektrochemie zu vermitteln und die Anwendungsbereiche seit etwa dem Jahr 2000 zu beschreiben. Natürlich existiert die bipolare Elektrochemie schon viel länger. In den 1960er Jahren beschrieben Fleischmann, Goodridge, Wright und Mitarbeiter Elektroden in einem Fließbett, an denen sie zwischen zwei Treiberelektroden eine Spannung anlegten und somit an diskreten leitfähigen Partikeln elektrochemische Reaktionen ermöglichten.^[1–6] Seit diesen frühen Studien werden bipolare Fließbettelektroden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt, die von der Effizienzverbesserung bei der Elektrosynthese^[7–9] über den Einsatz in photoelektrochemischen Zellen^[10,11] bis hin zu Batterien reichen.^[12] In Polymerelektrolytmembran(PEM)-Brennstoffzellen bilden bipolare Platten, die als BPEs in Reihe geschaltet sind, die Kerntechnologie.^[13,14] Auch die Nachahmung von neuronalem Verhalten durch kurzgeschlossene Mikrobänder, die wie BPEs fungieren und Logikgatter bilden, ist möglich.^[15]

Während der letzten vielleicht 15 Jahre wurden viele interessante Experimente zur bipolaren Elektrochemie durchgeführt, und einige davon werden in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel diskutiert.^[124] Vielen grundsätzlichen Fragen und Anwendungen ging unsere eigene Gruppe nach. So ist in Abbildung 1a eine lichtmikroskopische Aufnahme einer in Mikrofabrikation hergestellten Anordnung von 1000 BPE-Elektroden gezeigt.^[16] Wird an diese Anordnung durch die Treiberelektroden eine Spannung oberhalb eines Schwellenwerts angelegt, so kann man am Anodenpol jeder einzelnen BPE eine elektrogenerierte Chemilumineszenz

(ECL) erkennen (Abbildung 1b). Im Ergebnis ist es also möglich, die drahtlosen BPEs in willkürlich großen Anordnungen und in einem sehr einfachen Aufbau mit Spannung zu versorgen.

Dass bipolare elektrochemische Reaktionen auch für die Bewegung von Objekten genutzt werden können, wurde ebenfalls mehrfach gezeigt.^[17–20] Dies veranschaulichen Kuhn et al. in Abbildung 2.^[21–23] Die durch elektrochemische Reaktion gebildeten Gasbläschen (d.h. H₂ oder O₂) erzeugen den nötigen Antrieb, um die kleinen BPEs in eine Richtung zu bewegen.

Auf den BPEs können auch Kompositions- oder chemische Gradienten hergestellt werden, wie Inagi, Fuchigami und Mitarbeiter durch positionsabhängige Dotierung von elektroaktiven Polymeren elegant zeigten (Abbildung 3).^[24,25] Mit der elektrokinetischen Anreicherung und Trennung von geladenen Spezies durch BPEs befasste sich auch unsere Gruppe. Wie in Abbildung 4 zu sehen, lassen sich verschiedene Ladungsmarker durch eine einzige Au-BPE in einem Mikrokanal lokal anreichern.^[26] Bis zu 500 000-fach kann ein Analyt in einem definierten Bereich angereichert werden.^[27–33] BPE-Anordnungen können auch als Sensoren und in Screeninganwendungen vielfältig eingesetzt werden,^[16,34–44] wie in Abschnitt 4 näher erläutert ist. Die bipolar-elektrochemischen Experimente werden weiter unten ausführlich beschrieben.

2. Grundlagen der bipolaren Elektrochemie

2.1. Beziehung zwischen Treiberelektroden und BPE

Entscheidend für das Verständnis der Funktionsweise der drahtlosen bipolaren Elektrochemie ist die umgekehrte Po-



Richard M. Crooks ist Robert A. Welch-Professor für Materialchemie an der University of Texas in Austin. Seine Forschungsinteressen sind unter anderem Elektrochemie, chemische Sensorik und Katalyse. Er publizierte fast 250 Forschungsarbeiten und wurde mehrfach mit Preisen ausgezeichnet, darunter dem Carl Wagner Memorial Award of the Electrochemical Society und dem American Chemical Society Electrochemistry Award.



Kyle N. Knust studierte Chemie an der University of Evansville (B.Sc. 2009) und forschte außerdem im Labor von Prof. Dennis G. Peters an der Indiana University. Derzeit ist er Doktorand in der Gruppe von Prof. Richard M. Crooks an der University of Texas in Austin. Seine Forschungsthemen sind die bipolare Elektrochemie und die Entwicklung von Lab-on-a-Chip-Technologien.



Stephen E. Fosdick erhielt 2009 seinen B.Sc. an der Iowa State University bei Prof. Emily A. Smith und wechselte anschließend zur Promotion in die Gruppe von Prof. Richard M. Crooks. Sein Forschungsschwerpunkt ist die Entwicklung von Screeningplattformen für Elektrokatalysatoren mit bipolarer Elektrochemie.



Karen Scida studierte Chemie an der University of Texas in San Antonio und arbeitete dort in der Arbeitsgruppe von Prof. Carlos Garcia. Derzeit ist sie Doktorandin in der Gruppe von Prof. Richard M. Crooks an der University of Texas in Austin. Ihr wissenschaftlicher Schwerpunkt ist die Entwicklung von Papiersensoren als Point-of-Care-Technologie und die Entwicklung von bipolaren Elektroden für analytische Anwendungen in der Mikrofluidik.

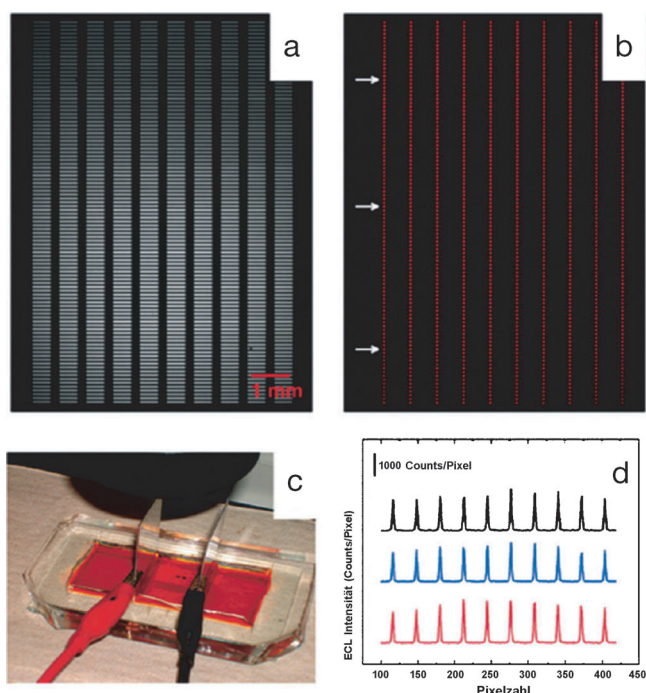


Abbildung 1. a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer Anordnung von 1000 Au-BPEs. Jede BPE ist 500 μm lang und 50 μm breit, und der Abstand zwischen den Elektroden beträgt vertikal 50 μm und horizontal 200 μm . b) Lumineszenzaufnahme der ECL-Reaktion von 5 mM [Ru(bpy)₃]²⁺ und 25 mM Tri-n-propylamin (TPA) in 0.10 M Phosphatpuffer (pH 6.9) bei E_{tot} = 85.0 V. c) Photo der bipolaren elektrochemischen Zelle. Die BPEs sind in eine Elektrolytlösung eingetaucht, die sich in einem PDMS-Reservoir befindet. Die beiden Treiberelektroden aus Edelstahl sind mit Krokodilklemmen befestigt und überspannen die Anordnung vollständig. d) Auftragung der ECL-Intensität gegen die Pixelzahl. Deutlich ist die uniforme ECL-Reaktion über die BPE-Anordnung zu erkennen (weiße Pfeile in (b)). Da die ECL um höchstens 10% schwankt, ist von einer uniformen ΔE_{elec} über die gesamte Anordnung auszugehen. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [16]. Copyright 2008 American Chemical Society.

larität der BPE-Pole relativ zu der der Treiberelektroden (Schema 2a). Diese umgekehrte Orientierung veranschaulichten Manz und Mitarbeiter durch einen Pt-Draht in einem Wägeschiffchen, das mit einer pH-Indikatorlösung gefüllt war.^[45] In Abbildung 5a ist zu erkennen, wie eine angelegte Spannung von 30 V zwischen dem roten und dem grünen Draht (den Treiberelektroden) zu einem pH-Abfall (orange) an der positiven Treiberelektrode (Anode, rot) durch die Wasseroxidation und der damit einhergehenden Produktion von H⁺ führt. An der negativen Treiberelektrode (Kathode, blau) bildet sich dagegen durch die Wasserreduktion OH⁻ und der pH-Wert steigt an, angezeigt durch die violette Indikatorfarbe. In Abbildung 5b wurde ein U-förmiger Pt-Draht (BPE) zwischen die Treiberelektroden eingesetzt. Der Farbwechsel des Indikators zeigt an, dass an den Drahtenden Wasser elektrolysiert wird, ohne dass der Draht in direkten elektrischen Kontakt zur Spannungsquelle steht. Darüber hinaus geht aus der relativen Lage der Farben hervor, dass die BPE-Pole umgekehrt zur Polarität der Treiberelektroden ausgerichtet sind.

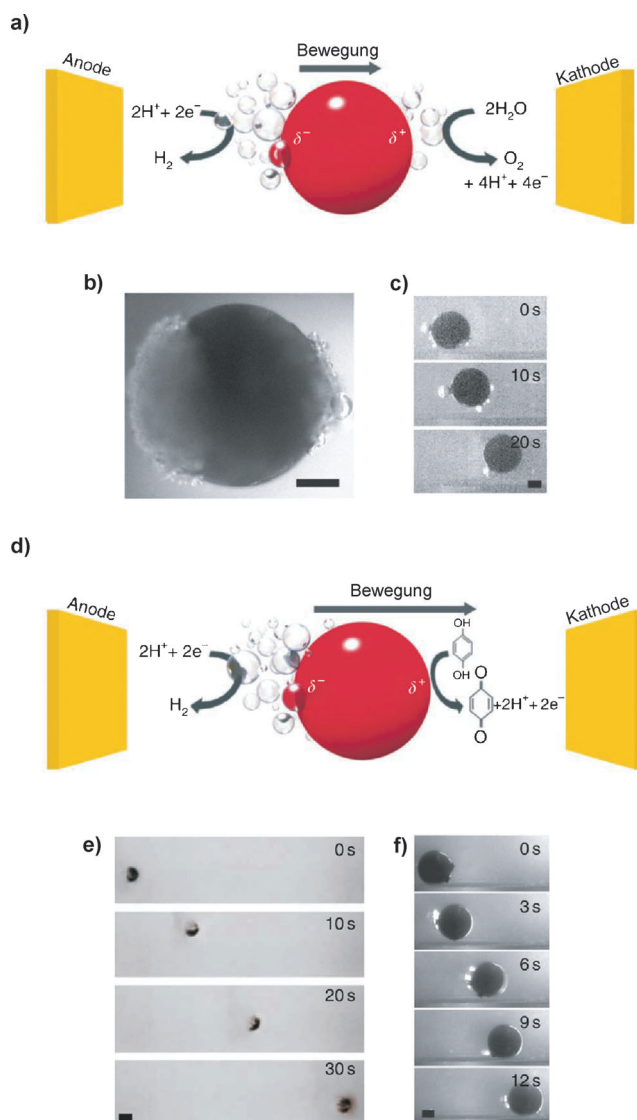


Abbildung 2. a) Schematische Darstellung der bipolar-elektrochemischen Wasserspaltung an einem leitfähigen Mikrokügelchen. b) Lichtmikroskopische Aufnahme einer 1 mm großen Edelstahlkugel in einem elektrischen Feld von 1.6 Vmm⁻¹ in 24 mM H₂SO₄. Auf der linken Seite der Kugel befindet sich der Kathodenpol. Der Maßstab ist 250 μm . c) Bewegung einer glasartigen Kohlenstoffmikrokugel vom Durchmesser 285 μm im Mikrokanal bei einem elektrischen Feld von 5.3 Vmm⁻¹ in 7 mM H₂SO₄ (Maßstab 100 μm). d) Schematische Darstellung der Protonenreduktion und Oxidation von Hydrochinon an einem BPE-Kügelchen. e) Bewegung einer Edelstahlkugel von 1 mm Durchmesser in einem elektrischen Feld von 1.3 Vmm⁻¹ in 24 mM HCl und 48 mM Hydrochinon (Maßstab 1 mm). f) Bewegung einer glasartigen Kohlenstoffmikrokugel vom Durchmesser 275 μm in einem Mikrokanal bei einem elektrischen Feld von 4.3 Vmm⁻¹ in 7 mM HCl und 14 mM Hydrochinon (Maßstab 100 μm). Nachdruck mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd, Nature Communications, Lit. [21], copyright 2011.

2.2. Potentialdifferenz in der bipolaren Elektrochemie

Zellen für die bipolare Elektrochemie können für einen breiten Anwendungsbereich konfiguriert werden, der von der

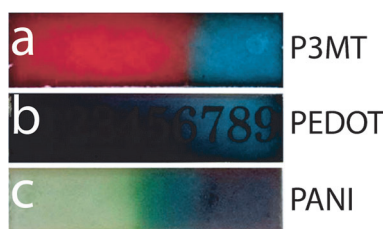


Abbildung 3. Dotierungsgradient von leitfähigen Polymeren. a) Poly(3-methylthiophen) (P3MT), b) Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) und c) Poly(anilin) (PANI). Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [25]. Copyright 2011 American Chemical Society.

