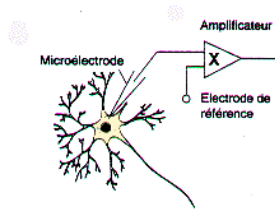


# Giunzione solido-elettrolita

## Giunzione solido-elettrolita

- ◆ Interfacce elettrodo-elettrolita
- ◆ Interfacce polarizzabili e non polarizzabili
- ◆ Elettrodo polarizzabile in soluzione
- ◆ Giunzione metallo-soluzione
- ◆ Giunzione semiconduttore-isolante-elettrolita
- ◆ Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann
- ◆ Trasporto di membrana
- ◆ Analogie circuitali

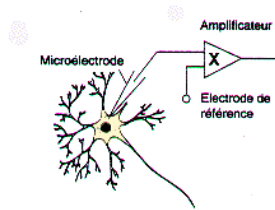


# Concetto di interfaccia

Quando due porzioni differenti di materia vengono poste a contatto, si creano delle interfacce (interfasi) le cui proprietà dipendono ma non coincidono con quelle dei due mezzi che compongono l'interfaccia.

Si formano così delle giunzioni che possono essere viste come dei veri e propri dispositivi elettronici, ovvero componenti in grado di dare una risposta riproducibile e prevedibile ad un input elettrico. Una giunzione pn è in effetti un esempio di questo tipo di interfaccia (definita dall'unione di un semiconduttore p con un semiconduttore n).

Nel seguito studieremo le proprietà delle giunzioni solido-liquido, che sono il paradigma dell'interazione tra elettronica (solido) e materiale biologico (il cui habitat è, come abbiamo visto, liquido).



# Interfaccia elettrodo-elettrolita

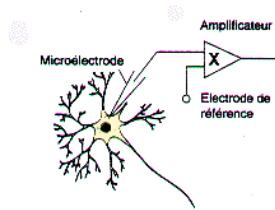
Al confine tra una fase solida e una liquida si sviluppano delle differenze di potenziale. Diversi fenomeni possono verificarsi. Se il solido è un metallo (ovvero un conduttore di elettroni) e il liquido è un elettrolita (ovvero un conduttore di ioni), possono verificarsi delle reazioni di trasferimento elettronico all'interfaccia che possono determinare una differenza di potenziale. Alternativamente, se si connette il metallo ad un generatore di tensione, il metallo si può caricare per effetto di un flusso di elettroni.

Perciò una differenza di potenziale si può creare sia per intervento esterno (connessione al generatore) che spontaneamente, qualora si verificano degli scambi elettronici.

In generale ci possono essere diversi casi intermedi.

Innanzitutto, va fatta una prima distinzione tra elettrodi non polarizzabili ed elettrodi polarizzabili.

Nel primo caso, connettendo un generatore di tensione di qualunque valore, la differenza di potenziale all'interfaccia non varia.

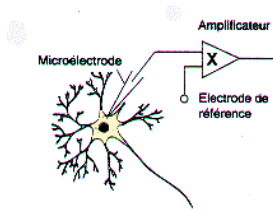


# Interfaccia elettrodo-elettrolita

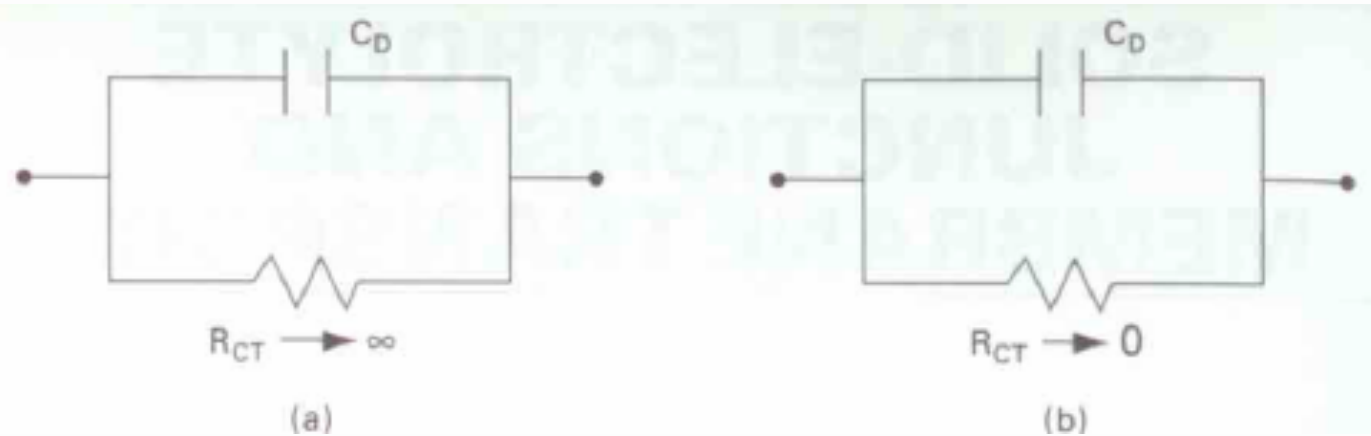
Nel secondo caso invece, la differenza di potenziale all'interfaccia varia per qualunque variazione della differenza di potenziale attraverso l'intero sistema che comprende l'interfaccia stessa (nel più semplice dei casi 2 elettrodi metallici connessi da un lato al generatore e "chiusi" sull'elettrolita).

