

**TEZĂ DE DOCTORAT**

***Materiale de electrod compozite pe bază de  
polimeri conductori***

***- Rezumat –***

**Conducător științific  
Prof. Dr. IONEL CĂTĂLIN POPESCU**

**Doctorand  
IZABELL CRĂCIUNESCU**

**2011**

## CUPRINS

INTRODUCERE.....	3
PARTEA ÎNȚAI – INFORMAȚIE BIBLIOGRAFICĂ.....	4
1. ELECTROZI MODIFICAȚI.....	4
2. POLIMERI CONDUCTORI.....	5
PARTEA A DOUA – CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	6
1. Polipirol.....	6
2. Polipirol funcționalizat.....	12
2.1.Polipirol amfifilic.....	12
2.2.Polipirol funcționalizat cu grupări carboxil.....	14
3. Materiale de electrod compozite pe bază de cărbune pastă.....	18
CONCLUZII FINALE.....	21
BIBLIOGRAFIE.....	23

**Cuvinte cheie:** materiale de electrod, polimeri conductori, polipirol, polipirol amfifilic, polipirol funcționalizat, compozite polimerice, compozite polimerice pe baza de zeoliți, compozite polimerice pe bază de nanotuburi de carbon, materiale compozite pe bază de cărbune pastă;

## INTRODUCERE

Cercetările întreprinse în cadrul acestei teze de doctorat se încadrează în tendința actuală privind dezvoltarea de noi materiale electrodice compozite avansate cu caracteristici și parametri de înaltă performanță. Sistemul compozit deține noi proprietăți fizice și chimice care nu se regăsesc la componentele sale considerate individual.

Noile materialele electrodice au fost obținute prin combinația polimerilor conductori, de tipul polipirolului și/sau polipirolului funcționalizat cu materiale anorganice de tipul zeoliților sau nanotuburi de carbon și prezintă atât interes fundamental privind studiul unor procese și fenomene fizice noi induse de nanostructurarea polimerului conductor, efecte de interfață, interacții specifice între componente, cât și interes aplicativ pentru o varietate de domenii: actuatori, dispozitive electronice, senzori chimici, biosenzori.

Prezenta teză de doctorat are ca **obiectiv principal** obținerea unor noi arhitecturi de electrozi modificați, utilizând ca substrat materiale de ultimă generație cum ar fi polimerii conductori de tipul polipirolului sau polipirolului funcționalizat, precum și realizarea unor noi materiale electrodice compozite utilizând agenți de modificare anorganici de tipul zeoliților sau nanotuburilor de carbon. Caracterizarea complexă fizico-chimică a materialelor electrodice noi obținute, a dus la o mai bună înțelegere a proprietăților pe care acestea le dețin, oferind o largă perspectivă de aplicații în diferite domenii, cu precădere în domeniul bioelectroanalitic.

În prima parte a acestei lucrări s-a realizat un studiu bibliografic al domeniului electrozilor modificați, utilizând ca substrat materiale polimerice simple sau compozite, precum și agenți de modificare anorganici, de tipul zeoliților și nanotuburilor de carbon.

Cea de-a doua parte, dedicată contribuțiilor originale se împarte în trei mari capitole, care descriu pe rând obținerea și caracterizarea de electrozi modificați:

### **(i) Materiale de electrod polimerice micro și nanostructurate pe bază de polipirol.**

Sunt descrise în acest capitol metodele de preparare a unor noi materiale electrodice modificate utilizând straturi polimerice simple sau funcționalizate pe bază de polipirol. După obținerea acestor noi materiale, s-a realizat caracterizarea fizico-chimică a acestora utilizând tehnici moderne de caracterizare cum ar fi spectroscopia FTIR și microscopia electronică de scanare și tunelare. De asemenea, materialele astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere electric, electrochimic și catalitic.

