



Interkalationsverbindungen als Referenzelektroden für reproduzierbare und robuste ionenselektive Festkontaktelektroden

Yu Ishige, Stefan Klink und Wolfgang Schuhmann*

Abstract: Ionenselektive Elektroden (ISE) werden jedes Jahr millionenfach zur routinemäßigen klinischen Analyse von Blutelektrolyten eingesetzt. Die Entwicklung von preiswerten, Chip-integrierten Sensoren erfordert bisher jedoch einen Kompromiss zwischen Größe, Robustheit und Reproduzierbarkeit der Elektroden, da die Grenzflächenpotentiale zwischen ionenselektiver Membran und innerer Referenzelektrode bei der Miniaturisierung häufig in Mitleidenschaft gezogen werden. In dieser Arbeit zeigen wir, wie sich kationenselektive Interkalationsverbindungen wie halbgeladenes Lithiumeisenphosphat als innere Referenzelektrode quasi-erster Art für ISEs verwenden lassen. Das symmetrische Ansprechverhalten der Membran und der Referenzelektrode gegenüber Kationen resultiert dabei sowohl in einer hohen Robustheit gegenüber Konzentrationsschwankungen der Innenfüllung (≈ 5 mV pro Konzentrationsdekade) als auch in einer robusten miniaturisierbaren Festkontakt-ISE ohne Innenfüllung. Beide Arten von ISE weisen ein definiertes und stabiles Potential auf, welches sich aus dem Gleichgewichtspotential des $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ -Redoxpaares (97.0 ± 1.5 mV nach 42 Tagen) ableitet und mit $-1.1 \pm 1.4 \mu\text{Vh}^{-1}$ keine statistisch signifikante Drift bei einer durchschnittlichen Standardabweichung jeder Elektrode von weniger als ± 0.7 mV nach 50 Tagen aufweist.

Ionenselektive Elektroden (ISEs) sind potentiometrische Sensoren zur selektiven Bestimmung einer Reihe von Zielionen wie z. B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- oder H^+ und werden routinemäßig in der Blut-, Umwelt- und Prozessanalytik eingesetzt.^[1] ISEs bestehen in der Regel aus einer inneren Referenzelektrode (iRE), z. B. einer Ag/AgCl -Elektrode, einer ionenselektiven Membran (ISM) als Erkennungselement und einer dazwischen befindlichen Innenfüllung (IF).

Bei der ISM handelt es sich typischerweise um eine Polymermembran mit einem Ionophor, welches selektiv an das Zielkation I^+ oder -anion I^- bindet. Die Innenfüllung beinhaltet zumindest das Zielion sowie Chlorid in definierter Konzentration. Das Halbzellenpotential $E_{\text{ISE}}^{\text{AgCl}}$ der ISE ergibt

sich dann aus dem Potential der iRE $E_{\text{AgCl,IF}}^{\text{Cl}^-}$ sowie dem Membranpotential über die ISM (siehe Abbildung 1 a):

$$E_{\text{ISE}}^{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl,IF}}^{\text{Cl}^-} + E_{\text{IF,m}}^{\text{I}} + E_{\text{m,s}}^{\text{I}} \quad (1)$$

dabei sind $E_{\text{IF,m}}^{\text{I}}$ und $E_{\text{m,s}}^{\text{I}}$ die Grenzflächenpotentiale der Membran gegenüber der IF bzw. der Probelösung. Alle drei Terme sind dabei über die Aktivität von Chlorid in der Innenfüllung $a_{\text{IF}}^{\text{Cl}^-}$ sowie über die Aktivitäten der Zielionen a_{s}^{I} , a_{m}^{I} und a_{IF}^{I} in der Probelösung, der Membran und der Innenfüllung definiert:

$$E_{\text{AgCl}}^{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl,IF}}^{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{IF}}^{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

$$E_{\text{IF,m}}^{\text{I}} = + \frac{\mu^0(\text{org}) - \mu^0(\text{aq})}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{IF}}^{\text{I}}}{a_{\text{m}}^{\text{I}}} \quad (3)$$

$$E_{\text{m,s}}^{\text{I}} = - \frac{\mu^0(\text{org}) - \mu^0(\text{aq})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{s}}^{\text{I}}}{a_{\text{m}}^{\text{I}}} \quad (4)$$

hierbei sind $\mu^0(\text{org})$ und $\mu^0(\text{aq})$ die chemischen Standardpotentiale der Membran und der wässrigen Lösung, R die allgemeine Gaskonstante, z die Ladung des Zielions, F die Faraday-Konstante sowie T die Temperatur. Beim Einsetzen der Gleichungen (2) bis (4) in Gleichung (1) werden die Terme für $\mu^0(\text{org})$, $\mu^0(\text{aq})$, und a_{m}^{I} eliminiert. Für eine Innenfüllung mit definierter Konzentration ergibt sich daraus die vereinfachte Nernst-Gleichung für ISE:

$$E_{\text{ISE}}^{\text{AgCl}} = E_{\text{ISE}}^{\text{AgCl}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{s}}^{\text{I}} \quad (5)$$

bei der

$$E_{\text{ISE}}^{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl,IF}}^{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{IF}}^{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{IF}}^{\text{I}} \quad (6)$$

