

## Закономерности получения ультратонких сорбционных пленок полианилина на поверхности пьезокварцевого сенсора методом электрополимеризации

Карасева Н.А., Соболева И.Г., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет, Липецк*

Поступила в редакцию 15.04.2010 г.

---

### Аннотация

Исследован процесс электрохимической полимеризации анилина на поверхности пьезокварцевого сенсора. Выявлено влияние природы и концентрации фонового электролита на структуру и массу полимера.

**Ключевые слова:** полианилин, пьезокварцевый сенсор, электрополимеризация, атомно-силовая микроскопия, сорбционное покрытие

The process of polyaniline electrochemical polymerization on the surface of the piezoelectric sensor was investigated. The influence of nature and concentration of the base electrolyte on the structure and mass of polymer was shown.

**Keywords:** polyaniline, piezoelectric sensor, electrochemical polymerization, atomic-force microscopy, sorption covering

---

### Введение

Возрастающие требования к охране окружающей среды и качеству продуктов питания вызывают необходимость применения в аналитическом контроле высокочувствительных систем, среди которых одно из важных мест занимают пьезокварцевые сенсоры с полимерными покрытиями [1].

Потенциальная возможность практического применения полимерных пленок в сенсорах продолжает поддерживать интерес исследователей к полианилину (ПАНИ), поскольку покрытия ПАНИ обладают инертностью, высокой стабильностью и прочной адгезией к металлическим электродам [2]. Структура и свойства пленок ПАНИ, отвечающих за максимальную чувствительность и селективность рецепторного слоя, а также за воспроизводимость определений в процессе анализа, зависят от экспериментальных условий, в которых эти пленки были приготовлены [3]. Несмотря на имеющиеся данные относительно режимов синтеза в различных средах и методов контроля качества, до настоящего времени не установлены условия получения полианилинового покрытия с оптимальными значениями массы и толщины.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей электрохимического синтеза ультратонких пленок полианилина на поверхности пьезокварцевого сенсора, поиск оптимальных условий его проведения на основе контроля массы покрытия методом пьезокварцевого микровзвешивания и поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

## Эксперимент

Электрохимический синтез проводили на установке, состоящей из потенциостата ПИ-50 1.1, программатора ПР-8 и трехэлектродной ячейки. Рабочим электродом служил золотой пьезокварцевый резонатор, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1, в качестве вспомогательного электрода использовали стальную нержавеющую пластину.

Рабочую поверхность пьезокварцевого резонатора предварительно очищали концентрированной азотной кислотой и промывали дистиллированной водой.

Рабочими растворами служили растворы электролитов квалификации “х.ч.” с добавлением анилина:  $x\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $x\text{HCl} + 0,2 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $x\text{HClO}_4 + 0,2 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , где  $x = 0,1 \text{ M}; 0,3 \text{ M}; 0,5 \text{ M}$ .

Электрохимическую полимеризацию анилина осуществляли в потенциодинамическом режиме с линейной и циклической разверткой потенциала со скоростью 10 мВ/с в диапазоне  $-0,2 \div 1,4 \text{ В}$  относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Полученные поляризационные кривые обрабатывали с помощью Microsoft Excel.

Оценивали качество покрытия с помощью сканирующего зондового микроскопа “Solver P47-PRO” в контактном режиме по двум статистическим параметрам:

Average roughness ( $R_a$ ) – средняя арифметическая шероховатость, нм;

Peak-to-peak (PtP) – размах высот, нм. Площадь сканирования  $50 \times 50 \text{ мкм}^2$ , скорость сканирования 1,34 Гц.

Массу покрытия сенсора рассчитывали по уравнению Зауэрбрея:

$$\Delta F = -2.3 \cdot 10^6 \cdot F_0^2 \cdot \Delta m / s,$$

где  $\Delta F$  – изменение резонансной частоты колебаний пьезокварцевого сенсора после нанесения пленки, Гц;  $F_0$  – базисная частота колебаний пьезокварцевого сенсора, МГц;  $\Delta m$  – масса нанесенного покрытия, г;  $s$  – площадь электрода пьезокварцевого сенсора,  $\text{см}^2$  [4].

Резонансную частоту колебаний измеряли на частотомере-хронометре Ф 5041.

## Обсуждение результатов

При электрохимической поляризации с линейной разверткой потенциала от  $-0,2 \text{ В}$  до  $1,4 \text{ В}$  в растворе  $0,5 \text{ M HClO}_4 + 0,2 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  на вольтамперограмме формируется площадка анодного тока (рис. 1а).