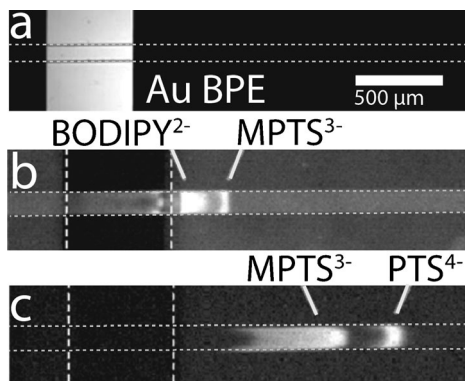
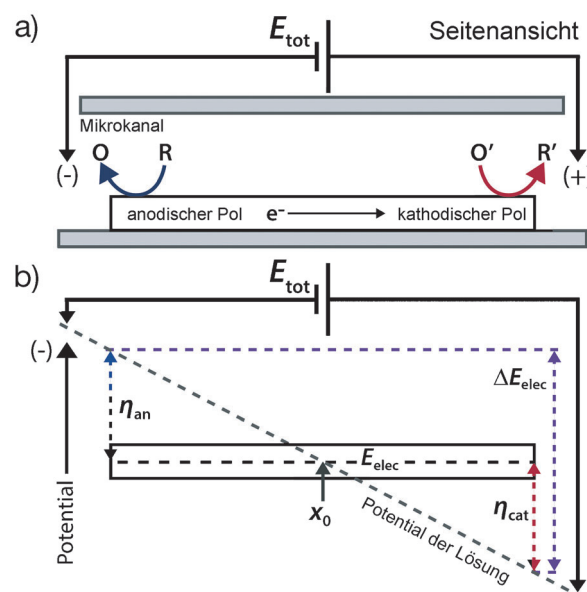


Abbildung 4. a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer 500 μm langen Au-BPE in einem Mikrofluidikkanal. b) Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme zum Nachweis der simultanen Anreicherung und Trennung der anionischen Indikatormoleküle 4,4-Difluor-1,3,5,7,8-pentamethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-2,6-disulfonsäure (BODIPY²⁻) und 8-Methoxy-pyren-1,3,6-trisulfonsäure (MPTS³⁻) 200 s nach Anlegen von $E_{\text{tot}} = 40$ V. Die weiß gestrichelten Linien markieren die Ränder der BPE, die grau gepunkteten Linien markieren die Kanalwand. c) Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme zum Nachweis der Anreicherung und Trennung von MPTS³⁻ und 1,3,6,8-Pyrentetrasulfonsäure (PTS⁴⁻) 400 s nach dem Anlegen von $E_{\text{tot}} = 60$ V. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [26]. Copyright 2009 American Chemical Society.

präparativen Elektrosynthese bis hin zur Mikroanalyse reicht. Ein einfacher Aufbau für eine solche Mikrozelle, der von unserer Gruppe entwickelt wurde, ist in Schema 2a zu sehen. Eine BPE oder eine Reihenanordnung mehrerer BPEs befindet sich in einem einige zehn Mikrometer hohen, einige hundert Mikrometer breiten und vielleicht einen Zentimeter langen Mikrofluidikkanal. Wegen der makroskopischen Länge des Kanals hat bei diesem Aufbau eine durch die Treiberelektroden möglicherweise erfolgende Kontamination keinen Einfluss auf die BPE.

Sobald zwischen den beiden Treiberelektroden eine Spannung angelegt ist (E_{tot}), bildet sich in der Lösung ein elektrisches Feld, und die BPE verlagert sich in Richtung Gleichgewichtspotential (E_{elec}). Wo sich das Gleichgewichtspotential genau befindet, hängt von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung ab. Da die Elektrode ein Leiter ist, hat ihre Oberfläche an jedem Punkt das gleiche (oder annähernd das gleiche) Potential wie sie selbst (E_{elec}). Allerdings ändert sich wegen des elektrischen Felds in der Lösung der Poten-



Schema 2.

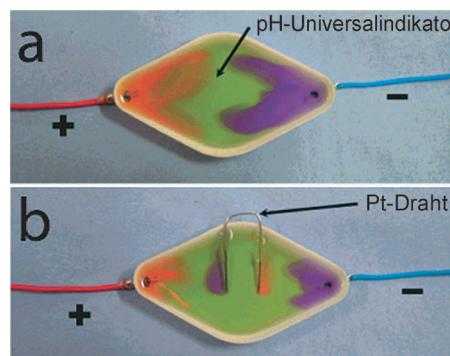


Abbildung 5. a) Wägeschiffchen aus Kunststoff, an dessen Wänden zwei Treiberelektroden aus Pt befestigt sind. In dem Wägeschiffchen befindet sich eine pH-Universalindikatorlösung. Nach Anlegen von 30 V an die beiden Treiberelektroden zeigt die Indikatorlösung die Änderung im lokalen pH-Wert infolge der Wasseroxidation (links) und -reduktion (rechts) an. b) Ein in das Wägeschiffchen eingesetzter U-förmiger Pt-Draht dient als BPE mit Faraday'schen Reaktionen an der Oberfläche. Die positive Treiberelektrode (rot) induziert am nächsten BPE-Pol eine Kathode und die negative Treiberelektrode (blau) eine Anode. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [45]. Copyright 2001 American Chemical Society.

tialunterschied an der Grenzfläche zwischen BPE und Lösung entlang der Elektrode. Das somit an den Polen vorliegende anodische oder kathodische Überpotential,^[36] η_{an} bzw. η_{cat} , bildet die Triebkraft für die dort ablaufenden elektrochemischen Reaktionen. Wie in Schema 2b zu erkennen, hängt die Höhe der Überpotentiale nur von zwei experimentellen Variablen ab: dem Wert von E_{tot} und der Länge der BPE. Die Stelle auf der BPE, die die Verbindung zwischen den beiden Polen markiert und an der die BPE gegenüber der Lösung ein Überpotential von null hat, wird als x_0 definiert. Diese Stelle liegt in Schema 2b genau in der Mitte der BPE, aber ihre

wirkliche Lage hängt von den jeweiligen Faraday'schen Prozessen an den Polen ab.^[36]

Wie oben schon angesprochen, ändert sich die Höhe des Überpotentials entlang der BPE, und das höchste Überpotential wird an den äußersten Enden gemessen. Somit verhalten sich BPEs anders die Arbeitselektrode in der üblichen Dreielektroden-Zellanordnung, deren Grenzflächenpotentialdifferenz – abhängig von der Anordnung der Zelle, der Platzierung der drei Elektroden zueinander und dem Widerstand in der Elektrolytlösung – uniform sein sollte.^[46] Aus dieser Grenzflächenpotentialdifferenz resultiert jedenfalls die Triebkraft für die elektrochemischen Reaktionen.^[47] Wichtig ist, dass eine Nicht-Uniformität dieser Differenz durchaus Vorteile bringen kann. So können, wie wir weiter unten zeigen, Reaktionen durchgeführt werden, die simultan mit verschiedenen Geschwindigkeiten ablaufen, oder es können Materialien und dünne Filme hergestellt werden, deren Zusammensetzung oder Dichte einen Gradienten aufweisen.

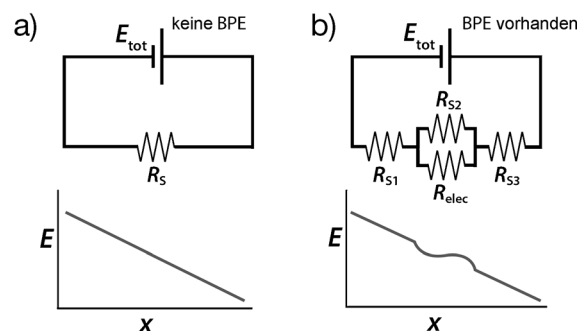
2.3. Kontrolle des elektrischen Felds und des Stromflusses

Das elektrische Feld wird bei den bipolaren elektrochemischen Anwendungen normalerweise durch ein Paar (oder mehr) Treiberelektroden erzeugt, die metallisch (z. B. Au, Ag, Pt oder Elelstaht), auf Kohlenstoffbasis (z. B. glasartiger Kohlenstoff oder Graphit) oder nicht polarisierbar sein können (z. B. die Ag/AgCl-Referenzelektrode). Wie sich das elektrische Feld zwischen den Treiberelektroden bildet, hängt von der Zellgeometrie und der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung ab. In einigen Fällen entsteht ein lineares elektrisches Feld durch Begrenzung des Lösungsquerschnitts zwischen den Treiberelektroden, was den Widerstand erhöht. Die BPE befindet sich in einem Mikrokanal mit schmalen Querschnitt (z. B. Schema 2a), oder aber das Volumen der Elektrolytlösung in einem offenen Kanal wird oberhalb der BPE begrenzt. Duval und Mitarbeiter sowie unsere Gruppe^[36,48] haben sich eingehend mit den Parametern befassen, die für die bipolaren elektrochemischen Prozesse entscheidend sind.^[47,49–53] Zu diesen Parametern gehören die schon angesprochene E_{tot} , der Abstand zwischen den Treiberelektroden, l_{channel} , und die Länge der BPE, l_{elec} . Der Anteil von E_{tot} , der über einer BPE abfällt und den wir als ΔE_{elec} bezeichnen, kann durch Gleichung (1) abgeschätzt werden.^[34,47,48]

$$\Delta E_{\text{elec}} = E_{\text{tot}} \left(\frac{l_{\text{elec}}}{l_{\text{channel}}} \right) \quad (1)$$

Der Parameter ΔE_{elec} ist entscheidend für die elektrochemischen Prozesse an den BPEs. Die einfache Beziehung in Gleichung (1) enthält eine Reihe von Annahmen, die in manchen Systemen getroffen werden können, in anderen aber nicht. Eine solche Annahme ist, dass eine aktive BPE das elektrische Feld in der Lösung nicht signifikant beeinflusst, was aber häufig doch der Fall ist.

Dies lässt sich anhand der äquivalenten Kreisströme in Schema 3 erläutern, die recht gut die Widerstände im Zelltyp von Schema 2 wiedergeben. Ohne BPE fließt der Strom

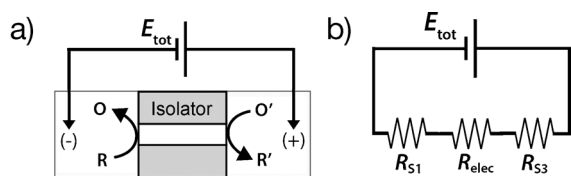


Schema 3.

zwischen den Treiberelektroden rein ionisch (Schema 3a),^[54] und die Höhe des angelegten Potentials (E_{tot}) und der Widerstand der Lösung (R_s) bestimmen die Menge des Ionenflusses durch den Elektrolyten. Laufen jedoch an einer BPE Faraday'sche Reaktionen ab, wird ein zweiter Weg für den Stromfluss in Form von durch die BPE fließenden Elektronen frei (Schema 3b). Jetzt definieren wir den Parameter R_{elec} , den durch die BPE auferlegten Gesamtwiderstand gegenüber dem Stromfluss. Dieser enthält den Widerstand gegen die Ladungsübertragung (R_{ct})^[54] sowie wichtige Größen des Stofftransfers. Ist der Widerstand der Lösung oberhalb der BPE (R_{s2}) viel niedriger als der Wert von R_{elec} , dann fließt der größte Teil des Stroms in der Zelle durch die Lösung und nicht durch die BPE. In diesem Fall wird das elektrische Feld durch die BPE nicht sonderlich beeinflusst. Ist jedoch $R_{s2} > R_{\text{elec}}$, was durch Verringerung der Elektrolytkonzentration erreicht werden kann, fließt durch die BPE ein erheblicher Stromanteil, und das lokale elektrische Feld der Lösung, das proportional zu $i_{\text{tot}} R_{s2}$ ist (i_{tot} ist der Gesamtstrom, der in der Zelle fließt), verändert sich. In der Lösung oberhalb der BPE resultiert ein nichtlineares elektrisches Feld. Diesen Effekt nennen Duval und Mitarbeiter „Faraday'sche Depolarisierung“. Ihre Höhe hängt von der elektrischen Feldstärke, der Elektrolytkonzentration und den elektrochemischen Eigenschaften der elektroaktiven Spezies im System ab.^[49–53] Wichtig ist außerdem, dass Gleichung (1) einen möglichen Potentialabfall an den Treiberelektroden nicht berücksichtigt. Der Verlustanteil von E_{tot} innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht kann unter bestimmten Bedingungen substantiell sein.^[36] Auch andere elektrochemische Prozesse können Gleichung (1) abschwächen, aber zu einem weit geringeren Anteil als die beiden oben genannten Faktoren. Solche elektrochemischen Prozesse sind daher nicht Gegenstand dieses Aufsatzes.

2.4. Offene und geschlossene BPEs

Den Löwenanteil in diesem Aufsatz bilden die „offenen“ BPEs, bei denen der Strom sowohl durch den Elektrolyten als auch durch die BPE fließen kann. Diese Apparaturen sind, wie in Abschnitt 2.3 schon angesprochen, durch zwei mögliche Stromflüsse definiert: elektronisch und ionisch. Einige interessante Berichte behandeln jedoch auch die „geschlossenen“ BPEs (Schema 4a).^[55–57] In einem geschlossenen BPE-



Schema 4.

System sind die Lösungen, die mit BPE-Anode und -Kathode in Kontakt stehen, physikalisch voneinander getrennt, und der einzige Verbindungsweg zwischen den beiden Halbzellen läuft durch eine BPE (Schema 4b).

Unlängst stellten Zhang und Mitarbeiter ein sehr interessantes Beispiel zu geschlossenen BPEs vor.^[58,59] Bestimmte Elektroden aus Kohlenstoff-Mikrofasern, wie sie in verschiedenen Bereichen der Bioelektrochemie geläufig sind, sind in ihrer Funktionsweise eigentlich geschlossene BPEs. Mit dieser wichtigen Erkenntnis ließen sich mit einem Mal zahlreiche, seit 30 Jahren immer wieder auftretende Messartefakte erklären.

2.5. Geteilte und kontinuierliche BPEs

Die meisten bipolaren Elektroden sind kontinuierlich, d. h., die Elektrode besteht, wie in Schema 1 dargestellt, aus einem einzigen Leiterstück. Es ist jedoch auch möglich, zwei separate Elektroden zu einer BPE zusammenzufügen. Diese Elektroden nennen wir „geteilte“ BPEs, und ihr Nutzen liegt vor allem in der möglichen Verbindung der Pole mit einem außerhalb des Flüssigraums liegenden Strom- oder Spannungsmesser. Bei dieser Anordnung lassen sich Strom und Spannung *in situ* messen. Auf die geteilten BPEs gehen wir in Abschnitt 4.2 und 5.3 näher ein.

Mit diesen Grundlagen wenden wir uns nun einigen interessanten Anwendungen der bipolaren Elektrochemie zu, darunter der selektiven Produktion von Materialien, der Entwicklung von BPE-Sensorplattformen durch unsere und andere Gruppen, der lokalen Anreicherung von geladenen Molekülen und der Entwicklung von elektrochemisch angetriebenen Mikro- und Nanomotoren. Ein Ausblick auf zukünftige Anwendungen, etwa als flexible Plattform zur Sondierung und Manipulation von chemischen Systemen, wird ebenfalls gegeben.

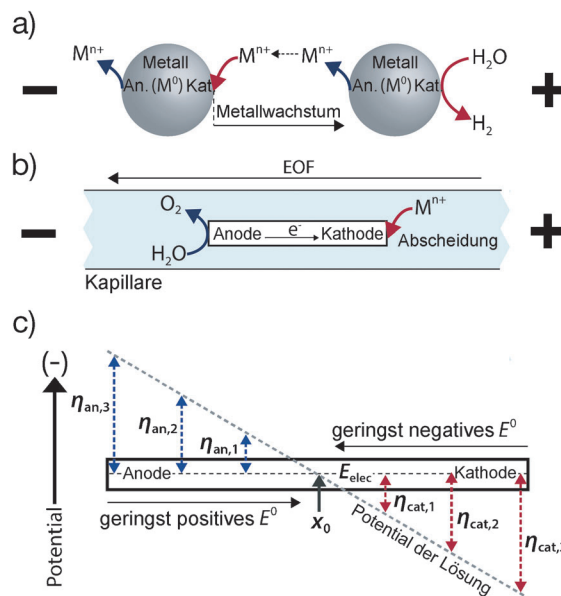
3. Herstellung und Fabrikation von Materialien

Die bipolare Elektrochemie bietet vielfältige Möglichkeiten, um komplizierte Prozesse bei der Mikro- und Nanofabrikation zu vereinfachen. Wenn es z. B., wie meistens der Fall ist, hauptsächlich auf eine elektrische Auflösung und/oder Abscheidung von Materialien an den Polen der BPE ankommt, muss lediglich eine Treiberspannung angelegt werden. Die bipolare Elektrochemie bietet hier den inhärenten Vorteil, dass viele Elektroden ohne direkte elektrische Verbindung simultan modifiziert werden können. Durch sorgfältige Auswahl der experimentellen Parameter lassen

sich elektrochemische Reaktionen leicht und kontrolliert durchführen. Weil es darüber hinaus möglich ist, sowohl Gradienten des elektroabgeschiedenen Materials herzustellen als auch die Abscheidung ortsselektiv durchzuführen, bietet hier die bipolare Elektrochemie eindeutig große Vorteile.