Für kationenselektive ISEs ist die Innenfüllung der Schlüssel für ein stabiles Standardpotential, da nur bei einer konstanten Aktivität von I^+ und Cl^- in der Innenfüllung das Potential der ISE ausschließlich von der Aktivität des Zielions in der Probelösung abhängt. Im Bereich der klinischen Diagnostik verschiebt sich das allgemeine Interesse jedoch weg von einer zentralen Analytik hin zu einer Analyse am Point-of-Care. Damit verändern sich auch die Anforderungen an die ISE. Diese müssen nicht mehr besonders widerstandsfähig sein und eine hohe Langzeitstabilität mit ausreichend großem Reservoir der Innenfüllung aufweisen, sondern sie müssen in erster Linie klein und für die Massenfertigung geeignet sein, um die Kosten für einen einzelnen Sensor möglichst gering zu halten. Daher ist es notwendig, das

[*] Y. Ishige

Center for Technology Innovation, Healthcare, Research & Development Group, Hitachi Ltd.
Higashi-Koigakubo 1–280, Kokubunji-shi, Tokyo, 185-8601 (Japan)

Dr. S. Klink, Prof. Dr. W. Schuhmann
Analytische Chemie, Zentrum für Elektrochemie (CES)
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.schuhmann@rub.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600111> zu finden.

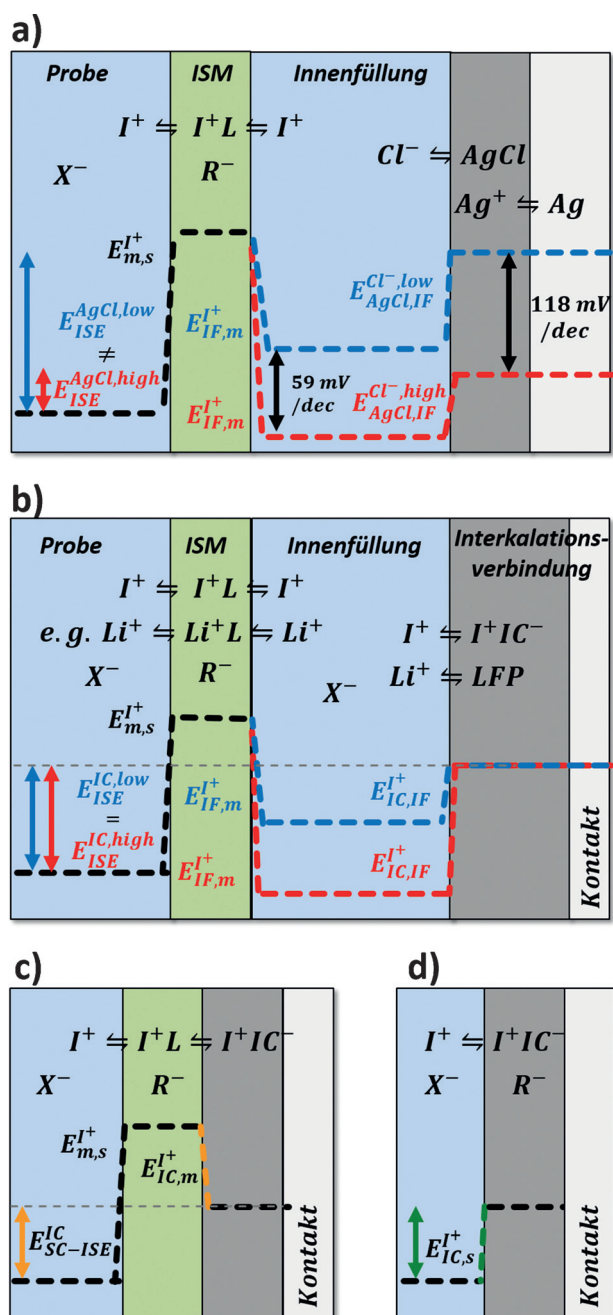


Abbildung 1. Illustration der elektrochemischen Gleichgewichte und Potentialverläufe a) innerhalb einer klassischen ISE mit Innenfüllung für Kationen mit Ag/AgCl-iRE und b) innerhalb einer kationenselektiven ISE mit Interkalationsverbindung als Referenzelektrode im Fall von hoher (rot) und niedriger (blau) Konzentration der Innenfüllung. c) Potentialverteilung innerhalb einer Festkontakt-ISE mit einer Interkalationsverbindung als Festkontakt. d) Potentialverlauf einer blanken Interkalationsverbindung in Probelösung.

Volumen der Innenfüllung möglichst zu verringern bzw. idealerweise ganz zu eliminieren, ohne Standardpotential, Reproduzierbarkeit oder Stabilität zu beeinträchtigen.