Questa contemporanea capacità di caricarsi e di scambiare carica con la soluzione, da un punto di vista elettrico, definisce l'interfaccia come un parallelo di una capacità e di una resistenza i cui valori relativi determinano il tipo di interfaccia.

Vediamo innanzitutto i due casi estremi ideali (i casi reali saranno sempre una situazione intermedia tra i due).

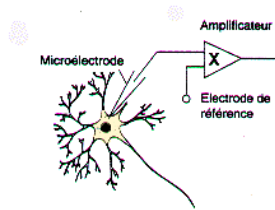


# Interfacce polarizzabili e non polarizzabili



Lo schema (a) corrisponde al caso ideale di un'interfaccia polarizzabile. Infatti si comporta come una pura capacità, che connessa al generatore si carica fino ad ottenere una differenza di potenziale ai capi pari a quella del generatore stesso.

All'opposto lo schema (b) corrisponde ad un'interfaccia non polarizzabile ideale, nel senso che qualunque sia la differenza di potenziale del generatore, questa provoca un passaggio di carica attraverso la resistenza e di fatto l'impossibilità di caricare il capacitore. Qualunque variazione di tensione sul generatore non si traduce in una variazione di potenziale ai capi del parallelo capacità/resistenza.



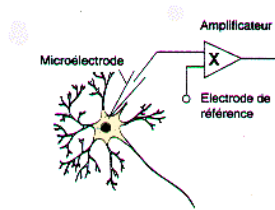
# Interfacce polarizzabili e non polarizzabili

Possiamo pertanto descrivere l'impedenza complessiva del sistema con la relazione seguente:

$$Z(\omega) = \frac{R_{CT}}{j\omega R_{CT} C_D + 1}$$

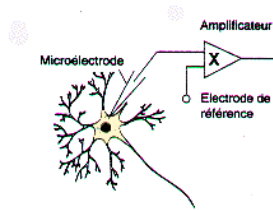
$R_{CT}$  rappresenta il meccanismo del trasferimento di carica tra l'elettrodo e l'elettrolita, mentre  $C_D$  è la capacità equivalente dell'interfaccia.

Esempi di interfacce non polarizzabili sono i cosiddetti elettrodi di riferimento (es. elettrodo al calomelano, Ag/AgCl, etc). Questi elettrodi garantiscono una caduta di potenziale costante rispetto alla soluzione e sono perciò usati per "chiudere il circuito" attraverso di essa. Al contrario, in un'interfaccia polarizzabile (es. Mercurio/elettrolita) la differenza di potenziale di interfaccia varia con qualunque variazione del potenziale.



# Interfacce polarizzabili e non polarizzabili

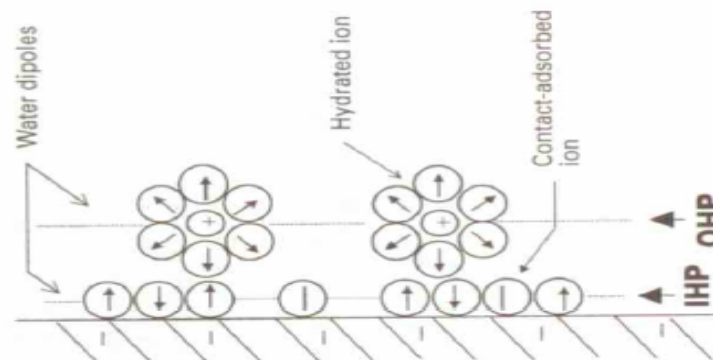
Sempre restando nell'ambito di esempi applicativi, se vogliamo misurare il comportamento elettrico di una soluzione elettrolitica (ad esempio se vogliamo misurare la sua resistenza), dobbiamo farlo usando degli elettrodi di riferimento, in modo che dando ad esempio una rampa di tensione all'ingresso del generatore, la caduta di potenziale alle interfacce sia costante (e possa essere rigidamente sottratta alla tensione del generatore) e la caduta di potenziale ai capi della soluzione sia effettivamente anch'essa una rampa che varia nello stesso modo della rampa di ingresso. Invece la caduta di potenziale su un'interfaccia polarizzabile può variare variando il potenziale applicato e quindi usando elettrodi polarizzabili per applicare la tensione alla soluzione non è possibile conoscere la caduta di potenziale che effettivamente cade ai capi della soluzione.