### **(ii) Materiale de electrod polimerice compozite pe bază de polipirol**

În scopul îmbunătățirii caracteristicilor electrochimice ale electrozilor modificați, în acest capitol, s-au preparat noi materiale de electrod compozite, prin asocierea straturilor de polimeri organici conductori de tipul polipirolului cu micro și nanostructuri anorganice de tipul zeoliților și nanotuburilor de carbon. Materialele astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic.

### **(iii) Materiale de electrod compozite pe bază de cărbune pastă**

În cadrul acestui capitol au fost obținute ansambluri noi de electrozi modificați utilizând materiale uzuale cum ar fi cărbunele pastă în asociere cu micro și nanostructuri anorganice de tipul zeoliților și nanotuburilor de carbon. Electrozii modificați astfel obținuți au fost caracterizați fizico-chimic, electrochimic și catalitic.

## PARTEA ÎNȚĂI – INFORMȚIA BIBLIOGRAFICĂ

Scopul principal al acestei părți teoretice, se rezumă la două mari aspecte. În primul rând, s-a urmărit realizarea unei priviri de ansamblu, din punct de vedere teoretic, asupra domeniului electrozilor modificați, iar în al doilea rând s-a vizat realizarea unui fundament teoretic în ceea ce privește materialele din care au fost preparați electrozii modificați.

Sunt descrise, procedurile de modificare a suprafeței electrozilor utilizând atât substraturi uzuale de tipul carbonului pastă, cât și substraturi electrodice de ultimă generație de tipul polimerilor conductori, precum și agenți de modificare anorganici micro și nanostructurați.

A fost subliniată importanța utilizării acestor noi tipuri de materiale și îmbunătățirile pe care acestea le aduc din punct de vedere al proprietăților electrochimice și catalitice, precum și posibilele aplicații pe care aceste noi arhitecturi moleculare le pot avea. În scopul corelării acestor aspecte teoretice cu partea experimentală realizată, s-au descris proprietățile electrochimice necesare unui material utilizabil în aplicații practice.

### 1. ELECTROZI MODIFICAȚI

Electrodul modificat este un electrod realizat dintr-un material conductor sau semiconductor acoperit cu un strat de film monomolecular, multimolecular ionic sau polimeric cu rol de modificador chimic, care investigat electrochimic pune în evidență proprietăți chimice, electrochimice și optice diferite de proprietățile electrodului convențional, nemodificat [1].

Câteva din principalele avantaje ale electrozilor modificați față de electrozii convenționali sunt următoarele:

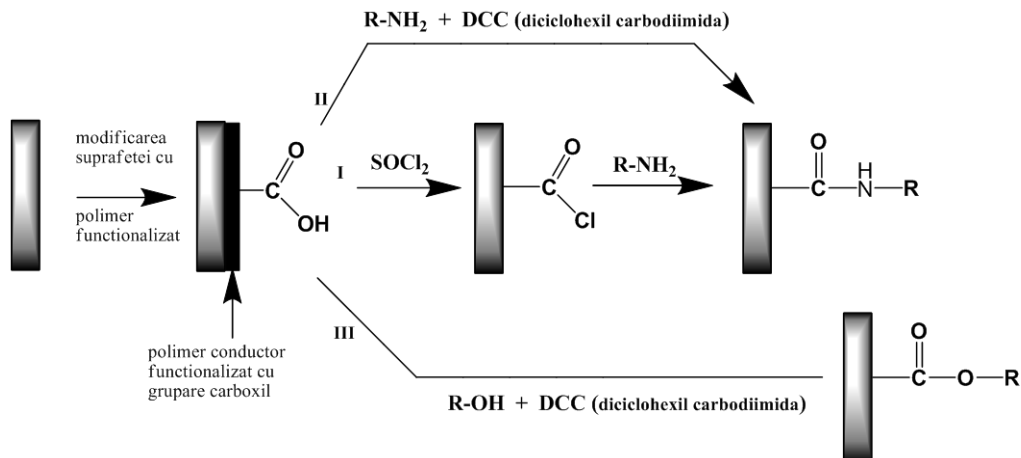
- legarea selectivă și preconcentrarea unui analit în stratul modificat;
- electrocataliza unei reacții redox în care analitul are capacitate lentă de reacție pe electrodul nemodificat;
- încorporarea de biomolecule, în special enzime, pentru biodetecție;
- permeoselectivitatea și efecte de tip barieră pentru specii electroactive interferente și / sau specii active pe suprafață;
- detecția electrochimică a unor analiți ionici ne-electroactivi;
- răspuns potențiomtric selectiv.