Eine Möglichkeit zur Verkleinerung der Innenfüllung bietet dabei der Einschluss in einer kleinen Menge Hydrogel.^[2] Hydrogel-ISEs verhalten sich analog zu makroskopischen ISEs mit Innenfüllung, wobei die Potentialstabilität

jedoch häufig durch ein Quellen der Hydrogelschicht kompromittiert wird.^[3] Bei kationenselektiven ISEs liegt die Wurzel dieses Problems beim asymmetrischen Ansprechverhalten von $E_{AgCl,IF}^{Cl^-}$ (gegenüber Anionen) und $E_{IF,m}^{I^+}$ (gegenüber Kationen). Daher verbleibt $E_{ISE}^{0,AgCl}$ eine Funktion von $a_{IF}^{I^+}$ und $a_{IF}^{Cl^-}$, infolgedessen $E_{ISE}^{0,AgCl}$ bei Änderungen der Innenfüllung verfälscht wird. Abbildung 1a erklärt diesen Zusammenhang anhand der blauen und roten Potentialverläufe bei niedriger bzw. hoher Konzentration der Innenfüllung. So führt z.B. eine Veränderung der Konzentration der Innenfüllung um 10 % zu einer Verfälschung des Potentials E_{ISE}^{IF} von 4.88 mV (118 mV pro Dekade), was einer Änderung der Zielionenkonzentration von 21 % entspricht.

Bei sogenannten Festkontakt-ISEs (solid contact-ISEs, SC-ISEs) hingegen entfällt die Innenfüllung vollständig. Infolgedessen werden die Grenzflächenpotentiale $E_{AgCl,IF}^{Cl^-}$ und $E_{IF,m}^{I^+}$ aus Gleichung (1) durch ein neues Grenzflächenpotential $E_{m,sc}^x$ zwischen der ISM und dem Festkontakt ersetzt:

$$E_{SC-ISE} = E_{m,sc}^x + E_{s,m}^I \quad (7)$$

wobei x eine noch zu definierende Spezies oder Reihe von Spezies an der Grenzfläche zwischen Festkontakt und Membran darstellt. Für fluorid- und chloridselektive SC-ISE eignen sich z.B. deren entsprechenden Silberhalogenide als Festkontaktreferenzelektroden. Fjeldly und Nagy haben bereits am Beispiel von Ag/AgF/LaF₃ demonstriert, wie man aufgrund der symmetrischen Potentialantwort von anionen-selektiven Gläsern und den entsprechenden Silberhalogeniden eine anionenselektive ISE mit definiertem Standardpotential entwickeln kann.^[4]

Offensichtlich ist für kationenselektive SC-ISEs jedoch eine andere iRE vonnöten, da in diesem Fall die Aktivität von Chlorid und damit $E_{ISE}^{0,AgCl}$ aus Gleichung (6) nicht mehr klar definiert wäre. So wurden bereits mehrere alternative Referenzelektroden als Festkontakt für SC-ISEs vorgeschlagen; darunter 1) diverse Kohlenstoffe mit großer Oberfläche, 2) (potentialkontrollierte) leitfähige Polymere oder auch 3) die Einbindung von hydrophoben Redoxpaaren in die ISM. Insbesondere die ersten beiden Gruppen haben dabei einige Bedeutung erlangt, da sie unabhängig von der Membran sowohl für kationen- als auch anionenselektive ISEs eingesetzt werden können.

Bei Festkontaktreferenzelektroden auf Basis von Ruß oder Kohlenstoffnanoröhren wird $E_{m,sc}^x$ größtenteils über die Oberflächenchemie des Kohlenstoffs definiert.^[5] Die Potentialstabilität lässt sich daher in der Regel durch ein Vergrößern der Oberfläche verbessern.^[6,7] Die Fähigkeit, bei Polarisation der Elektrode Ladung zu speichern, bleibt jedoch durch die Oberflächenreaktion beschränkt, womit die (Pseudo-)Kapazität gering und das Potential des Festkontakts verhältnismäßig wenig definiert bleibt. Leitfähige Polymere wie z.B. Polypyrrol^[8] oder PEDOT^[9] verfügen über eine höhere Redoxkapazität als Kohlenstoff, da Zielionen in die Polymermatrix unter Oxidation oder Reduktion des Polymerrückgrats eingelagert werden können. Trotzdem zeichnen sich leitfähige Polymere durch einen verhältnismäßig großen Potentialbereich bei der Einlagerung aus, welcher die Definierbarkeit und Langzeitstabilität des Standardpotentials

einschränkt. Daher ist in der Regel eine besondere Behandlung der Elektroden notwendig, um das Redoxpotential ausreichend zu fixieren.^[10]

Die Einbindung von hydrophoben Redoxpaaren als „Redoxpuffer“ in die ISM stellt eine interessante Alternative mit hoher Reproduzierbarkeit des Standardpotentials dar.^[11,12] Allerdings ist für diesen Ansatz eine Modifizierung der ISM notwendig, und bereits nach wenigen Stunden in der Probelösung wurden Potentialdrifts im zweistelligen Millivoltbereich beobachtet.