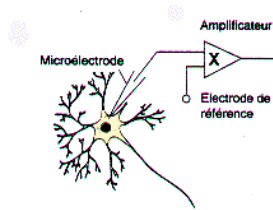
# Interfacce polarizzabili ideali

Nel seguito vediamo a livello microscopico come si comporta un'interfaccia polarizzabile ideale (ad esempio il mercurio).

In tal caso non ci possono essere scambi di carica tra la soluzione e l'elettrodo. Pertanto si crea all'interfaccia una separazione di cariche, quelle dell'elettrodo da un lato e quelle della soluzione dall'altra. Questa separazione coinvolge nel caso del metallo gli elettroni, nel caso della soluzione gli ioni e i dipoli dell'acqua che li circondano. Nessun elettrone lascia il metallo e nessuno ione lascia la soluzione. Questa configurazione e' detta interfaccia elettrificata. Gli elettroni nel metallo sono liberi di muoversi (come fossero un gas), mentre per la soluzione elettrolitica la situazione e' piu' complessa.





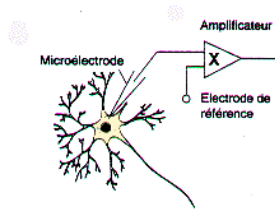


# Interfacce polarizzabili ideali

Gli ioni così come i dipoli dell'acqua si avvicinano all'interfaccia formando un primo strato di carica localizzato su un piano detto piano di Helmholtz interno (IHP). Gli ioni idratati invece pur avvicinandosi, stanno mediamente ad una distanza maggiore a causa del loro maggiore volume. Perciò formano un secondo strato di carica, distribuito su un piano detto piano di Helmholtz esterno (OHP).

A questo punto la carica totale dei due piani bilancia parzialmente la carica dell'elettrodo. D'altra parte la carica dei due piani non è immobile ma è soggetta a continui scambi con la soluzione. Perciò altra carica è mediamente localizzata anche nel bulk della soluzione; tale carica è detta carica diffusa o anche strato di Gouy-Chapman.

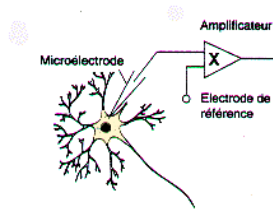
In realtà c'è sempre una corrente di perdita all'interfaccia tra il metallo e la soluzione con tutti i metalli tranne che con il mercurio. Perciò solo il mercurio e pochi altri metalli (che si comportano così solo se la differenza di potenziale imposta dall'esterno non supera 1V, es. Piombo, stagno, gallio) sono da considerarsi effettivamente delle vere interfacce polarizzabili.



## Nota sulle dimensioni degli elettrodi

In quanto fino ad ora affermato non abbiamo tenuto conto della dimensione del solido metallico o isolante che fa da elettrodo, nel senso che abbiamo ipotizzato implicitamente che abbia dimensioni macroscopiche.

E' possibile anche avere sistemi in cui l'elettrodo sia una particella metallica grande pochi micron in sospensione in un liquido. In questo caso, ogni particella genera su tutta la propria superficie un'interfaccia elettrificata che ne influenza tra l'altro il moto nella soluzione. Tali particelle si dicono particelle colloidali (non approfondiamo ulteriormente l'argomento).



# Interfacce polarizzabili non ideali

In tutti gli altri casi, all'interfaccia si svolge uno scambio di carica come risultato di una reazione di ossidazione (=perdita di elettroni) o di riduzione (=guadagno di elettroni) da parte di specie dissolte in soluzione, secondo lo schema seguente:

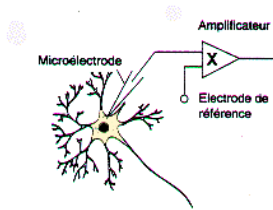


Cio' definisce una corrente detta corrente faradica. In condizioni di equilibrio la reazione avviene ugualmente nelle due direzioni, perciò la corrente netta risulta nulla, ma i due processi continuano ad avvenire allo stesso ritmo in presenza di una differenza di potenziale detta di equilibrio,  $\Delta\Phi_e$ .