Un electrod modificat este format din două părți componente distincte: suprafața electrodului suport și un strat de modificador chimic care acoperă electrodul. Cuplarea celor două componente, adică imobilizarea modificadorului pe suprafața electrodului vizează introducerea de centri catalitici pe suprafața unui material conductor sau semiconductor inactiv în mod normal. Există diverse variante în ceea ce privește dezvoltarea unui electrod modificat precum și diverse metode de atașare a modificadorului, însă criteriile importante în alegerea strategiei rămân simplitatea și reproductibilitatea obținerii unui electrod modificat robust. Astfel, cuplarea celor două componente distincte ale unui electrod modificat, anume fixarea speciei modificatoare pe suprafața electrodului, se bazează pe următoarele procedee de imobilizare.

- (a) modificarea suprafeței prin legare covalentă;
- (b) modificare suprafeței prin adsorbție;
- (c) modificarea suprafeței cu filme polimerice;

În experimentele practice efectuate de mine în cadrul tezei de doctorat, am utilizat o combinație între aceste metode de imobilizare, prezentate succint în schema de mai jos: am adsorbit monomerul unui polimer. În experimentele practice efectuate de mine în cadrul tezei de doctorat, am utilizat o combinație între aceste metode de imobilizare, prezentate succint în schema de mai jos: am adsorbit monomerul unui polimer conductor pe suprafața unui electrod

convențional, am electropolimerizat acest monomer pe suprafața electrodului, deci am modificat suprafața unui electrod convențional cu strat polimeric, strat de polimer care în unele experimente a fost funcționalizat cu grupări carboxil, după care prin trei cai diferite, de funcționalitatea existentă pe suprafața electrodului modificat se pot cupla covalent alte specii de interes.



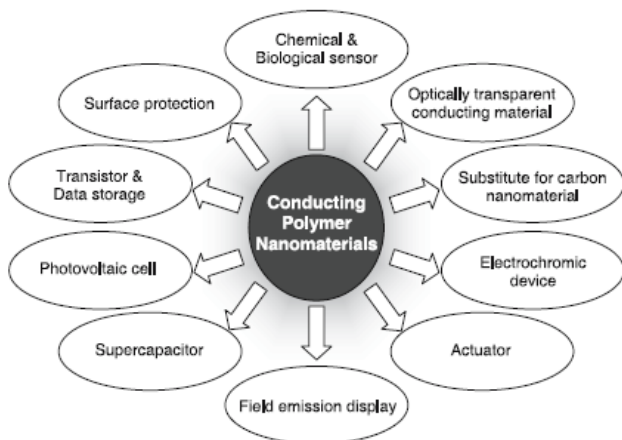
**Figura 1.** Modificarea suprafeței prin cuplare covalentă, prin intermediul grupărilor carboxil.

Aplicațiile electrozilor modificați sunt deosebit de numeroase, acesta fiind unul dintre motivele pentru care electrozii modificați au căpătat o atenție deosebită din punct de vedere electrochimic. Aplicații ale electrozilor modificați se găsesc în domenii cum ar fi electrosinteza (reacții stereospecifice), electroanaliza (senzori) și electrocataliza (fotoelectrocataliza).