In Summe wird jedoch bisher keiner der vorgestellten Festkontakte den Anforderungen in Bezug auf die Einfachheit (u. a. in Bezug auf Material- und Produktionskosten) und Robustheit (d. h. Zuverlässigkeit, Reproduzierbarkeit und Stabilität) der Sensoren gerecht. Die Herausforderung liegt darin, eine nicht-polarisierbare Elektrode zu finden, welche sowohl ein definiertes Potential als auch eine hohe Redoxkapazität aufweist, die weder von der Zusammensetzung der Innenfüllung noch von der Membran abhängig sind.^[2,13] Ausgehend von Gleichung (5) ist die Lösung jedoch relativ einfach. Wenn die iRE nicht wie üblich auf Chlorid, sondern stattdessen direkt auf die Zielkationen anspricht, würden die entsprechenden Terme in Gleichung (5) eliminiert, und die ISE wäre unempfindlich gegenüber Änderungen der Innenfüllung. Interkalationsverbindungen (ICs) zeigen solch ein Nernstsches Verhalten gegenüber Kationen.^[14,15] Ein gutes Beispiel ist LiFePO_4 (LFP), ein Aktivmaterial für Lithiumionenbatterien, welches unter Reduktion und Oxidation des Eisenzentrums reversibel Li^+ -Ionen interkalieren und deinterkalieren kann.^[16] Da es sich dabei um eine Zweiphasenreaktion zwischen einer lithiumarmen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ - und einer lithiumreichen $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ -Phase handelt, bleibt das Interkalationspotential entsprechend der Gibbsschen Phasenregel über einen weiten Zusammensetzungsbereich (ca. 170 mAh g^{-1}) konstant.^[17] Aus diesem Grund wurden halbthiiterte LFP-Elektroden bereits als Referenzelektroden^[18] pseudo-erster Art sowie als potentiometrische Sensoren für Li^+ in wässrigen Lösungen vorgeschlagen.^[14,15] Allerdings ist sowohl die Sensitivität als auch die Selektivität gegenüber anderen Alkalimetallionen zu niedrig, um sinnvolle Anwendungen zu ermöglichen.

Wie in Abbildung 1b zu sehen ist, wird jedoch in Verbindung mit einer ISM das Standardpotential $E_{\text{ISE}}^{0, \text{IC}}$ der ISE mit Zielkation-interkalierender iRE ausschließlich über das Standardpotential der iRE, $E_{\text{IC}}^{0, \text{I}}$, definiert:

$$E_{\text{ISE}}^{0, \text{IC}} = E_{\text{IC}}^{0, \text{I}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{IF}}^{\text{I}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{IF}}^{\text{I}} = E_{\text{IC}}^{0, \text{I}} \quad (8)$$

Analog zu Gleichung (8) kann auch $E_{\text{SC-ISE}}^{0, \text{IC}}$ definiert werden, solange das Potential $E_{m, \text{sc}}^x$ zwischen ISM und Festkontakt über das Zielion definiert wird (siehe Abbildung 1c). IC-basierte ISE wurden erstmals von Komaba et al. vorgestellt und wiesen dabei eine Potentialstabilität von $\pm 5 \text{ mV}$ über einen Zeitraum von 15 Tagen auf.^[19] Das Problem lag allerdings darin, dass diese Elektroden eine individuelle elektrochemische Konditionierung benötigten; ebenso wurden weder der Absolutwert noch die Reproduzierbarkeit des Standardpotentials beschrieben. Nach Lindners und

Gjúrscányis Zusammenfassung über die Qualität von SC-ISEs wird jedoch ein guter Festkontakt eher über die Reproduzierbarkeit seines Standardpotentials als über die Langzeitstabilität einer einzelnen Elektrode definiert.^[4]

Wir haben uns daher erneut der Untersuchung von teilthiitiertem LFP zugewandt, um zunächst IF-ISEs mit definiertem und reproduzierbarem Standardpotential zu entwickeln. Abbildung 2a zeigt das Ansprechverhalten einer LFP-

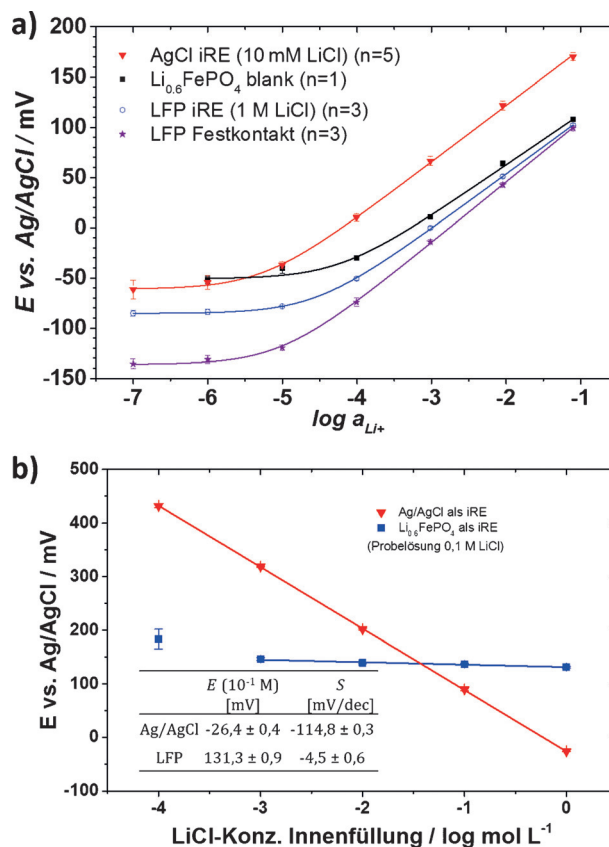


Abbildung 2. a) Potentialkennlinien von fünf klassischen Li-ISEs mit Ag/AgCl-iRE (in 10^{-2} M LiCl), einer blanken LFP-Elektrode, dreier Li-ISEs mit LFP (1 M LiCl) als iRE sowie dreier SC-ISEs mit LFP als Festkontakt. Fehlerbalken und Linien zeigen dabei die Standardabweichung und Regressionskurve der jeweiligen Sensorgruppe (siehe SI). b) Einfluss der Innenfüllung auf das Potential von Li-ISE mit Ag/AgCl- bzw. LFP-iRE.