Le due correnti sono uguali e contrarie e dipendono (si puo' dimostrare) esponenzialmente da  $\Delta\Phi_e$ . Si produce una corrente netta se il sistema viene portato fuori equilibrio. In tal caso la differenza di potenziale diventa pari a  $\Delta\Phi_e + \eta$ .

La corrente netta e' pari a:

$$\mathbf{I = I_0 [e^{(1-\beta)\eta zq / kT} - e^{-\beta\eta zq / kT} ]}$$

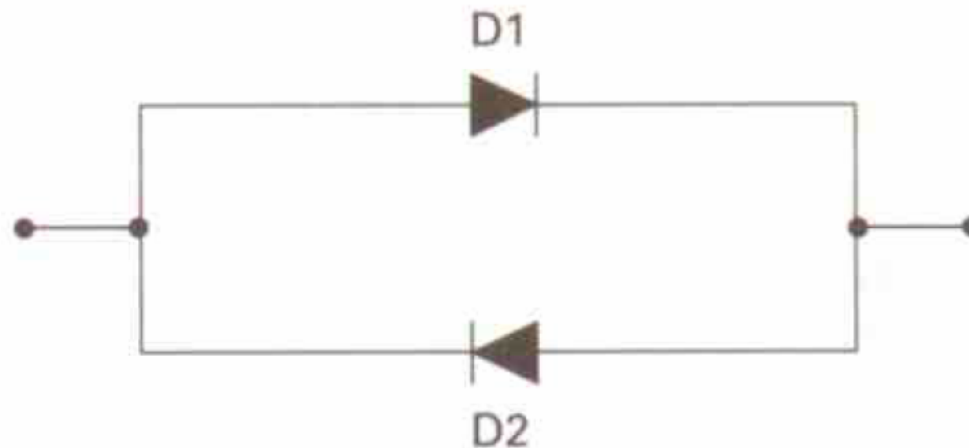


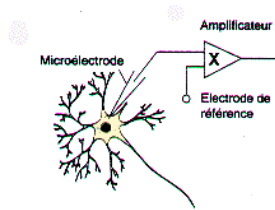
# Interfacce polarizzabili non ideali

$\beta$  e' detto fattore di simmetria. L'equazione e' detta di Butler-Volmer.

Si noti che se  $\eta=0$ ,  $I=0$ .

Dalla forma dell'equazione si noti che la corrente ha un andamento simile a quello di un parallelo di diodi connessi in senso inverso.



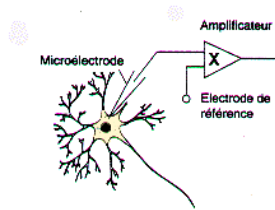


## Interfacce semiconduttore-elettrolita

Anche per un'interfaccia semiconduttore-elettrolita, valgono da un lato le leggi della distribuzione di carica nei semiconduttori e dall'altro si verificano i fenomeni di formazione delle interfacce con i liquidi visti finora. Nel semiconduttore possono verificarsi perciò dei fenomeni di svuotamento o accumulo a seconda del segno della carica che si accumula all'interfaccia dalla parte dell'elettrolita.