## 2. POLIMERI CONDUCTORI

Polimerii conductori sunt cea mai recentă generație de polimeri, care oferă o combinație unică de proprietăți care nu se întâlnesc la nici un alt material cunoscut, și anume proprietățile electrice și optice ale semiconductorilor anorganici și proprietățile mecanice și variabilitatea chimică a materialelor sintetice organice [2]. Polimerii conductori au dobândit un interes considerabil ca matrici potrivite pentru biomolecule, utilizate în scopul creșterii stabilității, vitezei de răspuns și sensibilității, ceea ce a avut ca rezultat utilizarea lor în tot mai multe aplicații biotehnologice și biomedicale [3].

Sinteza electrochimică este cea mai frecvent utilizată metodă de obținere a polimerilor conductori, având ca avantaj simplitatea și posibilitatea de obținere a filmelor polimerice în diferite forme și arhitecturi. Procedul de depunere electrochimică permite obținerea unor straturi de grosime controlată și cu diferite grade de dopare. În comparație cu alte metode de sinteză, prin metoda electrochimică se obțin straturi de polipirol cu cele mai mari valori ale conductivității electrice.



**Figura 2.** Domeniile de aplicare ale polimerilor conductori.

Metoda electrochimică este o metodă rapidă, nepoluantă (se poate folosi apa ca solvent), foarte accesibilă (nu necesită catalizatori) pentru obținerea polimerilor conductori.

Dintre cele mai cunoscute aplicații se pot aminti aplicațiile polimerilor conductori în domeniul senzorilor și biosenzorilor enzimatici [4] și imunosenzorilor [5]. Pe lângă aceste aplicații clasice, polimerii conductori mai pot fi utilizați și în domenii ca, tranzistori, dispozitive de stocare a datelor, supercapacitori, celule fotovoltaice, dispozitive electrochimice, actuatori, materiale conductoare transparente, protecția suprafețelor precum și înlocuitori pentru materialele carbonice. În Figura 2 sunt prezentate schematic cateva din domeniile de aplicații ale polimerilor conductori.

## PARTEA A DOUA - CONTRIBUȚII ORIGINALE

### 1. Polipirol

Polipirolul (Ppy) este considerat reprezentativ pentru clasa polimerilor conductori heterociclici, fiind unul dintre cei mai utilizați polimeri conductori într-o mare varietate de aplicații, datorită stabilității relativ bune și a posibilităților de sinteză sub formă de filme polimerice de sine stătătoare, sub formă de copolimeri și compozite polimerice [6].

Procesul de electropolimerizare a pirolului poate fi descris printr-un mecanism de reacție în trepte ce implică electrooxidarea monomerului pe suprafața anodului. În cazul experimentelor efectuate s-au utilizat ca metode de sinteză **depunerea galvanostatică**, la curent constant, prin monitorizarea densității de curent, ( $j$ ), **depunerea potențiostatică**, la potențial constant precum și **voltametria ciclică** prin ciclarea potențialului într-un domeniu ales, la o viteză de baleaj optimă. Experimentele de voltametrie ciclică au fost utilizate și pentru caracterizarea electrochimică ulterioară a straturilor de polipirol format.

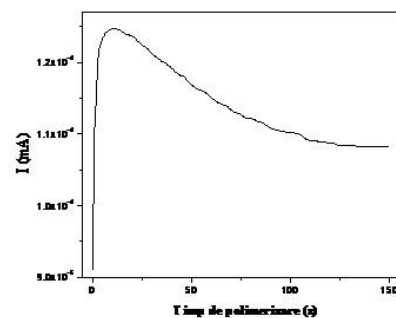
#### a) Obținerea straturilor de polipirol ( PPy ) în condiții galvanostatice

Metoda galvanostatică presupune aplicarea unui curent constant pentru oxidarea pirolului. Dezavantajul principal constă în imposibilitatea discriminării între procesele de oxidare care au loc în domeniul de potențial care rezultă în timpul polimerizării. Această metodă permite obținerea unor suprafețe de polimer oricât de mari fiind cea mai viabilă metodă pentru aplicații tehnologice.