basierten IF-ISE, bei der die Sensitivität und Selektivität durch die ISM definiert wird und daher dem Ansprechverhalten einer klassischen, auf Ag/AgCl basierten IF-ISE gleicht. Wie aus Gleichung (8) zu erwarten ist, bleibt dabei das Potential in einem Bereich von mehr als drei Größenordnungen fast unabhängig von der Konzentration der Innenfüllung (siehe Abbildung 2b): Während klassische Ag/AgCl-basierte ISEs aufgrund der doppelten Abhängigkeit gegenüber $[\text{Cl}^-]$ und $[\text{Li}^+]$ [siehe Gleichung (6)] eine starke lineare Abhängigkeit von 115 mV pro Dekade LiCl -Konzentration aufweisen, ändert sich das Potential $E_{\text{IC}}^{0, \text{I}}$ um weniger als 5 mV pro Dekade der LiCl-Konzentration. Diese Eigenschaft stellt damit eine überraschend einfache Lösung des inhärenten

Stabilitätsproblems von IF-ISEs dar, welches durch Wasseraufnahme oder Austrocknung der Innenfüllung insbesondere bei kleinen Volumina auftritt.

Durch diese Ergebnisse motiviert untersuchten wir die Herstellung von LFP-basierten SC-ISEs. Dabei verwendeten wir NO_2BF_4 , um das LFP chemisch zu oxidieren und so den Ladezustand bereits vor der eigentlichen Elektrodenherstellung einzustellen.

Alternativ kann auch Wasserstoffperoxid verwendet werden; allerdings ist eine stöchiometrische Reaktion dabei schwieriger zu erreichen. Daher wurde vollständig oxidiertes „ Li_0FePO_4 “ mit reduziertem LFP gemischt, um so Elektroden mit einer formalen Stöchiometrie von $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ zu erhalten. Eine individuelle elektrochemische Behandlung der Elektroden wird dadurch in beiden Fällen unnötig, was wiederum die Möglichkeit zur Massenproduktion von ISEs schafft. Weiterhin haben wir auf die Verwendung von Ruß als Leitfähigkeitszusatz verzichtet und die Oberfläche durch Kompaktierung der Elektroden bewusst klein gehalten. Die so hergestellten Elektroden wiesen eine Dicke von etwa 20 μm und eine nominale Redoxkapazität (bestimmt durch Lade/Entladezyklen) von ca. 0.1 As pro Elektrode auf. ISMs wurden dann entweder auf die Elektroden geklebt oder direkt als Polymerlösung auf die Festkontakte gegossen (Hintergrundinformationen (SI); Abbildungen S1 bis S3).

So konnten ISEs hergestellt werden, welche ein auf das $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxpaar bezogenes Potential von 98.7 ± 1.4 mV in 10^{-1} M LiCl (vs. Ag/AgCl in 1 M KCl , $n=9$) aufwiesen. Mittels H_2O_2 oxidierte LFP-Elektroden wiesen unter gleichen Bedingungen ein Potential von 99.3 ± 2.4 mV ($n=3$) auf. Blanke Elektroden zeigten unter gleichen Bedingungen ein Potential von 100.7 mV. Die Reproduzierbarkeit war dabei nicht nur vergleichbar mit klassischen IF-ISEs mit AgAgCl , welche mit gleicher Sorgfalt hergestellt worden waren (230.5 ± 0.6 mV; $n=4$), sondern insgesamt auch vergleichbar mit der besten in der Literatur beschriebenen Reproduzierbarkeit von SC-ISEs (± 0.8 mV für redoxgepufferte ISEs^[12]). Tabelle 1 fasst diese Ergebnisse zusammen.

Die SC-ISEs zeigten bis zur Nachweisgrenze (limit of detection, LoD) von $10^{-5.0}\text{ M}$ ein Nernstsches Verhalten (60.4 ± 0.8 mV/dec) gegenüber Li^+ , wobei der Selektivitätskoeffizient gegenüber Na^+ und K^+ $10^{-2.1}$ bzw. $10^{-2.0}$ betrug. Sowohl die höhere Sensitivität und Selektivität als auch die niedrigere Nachweisgrenze im Vergleich zur blanken LFP-Elektrode zeigen dabei, dass das Potential nicht nur über die Grenzfläche des LFPs, sondern über die lithiumselektive Membran gemessen wird. Die Nachweisgrenze liegt dabei sogar unterhalb der, die für IF-ISE mit 10^{-2} M LiCl als Innenfüllung gemessen wurde. Der