Электрохимическая обработка в циклическом режиме приводит к образованию слоя зеленого цвета, что соответствует преобразованию непроводящей формы лейкоэмеральдина (Л) в проводящую форму соли эмеральдина (сЭ) с дальнейшим переходом в пернигранилин (П) (рис. 2). На обратном ходе присутствуют два пика, соответствующие переходу от пернигранилина к эмеральдину (Э) [5].

При однократной циклической вольтамперометрии данные атомно-силовой микроскопии:  $A_g = 184 \pm 2 \text{ нм}$  и  $PtP = 1612 \pm 29 \text{ нм}$  - указывают на образование слоя, схожего по своим характеристикам со слоем, полученным на втором этапе линейной поляризации (рис. 1б, кривая В). С увеличением количества циклов масса покрытия и занимаемая им площадь возрастает (рис. 3).

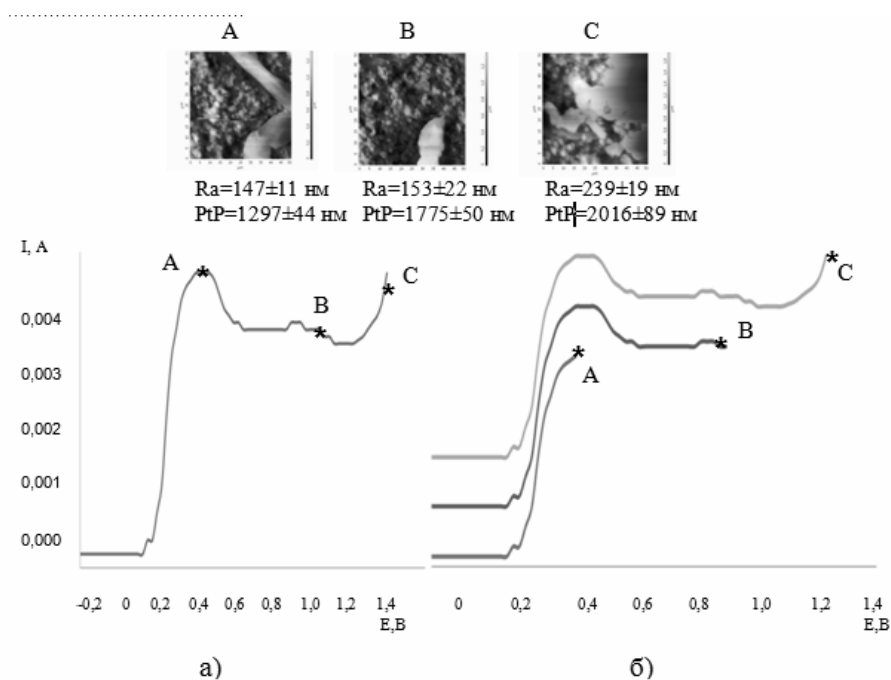


Рис. 1. Вольтамперограмма полианилинового покрытия пьезокварцевого сенсора в растворе 0,5 М  $\text{HClO}_4$  + 0,2 М  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и топография поверхности, полученная методом АСМ: общий вид вольтамперограммы; б) вольтамперограммы поэтапной поляризации. Фотографии А, В, С соответствуют точкам на вольтамперограмм

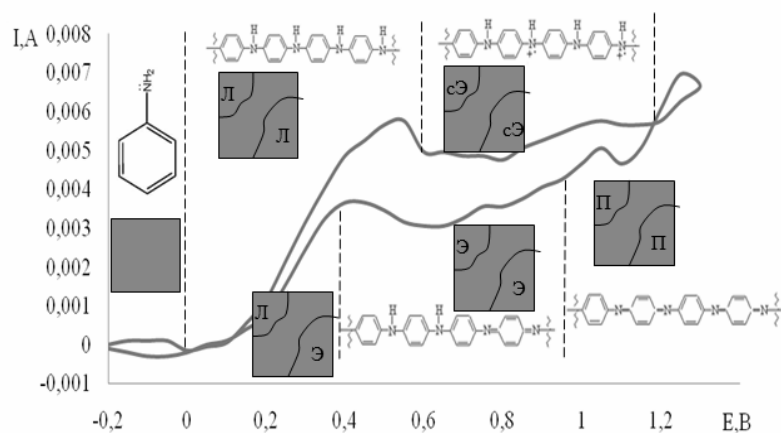


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма полианилинового покрытия пьезокварцевого сенсора в растворе 0,5 М  $\text{HClO}_4$  + 0,2 М  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

В результате полимеризации однородное, равномерное покрытие, полностью закрывающее всю поверхность электрода и характеризующееся хорошей адгезией, образуется при поляризации с количеством циклов  $N=5$ . При более продолжительной полимеризации  $N>5$  образуются пленки с массой более 140 мкг и, соответственно, большей толщиной, что может негативно влиять на результаты микровзвешивания.