#### b) Obținerea straturilor de polipirol în condiții potențiostatice

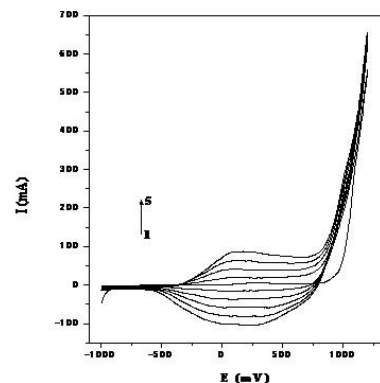
Metoda potențiostatică oferă posibilitatea sintezei polipirolului la un anumit potențial optim determinat anterior prin măsuratori de voltametrie ciclică. Principalul dezavantaj al acestei metode constă în limitarea probelor la suprafețe mici, pentru evitarea efectelor de creștere a diferenței de potențial dintre electrodul de referință și electrodul de lucru. Depunerea potențiostatică a pirolului s-a realizat la un potențial constant de 750 mV, aplicat timp de 150 de secunde, din soluție de tampon fosfat (pH = 7) Curba cronoamperometrică obținută la electrodepunerea potențiostatică a filmului de polipirol este prezentat în Figura 3.

**Figura 3.** Curba cronoamperometrică obținută la sinteza polipirolului.



### c) Obținerea straturilor de polipirol prin voltametrie ciclică

Sinteza polipirolului prin voltametrie ciclică s-a realizat prin scanări succesive (5 cicluri) efectuate în domeniul de potențial cuprins între  $-1000 \div +1200$  mV, la o viteză de baleaj de 50 mV/s. În Figura 4 este prezentată voltamograma ciclică înregistrată la electrodepunerea polipirolului prin voltametrie ciclică dintr-o soluție de acetonitril cu 0.1 M pirol și 0.1 M LiClO<sub>4</sub>.



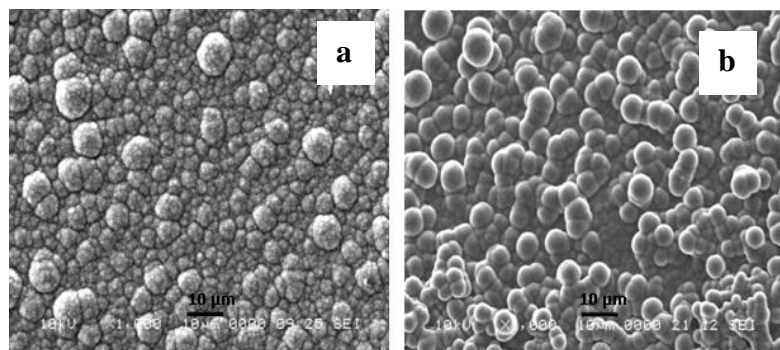
**Figura 4.** Voltamograma ciclică înregistrată la sinteza electrochimică a polipirolului în ACN\LiClO<sub>4</sub>;

Pentru caracterizarea electrochimică a filmului de polipirol obținut, s-au efectuat experimente de voltametrie ciclică în electrolitul de fond, la diferite viteze de baleaj, cuprinse între 10 mV/sec și 200 mV/s, în domeniul de potențial cuprins între  $-200$  și  $+800$  mV. Rezultatele obținute conduc la următoarele concluzii: Odată cu creșterea vitezei de baleaj se observă creșterea în intensitate a picurilor și deplasarea picurilor anodice spre valori mai pozitive și a celor catodice spre valori mai negative, fapt echivalent cu creșterea în valoare absolută a valorii  $\Delta E_p$ ; Creșterea valorii  $\Delta E_p$  denotă o creștere a gradului de ireversibilitate a procesului odată cu creșterea vitezei de baleaj; Parametrii electrochimici dovedesc că procesele electrochimice sunt monoelectronice, cvasi-reversibile; la viteze mici de baleaj, picul anodic este aproape imaginea în oglindă a celui catodic ( $I_{pa}/I_{pc} \approx 1$ ); Din reprezentarea grafică a intensității curentului de pic în funcție de  $v^{1/2}$  se observă o dependență liniară a celor doi parametri ceea ce indică că un mecanism de difuzie este implicat în transferul de sarcină prin filmul polipirolic.