Grund dafür könnte in einem reduzierten Ionenstrom aus der Membran liegen; ein Phänomen, welches für SC-ISE vorausgesetzt, jedoch selten beobachtet wurde.^[4,20]

Je besser die Grenzfläche zwischen Festkontakt und ISM definiert ist, desto stabiler ist auch das Potential über die Zeit.^[4,9] In bisherigen Publikationen wurde von SC-ISEs mit einer Stabilität in der Größenordnung von $1.3\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$, $11.7\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ und $30\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ über drei Tage für Festkontakte aus kolloidgeprägtem mesoporösem Kohlenstoff,^[7] makroporösem Kohlenstoff mit dreidimensionaler Porenstruktur^[6] bzw. leitfähigen Polymeren^[21] berichtet. In unseren Versuchen konnten wir für die LFP-basierten SC-ISE über einen Zeitraum von über 42 Tagen keine statistisch signifikante Drift des Potentials ($-1.1 \pm 1.4\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$) in Analytlösung beobachten. Interessant ist dabei, dass die Varianz des Elektrodenpotentials über die Zeit zwar etwa 3.5 mV betrug, sich die Potentiale der einzelnen Elektroden dabei jedoch in einem weitaus kleineren Potentialfenster (97.0 ± 1.5 mV am 42. Tag) bewegten. Insbesondere hielten die SC-ISEs mit einer Standardabweichung von nur 0.7 mV zum Mittelwert der Gruppe auch ihr jeweiliges Potentialoffset bei. Auch am Potentialverlauf in Abbildung 3 lässt sich erkennen, dass sich die beobachtete Varianz während der Langzeitmessung daher am ehesten auf Schwankungen der Raumtemperatur oder des Potentials der äußeren Referenzelektrode zurückführen lässt als auf eine echte Potentialdrift der ISEs. In einem zweiten Versuch wurde auch die Langzeitstabilität bei trockener Lagerung untersucht. Dazu wurden die Elektroden 5 Monate lang trocken gelagert, erneut in die Probelösung getaucht und wieder das Potential gemessen. Bereits nach kurzer Zeit stellte sich ein Potential um 94.5 ± 2.7 mV ein, was einer Potentialabweichung von weniger als 3 mV entspricht. Eine Aussage über die Potentialstabilität lässt sich alternativ auch über beschleunigte Alterungstests treffen. Zu diesen gehören

Tabelle 1: Kennliniendaten von SC-ISE und IF-ISE mit LFP als iRE bzw. Festkontakt im Vergleich zu denen von klassischen ISE mit Ag/AgCl als iRE.

	Ag/AgCl IF-ISE 10^{-2} M LiCl	LFP ^[a] blank	LFP ^[b] IF-ISE 1 M LiCl	LFP ^[b] IF-ISE 10^{-4} M LiCl	LFP ^[a] SC-ISE
E (1 d) [mV] (10^{-1} M LiCl)	162.3 ± 0.5 ($n=4$)	100.7 ($n=1$)	102.0 ± 1.6 ($n=3$)	154.1 ± 1.8 ($n=3$)	98.7 ± 1.4 ($n=9$)
E (42 d) [mV]	156.4 ± 2.9	n/a	–	–	97.0 ± 1.5
Stabilität [$\mu\text{V h}^{-1}$]	-8.1 ± 2.6	n/a	–	–	-1.1 ± 1.4
E^0 [mV] ($\log a = 0$)	230.5 ± 0.6 ($n=4$)	159.2 ± 6.5	162.4 ± 1.1	217.9 ± 2.5	166.4 ± 2.0 ($n=3$)
S [mVdec ⁻¹]	58.7 ± 0.3	54.6 ± 3.2	54.5 ± 0.4	56.6 ± 0.9	60.4 ± 0.8
$\log a_{\text{LoD}}$	-4.55 ± 0.04	-3.76 ± 0.13	-4.55 ± 0.03	-4.95 ± 0.05	-5.01 ± 0.06
$\log K_{\text{Li,Na}}^{\text{Pot}}$	$-2.20^{[c]}$	n/a	n/a	$-2.19^{[c,e]}$	$-2.1^{[b,d]}$
$\log K_{\text{Li,K}}^{\text{Pot}}$	$-2.03^{[c]}$	n/a	n/a	$-1.99^{[c,e]}$	$-2.0^{[b,d]}$

[a] Chemisch oxidiert. [b] Elektrochemisch oxidiert. [c] Über die „fixed interference“-Methode, 0.1 M KCl , NaCl . [d] Über die „separate solution“-Methode. [e] Daten für 10^{-2} M LiCl Innenfüllung.