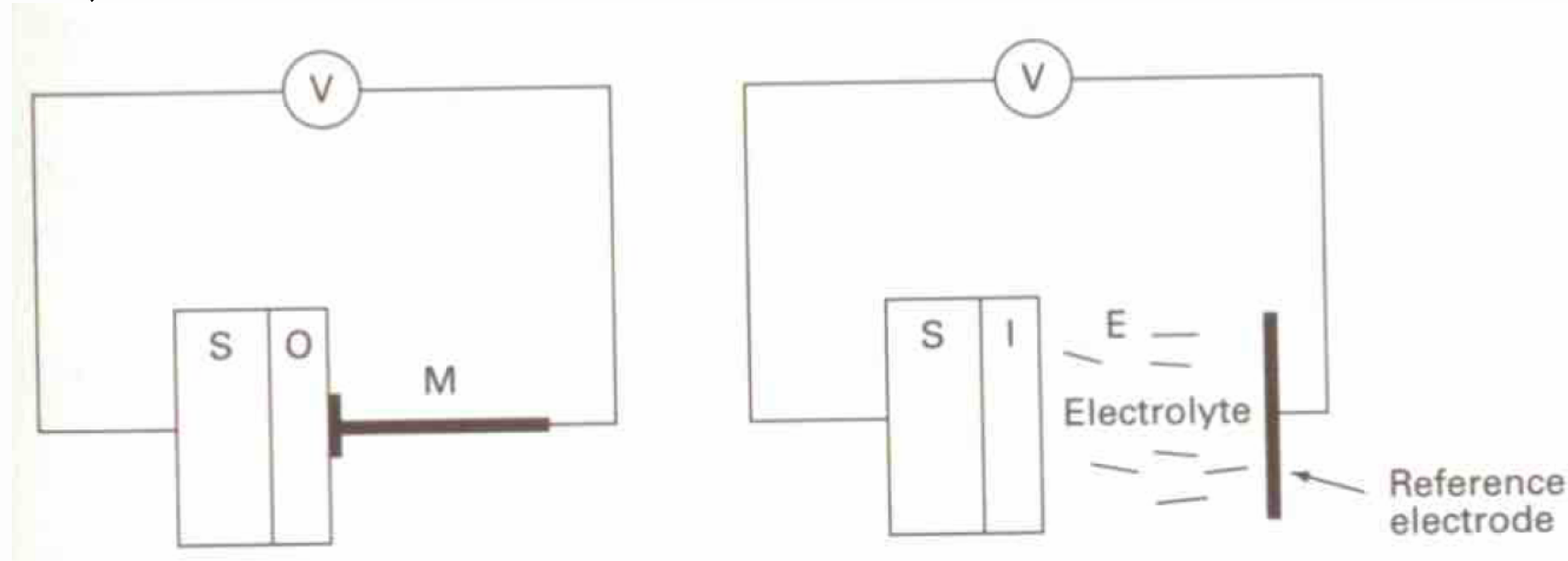
In pratica però un semiconduttore come il Silicio esposto ad un elettrolita forma spontaneamente uno strato di ossido che quindi fa sì che l'interfaccia non si formi con il semiconduttore ma con l'ossido stesso.

Perciò l'interfaccia semiconduttore-elettrolita non è di particolare interesse, mentre molto più interessante è il sistema semiconduttore-ossido-elettrolita, dove però l'ossido è formato non in modo spontaneo ma intenzionalmente, controllando qualità e spessori.

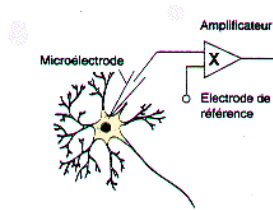


## Interfacce semiconduttore-isolante-elettrolita

La struttura semiconduttore-isolante-elettrolita e', nota come EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) ed e' in qualche modo analoga ad un MOS, in cui l'elettrolita "sostituisce" il metallo.

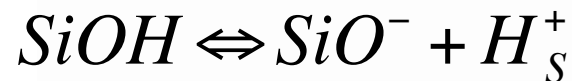
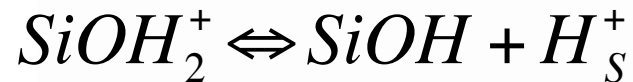


Si noti che per polarizzare una struttura EIS, occorre "chiudere" il circuito tramite un elettrodo di riferimento (in modo che la caduta tra questo e la soluzione sia una quantita' fissa non dipendente dalla tensione applicata).



## Interfacce semiconduttore-isolante-elettrolita

La presenza dell'isolante introduce, rispetto alla semplice interfaccia metallo-elettrolita descritta in precedenza, un secondo tipo di cariche. Infatti la superficie dell'isolante presenta solitamente dei gruppi superficiali che a contatto con l'elettrolita possono caricarsi. Ad esempio, i gruppi  $\text{SiO}_2$  nell'ossido di silicio scambiano con la soluzione degli ioni  $\text{H}^+$ , secondo lo schema seguente:

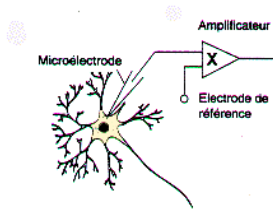


Cio' e' dovuto al fatto che sulla superficie dell'ossido ci possono essere dei "difetti" dovuti alla formazione di gruppi  $\text{SiOH}$  al posto di molecole di ossido  $\text{SiO}_2$ ,

$$K^+ = \frac{[\text{SiOH}][\text{H}^+]_s}{[\text{SiOH}_2^+]}$$

$$K^- = \frac{[\text{SiO}^-][\text{H}^+]_s}{[\text{SiOH}]}$$

$K^+$  e  $K^-$  sono le costanti di equilibrio del processo



# Interfacce semiconduttore-isolante-elettrolita

Moltiplicando le due costanti si ottiene:

$$K^+ K^- = \frac{[\text{SiO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{SiOH}_2^+]}$$