### Caracterizarea morfologică a straturilor de polipirol

Morfologia caracteristică polipirolului a fost investigată cu un microscop electronic de baleiaj (SEM) tip JSM 5600 LV (firma JEOL), dotat cu spectrometru EDX (OXFORD Instruments) pentru microanaliză calitativă și cantitativă cu radiații X.

În scopul evidențierii efectului parametrilor de sinteză asupra morfologiei filmelor polimerice, au fost comparate probe preparate în condiții diferite, dintre care vom exemplifica efectul pe care concentrația de monomer o are asupra morfologiei filmelor de polipirol preparate. În acest sens, au fost comparate două probe de polipirol (ETS 8 cu conc. de monomer 0,1 M și ETS 18 cu conc. de monomer de 0,05 M) preparate electrochimic la  $j=0.6$  mA/cm<sup>2</sup>. Din Figura 5, se observă că modificarea concentrației de monomer în soluția de electropolimerizare induce diferențe semnificative în morfologia polipirolului care se reflectă în conductivitatea electrică.



**Figura 5.**

Morfologiile suprafețelor a două probe de polipirol preparate la concentrații diferite de pirol (a)  $c_{\text{pirol}}=0.1$  M (proba ETS 8, cu  $\sigma=85$  S/cm), și (b)  $c_{\text{pirol}}=0.05$  M (proba ETS 18, cu  $\sigma=38$  S/cm).

Proba ETS 8 preparată la concentrația optimă de monomer (0.1 M) se prezintă sub forma unei structuri compacte de formațiuni globulare, cu o distribuție relativ uniformă din punct de vedere al formei și dimensiunii, cu dimensiunea globulelor de 2-5  $\mu\text{m}$ .

Din spectrul intensităților relative ale radiației X și analiza elementală aferentă acestor probe (Figura 6) s-a determinat gradul de dopare al probelor folosindu-se raportul concentrațiilor atomice ale sulfului care aparține moleculei de dopant (toluensulfonatului) și azotului conținut în inelul pirolic: ETS 18 - raportul S/N = 0.20; ETS 8 - raportul S/N = 0.188.

**Tabelul 1.**

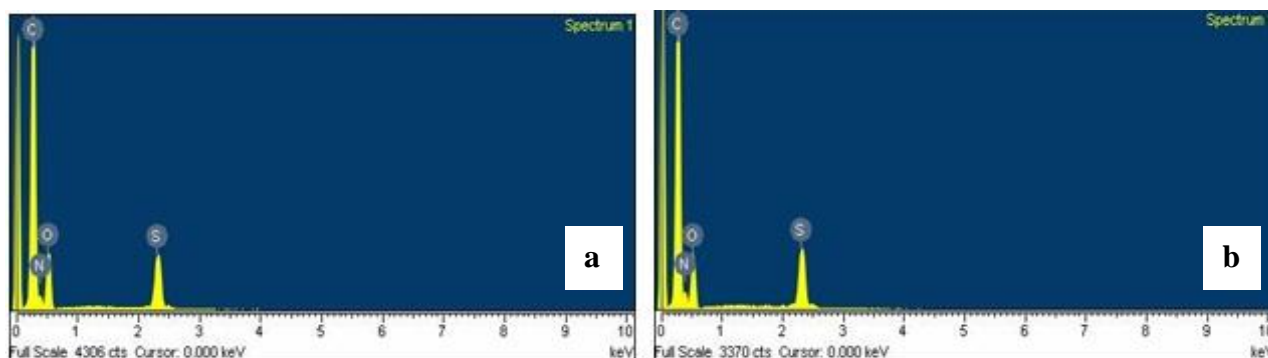
Rezultatele analizei elementale cu spectrometrul EDX pentru un film de polipirol dopat cu anioni toluensulfonici (proba ETS18)