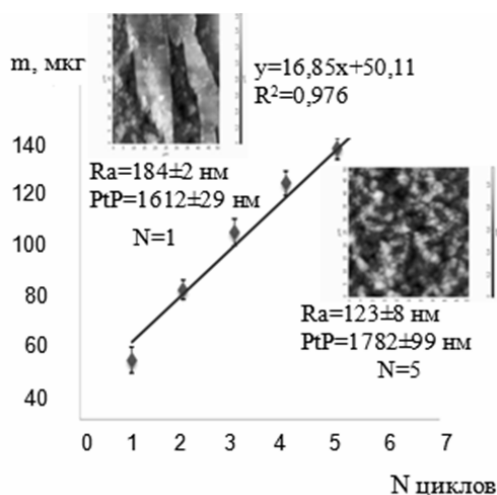


Рис. 3. Зависимость массы покрытия полианилина от количества циклов полимеризации в растворе 0,5 М  $\text{HClO}_4$

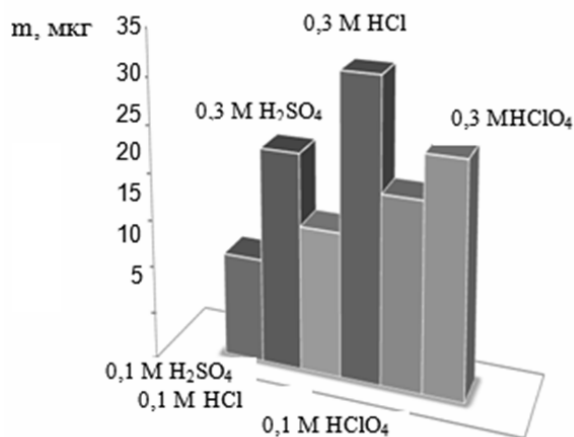


Рис. 4. Зависимость массы пленки полианилина от концентрации серной, соляной и хлорной кислот, N=5 циклов

Рассмотрено влияние природы и концентрации фонового электролита на качество и массу покрытия. Выбор хлорной, соляной и серной кислот обусловлен их широкой применимостью при полимеризации [6,7]. При использовании 0,1 М и 0,3 М растворов кислот приращение массы составляет только 10-30 мкг (рис. 4). В данных случаях морфология поверхности существенно различается, так при применении серной кислоты покрытия получаются рыхлыми с невысокой адгезией к поверхности сенсора, часть верхнего слоя легко удаляется дистиллированной водой. Пленки, полученные в 0,5 М растворах хлорной и соляной кислот, ровные, обладают хорошей адгезией к поверхности рабочего электрода и полностью ее покрывают. Однако невозможно зафиксировать резонансную частоту колебаний сенсора с покрытием, полученным в соляной кислоте из-за превышения предельного значения массы, равной 210 мкг [8]. При использовании хлорной кислоты превышения массы не зафиксировано.

Различия в характеристиках полученных покрытий могут быть объяснены возникающим эффектом экранирования. Исследования анион-специфических эффектов в серных и хлорных кислотах на переокисление полианилина объясняют более высокую стабильность полимера в хлорной кислоте.

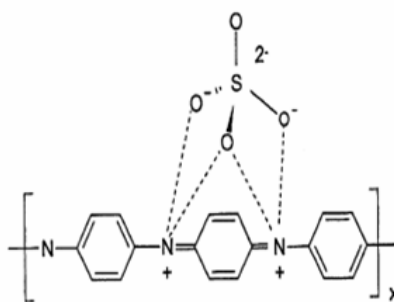


Рис. 5. Схематическое представление эффекта экранирования сульфата от нуклеофильной атаки биполярона участков полианилина

Из поляронной теории [9] известно, что в результате частичной делокализации заряда по фрагменту полимера образуется катион-радикал, называемый поляроном, который при увеличении окисленности полимера переходит

в биполярон. Ионы перхлората экранируют биполяроны лучше, чем ионы сульфата от нуклеофильного нападения  $O^-$  – ионов, которые приводят к деградации полианилина (рис. 5). Кроме того, анионы сульфата имеют тенденцию взаимодействовать сильнее, чем анионы перхлората с положительными зарядами на цепи полимера [3].

### Заключение

Рассмотрены режимы линейной и циклической электрополимеризации, влияние природы и концентрации фонового электролита, количества циклов при циклическом режиме на структуру полианилинового покрытия и его массу.