3.1. Drahtbildung

Mit der bipolaren Elektrochemie lässt sich eine direkte elektrische Verbindung zwischen physikalisch voneinander getrennten BPEs herstellen. Wie in Schema 5a gezeigt, kann



Schema 5.

sich eine metallische BPE elektrisch an ihrem Anodenpol auflösen, wenn ΔE_{elec} groß genug ist. Die hierbei produzierten Metallkationen können anschließend am Kathodenpol einer zweiten, benachbarten BPE wieder abgeschieden werden. Bradley und Mitarbeiter zeigten schon sehr früh, dass mit dieser Anordnung zwei getrennte Cu-Partikel durch gerichtetes Wachstum von Cu-Mikrodrähten in elektrischen Kontakt gebracht werden können (Abbildung 6).^[60–65] Zunächst löste sich am Anodenpol Cu in einer Faraday'schen Reaktion elektrisch auf, während gleichzeitig Wasser am Kathodenpol reduziert wurde (Schema 5a). Erreichten jedoch die elektrisch erzeugten Cu^{2+} -Ionen den Kathodenpol des Partikels links im Bild, konkurrierte die Elektroabscheidung von Cu mit der Wasserreduktion, und es bildeten sich Cu-Dendrite (Abbildung 6a). Kernpunkt ist hierbei, dass zwei Objekte ohne photolithographische Methoden und ohne Ohm'schen Kontakt an den Objekten eine elektrische Verbindung erhielten (Abbildung 6b). Mit einem ähnlichen Experiment gelang es Bradley et al., zwischen einer Halbleiter-Si-Platte und zwei Cu-Ringen in einem Sandwich-Aufbau elektrische Kontakte herzustellen.^[66] Durch Änderung der Richtung des

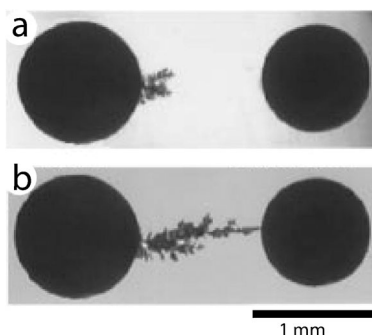


Abbildung 6. Bildung von Cu-Drähten zwischen Cu-Partikeln durch simultane bipolar-elektrochemische Elektroabscheidung und -auflösung. Zwei Cu-Partikel von ca. 1 mm Durchmesser wurden in wässriger Lösung suspendiert und zwischen einem Treiberelektrodenpaar ausgerichtet. Cu-Abscheidung nach a) 10 s und b) 29 s bei einer angelegten Vorspannung von 45.5 V. Nachdruck mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd, Nature, Lit. [60], copyright 2011.

elektrischen Felds bildeten sich zwischen jedem Cu-Ring und der dazwischen liegenden Si-Platte Drahtverbindungen. Die daraus entstandene Struktur kann als Diode verwendet werden. Da sich solche Kontakte häufig auch simultan herstellen lassen und sich außerdem die Methode leicht auf den Nanomaßstab übertragen lässt, sind mögliche kommerzielle Anwendungen dieses Ansatzes in der Zukunft nicht abwegig.

Auch heterogene Katalysatoren stellten Bradley und Mitarbeiter durch bipolare Elektrochemie her. So untersuchten sie die Elektroabscheidung von Pd auf Graphitteilchen, die in einem Papiersubstrat eingebettet waren.^[67] Das Pd wurde auf Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) und den Spitzen von Nanofasern abgeschieden.^[68] Diese interessanten, nanoskopisch veränderten Kohlenstoffmaterialien könnten die Grundlage für neuartige heterogene Katalysatoren bilden.

3.2. Asymmetrische Modifizierung von Materialien

Kuhn und Mitarbeiter fügten den Originalarbeiten von Bradleys Gruppe zur Elektroabscheidung wesentliche Aspekte hinzu. So zeigten sie, dass sich auch nanometergroße BPEs für die Elektrochemie eignen. Dies war ein enormer Fortschritt, denn die Elektroabscheidung auf Objekte im Nanogrößenbereich nach Gleichung (1) benötigt sehr hohe Felder, um für die elektrochemische Reaktion ein genügend großes ΔE_{elec} zu produzieren. Kuhn löste dieses Problem durch Kapillarelektrophorese (CE) zur Erzeugung des elektrischen Felds, eine Technik, die als kapillarunterstützte bipolare Elektroabscheidung (CABED) bezeichnet wird. Der experimentelle Aufbau besteht aus einer Kapillare mit kleiner Bohrung, die mit einer wässrigen, die CNT und das abzuscheidende Metallsalz enthaltende Lösung gefüllt ist (Schema 5b).^[69] Wie in der CE befinden sich die Enden der Kapillare in den Kompartimenten mit den Treiberelektroden, die an eine Hochspannungsquelle angeschlossen sind. Wird ein elektrisches Feld angelegt, kommt es zum elektroosmotischen Fluss (EOF) von der Anode zum Kathodenkompar-

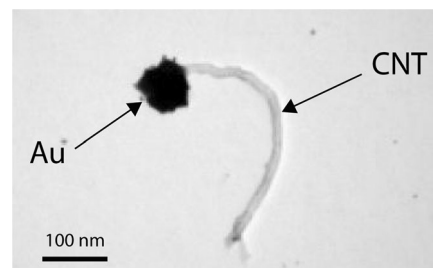


Abbildung 7. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines 500 nm großen CNT und asymmetrische Abscheidung von Au durch CABED. Die CNTs befanden sich in einer 45 cm langen Kapillare mit wässriger 1.0 mM HAuCl_4 -Lösung. Nach Anlegen von 30 kV wurde am CNT-Kathodenpol Au abgeschieden. Verändertes Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [69]. Copyright 2008 American Chemical Society.

timent. So können die mobilen CNTs die Funktion von BPEs erhalten, wie Kuhns Gruppe zeigte. Während die CNT-BPEs in Richtung Kathodenkompartiment driften, wird an ihrem Anodenpol Wasser oxidiert und am Kathodenpol Au^{3+} zu Au^0 reduziert. Ergebnis war die Abscheidung von Au an nur einem Ende (Abbildung 7). Mit der gleichen Methode wurden auch andere Metalle wie Cu und Ni abgeschieden. Mit Ni erhält der entstehende Komposit magnetische Eigenschaften.^[70] Ebenso können durch CABED auch nichtmetallische Materialien wie z. B. leitfähige Polymere abgeschieden werden.^[71] So wurden Janusobjekte durch Oxidation von Pyrrol zu Polypyrrol an einem CNT-Ende und Reduktion von Cu^{2+} am anderen Ende hergestellt.

Kuhns Studien konzentrierten sich ursprünglich auf die Kapillartechnik, aber sie zeigten auch, dass sich ähnliche Ergebnisse auch mit einfacheren bipolaren elektrochemischen Zellen erreichen lassen. So war es durch kluges Zelldesign möglich, mehr zu modifizierende Teilchen in der Kapillare unterzubringen. Durch ein Membranpaar aus Polymer oder gesintertem Glas wurden BPEs und Reaktanten von den Treiberelektroden und der inerten Lösung getrennt.^[72] Mit diesem Ansatz führten Kuhn und Mitarbeiter Elektroabscheidungen von Cu,^[73] Au^[72] und Pt^[72] auf dispergierte Kohlenstoff-Mikroröhren und glasartige Kohlenstoffkugeln durch. In einem indirekten elektrochemischen Ansatz, aber in der gleichen Zelle, modifizierten sie auch Kohlenstoff-Mikrokugeln. Ein pH-Gradient an den Polen der BPE sorgte für die selektive und ortspezifische Abscheidung von anorganischen oder polymeren Schichten^[74] aus Silicat, TiO_2 und Lacken. Durch bipolare Elektroabscheidung beschichteten Kuhn und Mitarbeiter Graphitstäbchen mit Preußischblau und verwendeten diese für die Luminol-Chemilumineszenz.^[75]

Interessante Ergebnisse werden auch durch Kombination mit anderen Methoden erzielt. So entwickelten Nelson und Mitarbeiter eine Technik namens Floating-Electrode-Dielektrophorese zur dielektrophoretischen Anordnung von CNTs mit BPEs.^[76] Die BPEs dienten hierbei zur Angleichung des elektrischen Felds und ermöglichten eine genauere und besser voraussagbare Platzierung der CNTs.

3.3. Herstellung von Kompositionsgradienten

Wie schon angesprochen liegt die höchste Überspannung an den äußersten Enden der BPEs an und nimmt von dort graduell bis zum Punkt x_0 ab (Schema 5c). Diese Eigenschaft kann man zur Herstellung von Materialgradienten nutzen. So bauten Björefors und Mitarbeiter Gradienten von selbst-organisierten Monoschichten auf Thiolbasis (SAMs) durch gezielte spannungsabhängige Desorption oder Abscheidung auf Au-BPEs auf.^[77] Die Oberflächendichte der Thiole stellen sie anhand der variablen Grenzflächenpotentialdifferenz entlang der BPE ein (Schema 5c). Durch Oberflächenplasmonenresonanz(SPR)-Spektroskopie zeigten sie außerdem, dass sich in der Lösung in Kontakt mit der Au-BPE ein elektrochemischer Gradient von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ aufbauen ließ (Abbildung 8).

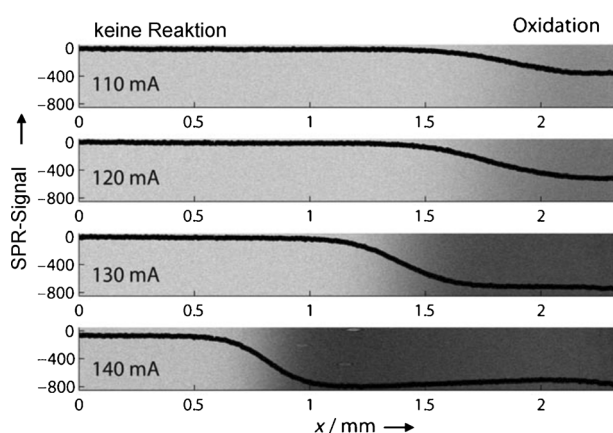


Abbildung 8. Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopische Aufnahmen des Oxidationsgradienten von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ am Anodenpol einer BPE als Funktion des angezeigten Gesamtstroms. An zwei Treiberelektroden aus Edelstahl wurde durch eine 200 mm $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Lösung eine Spannung angelegt.

Sind zwei oder mehr elektroaktive Materialien mit unterschiedlichem Standardpotential (E°) in der Lösung vorhanden, kann sich entlang der BPE ein Kompositionsgradient ausbilden. Dann wird das Material mit dem am wenigsten negativen E° (d.h., welches am wenigsten Überspannung benötigt) am nächsten zu x_0 abgeschieden. Das Material mit dem größten negativen E° (welches die größte Überspannung benötigt) wird hingegen nur an den BPE-Enden abgeschieden (Schema 5c). Dieses Prinzip verdeutlichten Shannon und Ramakrishnan durch einen Kompositionsgradienten von CdS an einer Au-BPE, dessen Entstehung sie durch oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie beobachteten.^[78] Der Gradient bildete sich entsprechend der E° -Werte der einzelnen Materialien. Anders gesagt war der Gradient vorhersagbarer und definiert. Mit der gleichen Technik wurden auch Ag-Au-Gradienten auf Edelstahl-BPEs gebildet.^[79]

Inagi, Fuchigami und Mitarbeiter stellten Leitfähigkeitsgradienten aus leitfähigen Polymeren durch ortsabhängige Dotierung in nichtwässrigen Lösungsmitteln her.^[24,25,80–82] So

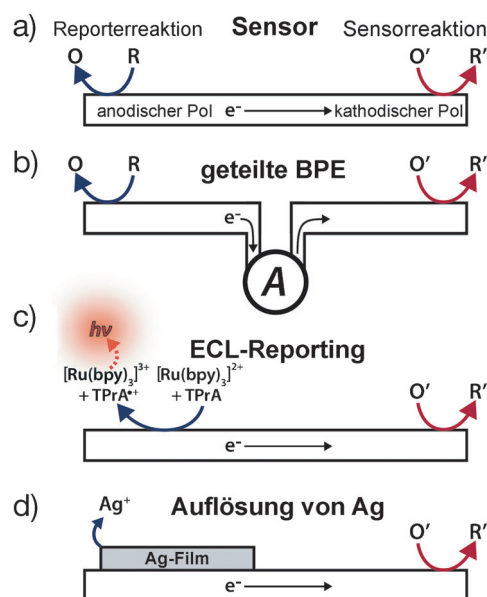
bildeten sie auf einem ITO-Träger einen Film aus Poly(3-methylthiophen) (P3MT), der anodisch mit PF_6^- dotiert wurde. Diese Dotierung führte zu einem Farbgradienten von Dunkelrot nach Blau (Abbildung 3a).^[24] Andere Dotierungen betrafen Cl^- in leitfähigen Polymeren (z.B. Polyanilin und Poly(3,4-ethylthiophen)).^[25] Eine stärker ortspezifische Dotierung gelang durch Veränderung des experimentellen Aufbaus,^[81] und weitere Vorschläge betrafen z.B. Elektro-Klickreaktionen zur selektiven Modifizierung der Elektrodenoberfläche.^[82]

4. Sensoren und Screening-Anwendungen

4.1. Prinzipien der BPE-Sensorik

Erst in jüngerer Zeit wurden BPEs auch als elektroanalytische Sensoren eingesetzt, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, den Stromfluss durch sie hindurch direkt zu messen. Dieses Problem hat jedoch unsere Gruppe gelöst, und BPEs sind für Sensorik und Screening überaus interessant geworden. Vorteile der BPEs sind 1) keine Notwendigkeit von direkten elektrischen Kontakten, 2) Möglichkeit der simultanen Ansteuerung von vielen Elektroden mit einer einzigen Gleichstromquelle und 3) Möglichkeit der Anwendung im Mikro- oder sogar Nanomaßstab.