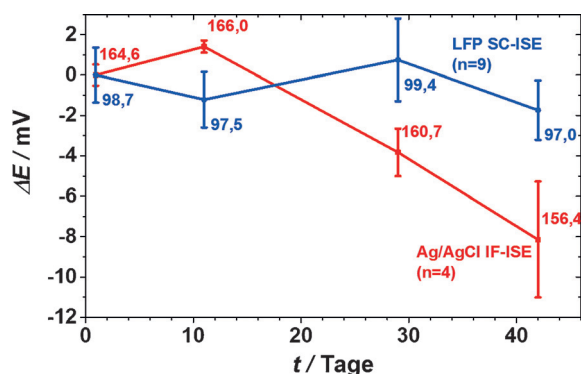


Abbildung 3. Langzeitdrift und Reproduzierbarkeit (als Fehlerbalken) von vier Ag/AgCl-IF-ISEs sowie neun LFP-SC-ISEs über den Zeitraum von 42 Tagen. Als Probelösung diente 10^{-1} M LiCl, welche jeweils vor Probenahme erneuert wurde. Die Zahlen geben dabei den Durchschnitt der Absolutpotentiale gegen Ag/AgCl (1 M KCl) an.

insbesondere Polarisations-tests bei konstanter Stromstärke, Experimente, bei denen eine Alterung der ISM simuliert wird, oder sogenannte Water-Layer-Tests (siehe SI).^[4,9a,22]

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, wie kationensensitive Interkalationsverbindungen erfolgreich als Referenzelektroden pseudo-erster Ordnung für kationenselektive Elektroden verwendet werden können. Solche Referenzelektroden können auch als Festkontakt eingesetzt werden und bieten so die Möglichkeit zur Miniaturisierung der ISE, da bei ihrer Herstellung auf eine Innenfüllung verzichtet werden kann. Sie können mit geringem Aufwand durch Standardverfahren wie z. B. Siebdrucktechnik auch in Masse produziert werden. Als ein Beispiel haben wir dazu SC-ISEs basierend auf dem Redoxpaar $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ vorgestellt, welche ein stabiles Standardpotential bei gleichzeitig hoher Reproduzierbarkeit (97.0 ± 1.5 mV), eine über Wochen statistisch insignifikante Potentialdrift sowie eine durchschnittliche Abweichung vom Ursprungspotential von weniger als ± 0.7 mV aufweisen.

Diese Ergebnisse werfen natürlich die Frage auf, ob nicht noch andere Interkalationsverbindungen identifiziert werden können, welche z. B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder sogar Anionen für die Entwicklung entsprechender ISEs interkalieren können. Ein Blick in die ständig wachsende Familie von Interkalationsverbindungen zur Anwendung in der Batterietechnik, wie z. B. Oxide oder Phosphate, bietet hier mit Sicherheit einen guten Start. In Verbindung mit einem matrix-unabhängigen Referenzsystem wie z. B. dem Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar^[23] sollte es möglich sein, ein vollständig „trockenes“ Zwei-Elektroden-Messsystem zu entwickeln.

Experimentelles

Referenzelektroden: Zur Herstellung von Ag/AgCl-iREs wurde Silberdraht (Goodfellow) in 0.1 M HCl/3 M KCl chloridiert. Für die Herstellung von LFP-basierten iREs wurde LFP in Batteriequalität (MTI) mit SFG6-Graphit (Timcal) in einer Lösung aus Polyvinylidendifluorid (Solef S5130, Solvay) in *N*-Methylpyrrolidon (Sigma-Aldrich) dispergiert, und die so entstandene Paste wurde auf einen 0.5 mm dicken Platindraht (Goodfellow) aufgetragen. Nach Trocknung bei 60 °C wies die Elektroden-deckschicht eine Zusammensetzung von

80:12:8 Gew.-% LFP:SFG6:PVdF auf. Diese Elektroden wurden anschließend elektrochemisch delithiiert. Für SC-ISE wurde eine 85:10:5-Mischung aus chemisch oxidiertem LFP (siehe SI) auf Graphitfolie aufgetragen, daraus 6 mm Scheiben ausgestanzt, und diese wurden bei 10^5 N cm⁻² kompaktiert.

Ionenselektive Membranen: 100 mg PVC (hochmolekular, Fluka), 200 mg 1-(2-Nitrophenoxy)oktan (NPOE, Fluka), 3 mg 6,6-Dibenzyl-14-Krone-4 (Li-Ionophor VI, 99%, Sigma Aldrich) sowie 2 mg Kaliumtetrakis(4-chlorphenyl)borat wurden in 3 mL Tetrahydrofuran (THF, 99.9%, inhibitorfrei, Sigma-Aldrich) gelöst. Die Lösung wurde in eine 34 mm Petrischale gegossen und getrocknet. Die so entstandene Membran wurde in Scheiben gestanzt und zum Ionenaustausch über Nacht in 10^{-2} M LiCl inkubiert. Anschließend wurden die Membranen mithilfe von etwas THF dichtend auf das Ende von 8 mm × 8 cm PVC-U-Röhrchen geklebt. Die Röhrchen wurden anschließend mit der Innenfüllung befüllt, mit den zuvor präparierten Ag/AgCl- bzw. LFP-iRE versehen und über Nacht in der Probelösung inkubiert. Zur Herstellung von SC-ISE wurden die Membranen direkt auf die verpressten LFP-Festkontaktelektroden geklebt. Die so entstandene Membran-Elektroden-Struktur wurde auf eine in PTFE eingebetteten Glaskohlenstoff-Elektrode gesetzt und mit einer Überwurfmutter aus PEEK fixiert (siehe SI).