Si possono definire la frazioni equivalenti delle varie componenti:

$$\theta^+ = \frac{[\text{SiOH}_2^+]}{[\text{SiOH}_2^+] + [\text{SiO}^-] + [\text{SiOH}]}$$

$$\theta^- = \frac{[\text{SiO}^-]}{[\text{SiOH}_2^+] + [\text{SiO}^-] + [\text{SiOH}]}$$

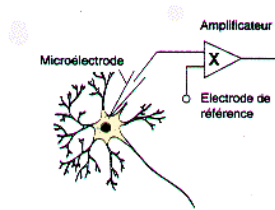
$$\theta^0 = \frac{[\text{SiOH}]}{[\text{SiOH}_2^+] + [\text{SiO}^-] + [\text{SiOH}]}$$

da cui:

$$\frac{\theta^-}{\theta^+} = \frac{[\text{SiO}^-]}{[\text{SiOH}_2^+]}$$

$$\theta^- + \theta^+ + \theta^0 = 1$$





## Interfacce semiconduttore-isolante-elettrolita

All'equilibrio, la concentrazione di ioni  $H^+$  in superficie e' come descritta dalla distribuzione di Boltzmann:

$$[H^+]_S = [H^+]_B e^{q(\phi_B - \phi_0)/kT}$$

Dove  $(\phi_b - \phi_0)$  e' la caduta di potenziale tra il bulk e la superficie dell'isolante. Assumendo  $\phi_b = 0$ , si ha:

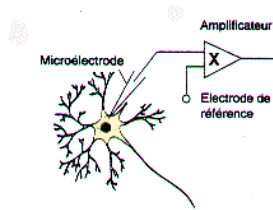
$$[H^+]_S = [H^+]_B e^{-q\phi_0/kT}$$

da cui:

$$K^+ K^- = \frac{\theta^-}{\theta^+} [H^+]_b^2 e^{-2q\phi_0/kT}$$

$$\frac{1}{2} \ln K^+ K^- = \frac{1}{2} \ln \frac{\theta^-}{\theta^+} + \ln [H^+]_b - \frac{q\phi_0}{kT}$$

con  $\ln [H^+]_b = 2.303 \log [H^+]_b = -2.303 \text{pH}_b$



## Interfacce semiconduttore-isolante-elettrolita

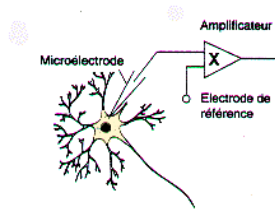
da cui:

$$\frac{1}{2} \ln \mathbf{K}^+ \mathbf{K}^- = \frac{1}{2} \ln \frac{\theta^-}{\theta^+} - 2.303 \mathbf{pH}_b - \frac{q\phi_0}{kT}$$

Questa relazione vale per qualunque valore di pH, e per un dato isolante, la frazione  $\theta^- / \theta^+$  e' una funzione del pH. Per un dato isolante, esiste quindi un valore di pH per cui tale frazione vale 1. Questo valore e' detto punto di carica nulla (Zero Charge Point),  $\mathbf{pH}_{zcp}$ . In corrispondenza di questo valore, e imponendo che il potenziale in questa situazione sia nullo (ovvero prendendolo come riferimento per il potenziale esistente per un valore qualunque di pH), la relazione precedente diventa:

$$\frac{1}{2} \ln \mathbf{K}^+ \mathbf{K}^- = -2.303 \mathbf{pH}_{zcp} \quad \text{Da cui:}$$

$$2.303(\mathbf{pH}_b - \mathbf{pH}_{zcp}) = \frac{1}{2} \ln \frac{\theta^-}{\theta^+} - \frac{q\phi_0}{kT}$$



# Interfacce semiconduttore-isolante-elettrolita

ovvero:

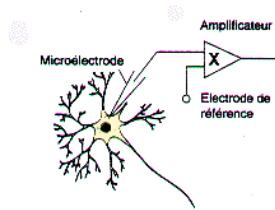
$$\phi_0 = -2.303 \frac{kT}{q} \Delta pH_b + \frac{1}{2} \frac{kT}{q} \ln \frac{\theta^-}{\theta^+}$$

A T ambiente:

$$2.303 \frac{kT}{q} = 59mV$$

Le equazioni precedenti sono alla base del funzionamento della struttura EIS come sensore di pH.