Das Prinzip solcher BPE-Sensor- oder -Screening-Apparaturen fußt auf der elektrischen Kopplung von Sensor- und Reporterpol (ein Reporterpol ist das BPE-Ende, das den Status des Sensorpols meldet). Anders gesagt muss der Stromfluss durch beide BPE-Pole gleich sein (d. h., $i_{\text{cat}} = -i_{\text{an}}$). Ist also die Sensorreaktion wie in Schema 6a eine elektrochemische Reduktion, stammen die für den Kathodenpol nötigen Elektronen aus einer Reporter-Oxidation am Anodenpol, die proportional zur Reduktion verläuft. Ohne Analyt gibt es diese Oxidation nicht. Die meisten in der Li-



Schema 6.

teratur beschriebenen Reporterreaktionen sind Oxidationen, die am Anodenpol der BPE ein leicht detektierbares optisches Signal hervorrufen. Dazu gehören die Elektrochemolumineszenz (ECL), Fluoreszenz oder die anodische Ablösung (oder eine Änderung im Refraktionsindex) eines Metallfilms. Vorteil solcher Verfahren ist ihre mögliche Parallelisierung, die das simultane Auslesen von großen BPE-Anordnungen möglich macht. Allerdings müssen auch bei diesen sehr großen BPE-Anordnungen für Sensor- und Screening-Anwendungen die einzelnen Elektroden absolut unabhängig voneinander sein, sodass die Überlappung der Diffusionsschichten zwischen den Elektroden sowie die Faraday'sche Depolarisierung so gering wie möglich gehalten werden muss.

4.2. Stromflussmessung bei geteilten Mikroband-BPEs

Der durch die BPE fließende Strom ist direkt messbar, wenn man zwischen ihre Pole ein Amperometer einbaut (Schema 6b). Mit diesem Aufbau lassen sich die optischen Signale einer kleinen Zahl von BPEs kalibrieren. Für große Anordnungen eignet sich ein solcher Aufbau weniger, da jede einzelne Elektrode ein Messgerät tragen müsste. Schon früh demonstrierten Nyholm und Klett, wie bei kapillarelektrophoretischen Anwendungen der Stromfluss durch die BPEs direkt gemessen werden kann.^[83] Bei der von ihnen verwendeten geteilten BPE-Konfiguration in Schema 6b sind zwei getrennte Pole durch eine Kapillare extern mit einem Amperometer verbunden. Ein Potentiostat ist nicht nötig, weil die Kapillarelektrophorese schon inhärent ein elektrisches Feld voraussetzt. (Dieses Feld wird jedoch zum Störfaktor, wenn die Kapillarelektrophorese nach dem gängigen elektrochemischen Dreielektrodenaufbau ablaufen soll.)^[84] Mit geteilter BPE kamen die Autoren zu ähnlichen Ergebnissen wie mit Cyclovoltammetrie. Diese Arbeiten führten Nyholm und Mitarbeiter später weiter und wiesen durch eine Anordnung von 20 Au-Mikrobändern Analyte mit verschiedenen E° -Werten simultan nach.^[85]

4.3. Sensor- und Reporterreaktionen am gleichen BPE-Pol als ECL

Um den direkten elektrischen Kontakt mit der BPE zu vermeiden, führten Manz und Mitarbeiter ECL als Methode einer optischen Signalübertragung ein (Schema 6c).^[45] Zur ECL kommt es, kurz gesagt, wenn ein Molekül, das durch eine Reihe von Ladungsübertragungen in den angeregten Zustand überführt wurde, in den Grundzustand durch Emission eines Photons zurückfällt.^[86] Weil keine Lichtquelle für die Anregung erforderlich ist und somit das Hintergrundrauschen fast verschwindet, ist ECL eine sehr empfindliche Methode. Bei einer der effektivsten und gebräuchlichsten ECL-Reaktionen werden Tris(bipyridin)ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) und Tri-*n*-propylamin (TPrA) simultan oxidiert. Durch diese ECL-Reaktion wiesen Manz und Kollegen elektrophoretisch aufgetrennte $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ nach. Die Trennsäule enthielt TPrA, und die Energie für die BPE stammte aus dem für die kapillarelektrophoretische Trennung notwendigen elektrischen Feld.

Finden, wie in diesem Beispiel, sowohl Nachweis als auch Auslesung am gleichen BPE-Pol statt, kommen als Analyt nur solche Moleküle in Frage, die an der ECL-Reaktion entweder teilnehmen oder mit ihr konkurrieren. Solche konkurrierenden Analyten sind z. B., wie kürzlich gezeigt wurde, mRNA-Sequenzen aus Brustkrebszellen. Bei diesem Nachweis verdrängten die fraglichen Sequenzen eine zweite, mit einem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -beladenen Silicat markierte Sequenz, was zur Verringerung der ECL-Intensität führte.^[87]

4.4. Elektrisch gekoppelte Sensoren mit ECL-Nachweis

Unsere Gruppe entwickelte auch ein Sensorschema, bei dem die Reporter- und Sensorreaktionen an verschiedenen Polen ablaufen. Eine wichtige Neuerung war die Entkopplung von Sensor- und Reporterpol, allerdings unter Konserverung ihrer Ladung und somit ihrer elektrochemischen Beziehung (Schema 6). Weil in diesem Fall der Analyt nicht mehr an der ECL-Reaktionssequenz teilnehmen muss, kann nun eine ganze Bandbreite von Analyten nachgewiesen werden.

In unserer ersten Studie demonstrierten wir die elektrische Kopplung von Benzyviologen (BV^{2+}) an der BPE-Kathode mit einer ECL-Emission an der Anode (Schema 6c). Darüber hinaus untersuchten wir, welchen Einfluss die Länge und Geometrie der Elektrode auf die ECL-Emission haben.^[34] Aufbauend auf Duvals Arbeiten beschrieben wir einen semiempirischen Ansatz zur Vorhersage von E_{elec} und ebenso von ΔE_{elec} als Funktion von E_{tot} . Wir zeigten, dass die Intensität der ECL-Emission direkt mit der Menge des Stromflusses durch die BPE korreliert werden kann.^[36] Unabhängig für Sensor- oder Screeningexperimente nach Schema 6, also mit „offenen“ BPEs, ist ein uniformes elektrisches Feld an jeder Elektrode. Dies bedeutet, wie oben schon erwähnt, dass nur ein kleiner Teil des Gesamtstroms, üblicherweise weniger als 1 %, durch die BPE fließen darf. Der übrige Strom durchquert die Lösung als Ionenfluss (Schema 3b).^[36] Bei geschlossenen BPEs ist die Felduniformität dagegen nicht Voraussetzung. Hier fließt der Strom zwischen den Treiberelektroden einzig in Form der Elektronenübertragung durch die BPEs (Schema 4).

Auf der Grundlage dieser einfachen Prinzipien wurde mit BPE-Sensoren bereits eine riesige Zahl an Analyten nachgewiesen. So beschrieb unsere Gruppe einen DNA-Sensor mit ECL-Nachweis und einem ähnlichen Aufbau wie in Schema 6c, nur dass der Kathodenpol der Au-BPE mit einer Thiol-terminierten einzelsträngigen DNA-Sequenz (ssDNA) als Sonde belegt war.^[35] Im Kontrollexperiment mit $E_{\text{tot}} = 22.0 \text{ V}$ wurde keine ECL beobachtet, denn ΔE_{elec} war zu klein, um an der modifizierten Au-BPE eine merkliche Faraday'sche Reaktion auszulösen. Hybridisierte jedoch die mit einem Pt-Nanopartikel (NP) markierte Ziel-ssDNA mit der Elektrode, reichte $E_{\text{tot}} = 22.0 \text{ V}$, um an der Pt-NP-Oberfläche eine Sauerstoffreduktion (ORR) auszulösen. Der Pt-Katalysator senkte die benötigte η_{cat} und daher auch ΔE_{elec} und führte somit zur ECL-Emission und der Anode. Mit diesem Experiment wurde auch ein Grundprinzip vieler BPE-Sensorplattformen deutlich gemacht: Die Sensorreaktion

muss eine Reaktion katalysieren oder erleichtern, mit der der Stromfluss durch die BPE verstärkt wird.

Eine der großen Stärken der bipolaren Elektrochemie ist, wie schon angesprochen, der Umstand, dass viele BPEs simultan mit einer einzigen Spannungsquelle und zwei Treiberelektroden angesprochen werden können. In Abbildung 1a ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Apparatur mit einer Anordnung von 1000 BPEs gezeigt.^[16] Wird an beide Treiberelektroden, die die Anordnung überspannen, ein ausreichend hohes E_{tot} angelegt, erscheint an jeder einzelnen Elektrode eine rote ECL-Reaktion an der Anode. Die Apparatur ist, wie in Abbildung 1c gezeigt, äußerst einfach konfiguriert. Die wichtigste Konstruktionsregel für solche großen Anordnungen ist die Einhaltung eines exakt gleichen Potentialabfalls über jede Elektrode (ΔE_{elec}). Dies wird in der Anordnung 1d durch die bemerkenswerte Uniformität der ECL-Linien deutlich. Bei diesem Experiment waren die BPE-Kathodenpole nicht mit Substanzen für chemische Sensorreaktionen belegt. Die nötige Sensorchemie lässt sich aber leicht mit automatischen Auftragsrobotern einführen. Massiv parallele Sensoranordnungen lassen sich somit herstellen (siehe Abschnitt 4.6).

In manchen Fällen erfordern Sensor- und Reporterreaktion unvereinbare Lösungsmittel, und Anoden- und Kathodenpol der Elektroden müssen in räumlich getrennten Kompartimenten untergebracht werden. Um dieses Problem zu lösen, entwickelten wir eine bipolare elektrochemische Zelle mit zwei Mikrokanälen und eine BPE oder eine Mehrfachanordnung von BPEs, die die Mikrokanäle überspannt.^[43] Wird E_{tot} über beide Kanäle angelegt, sind die Sensor- und Reporterreaktionen trotz ihrer räumlichen Trennung durch die BPE elektrisch gekoppelt. Mit diesem Ansatz beobachteten wir die Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, die für den indirekten Nachweis von glykiertem Hämoglobin verwendet werden kann, anhand der ECL-Emission.^[43] Mit einem ähnlichen Zweikanalaufbau wiesen Chen und Mitarbeiter kürzlich Prostata-spezifisches Antigen (PSA) nach. Dieses Antigen bewirkte die Abscheidung von Ag-NPs genau an die Stelle zwischen zwei Mikrobändern auf der BPE. Dadurch koppelten die Mikrobänder elektrisch, und die BPE erreichte eine Länge, bei der die ECL-Reaktion unter der angelegten E_{tot} möglich war.^[88]

Eine neue Funktionalität erlangte die ECL-Reporterreaktion durch Veränderungen an der elektrochemischen Zelle oder der Form der BPEs. Als wir nämlich im ersten System genau am Kreuzungspunkt zwischen den beiden Mikrokanälen eine BPE einführten, ließ sich das elektrische Feld durch vier Treiberelektroden so einstellen, dass die elektrochemischen Reaktionen an bestimmten Punkten auf der BPE-Oberfläche lokalisierbar wurden.^[40] Im zweiten System wurde die Form der BPE von einem einfachen Rechteck zu einem Dreieck verändert. Eine Dreiecks-BPE entspricht einer Anordnung von einzelnen BPEs mit unterschiedlichen Längen. Daher liegt an jedem Kantenpunkt der dreieckigen BPE eine andere Überspannung an. Aus einem einzigen Lumineszenzbild können dann mit einer Technik, die wir „Schnappschuss-Voltammetrie“ nennen, kinetische Aussagen getroffen werden.^[39] Darüber hinaus demonstrieren wir eine Konfiguration von Mehrfachkanälen und BPEs

für logische Funktionen wie NOR, OR und NAND mit optischer Anzeige.^[37,89] Solche Systeme sind für Sensorik und Signalanzeigen verwendbar. Foret, Manz und Mitarbeiter zeigten, dass bei kapillarelektrophoretischen Auftrennungen schwimmende Au-Plättchen als BPEs fungieren, die eine kathodische Sensorreaktion durch ECL anzeigen.^[90] Besonders interessant ist hierbei, dass die Plättchen wegen ihrer Beweglichkeit im Trennraum leicht ausgetauscht werden können.

4.5. Nachweis durch anodische Ablösung von Metallfilmen

Außer der Reporterfunktion durch ECL erkundete unsere Gruppe auch als erste die Elektroauflösung von Metallfilmen als Reporterreaktion in der bipolaren Elektrochemie.^[38] Hierbei läuft nach Anlegen von E_{tot} eine Elektroauflösung von thermisch abgeschiedenem Ag ab, die elektrisch mit einer Reduktion am Kathodenpol der BPE gekoppelt ist (Schema 6d). Weil η_{an} an den äußersten Enden der BPE-Anode den höchsten Wert hat, beginnt die Auflösung von Ag an der äußersten Stelle der Elektrode und bewegt sich dann gleichmäßig Richtung x_0 . Die Auflösung schreitet solange voran, bis ein kritischer Punkt erreicht ist, an dem ΔE_{elec} nicht mehr zum Antrieb der beiden Faraday'schen Prozesse ausreicht. Dieses System hat gegenüber der ECL-Methode einige Vorteile. Erstens muss kein Licht detektiert werden – die Längenänderung der Elektrode ist mit bloßem Auge sichtbar. Auch müssen keine löslichen Reagentien wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ eingesetzt werden. Drittens hängt die Menge der in Ag gespeicherten Ladung als Funktion der Länge von der Dicke des Films ab. Ein sehr breiter Empfindlichkeitsbereich für Sensoranwendungen ist daher möglich. Und viertens ist die Ag-Auflösung an einen einzigen Redoxprozess gekoppelt. Die ECL-Nachweise hingegen erfordern zwei Redoxprozesse, die auf die Nachweisgrenze für Sensoranwendungen einwirken können.^[36]

Wie die Ag-Elektroauflösung für die chemische Sensorik verwendet werden kann, demonstrieren wir anhand einer immobilisierten ssDNA-Sequenz am Kathodenpol einer BPE.^[38] Sobald eine mit Meerrettich-Peroxidase (HRP) markierte Zielsequenz mit der Sonde hybridisierte, katalysierte die HRP die Reduktion von H_2O_2 zu Wasser über einen Mediator. Die Anwesenheit dieses Mediators, und folglich die des ssDNA-Zielmoleküls, wurde dann durch eine Änderung in der Länge des dünnen Ag-Films am Anodenpol der BPE angezeigt. Ohne Zielmolekül blieb die Länge gleich.