Elektrochemische Experimente: Alle Messreihen wurden in Standardglasgeräten mit einer Ag/AgCl-RE mit single-junction (Metrohm) oder double-junction mit 10^{-2} oder 10^{-1} M LiCl- bzw. 1 M KNO_3 -Füllung (Orion 900200 Sure-Flow, ThermoScientific) durchgeführt. Als Potentiostat diente ein Bio-Logic VMP-3 (BioLogic). Alle Potentiale wurden gegen die Orion RE berichtet, welches einer Ag/AgCl (1 M KCl) RE entspricht. Für chronopotentiometrische Experimente wurde zusätzlich eine Gegenelektrode aus einem Platinnetz verwendet. Selektivitätskoeffizienten wurden über die „fixed interfering ion“-Methode bzw. über die „separate solution“-Methode nach IUPAC mit einer Konzentration an Na^+ - bzw. K^+ -Ionen als Interferenz in Höhe von 10^{-1} M bestimmt. Zur Erstellung von Sensorenkennlinien sowie zur Bestimmung von Nachweisgrenzen, Sensitivitäten und Standardpotentialen wurden die Aktivitätskoeffizienten basierend auf der Debye-Hückel-Näherung nach Meier^[24] berechnet. Bei Langzeitmessungen wurden die Messzellen vor Datenaufnahme mit jeweils frischer Probelösung befüllt.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Exzellenzclusters „Resolv“ (ECX 1069) für finanzielle Unterstützung sowie Sarra Zerria für ihre Hilfe bei den Experimenten im Rahmen eines Praktikums.

Stichwörter: Innere Referenzelektroden · Interkalationsverbindungen · Ionenselektive Elektroden · Lithiumeisenphosphat

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4831–4835
Angew. Chem. **2016**, 128, 4912–4917

- [1] a) E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3083–3132; b) E. Bakker, E. Pretsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5660–5668; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5758–5767; c) E. Pretsch, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2007**, 26, 46–51; d) A. Radu, T. Radu, C. McGraw, P. Dillingham, S. Anastasova-Ivanova, D. Diamond, *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, 78, 1729–1761; e) D. C. Harris, G. Werner, T. Werner, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, **2014**; f) J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 329–351; g) R. Athavale, I. Kokorite, C. Dinkel, E.

- Bakker, B. Wehrli, G. A. Crespo, A. Brand, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 11990–11997.
- [2] E. Lindner, V. V. Cosofret, S. Ufer, T. Johnson, R. B. Ash, H. T. Nagle, M. R. Neuman, T. A. Johnson, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 584–588.
- [3] E. Lindner, R. E. Gyurcsányi, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, 13, 51–68.
- [4] T. A. Fjeldly, K. Nagy, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 1299–1303.
- [5] M. A. Fierke, C.-Z. Lai, P. Bühlmann, A. Stein, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 680–688; D. Yuan, A. H. C. Anthi, M. Ghahraman Afshar, N. Pankratova, M. Cuartero, G. a. Crespo, E. Bakker, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 8640–8645.
- [6] C.-Z. Lai, M. A. Fierke, A. Stein, P. Bühlmann, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4621–4626.
- [7] J. Hu, X. U. Zou, A. Stein, P. Bühlmann, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 7111–7118.
- [8] A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, D. Diamond, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2496–2501.
- [9] a) J. Bobacka, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 4932–4937; b) M. A. Vorotyntsev, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 3309–3324; c) Z. Mousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 633, 246–252.
- [10] U. Vanamo, J. Bobacka, *Electrochim. Acta* **2014**, 122, 316–321.
- [11] X. U. Zou, J. H. Cheong, B. J. Taitt, P. Bühlmann, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 9350–9355.
- [12] X. U. Zou, X. V. Zhen, J. H. Cheong, P. Bühlmann, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 8687–8692.
- [13] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Electroanalysis* **1999**, 11, 915–933.
- [14] N. Le Poul, *Solid State Ionics* **2003**, 159, 149–158.
- [15] F. Sauvage, J.-M. Tarascon, E. Baudrin, *Anal. Chim. Acta* **2008**, 622, 163–168.
- [16] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188.
- [17] R. A. Huggins, *Ionics* **1998**, 4, 129–140.
- [18] F. La Mantia, C. Wessells, H. Deshazer, Y. Cui, *Electrochem. Commun.* **2013**, 31, 141–144.
- [19] S. Komaba, C. Suzuki, N. Yabuuchi, T. Akatsuka, S. Kanazawa, T. Hasegawa, *ECS Trans.* **2013**, 50, 279–287.
- [20] J. Sutter, A. Radu, S. Peper, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* **2004**, 523, 53–59.
- [21] R. E. Gyurcsányi, N. Rangisetty, S. Clifton, B. D. Pendley, E. Lindner, *Talanta* **2004**, 63, 89–99.
- [22] M. Fibbioli, W. E. Morf, M. Badertscher, N. F. de Rooij, E. Pretsch, *Electroanalysis* **2000**, 12, 1286–1292.
- [23] M. Lahav, E. Katz, I. Willner, *Electroanalysis* **1998**, 10, 1159–1162.
- [24] P. C. Meier, *Anal. Chim. Acta* **1982**, 136, 363–368.

Eingegangen am 5. Januar 2016,
veränderte Fassung am 2. Februar 2016
Online veröffentlicht am 8. März 2016