В качестве оптимального режима получения полианилинового покрытия предложен режим циклической поляризации в хлорной среде с концентрацией 0,5 М. Установлено, что покрытия, получаемые при этих условиях, характеризуются достаточной адгезией к поверхности сенсора, сплошностью и однородностью, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Липецкой области (грант № 09-03-97566\_р\_центр\_а).*

### Список литературы

1. Su X., Dai C., Zhan J., O'Shea S.J. // Biosens. Bioelectron., 2002. V. 17. p.111.
2. Ермолаева Т.Н., Калмыкова Е.Н. Пьезокварцевые сенсоры: аналитические возможности и перспективы: монография // Липецк: ЛГТУ. 2007. 190 с.
3. Андреев В.Н. Электрохимический синтез и свойства пленок полианилина, сформированных на различных подложках // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 7. С. 824-829.
4. Briseno A. L., Han S., Rauda I. E., Zhou F. Electrochemical polymerization of aniline monomers infiltrated into well-ordered truncated eggshell structures of polyelectrolyte multilayers // American Chemical Society. 2003.
5. Овсянникова Е.В. Автокаталитический характер анодной полимеризации анилина в водно-органических кислых растворах // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 10. С. 1265-1268.
6. Rao P.S., Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. P. 915
7. Кучеренко Ю.А., Иванов В.Ф., Ванников А.В. Полимеризация анилина в различных средах // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 1146.
8. Милованов С.В. Сорбция полиароматических соединений рецепторными покрытиями пьезокварцевых сенсоров и ее аналитическое применение в мультисенсорных системах // Автореферат дис. канд. хим. наук. Липецк. 2002. 16 с.
9. Тимонов А.М. Электронная проводимость полимерных соединений // Химия. 2000. С. 33-39.

---

**Карасева Надежда Александровна** – аспирант кафедры химии Липецкого государственного технического университета

**Karaseva Nadezda A.** – postgraduate of chemistry department, Lipetsk State Technical University

---

**Соболева Ирина Георгиевна** – к.х.н., доцент кафедры химии Липецкого государственного технического университета.

**Ермолаева Татьяна Николаевна** – д.х.н., профессор кафедры химии Липецкого государственного технического университета, тел. 8(4247)328155

**Soboleva Irina G.** – candidate of chemistry science, associate professor of chemistry, Lipetsk State Technical University

**Ermolaeva Tatyana N.** – doctor of chemistry science, professor of chemistry, Lipetsk State Technical University, e-mail: [ermolaeva@stu.lipetsk.ru](mailto:ermolaeva@stu.lipetsk.ru)

УДК 543.653.3.

## **Пьезорезонансная проточная ячейка детектирования в сенсорометрическом анализе жирных кислот**

Нифталиев С.И., Мельникова Е.И., Селиванова А.А.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

Поступила в редакцию 22.04.2010 г.

---

### **Аннотация**

Сконструирована пьезорезонансная проточная ячейка, примененная для сенсорометрического анализа жирных кислот. Оптимизированы условия сорбции аналитов на тонких пленках модификаторов, обоснован выбор модификаторов, определены эффективность и чувствительность сорбции.

**Ключевые слова:** жирные кислоты, пьезокварцевое микровзвешивание, кварцевый генератор, проточная ячейка детектирования

The piezoelectric flowing cell of detecting applied for the sensorometric analysis of fat acids was created. Fat acids sorption conditions on thin films of modifiers are optimised, the choice of modifiers is reasoned, efficiency and sensitivity of sorption are defined.

**Keywords:** the fat acids, the piezoelectric microweighing, the quartz generator, the flowing cell of detecting

---

### **Введение**

Исследования в области контроля качества и безопасности масложировых продуктов проводятся с использованием методов газовой и газожидкостной, тонкослойной хроматографии, биохимического и дифференциально-термического анализов, УФ- и ИК-спектрофотометрии [1]. Однако среди существующих методов нет универсального, у каждого имеются несовершенства: методы трудоемки, требуют сложного и дорогостоящего оборудования, высокой квалификации работников, дополнительной подготовки образца к исследованию. Химические сенсоры, в частности, пьезокварцевые, являются одними их перспективных средств экспрессного контроля, могут применяться для решения сложных аналитической задач в жидких средах [2]. Хорошие метрологические характеристики датчиков на основе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов обусловлены большой механической и термической прочностью, малым внутренним трением, стабильностью электрофизических параметров пластин  $\alpha$ -кварца.

Молочный жир и некоторые масла повышенной пищевой ценности часто фальсифицируют добавками дешевых жиров. Из-за сложности разделения жиров на индивидуальные триглицериды, их химические особенности принято

---