Interessant ist, dass hier die BPE ohne externe Spannungsquelle aktiviert wird. Bei diesem Aufbau, der in Abbildung 9a gezeigt ist, erfolgt die Energiezufuhr durch ein Phänomen namens Strömungspotential. Im Grunde als Gegenteil der Elektroosmose anzusehen, entwickelt sich dieses Strömungspotential durch einfaches Durchdrücken der Elektrolytlösung durch einen Mikrokanal mit geladenen Wänden.^[41] Beim Experiment in Abbildung 9 resultieren die Strömungspotentiale aus der Bewegung der Gegenionen in der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen der Elektrolytlösung und den geladenen Wänden aus Poly(dimethylsiloxan) (PDMS)/Glas des Mikrokanals. Bei

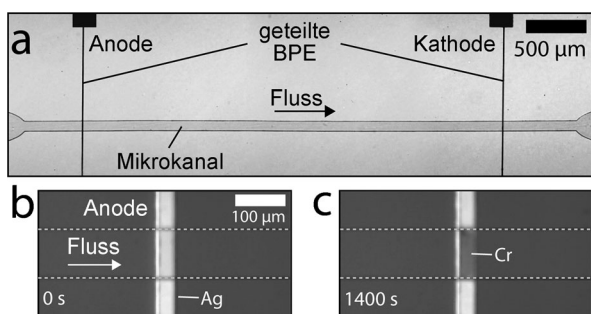


Abbildung 9. a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Mikrofluidikkanals mit geteilter BPE für Experimente zum Strömungspotential. Der Kanal war 6 mm lang, und die BPE bestand aus zwei Au-Mikrobändern mit $l_{\text{elec}} = 4.5$ mm. b) Lichtmikroskopische Aufnahme der BPE-Anode, die durch eine 20 nm dicke Schicht aus Ag über 5 nm Cr modifiziert war. Der Kanal enthielt eine wässrige 1.0 mM Benzochinonlösung. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wurden die beiden Pole der BPE extern miteinander verbunden. c) Nach 1400 s war der Ag-Film vollständig oxidiert. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [41]. Copyright 2011 American Chemical Society.

hohen Widerständen in der Elektrolytlösung ($\approx \text{M}\Omega \text{cm}^{-1}$) können Strömungspotentiale von bis zu 8 V erreicht werden. Um die Machbarkeit des Konzepts zu demonstrieren, wurde die Elektroauflösung von Ag als Reportermechanismus für den Nachweis von Benzochinon durchgeführt (Abbildung 9b,c). Da die Nachweismethode keine Strom- oder Spannungsquelle benötigt, sind dezentrale Sensoranwendungen denkbar, die mit wenig Hilfsmitteln auskommen müssen.

4.6. Screening von Elektrokatalysatoren

Außer für die Sensorik kann die Elektroauflösung von Metallfilmen auch zum Screening von Elektrokatalysatoren genutzt werden. In einem Beispiel unserer Gruppe wurden zunächst die Kathodenpole einer Anordnung von BPEs mit Katalysatorkandidaten für die ORR belegt.^[42] Die von einem Treiberelektrodenpaar quer über die Anordnung angelegte Spannung löste dann die Elektroauflösung von Ag-Mikrobändern aus. Entscheidend bei diesem Aufbau ist, dass die Anzahl der aufgelösten Bänder von der Art des Elektrokatalysators auf der BPE abhängt. Das Konzept ist in Abbildung 10 veranschaulicht.

Grundlage für die Methode ist die Überspannung zwischen BPE und Lösung, die sich entlang der BPE verändert. (siehe Schema 5c). Der effektivste Elektrokatalysator benötigt die geringste ΔE_{elec} , um Ag aufzulösen. Daher wird die mit diesem Katalysator belegte BPE am Gleichgewicht am kürzesten sein. Dies bedeutet, dass sofort mit der Auflösung der Bänder die effektive Länge der Elektrode (l_{elec}) abnimmt und ebenfalls ΔE_{elec} kleiner wird [Gl. (1)]. Sobald diese Triebkraft nicht mehr ausreicht, um die simultane Ag-Oxidation und ORR aufrechtzuerhalten, hört die Bandauflösung auf. In Abbildung 10c ist das Screeningelement vor dem Anlegen von E_{tot} dargestellt, und in Abbildung 10d ist das Ergebnis des Experiments zu sehen. Das Ausleseverfahren bei diesem System ist einfach: Je mehr Ag-Bänder ver-

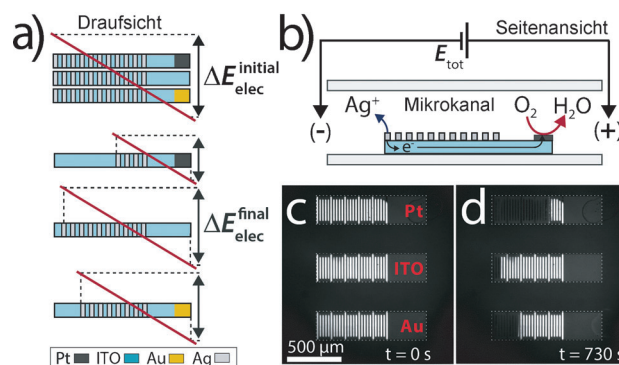


Abbildung 10. a) Oben: Schematische Darstellung von drei BPEs mit jeweils unterschiedlichen, auf den Kathodenpolen immobilisierten Elektrokatalysatorkandidaten für die ORR. Die funktionalen Anoden der BPEs bestehen aus einer Anordnung von 25 Ag-Mikrobändern. Die rote Linie markiert das Potential. Zu Beginn verläuft der Abfall uniform über jede Elektrode. Unten: Wird E_{tot} angelegt und einige Ag-Bänder lösen sich auf, nimmt die effektive Länge der BPE ab. Dies führt zu einer kleineren ΔE_{elec} , bis ein Wert erreicht ist, bei dem keine Faraday'schen Reaktionen mehr ablaufen können. b) Seitenansicht einer BPE mit den elektrochemischen Prozessen am Anoden- und Kathodenpol. c) Lichtmikroskopische Aufnahme einer Anordnung von drei mit den Katalysatorkandidaten modifizierten BPEs vor dem Anlegen von E_{tot} . Die grauen gestrichelten Linien zeigen den jeweiligen ITO-Träger an. d) Lichtmikroskopische Aufnahme der selben BPE-Anordnung nach Anlegen von E_{tot} . Die veränderte Anzahl der Ag-Mikrobänder zeigt die relative Aktivität des jeweiligen Katalysatorkandidaten an. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [42]. Copyright 2012 American Chemical Society.

schwunden sind, desto besser ist der Elektrokatalysator. Als jüngste Fortführung dieser Screening-Plattform für Elektrokatalysatoren haben wir die Elektrodenanordnung stark vergrößert (um eine Zehnerpotenz), den Anodenreporter mit Cr ausgetauscht (Oxidation in der Nähe des thermodynamischen Potentials der ORR) und die Probenzugabe als piezoelektrisches Verfahren gestaltet, um Katalysatorkandidaten mit variabler Zusammensetzung testen zu können.^[44] Drei dimetallische Systeme konnten wir auf diese Weise prüfen: Pd-Au, Pd-Co und Pd-W.

Zwei interessante Berichte, die sich auf unsere Originalarbeiten zum Katalysatorscreening mit offenen BPEs bezogen, kamen zu ähnlichen Ergebnissen, allerdings mit geschlossenen BPEs. Im ersten Fall wurden verschiedene Pt-Nanomaterialien auf Glaskohlenstoff-Elektroden abgeschieden und diese dann in Zellen mit luftgesättigter 0.5 M H_2SO_4 eingetaucht. Anschließend wurden sie mit Pt-Mikroscheibenelektroden, die in eine ECL-Reaktanten-Lösung eingetaucht waren, elektrisch verbunden. Wie Chen und Mitarbeiter beobachteten, konnte die ECL-Intensität an den Pt-Mikroscheiben direkt mit der an den Katalysatorkandidaten ablaufenden ORR korreliert werden. Mit dieser einfachen Beziehung wurde also ein Hochdurchsatz-Screening durchgeführt.^[91] Im zweiten Fall beschrieben Zhang und Mitarbeiter eine Methode namens fluoreszenzvermittelte elektrochemische Mikroskopie (FEEM).^[92] Hierfür belegten sie Anordnungen von mikrometergroßen Kohlefaser(CF)-BPEs durch bipolare Elektroabscheidung auf einer Seite mit einem Pt-Film-Muster. Diese Pt-modifizierten BPEs katalysierten

dann während des Katalysatorscreenings die Oxidation von H_2O_2 zu O_2 , während zur gleichen Zeit an der BPE-Kathode eine nichtfluoreszierende Spezies reduziert wurde. An den Stellen, die kein Pt erhielten, wurde keine Fluoreszenz beobachtet. Dieser Ansatz ist äußerst vielversprechend für großformatige Anwendungen, bei denen elektrochemische Bildgebung gefragt ist.

5. BPE-Fokussierung

5.1. Prinzipien der BPE-Fokussierung

Da mikrofluidische Anwendungen nur sehr kleine Probenvolumen mit nur wenigen Molekülen erfordern, muss vor dem Nachweis eines Analyten häufig ein Konzentrierungsschritt eingebaut werden. Zusammen mit unseren Kooperationspartnern Prof. Ulrich Tallarek und Dr. Dzmitry Hlushkou von der Philipps-Universität in Marburg zeigten wir, dass mit BPEs eine solche Konzentrierung durch Anreicherung des geladenen Analyten entlang eines lokal erzeugten elektrischen Feldgradienten möglich ist.^[93] Diese Methode nennen wir BPE-Fokussierung, und sie ist Bestandteil von Techniken, die das elektrokinetische Gleichgewicht zur Anreicherung von Analyten ausnutzen. Im Kern ist die BPE-Fokussierung eine Fokussierungstechnik im Gegenstromgradient, d. h., dass sich geladene Analyten anreichern, wenn die Elektromigration (EM) gegen die Konvektion ausgeglichen wird.^[94]

Maßgeblich ist hierbei die Erzeugung eines lokalen elektrischen Feldgradienten nahe einer BPE. Ab einer bestimmten Vorspannung über einen Mikrokanal mit eingebauter BPE (Schema 7a) wird gemäß Gleichung (2) bzw. (3)



an den BPE-Polen Wasser elektrolysiert.



Anionen werden angereichert, indem die an der BPE-Kathode erzeugten OH^- -Ionen (Schema 7b) mit positiv geladenen Pufferkationen wie der protonierten Form von Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TrisH^+) [Gl. (4)] neutralisiert werden. Nahe der BPE bildet sich dadurch eine ionenabgereicherte Zone. Infolge des erhöhten Lösungswiderstands fällt dort E_{tot} plötzlich steil ab. Dieser elektrische Feldgradient ermöglicht dann die lokale Anreicherung des Analyten bei gleichzeitigem Gegenstrom.

Dass dieser elektrische Feldgradient in den zuvor beschriebenen Systemen nicht auftauchte, liegt an dem nur sehr kleinen Teil des Gesamtstroms, der durch die BPE in solchen Systemen läuft. Um den Strom zum größten Teil durch die BPE zu zwingen, reicht es allerdings schon, lediglich die Elektrolytkonzentration im Mikrokanal zu senken. Dieses Konzept ist in Schema 3b dargestellt. Um den Analyten in einem Mikrokanal anzureichern, wird $R_{\text{S}2}$ auf einem hohen Niveau gehalten, sodass der Strom durch R_{elec} fließen muss. Auch andere Gruppen führten Anreicherungen mit BPEs durch, entweder durch einen pH-Gradienten oder durch Herstellung eines nicht uniformen EOF.^[95,96]

5.2. Elektrokinetik und Stofftransport

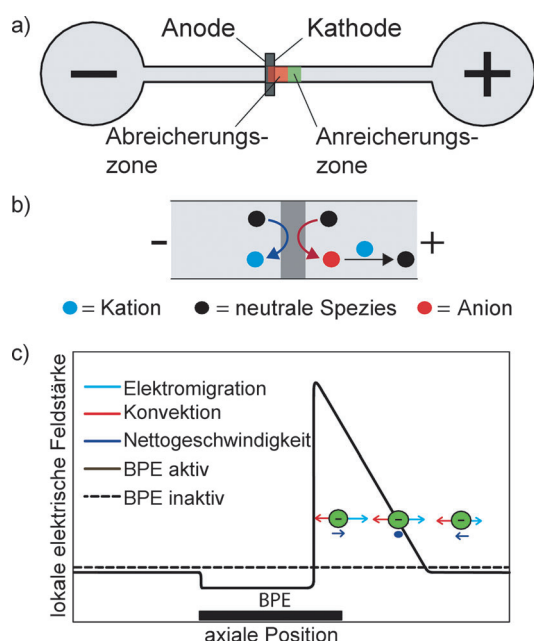
Der Transport von geladenen Analyten während einer BPE-Fokussierung wird durch Konvektion und EM bestimmt. Wird über die negativ geladenen Wände eines PDMS/Glas-Mikrokanals eine Vorspannung angelegt, entwickelt sich ein kathodischer EOF. Zusätzlich zum EOF kann der Lösungsfluss durch Druck in beide Richtungen gelenkt werden (pressure-driven flow, PDF). Hierfür wird einfach durch Zugabe oder Entnahme von Lösung an den Kanalenenden ein Höhendifferential der Lösungsreservoirs eingestellt.

Die elektrophoretische (EP) Geschwindigkeit eines geladenen Analyten (u_{ep}) in einem elektrischen Feld wird durch Gleichung (5) bestimmt, wobei μ_{ep} die EP-Mobilität und V_1

$$u_{\text{ep}} = \mu_{\text{ep}} V_1 \quad (5)$$

die lokale elektrische Feldstärke ist.

Sobald Anionen in den Mikrokanal eintreten und die BPE erreichen, erfahren sie mit steigender elektrischer Feldstärke eine zunehmende u_{ep} . Zur Anreicherung kommt es dann, wenn die Geschwindigkeiten aufgrund EM und Konvektion gleich hoch sind und eine umgekehrte Richtung haben (Schema 7c). Da der Ort der Anreicherung von μ_{ep} abhängt [Gl. (5)], können Analyten mit verschiedener EP-Mobilität simultan separiert und an verschiedenen Stellen im Kanal angereichert werden. In Abbildung 11a sind Trennung und Anreicherung von drei negativ geladenen Indikatoren mit



Schema 7.