Element	Conc. Aprox.	Intensitate Corectată	Procent masic (%)	Procent Atomic (%)
C	66.06	1.0991	55.48	63.17
N	3.29	0.7895	16.00	15.62
O	16.42	0.7176	21.11	18.04
S	7.79	0.9698	7.42	3.16
Total			100	

**Tabelul 2.**

Rezultatele analizei elementale cu spectrometrul EDX pentru un film de polipirol dopat cu anioni toluensulfonici (proba ETS8)

Element	Conc. Aprox.	Intensitate Corectată	Procent masic (%)	Procent Atomic (%)
C	52.82	1.0861	55.24	62.88
N	2.99	0.1896	17.88	17.45
O	11.78	0.6974	19.18	16.39
S	6.58	0.9703	7.70	3.28
Total			100	



**Figura 6.** Spectrul EDX pentru un film de polipirol dopat cu anioni toluensulfonici (a) proba ETS18 și (b) proba ETS8

Valorile apropiate ale rapoartelor S/N pentru cele două probe demonstrează că în condițiile utilizării aceleiași concentrații de ioni dopanți în soluția de polimerizare se obțin probe de polipirol având aproximativ același grad de dopare, indiferent de concentrația de monomer. Deși au aproape același grad de dopare (aceeași concentrație de purtători de sarcină), cele două probe prezintă conductivități electrice foarte diferite datorate particularităților structurale. Rezultă că optimizarea condițiilor de sinteză înseamnă în principal îmbunătățirea proprietăților structurale ale polipirolului în scopul creșterii mobilității purtătorilor de sarcină. Proba ETS 8 preparată la concentrație optimă de monomer (0.1 M) are o structură cu concentrație mai mică de defecte în comparație cu proba ETS 18 preparată la concentrație mică de monomer (0.05 M).



## Caracterizarea electrică

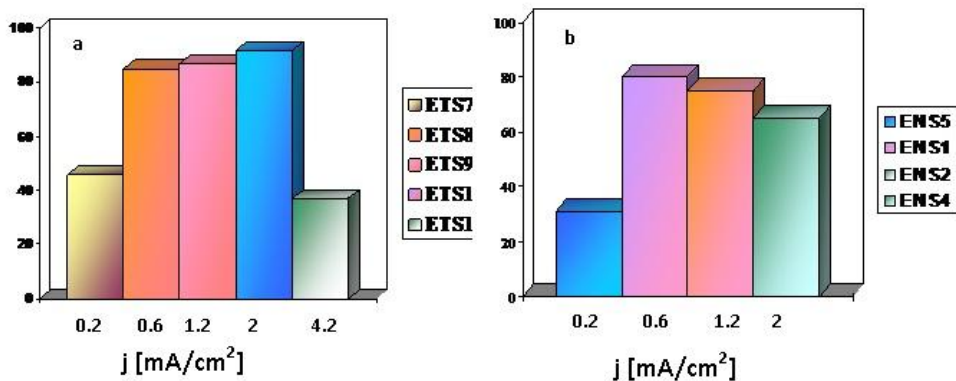
### *Efectul condițiilor de sinteză asupra caracteristicilor electrice ale polipirolului*

Din multitudinea parametrilor ce determină procesul de electropolimerizare ne-am concentrat atenția asupra acelor care influențează proprietățile structurale și electrice ale polipirolului: natura și concentrația dopantului, densitatea curentului de polimerizare, timpul de polimerizare, solventul, temperatura.

Natura ionilor dopanți este unul dintre cei mai importanți factori pentru morfologia structurală a polipirolului. Ionii organici, cu structură aromatică de tip toluensulfonat ( $TS^-$ ) și naftalensulfonat ( $NS^-$ ) determină formarea unei structuri compacte și relativ mai ordonată a lanțurilor de polipirol în plane paralele cu suprafața electrodului în comparație cu ionii de dimensiuni mici cu structură sferică ( $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ).