Altri isolanti possono essere usati a questo scopo. Ad esempio il Nitrato di Silicio  $Si_3N_4$  che in superficie presenta oltre a gruppi SiOH (silanolo), anche gruppi ammine (primarie,  $NH_2$ ; secondarie  $NH$ ; terziarie  $N$ ). Anche questi si trasformano uno nell'altro a seconda del pH della soluzione.



# Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann

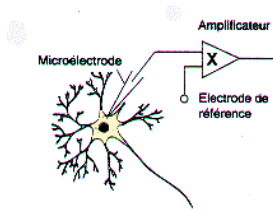
Nella trattazione della struttura EIS, e' emerso che cio' che dipende dal pH della soluzione e' il profilo di potenziale a partire dall'interfaccia fino al bulk.

Per ottenerlo si fa uso di un'equazione nota come Equazione di Poisson-Boltzmann, e si ottiene inserendo all'interno dell'equazione di Poisson la distribuzione di ioni nella soluzione descritta dalla relazione di Boltzmann.

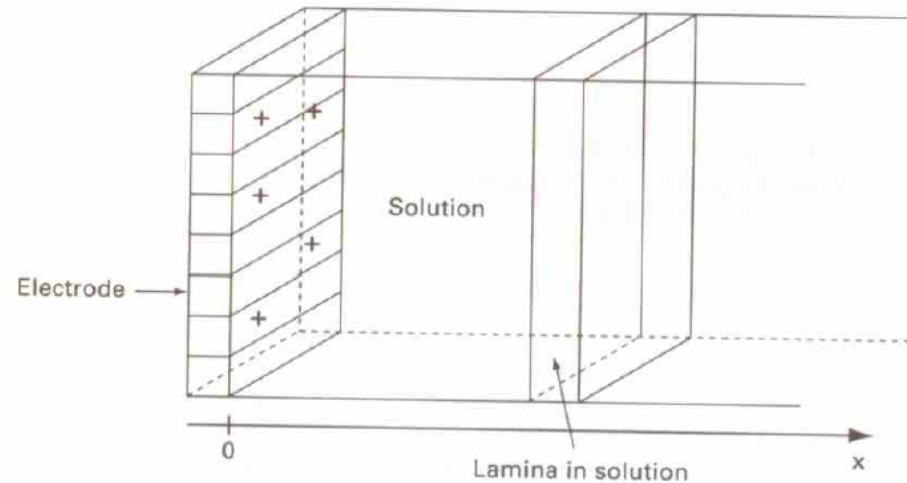
$$\rho_x = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \phi}{dx^2}$$

$$\rho_x = \sum_i c_i z_i q = \sum_i c_i^b z_i q e^{-z_i q \phi / kT}$$

$\phi$  e' il potenziale che e' definito rispetto ad un certo punto di riferimento, arbitrario, che per comodita' e' posto nel bulk, le  $c_i$  sono le concentrazioni delle specie ioniche  $i$  all'interfaccia e nel bulk.

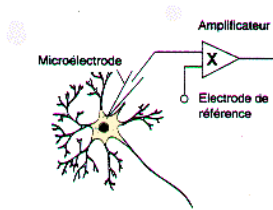


# Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann



Consideriamo perciò una lamina di liquido parallela all'interfaccia, posta ad una distanza  $x$  da essa, e ipotizziamo che non ci sia alcun trasferimento di carica all'interfaccia. L'applicazione dell'equazione di Poisson-Boltzmann dà luogo a:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i c_i^b z_i q e^{-z_i q \phi / kT}$$



# Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann

Se consideriamo l'uguaglianza:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2$$

L'equazione precedente si trasforma in:

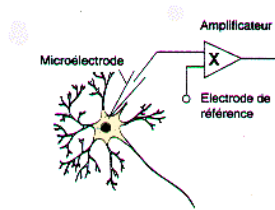
$$\frac{d}{d\phi} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i c_i^b z_i q e^{-z_i q \phi / kT}$$

$$d \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i c_i^b z_i q e^{-z_i q \phi / kT} d\phi$$

Integrando si ottiene:

$$\left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{2kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i c_i^b e^{-z_i q \phi / kT} + \text{cost}$$

La costante di integrazione si ottiene imponendo che sia  $\phi$  che la sua derivata siano nulle nel bulk



# Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann

In questo caso:

$$\cos t = -\frac{2kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i c_i^b$$

Perciò:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i c_i^b (e^{-z_i q \phi / kT} - 1)$$