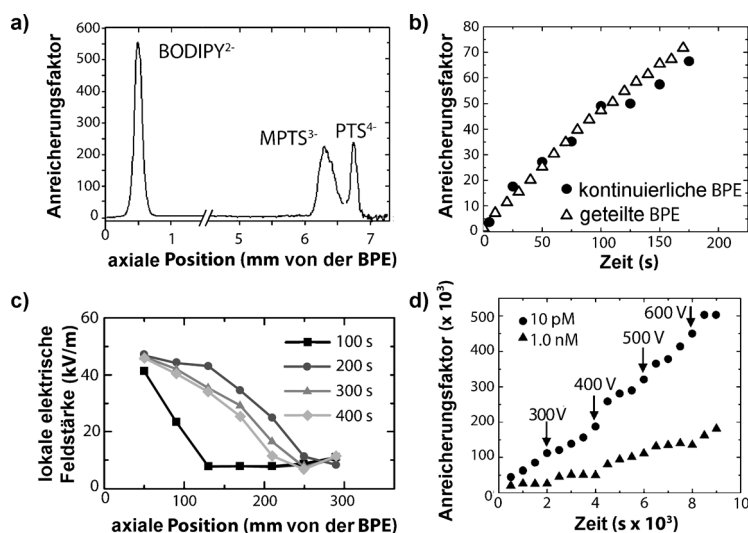


Abbildung 11. a) Auftragung des Anreicherungs-faktors gegen den axialen Abstand von der BPE-Kathode. Dargestellt sind die Anreicherung und Trennung von BODIPY²⁻, MPTS³⁻ und PTS⁴⁻ in 5.0 mM TrisH⁺ bei $E_{\text{tot}} = 40.0$ V in einem 12 mm langen Pluronic-beschichteten Kanal. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [26]. Copyright 2009 American Chemical Society. b) Vergleich des Anreicherungs-faktors als Funktion der Zeit für BODIPY²⁻ an geteilten und kontinuierlichen BPEs bei $E_{\text{tot}} = 35.0$ V in 5.0 mM TrisH⁺. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [27]. Copyright 2009 American Chemical Society. c) Experimentell bestimmte lokale axiale elektrische Feldstärke als Funktion von Position und Zeit bei $E_{\text{tot}} = 35.0$ V in 5.0 mM TrisH⁺. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [28]. Copyright 2011 The Royal Society of Chemistry. d) Auftragung des Anreicherungs-faktors gegen die Zeit für 10.0 pM (Kreise) und 1.0 nM (Dreiecke) BODIPY²⁻ in 100 mM TrisH⁺ pH 8.1. Zu Beginn war $E_{\text{tot}} = 200$ V, wurde aber periodisch zu den angezeigten Zeiten angehoben. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [29]. Copyright 2011 American Chemical Society.

unterschiedlicher μ_{ep} als Anreicherungs-faktor (EF, Verhältnis der Konzentration in der angereicherten Bande gegen die ursprüngliche Konzentration) gegen den Abstand zur BPE aufgetragen.^[26]

5.3. Anreicherung

Mehrere grundlegende Studien haben sich mit der Bildung und Stabilität des elektrischen Feldgradienten nahe einer BPE beschäftigt. So zeigten wir durch Messung des Stromflusses durch eine geteilte BPE, dass sich der lokale elektrische Feldgradient nur dann ändert, wenn ein großer Prozentsatz (ca. 80 %) des Gesamtstroms durch die BPE läuft (Schema 3b).^[27] Anders gesagt kann nur dann ein lokal erhöhtes elektrisches Feld beobachtet werden, wenn es eine deutliche Faraday'sche Depolarisierung gibt. Drei zusätzliche Aspekte zur BPE-Fokussierung sollten hier ebenfalls erwähnt werden. Zunächst bilden geteilte und kontinuierliche BPEs ähnliche elektrische Felder, sodass die Anreicherung auch ähnlich stark ist (Abbildung 11b).^[27] Zweitens lässt sich mit einer Anordnung von Mikroband-Elektroden in einem Mikrokanal direkt das axiale elektrische Feld messen (Abbildung 11c) und somit die Form des elektrischen Felds nach Schema 7c bestätigen. Und drittens erwies sich der elektrische Feldgradient für mehr als 2.5 h stabil.^[28,29]

Um einen besseren Einblick in das Zusammenspiel der Kräfte bei der BPE-Fokussierung zu erhalten, führten unsere Kooperationspartner Simulationen durch,^[26-28,93,97,98] mit denen wir die Höhe und Geschwindigkeit der Anreicherung optimieren konnten. Generell führt ein steilerer elektrischer Feldgradient zu kompakteren und hochangereicherten Banden, während flachere Gradienten sich besser zur Auftrennung von geladenen Analyten eignen. Steilere Gradienten werden durch Puffer mit höherer Ionenstärke erhalten, denn diese erzeugen eine größere Differenz in der Elektrolytkonzentration zwischen Ionenabreicherungszone und Pufferkonzentration in der Lösung. Wird jedoch R_s gesenkt, nimmt auch, wie oben schon erläutert, der Stromfluss durch die BPE ab, was wiederum einen gegenteiligen Effekt auf die Ionenabreicherungszone hat. Dieser scheinbare Widerspruch kann glücklicherweise durch Reduzierung der Querschnittsfläche des Kanals wieder aufgehoben werden.^[29] Daraus folgt, dass bei hohen Pufferkonzentrationen und kleiner Querschnittsfläche EFs von mehr als 500 000 erreicht werden (Abbildung 11 d).^[29]

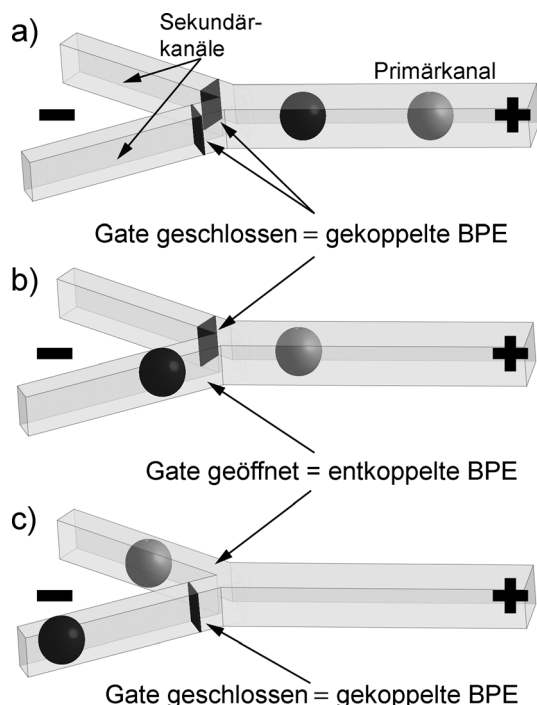
Wichtig ist außerdem, dass eine niedrige Anfangskonzentration des Analyten normalerweise ebenfalls zu einer höheren EF führt. Indem sich der Analyt in der Ionenabreichungsschicht anreichert, trägt er als Ladungsträger selbst zur Erhöhung der lokalen Leitfähigkeit der Lösung bei. Die Anreicherung endet, sobald die Konzentration der angereicherten Bande die des Hintergrundpuffers erreicht.^[97]

Während die Literatur mehrere Methoden zur Anreicherung von Anionen beschreibt, sind Berichte über die Anreicherung von Kationen weit seltener. Grund dafür ist die Voraussetzung eines anodischen EOF. Die BPE-Fokussierung kann auch für die Anreicherung von Kationen angepasst werden. In diesem Fall werden die Wände des Mikrokanals mit einem positiv geladenen Polymer beschichtet, wodurch sich die Richtung des EOF von der Kathode hin zur Anode ändert.^[33] Zusätzlich muss der für die anionische Anreicherung benutzte positiv geladene Puffer durch einen negativ geladenen wie HCO₃⁻ ersetzt werden. Dieser Puffer wird durch die an der BPE-Anode produzierten H⁺-Ionen neutralisiert, was zur bevorzugten Anreicherung von Kationen am Anodenpol der BPE führt.^[33]

5.4. Anwendungen der BPE-Fokussierung

Neben Anreicherung und Auftrennung kann die Manipulation des elektrischen Feldgradienten durch BPEs auch für eine Reihe anderer Anwendungen genutzt werden, wie wir ebenfalls deutlich gemacht haben.^[30] So lässt sich der Fluss eines geladenen Analyten konzentrieren und in bestimmte Richtungen leiten.^[32] Voraussetzung für die Anreicherung ist, wie schon beschrieben, der Ausgleich der Konvektion durch EM. Die Vorwärtsbewegung des Analyten stoppt also, sobald die EP-Geschwindigkeit größer oder

gleich der umgekehrten Konvektionsgeschwindigkeit ist. Nach diesem Prinzip entwickelten wir ein mikrofluidisches System mit zwei Mikroband-BPEs, die nahe der Teilungsstelle eines Y-förmigen Mikrokanals eingebaut waren und mit dem ein selektiv kontrollierter Transport und die Isolierung von zwei geladenen Analyten möglich war (Schema 8). Hier



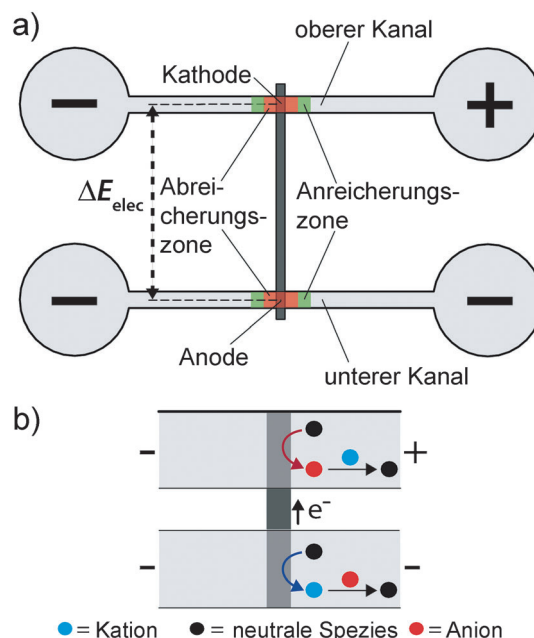
Schema 8.

dienen die BPEs zum An- und Ausschalten des elektrischen Feldgradienten. Werden beide BPEs durch einen externen Schalter aktiviert, ist die lokale elektrische Feldstärke hoch und die Analyten reichern sich im Hauptkanal getrennt an (Schema 8a, siehe auch Abbildung 11a). Wird dann eine BPE abgekoppelt und somit die PDF von rechts nach links erhöht (Schema 8b), bewegen sich beide angereicherten Banden auf den Kreuzungspunkt zu. Durch sorgsame Aktivierung der Gate-BPEs kann man dann denjenigen anionischen Fluoreszenzindikator, der sich dem Kreuzungspunkt am nächsten befindet (BODIPY²⁻, als schwarze Kugel eingezeichnet) in den unteren Sekundärkanal überführen. Dies ist möglich, weil das lokale elektrische Feld an dieser Stelle des Kanals verringert und somit die EP-Geschwindigkeit und die PDF-Dominanz gesenkt ist. Anschließend wird die erste BPE wieder verbunden und die zweite abgekoppelt, sodass der zweite Fluoreszenzindikator (MPTS³⁻, als graue Kugel eingezeichnet) durch die PDF in den oberen Sekundärkanal überführt wird (Schema 8c).

5.5. Zweikanal-BPE-Fokussierung

Bis jetzt haben wir uns nur mit solchen Studien befasst, bei denen die BPE in einen einzigen Kanal eingebaut ist

(Schema 7a und 8). Es gibt jedoch auch, wie wir unlängst zeigten, gute Gründe für eine Zweikanal-Konfiguration wie in Schema 9a.^[29,31] Dieses Zweikanalsystem funktioniert nach dem gleichen Grundprinzip wie das Einkanalsystem, d.h., ΔE_{elec} muss das Potential für die Wasseroxidation und -reduktion überschreiten. Ist dies geschehen, führt die Wasser-



Schema 9.

oxidation [Gl. (2)] am Anodenpol der BPE zur Bildung von H^+ im unteren Kanal. Am Kathodenpol im oberen Kanal entsteht hingegen durch die Wasserréduktion [Gl. (3)] OH^- . Ist ein entsprechend geladener Puffer vorhanden, der durch die Produkte der Wasserelektrolyse neutralisiert wird, kommt es zur Bildung einer Abreicherungszone und infolgedessen zu einem elektrischen Feldgradienten. Beispielsweise werden im oberen Kanal (Schema 9a) TrisH^+ durch OH^- und im unteren Kanal ein Acetatpuffer durch H^+ neutralisiert (Schema 9b). Beide Ausgleichsreaktionen rufen einen elektrischen Feldgradienten hervor, der die Anreicherung forciert.

Mit diesem Zweikanalsystem erreichten wir 142 000-mal höhere EFs und bis zu 71-mal höhere Geschwindigkeiten. Solche hervorragenden Zahlen sind möglich, weil in dieser Konfiguration E_{tot} von ΔE_{elec} abgekoppelt ist. Außerdem kann eine höhere E_{tot} angelegt werden, ohne dass an der BPE Gasbläschen entstehen. Eine höhere E_{tot} steigert auch die Geschwindigkeit, mit der der Analyt im Kanal vom Reservoir zur Anreicherungszone transportiert wird, bei einem gleichzeitig steileren elektrischen Feldgradienten. Ein steilerer elektrischer Feldgradient führt, wie in Abschnitt 5.3 erläutert, zu einer schmäleren und stärker angereicherten Analytbande.

Durch die Zweikanalkonfiguration lässt sich der gewünschte elektrische Feldgradient mit den Bedingungen für den Stofftransport kombinieren. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 12a gezeigt. Durch den Gradienten werden Anionen und Kationen im unteren Kanal gleichzeitig vonein-

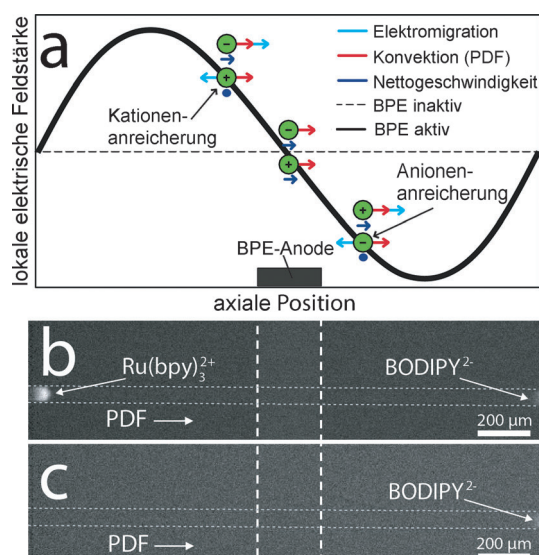


Abbildung 12. a) Schematische Illustration der Richtung von Konvektion und EM sowie der Nettogeschwindigkeit des Indikators im unteren Kanal einer Zweikanal-Mikrofluidikapparatur. b) Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme mit einem Filtersatz zum Nachweis beider Indikatorsubstanzen. Die Position der angereicherten Banden von BODIPY^{2-} und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ im unteren Kanal ist zu sehen. Die Lage der BPE wird durch gestrichelte weiße Linien angedeutet. Die gepunkteten grauen Linien zeigen die Wände des Mikrokanals an. An das positive Reservoir wurde $E_{\text{tot}} = 30 \text{ V}$ angelegt (Schema 9), die anderen Reservoirs waren geerdet. Die Lösung war ein 40,0 mM Acetatpuffer. c) Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme 3 s nach (b) mit einem Filtersatz, der lediglich BODIPY^{2-} nachweist. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [31]. Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry.

ander getrennt und angereichert. Die Richtung der PDF ist hier von links nach rechts, und die Richtung der EM hängt von der Ladung des Indikators ab. In der Mitte des Kanals ist die elektrische Feldstärke null, und folglich gibt es auch keine EM. Die Nettogeschwindigkeit wird einzig durch die Konvektion bestimmt. Auf der linken Seite der BPE-Anode wandern die Anionen in Richtung Kanalmitte durch EM und PDF. Auch die Kationen erfahren hier eine PDF in Richtung Kanalmitte, aber die EM weist in die entgegengesetzte Richtung. Gleichen sich die Kräfte von EM und PDF aus, ist die Nettogeschwindigkeit null, und die Kationen reichern sich an. Das gleiche gilt für die rechte Seite der BPE-Anode für die Anreicherung der Anionen. So weist die PDF in Abbildung 12b im unteren Kanal von links nach rechts. Auf der linken Seite der BPE-Anode (angedeutet durch die gestrichelte Linie) reichert sich $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ an, BODIPY^{2-} hingegen auf der rechten Seite. Für diese fluoreszenzmikroskopische Aufnahme wurde ein Filtersatz verwendet, der für den Nachweis von sowohl BODIPY^{2-} als auch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ geeignet ist. Drei Sekunden nach der Aufnahme von Abbildung 12b wurde ein weiteres Bild (Abbildung 12c) mit Filtern nur für BODIPY^{2-} aufgenommen. Hier ist nur die Anreicherung von BODIPY^{2-} zu sehen und somit die Identität der beiden angereicherten Banden bestätigt.

Schließlich konnten wir kürzlich zeigen, dass eine Zweikanal-BPE-Konfiguration zur Teilentsalzung von Meerwasser genutzt werden kann.^[125] Cl^- , das in hohen Konzentrationen im Meerwasser vorhanden ist, wird an der BPE-Anode zu

neutralem Cl_2 oxidiert. Diese lokale Verringerung der Zahl der Ionen verursacht einen elektrischen Feldgradienten, der andere Ionen in einen benachbarten dritten Kanal leitet. Mit diesem Ansatz ist es möglich, ca. 25% der Ionen mit hoher Energieeffizienz aus Meerwasser zu entfernen. Simulationen deuten an, dass geringfügige Veränderungen des experimentellen Aufbaus zu einem sehr viel höheren Entsalzungsgrad führen könnten.

6. Mikroschwimmer

Seit einigen Jahren gibt es sehr bemerkenswerte Berichte zu mobilen BPEs, die auch als Mikroschwimmer bezeichnet werden. Deren Funktion ist gar nicht so verschieden von der des Miniatur-U-Boots im Filmklassiker die „Phantastische Reise“ von 1966.^[20] Die Mobilität der BPEs ist wegen einer ihrer in Abschnitt 2 aufgeführten Schlüsseleigenschaften gegeben: sie benötigen keine direkte elektrische Verbindung. Bestimmte Funktionen lassen sich durch die Zusammensetzung der BPE selbst, durch die Lösung oder das angelegte elektrische Feld erreichen. Seit vielen Jahren hat man Interesse an sich autonom bewegende Objekten und Motoren, und jüngste Entwicklungen mit BPEs bieten jetzt neue Möglichkeiten zur Implementierung.^[20]

6.1. Mobile BPEs ohne äußeren Antrieb

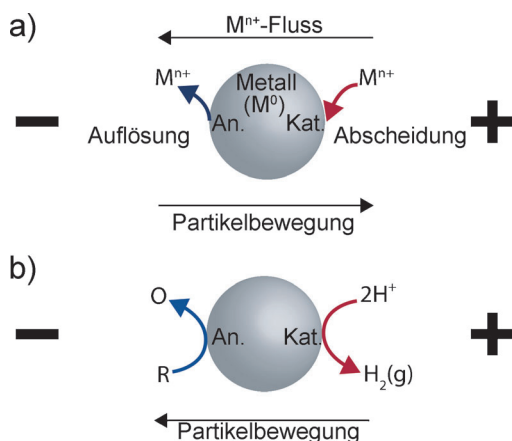
Mallouk, Sen und Mitarbeiter haben als erstes BPEs ohne äußeren Antrieb als Nanomotoren eingesetzt.^[17] Die frühen Nanomotoren waren dimetallische, ca. 1 μm lange Stäbchen von etwa 400 nm Durchmesser, die an ihren Enden unterschiedliche Metalle wie Au und Pt aufwiesen.^[17] Ursprünglich glaubte man, dass die Bewegung der Stäbchen durch die Entwicklung von O_2 infolge der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 am Pt-Ende herrührte. Durch die Gasentwicklung sollte sich die Grenzflächenspannung des Wassers an den Stäbchen ändern und sie somit in die Richtung des Pt-Endes treiben.^[17,18,99–102] Später wurde diese Bewegung jedoch auf bipolare Elektrochemie zurückgeführt.^[103] Demnach werden Elektronen durch die elektrokatalytische Oxidation von H_2O_2 am Anodenpol für eine Reduktion (z.B. ORR) am Kathodenpol verwendet. Diese Hypothese wurde an Experimenten mit einer Reihe von Nanostäbchen bestätigt, die aus verschiedenen Metallen mit unterschiedlichen elektrokatalytischen Eigenschaften gefertigt waren.^[103] Sobald zwischen dem Anoden- und Kathodenpol der BPE eine Isolierschicht eingeschoben wurde, war der Elektronenfluss blockiert, und die Nanostäbchen verloren ihre Mobilität. Durch den Einbau von magnetischen Segmenten in die Nanostäbchen ließ sich auch die Richtung ihrer Bewegung steuern, was ihre technologische Vielseitigkeit erhöht.^[18]

Wang und Mitarbeiter erzielten auch wichtige Ergebnisse im Bereich von BPE-Nanomotoren.^[19] Durch den Einbau von CNTs an das Pt-Ende der BPEs und durch die Zugabe von Hydrazin in die Lösung steigerten sie die Effizienz und beschleunigten die Stäbchen auf $94 \mu\text{m s}^{-1}$.^[104] Weitere Geschwindigkeitssteigerungen brachten andere Metallpaarun-

gen und Legierungen.^[105,106] Mobile BPEs wurden auch für Sensoren verwendet. So wiesen Wang und Mitarbeiter Ag^+ in einer H_2O_2 -Lösung mit einem Au-Pt-Nanomotor nach.^[107] Möglich war dies, weil sich Ag^+ leichter reduzieren lässt als O_2 . Später berichteten die Autoren von ähnlichen Methoden, mit denen sie biologisch relevante Spezies (wie Krebszellen, DNA und RNA^[108–110]), Öltröpfchen in Wasser^[111] und andere Spezies^[112,113] abfangen und isolierten. Mit einem Nanomotor „schrieben“ sie auch auf Oberflächen.^[114]

6.2. BPE-Schwimmer mit Antrieb durch ein externes elektrisches Feld

Kuhn und Loget gelang eine gerichtete lineare Bewegung von metallischen Objekten durch bipolare Elektrochemie in einem „selbstregenerierenden“ Prozess.^[115] Grundlage für dieses Konzept ist die gleichzeitige Auflösung eines BPE-Pols unter Abscheidung des gleichen Metalls am Kathodenpol in einem äußeren elektrischen Feld. Schon früher wurde von Bradley und Mitarbeitern ein ähnliches Konzept verfolgt (Schema 5a und 10a).^[60] In dem System von Kuhn und Loget



Schema 10.

wurde ein BPE-Filament, das in einer Kapillare hergestellt worden war, elektrochemisch am Anodenpol aufgelöst und am Kathodenpol wieder abgeschieden. Die dabei erzielte effektive Geschwindigkeit betrug ca. $60 \mu\text{m s}^{-1}$ (Abbildung 13).

Außer der Selbstregeneration können auch andere bipolare elektrochemische Prozesse eine BPE-Wanderung in einem elektrischen Feld auslösen. So entwickelten Kuhn und Loget eine Methode, um BPEs in Lösung in lineare und kreisförmige Bewegung zu versetzen.^[21] Hier bewegt sich eine BPE – ein Metallkugeln – infolge von O_2 - und H_2 -Gasbläschen, die durch Wasseroxidation bzw. Wasserstoffentwicklung an den jeweiligen gegensätzlichen Seiten der Kugel entstehen (Schema 10b und Abbildung 2a). Da das Volumen von H_2 doppelt so groß ist wie das von O_2 , wird die BPE in Richtung der negativen Treiberelektrode gedrückt. Schneller wird die BPE, wenn die O_2 -Entwicklung am Anodenpol unterbunden und somit der Rückstoß durch die O_2 -Bläschen nicht mehr gegeben ist (Abbildung 2b).^[21] Dies ist durch die

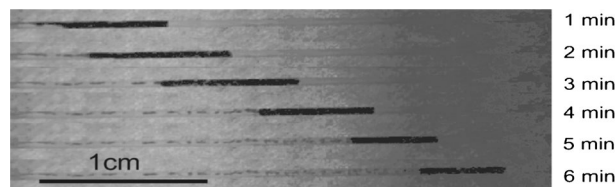


Abbildung 13. Lichtmikroskopische Aufnahmen als Funktion der Zeit zur Veranschaulichung des Konzepts der Selbstregenerierung. Durch Elektroabscheidung von Zn^{2+} innerhalb einer Glaskapillare bildet sich an einer Elektrode ein Zn-Draht. Durch Herausnahme der Elektrode aus der Lösung wurde der Zn-Draht freigestellt. Zwischen den Treiberelektroden an den Kapillarenden wurde $E_{\text{tot}} = 125 \text{ V}$ angelegt. Daraufhin wurde Zn an der BPE-Anode oxidiert und an der Kathode wieder abgeschieden. Im Ergebnis wandert der Zn-Draht scheinbar. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [115]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Zugabe von Hydrochinon möglich, das leichter als Wasser oxidiert wird. Mit dem gleichen Ansatz erreichten Kuhn und Mitarbeiter durch Veränderung der Form eine vertikale und horizontale Drehbewegung einer BPE^[21] sowie in Kapillaren eine vertikale Bewegung.^[22]

Dieser Gruppe gelang auch, wie in Abschnitt 3.2 erörtert, die Herstellung von Janus-artigen BPE-Kohlenstoffmikroröhren, die nur an einem Pol mit Pt modifiziert waren und dann als Mikroschwimmer verwendet wurden. Ihr Antrieb erfolgte durch die Zersetzung von H_2O_2 am Pt-Ende.^[116] Durch platzierte Pt-Abscheidung an der BPE waren auch lineare und Drehbewegungen möglich. Die Bewegung der Mikroschwimmer wurde durch das externe elektrische Feld an- und abgeschaltet.^[117]

Sojic, Kuhn und Mitarbeiter zeigten auch, dass die BPE-Schwimmer für die ECL-Erzeugung geeignet sind. Hierfür wird die ECL-auslösende Oxidation an die Wasserreduktion am Kathodenpol eines BPE-Kohlenstoffkugels gekoppelt.^[23] Auf ähnliche Art demonstrierten Kuhn, Bouffier und Mitarbeiter, wie BPEs als drahtloses Durchgangsventil verwendet werden können. Hier bringen die elektrogenerierten H_2 -Bläschen das Ventil zum Öffnen und Schließen.^[118]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Aufsatzes ist es, mehr Interesse für die bipolare Elektrochemie zu wecken, insbesondere in den Fachbereichen, die von den besonderen Eigenschaften dieser Technik profitieren können. Was diese Eigenschaften sind, wurde in den Beispielen in diesem Aufsatz ausführlich dargelegt. Die Hauptcharakteristik der BPEs ist jedoch ihre Aktivierbarkeit ganz ohne Ohm'schen Kontakt. Nicht zuletzt deshalb kann die bipolare Elektrochemie mit geringen Kosten, einem unkomplizierten Betrieb und einfacher Instrumentierung aufwarten.

Vollkommen drahtlos können also, wie unsere Gruppe vor mehreren Jahren zeigte, tausende Elektroden mit einer einzigen Batterie oder Gleichstromquelle simultan angesteuert werden (Abbildung 1). Aufgrund der Einfachheit der Methode scheint es logisch, dass BPEs vermehrt in der chemischen und biologischen Sensorik Anwendung finden

werden. Wir untersuchen daher derzeit die Möglichkeit, BPEs in kostengünstige Mikrofluidikapparaturen auf Papierbasis zu integrieren^[119] und sie somit dezentral am Messort selbst oder für Messungen, bei denen eine komplizierte Apparatur nicht wünschenswert ist, zu verwenden.^[120,121]

Die raschen und einfachen Screeninganwendungen der BPEs, die wir in Abschnitt 4.6 am Beispiel der Elektrokatalyse beschrieben haben, lassen sich auch auf andere Fragestellungen anpassen. Geeignete Kandidaten wäre z.B. das Screening auf DNA, Protein oder Glykane. Ein spezieller Fall, bei dem BPEs hilfreich sein können, ist die Screeningmethode durch ortsspezifische elektrochemische Reaktion von Moeller und Mitarbeitern.^[122]

Die Kontaktlosigkeit der BPE-Methode macht darüber hinaus den Einsatz von mobilen Elektroden in der Elektrochemie möglich. Diese Mikroschwimmer haben eine enormes Potenzial, wie sich aus den oben beschriebenen Arbeiten von Mallouk, Sen, Kuhn und Wang bereits ablesen lässt. Dennoch glauben wir, dass es zukünftig noch weit mehr interessante Anwendungen in der Medizin, Elektronik und chemischen Sensorik geben wird. So könnte man sich selbstorganisierende elektronische Stromkreise vorstellen oder Nachweismethoden für eine sehr kleine Anzahl von Zielmolekülen.

In diesem Aufsatz wurden auch die von Kuhn und anderen entwickelten Anwendungen von BPEs für die Materialwissenschaften vorgestellt. Es liegt auf der Hand, dass hier noch weit bedeutendere Strukturen und Synthesen, die anderweitig gar nicht oder nur schwer zugänglich sind, in Reichweite sind.

Überraschend ist auch, dass die bipolare Elektrochemie in bestimmten Anwendungsbereichen schon lange eine maßgebliche Rolle spielt, obwohl ihr eigentlicher bipolarer Beitrag erst kürzlich entdeckt wurde. So wiesen Amatore und Mitarbeiter auf den Zusammenhang von bestimmten Rückkopplungseigenschaften in der rasterelektrochemischen Mikroskopie (SECM) mit der bipolaren Elektrochemie hin.^[123] Und Zhang und Mitarbeiter zeigten, dass Kohlefaserselektroden zur Untersuchung von biologischen Zellen in ihrem Verhalten oft von bipolarer Elektrochemie dominiert werden.^[58] Mit Sicherheit wird man noch weitere Beispiele finden, bei denen insgeheim BPEs eine große Rolle spielen.

Glossar

BPE	bipolare Elektrode
CNT	Kohlenstoffnanoröhren
CE	Kapillarelektrophorese
E°	Standardpotential
ΔE_{elec}	Potentialdifferenz zwischen den bipolaren Elektrodenpolen
E_{elec}	Potential der bipolaren Schwimmelektrode
E_{tot}	von außen angelegte Vorspannung zwischen den Treiberelektroden
ECL	elektronisch erzeugte Chemilumineszenz
EOF	elektroosmotischer Fluss
EM	elektromigration
EF	Anreicherungsfaktor
l_{elec}	Länge der bipolaren Elektrode

l_{Kanal}	Länge des Kanals oder Länge zwischen den Treiberelektroden
η_{an}	anodische Überspannung
η_{cat}	kathodische Überspannung
i_{tot}	Gesamtstrom
i_{an}	Anodenstrom
i_{cat}	Kathodenstrom
R_{S}	Lösungswiderstand
R_{elec}	Summe der Elektrodenwiderstände
NP	Nanopartikel
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
u_{ep}	elektrophoretische Geschwindigkeit
μ_{ep}	elektrophoretische Mobilität
V_{l}	lokale elektrische Feldstärke
PDF	durch Druck ausgelöster Fluss

Danksagung

Wir danken der Chemical Sciences, Geosciences, and Biosciences Division, Office of Basic Energy Sciences, Office of Science, U.S. Department of Energy (DE-FG02-06ER15758) für die Unterstützung unserer Forschungen zur Fokussierung mit bipolaren Elektroden. Dem U.S. Army Research Office (W911NF-07-1-0330) und der U.S. Defense Threat Reduction Agency danken wir für die Unterstützung unserer Forschungen zu bipolaren Elektroden für die chemische Sensorik. Der Robert A. Welch Foundation (F-0032) danken wir für fortwährende Unterstützung. Ebenfalls danken wir unseren langjährigen Kooperationspartnern Prof. Ulrich Tallarek und Dr. Dzmitry Hlushkou (Philipps-Universität Marburg) für wichtige Beiträge sowie unseren früheren Forschungsgruppenmitgliedern Prof. Julio Alvarez (Virginia Commonwealth University) und Prof. Wei Zhan (Auburn University), deren ursprünglichen Versuche zu BPEs vor über zehn Jahren die Renaissance dieses Gebiets eingeleitet haben. Zahlreiche weitere Gruppenmitglieder von früher oder heute haben wesentliche Beiträge zu unserer Arbeit geleistet, und wir möchten ihren wissenschaftlichen Beitrag hiermit ausdrücklich würdigen.