Considerando il caso più semplice di ioni z-valenti in concentrazioni di bulk identiche:

$$|z_+| = |z_-| = z$$

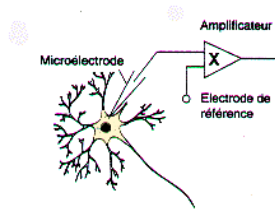
$$c_+^b = c_-^b = c^b$$

Si ha:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} c^b (e^{zq\phi/kT} - 1 + e^{-zq\phi/kT} - 1)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} c^b (e^{zq\phi/2kT} - e^{-zq\phi/2kT})^2$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} c^b \sinh^2\left(\frac{zq\phi}{2kT}\right)$$



# Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann

La soluzione si ottiene estraendo la radice quadrata di entrambi i membri. Però solo la soluzione con il “-” ha senso fisico, in quanto, se l'elettrodo è carico positivamente, deve essere:  $\Phi > 0 \rightarrow \sinh(zq \Phi/kT) > 0$ , ma  $d\Phi/dx < 0$  (essendo  $\Phi_b = 0$ ), mentre se l'elettrodo è carico negativamente,  $\Phi < 0$ ,  $\sinh(zq \Phi/kT) < 0$ , ma  $d\Phi/dx > 0$ . Perciò:

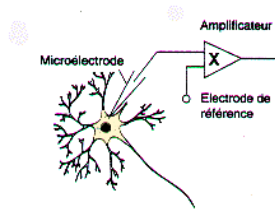
$$\frac{d\Phi}{dx} = -\sqrt{\frac{8kTc^b}{\epsilon_0\epsilon_r}} \sinh\left(\frac{zq\Phi}{2kT}\right)$$

Sulla base della precedente equazione, possiamo ora ricavare  $\Phi$ , considerando il caso di un elettrodo sul quale viene generata una densità di cariche pari a  $\sigma_e$ .

A causa di questa densità, si crea nell'elettrolita una carica diffusa, la cui densità è data dalla legge di Gauss:

$$\sigma_d = \epsilon_0\epsilon_r \left. \frac{d\Phi}{dx} \right|_{x=0} = -\sqrt{8\epsilon_0\epsilon_r kTc^b} \sinh\left(\frac{zq\Phi}{2kT}\right)$$





# Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann

Approssimando il sinh con il suo argomento (si puo' fare se esso e' piccolo), si ha:

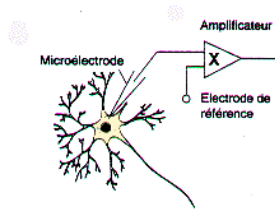
$$\frac{d\phi}{dx} = -\sqrt{\frac{8kTc^b}{\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{zq\phi}{2kT} \right)} = -\sqrt{\frac{2c^b(zq)^2}{\epsilon_0\epsilon_r kT}} \phi$$

La quantita' sotto radice ha le dimensioni di una lunghezza e si chiama lunghezza di Debye, indicata con il simbolo  $\chi$ . Percio':

$$\frac{d\phi}{dx} = -\chi\phi$$

Da cui si ricava la soluzione:  $\phi = \phi_0 e^{-\chi x}$  con  $\phi_0$  pari a  $\phi(x=0)$ .

Commento: finora abbiamo considerato il mezzo continuo da  $x=0$  a  $x=+\infty$  e non abbiamo fatto ipotesi sulla dimensione delle cariche, ovvero le abbiamo considerate puntiformi. Cio' significa che, secondo questo modello, esse hanno la possibilita' di accumularsi all'interfaccia in densita' anche molto grandi, non compatibili con la reale dimensione degli ioni. Percio' il modello deve essere corretto per tenere conto di questo problema.



# Soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann

Riconsiderando il modello microscopico visto in precedenza, possiamo identificare il piano di Helmholtz esterno (OHP) come il piano di avvicinamento massimo delle cariche, e risolvere l'equazione di Poisson-Boltzmann da quel piano in poi. Un'ultima considerazione riguarda la costante dielettrica del mezzo, l'acqua. Infatti, essendo  $\epsilon_r$  una misura della polarizzabilità dei dipoli dell'acqua, è ovvio che questa cambi vicino all'interfaccia, perciò  $\epsilon_r$  non è uniforme. In particolare nelle vicinanze dell'interfaccia i dipoli dell'acqua sono già orientati intorno agli ioni, e risentono in misura minore dei campi elettrici locali. Perciò, se nel bulk  $\epsilon_r$  è pari a 80, a livello del piano di Helmholtz interno  $\epsilon_r$  è circa uguale a 6, e tra il piano interno e quello esterno è circa pari a 40.