Eingegangen am 2. Februar 2013

Online veröffentlicht am 10. Juli 2013

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] J. R. Backhurst, J. M. Coulson, F. Goodridge, R. E. Plimley, M. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1600–1607.
- [2] M. Fleischmann, J. W. Oldfield, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1971**, *29*, 211–30.
- [3] F. Goodridge, C. J. H. King, A. R. Wright, *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 347–352.
- [4] F. Goodridge, C. J. H. King, A. R. Wright, *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 1087–1091.
- [5] R. E. Plimley, A. R. Wright, *Chem. Eng. Sci.* **1984**, *39*, 395–405.
- [6] M. Fleischmann, J. Ghoroghchian, D. Rolison, S. Pons, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6392–6400.
- [7] K. G. Ellis, R. E. W. Jansson, *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11*, 531–535.
- [8] A. Manji, C. W. Oloman, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 532–544.

- [9] J. K. Lee, L. W. Shemilt, H. S. Chun, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 877–881.
- [10] E. Smotkin, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4604–4607.
- [11] S. Cervera-March, E. S. Smotkin, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 567–573.
- [12] K. Wiesener, D. Ohms, G. Benczúr-Ürmösy, M. Berthold, F. Haschka, *J. Power Sources* **1999**, 84, 248–258.
- [13] B. C. H. Steele, K. C. Kistler, *Nature* **2001**, 414, 345–352.
- [14] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, 30, 1297–1302.
- [15] C. Amatore, A. R. Brown, L. Thouin, J.-S. Warkocz, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC* **1998**, 1, 509–515.
- [16] K.-F. Chow, F. Mavré, J. A. Crooks, B.-Y. Chang, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8364–8365.
- [17] W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13424–13431.
- [18] T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 754–756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 744–746.
- [19] J. Wang, K. M. Manesh, *Small* **2010**, 6, 338–345.
- [20] S. Sengupta, M. E. Ibele, A. Sen, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8560–8571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8434–8445.
- [21] G. Loget, A. Kuhn, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 535.
- [22] G. Loget, A. Kuhn, *Lab Chip* **2012**, 12, 1967–71.
- [23] M. Sentic, G. Loget, D. Manojlovic, A. Kuhn, N. Sojic, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 11446–11450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11284–11288.
- [24] S. Inagi, Y. Ishiguro, M. Atobe, T. Fuchigami, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10334–10337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10136–10139.
- [25] Y. Ishiguro, S. Inagi, T. Fuchigami, *Langmuir* **2011**, 27, 7158–7162.
- [26] D. R. Laws, D. Hlushkou, R. K. Perdue, U. Tallarek, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 8923–8929.
- [27] R. K. Perdue, D. R. Laws, D. Hlushkou, U. Tallarek, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 10149–10155.
- [28] R. K. Anand, E. Sheridan, D. Hlushkou, U. Tallarek, R. M. Crooks, *Lab Chip* **2011**, 11, 518–527.
- [29] R. K. Anand, E. Sheridan, K. N. Knust, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 2351–2358.
- [30] E. Sheridan, K. N. Knust, R. M. Crooks, *Analyst* **2011**, 136, 4134–4137.
- [31] K. N. Knust, E. Sheridan, R. K. Anand, R. M. Crooks, *Lab Chip* **2012**, 12, 4107–4114.
- [32] K. Scida, E. Sheridan, R. M. Crooks, *Lab Chip* **2013**, 13, 2292–2299.
- [33] E. Sheridan, D. Hlushkou, K. N. Knust, U. Tallarek, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 7393–7399.
- [34] W. Zhan, J. Alvarez, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13265–13270.
- [35] K.-F. Chow, F. Mavré, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7544–7545.
- [36] F. Mavré, K.-F. Chow, E. Sheridan, B.-Y. Chang, J. A. Crooks, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 6218–6225.
- [37] B.-Y. Chang, J. A. Crooks, K.-F. Chow, F. Mavré, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15404–15409.
- [38] K.-F. Chow, B.-Y. Chang, B. A. Zaccaro, F. Mavré, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9228–9229.
- [39] B.-Y. Chang, F. Mavré, K.-F. Chow, J. A. Crooks, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 5317–5322.
- [40] S. E. Fosdick, J. A. Crooks, B.-Y. Chang, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9226–9227.
- [41] I. Dumitrescu, R. K. Anand, S. E. Fosdick, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4687–4689.
- [42] S. E. Fosdick, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 863–866.
- [43] B.-Y. Chang, K.-F. Chow, J. A. Crooks, F. Mavré, R. M. Crooks, *Analyst* **2012**, 137, 2827–2833.
- [44] S. E. Fosdick, S. P. Berglund, C. B. Mullins, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 2493–2499.
- [45] A. Arora, J. C. T. Eijkel, W. E. Morf, A. Manz, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3282–3288.
- [46] R. H. Terrill, K. M. Balss, Y. M. Zhang, P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 988–989.
- [47] J. Duval, J. M. Kleijn, H. P. van Leeuwen, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 505, 1–11.
- [48] F. Mavré, R. K. Anand, D. R. Laws, K.-F. Chow, B.-Y. Chang, J. A. Crooks, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 8766–8774.
- [49] J. F. L. Duval, G. K. Huijs, W. F. Threels, J. Lyklema, H. P. van Leeuwen, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 260, 95–106.
- [50] J. F. L. Duval, M. Minor, J. Cecilia, H. P. van Leeuwen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4143–4155.
- [51] J. F. L. Duval, H. P. van Leeuwen, J. Cecilia, J. Galceran, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6782–6800.
- [52] J. F. L. Duval, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 269, 211–223.
- [53] J. F. L. Duval, J. Buffle, H. P. van Leeuwen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6081–6094.
- [54] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, **2001**.
- [55] P. G. Ndungu, *The Use of Bipolar Electrochemistry in Nano-science: Contact Free Methods for the Site Selective Modification of Nanostructured Carbon Materials*, Drexel University, Philadelphia, **2004**.
- [56] D. Plana, G. Shul, M. J. Stephenson, R. A. W. Dryfe, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 61–64.
- [57] D. Plana, F. G. E. Jones, R. A. W. Dryfe, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 646, 107–113.
- [58] J. P. Guerrette, S. M. Oja, B. Zhang, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 1609–1616.
- [59] J. T. Cox, J. P. Guerrette, B. Zhang, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8797–804.
- [60] J.-C. Bradley, H. M. Chen, J. Crawford, J. Eckert, K. Ernazarova, T. Kurzeja, M. D. Lin, M. McGee, W. Nadler, S. G. Stephens, *Nature* **1997**, 389, 268–271.
- [61] J.-C. Bradley, J. Crawford, K. Ernazarova, M. McGee, S. G. Stephens, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1168–1171.
- [62] J.-C. Bradley, J. Crawford, M. McGee, S. G. Stephens, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, L45–L47.
- [63] J.-C. Bradley, S. Dengra, G. A. Gonzalez, G. Marshall, F. V. Molina, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 478, 128–139.
- [64] J.-C. Bradley, Z. M. Ma, E. Clark, J. Crawford, S. G. Stephens, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 194–198.
- [65] J.-C. Bradley, S. Babu, B. Carroll, A. Mittal, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 522, 75–85.
- [66] J.-C. Bradley, Z. Ma, S. G. Stephens, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 374–378.
- [67] J.-C. Bradley, Z. M. Ma, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1768–1771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1663–1666.
- [68] J.-C. Bradley, S. Babu, P. Ndungu, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2005**, 13, 227–237.
- [69] C. Warakulwit, T. Nguyen, J. Majimel, M.-H. Delville, V. Lapeyre, P. Garrigue, V. Ravaine, J. Limtrakul, A. Kuhn, *Nano Lett.* **2008**, 8, 500–504.
- [70] G. Loget, G. Larcade, V. Lapeyre, P. Garrigue, C. Warakulwit, J. Limtrakul, M. H. Delville, V. Ravaine, A. Kuhn, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8116–8120.
- [71] G. Loget, V. Lapeyre, P. Garrigue, C. Warakulwit, J. Limtrakul, M. H. Delville, A. Kuhn, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2595–2599.
- [72] G. Loget, J. Roche, A. Kuhn, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5111–5116.
- [73] Z. Fattah, P. Garrigue, V. Lapeyre, A. Kuhn, L. Bouffier, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 22021–22027.

- [74] G. Loget, J. Roche, E. Gianessi, L. Bouffier, A. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20033–20036.
- [75] Z. Fattah, J. Roche, P. Garrigue, D. Zigah, L. Bouffier, A. Kuhn, *ChemPhysChem* **2013**, DOI: 10.1002/cphc.201300068.
- [76] D. Xu, K. Shou, B. J. Nelson, *Microelectron. Eng.* **2011**, *88*, 2703–2706.
- [77] C. Ulrich, O. Andersson, L. Nyholm, F. Björefors, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3076–3078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3034–3036.
- [78] S. Ramakrishnan, C. Shannon, *Langmuir* **2010**, *26*, 4602–4606.
- [79] R. Ramaswamy, C. Shannon, *Langmuir* **2011**, *27*, 878–881.
- [80] S. Inagi, Y. Ishiguro, N. Shida, T. Fuchigami, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, G146–G150.
- [81] Y. Ishiguro, S. Inagi, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4034–6.
- [82] N. Shida, Y. Ishiguro, M. Atobe, T. Fuchigami, S. Inagi, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 656–659.
- [83] O. Klett, L. Nyholm, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1245–1250.
- [84] J. Wang, *Talanta* **2002**, *56*, 223–231.
- [85] O. Ordeig, N. Godino, J. del Campo, F. X. Muñoz, F. Nikolajeff, L. Nyholm, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 3622–3632.
- [86] A. J. Bard, *Electrogenerated Chemiluminescence*, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [87] M.-S. Wu, G.-s. Qian, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 5407–5414.
- [88] M.-S. Wu, D.-J. Yuan, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1182–1188.
- [89] W. Zhan, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9934–9935.
- [90] P. Juskova, P. Neuzil, A. Manz, F. Foret, *Lab Chip* **2013**, *13*, 781–784.
- [91] X. Lin, L. Zheng, G. Gao, Y. Chi, G. Chen, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 7700–7707.
- [92] J. P. Guerrette, S. J. Percival, B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 855–61.
- [93] R. Dhopeswarkar, D. Hlushkou, M. Nguyen, U. Tallarek, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10480–10481.
- [94] J. G. Shackman, D. Ross, *Electrophoresis* **2007**, *28*, 556–571.
- [95] S. E. Yalcin, A. Sharma, S. Qian, S. W. Joo, O. Baysal, *Electrophoresis* **2010**, *31*, 3711–3718.
- [96] S. E. Yalcin, A. Sharma, S. Qian, S. W. Joo, O. Baysal, *Sens. Actuators B* **2011**, *153*, 277–283.
- [97] D. Hlushkou, R. K. Perdue, R. Dhopeswarkar, R. M. Crooks, U. Tallarek, *Lab Chip* **2009**, *9*, 1903–1913.
- [98] E. Sheridan, D. Hlushkou, R. K. Anand, D. R. Laws, U. Tallarek, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 6746–6753.
- [99] T. R. Kline, W. F. Paxton, Y. Wang, D. Velegol, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17150–17151.
- [100] W. F. Paxton, A. Sen, T. E. Mallouk, *Chemistry* **2005**, *11*, 6462–6470.
- [101] W. F. Paxton, P. T. Baker, T. R. Kline, Y. Wang, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14881–14888.
- [102] W. F. Paxton, S. Sundararajan, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5546–5556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5420–5429.
- [103] Y. Wang, R. M. Hernandez, D. J. Bartlett, J. M. Bingham, T. R. Kline, A. Sen, T. E. Mallouk, *Langmuir* **2006**, *22*, 10451–10456.
- [104] R. Laocharoensuk, J. Burdick, J. Wang, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1069–1075.
- [105] S. Sattayasamitsathit, W. Gao, P. Calvo-Marzal, K. M. Manesh, J. Wang, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2802–2805.
- [106] U. K. Demirok, R. Laocharoensuk, K. M. Manesh, J. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9489–9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9349–9351.
- [107] D. Kagan, P. Calvo-Marzal, S. Balasubramanian, S. Sattayasamitsathit, K. M. Manesh, G. U. Flechsig, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12082–12083.
- [108] J. Wu, S. Balasubramanian, D. Kagan, K. M. Manesh, S. Campuzano, J. Wang, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 36.
- [109] S. Balasubramanian, D. Kagan, C. M. J. Hu, S. Campuzano, M. J. Lobo-Castanon, N. Lim, D. Y. Kang, M. Zimmerman, L. F. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4247–4250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4161–4164.
- [110] D. Kagan, S. Campuzano, S. Balasubramanian, F. Kuralay, G. U. Flechsig, J. Wang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2083–2087.
- [111] M. Guix, J. Orozco, M. García, W. Gao, S. Sattayasamitsathit, A. Merkoçi, A. Escarpa, J. Wang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 4445–4451.
- [112] J. Wang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 4–9.
- [113] S. Campuzano, D. Kagan, J. Orozco, J. Wang, *Analyst* **2011**, *136*, 4621–4630.
- [114] K. M. Manesh, S. Balasubramanian, J. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5704–5706.
- [115] G. Loget, A. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15918–15919.
- [116] Z. Fattah, G. Loget, V. Lapeyre, P. Garrigue, C. Warakulwit, J. Limtrakul, L. Bouffier, A. Kuhn, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10562–10566.
- [117] P. Calvo-Marzal, K. M. Manesh, D. Kagan, S. Balasubramanian, M. Cardona, G. U. Flechsig, J. Posner, J. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 4509–4511.
- [118] L. Bouffier, A. Kuhn, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1305–1309.
- [119] A. W. Martinez, S. T. Phillips, G. M. Whitesides, E. Carrilho, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 3–10.
- [120] H. Liu, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17564–17566.
- [121] H. Liu, Y. Xiang, Y. Lu, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7031–7034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6925–6928.
- [122] J. Tian, K. Maurer, E. Tesfu, K. D. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1392–1393.
- [123] A. I. Oleinick, D. Battistel, S. Daniele, I. Svir, C. Amatore, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 4887–4893.
- [124] G. Loget, D. Zigah, L. Bouffier, N. Sojic, A. Kuhn, *Acc. Chem. Res.* **2013**, DOI: 10.1021/ar400039k.
- [125] K. N. Knust, D. Hlushkou, R. K. Anand, U. Tallarek, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, DOI: 10.1002/ange.201302577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, DOI: 10.1002/anie.201302577.