Valoarea densității curentului de electropolimerizare,  $j$  influențează viteza de creștere a stratului de polimer pe electrod, iar timpul de electropolimerizare determină grosimea stratului. Acești doi parametri nu sunt independenți și afectează deopotrivă structura polimerului și conductivitatea electrică.

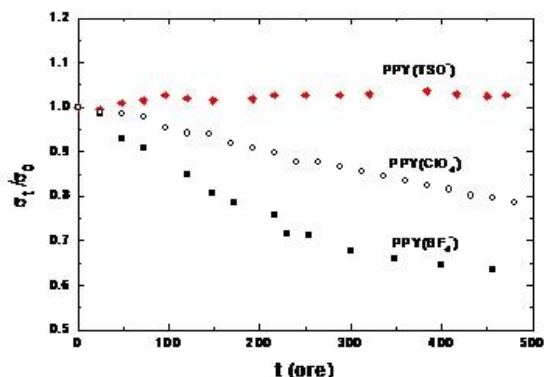
Diagramele din Figurile 7 (a, b) prezintă variația conductivității electrice cu  $j$  pentru straturile de polipirol dopat cu  $TS^-$  și respectiv  $NS^-$ , concentrația de ioni dopanți în soluție fiind aceeași, 0.01M. Diferențele între conductivitățile obținute sunt mici în domeniul  $0.6 \leq j \leq 2$  mA/cm<sup>2</sup>, acest domeniu reprezentând condițiile favorabile obținerii straturilor de polipirol cu proprietăți electrice și mecanice bune. Conductivitatea electrică descrește semnificativ la valori mici ale densității de curent,  $j=0.2$  mA/cm<sup>2</sup> și la valori mari,  $j=4.2$  mA/cm<sup>2</sup>. Valoarea optimă corespunzătoare valorii maxime a lui  $\sigma$  este:  $j=2$  mA/cm<sup>2</sup> pentru straturile de polipirol dopat cu  $TS^-$  și respectiv  $j=0.6$  mA/cm<sup>2</sup> pentru straturile de polipirol dopat cu  $NS^-$ .



**Figura 7.** Diagrama de variație a conductivității electrice cu densitatea curentului de polimerizare pentru PPy dopat cu anioni  $TS^-$  (a) și pentru PPy dopat cu anioni  $NS^-$  (b).

### *Stabilitatea conductivității electrice a straturilor de polipirol preparate în diferite condiții*

Unul dintre cei mai importanți factori pentru stabilitatea în timp a conductivității electrice a polipirolului îl constituie natura ionilor dopanți. Diferențe semnificative între stabilitatea în timp a conductivității electrice se pot observa în Figura 8, pentru filme PPy preparate electrochimic cu diferite tipuri de ioni dopanți ( $TS^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ). Gradul de stabilitate în timp a conductivității electrice descrește în ordinea  $TS^- > ClO_4^- > BF_4^-$ . Anionii dopanți cu structura aromatică ( $TS^-$ ,  $DBS^-$ ) sunt mult mai stabili sub acțiunea oxigenului în comparație cu anionii dopanți anorganici ( $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ) [7].



**Figura 8.** Variația în timp a conductivității electrice normalizate pentru polipirol sintetizat prin metoda electrochimică cu diferite tipuri de ioni dopanți

### **Analiza dependenței conductivității electrice de temperatură**

S-a realizat o analiză a dependenței conductivității electrice cu temperatura. În acest sens s-a realizat un amplu studiu teoretic al mecanismelor de transport de sarcină în polimerii conductori. Procesul de conducție intrafibrilar și interfibrilar poate avea loc prin următoarele mecanisme de transport [8] :

- conducție unidimensională de-a lungul lanțurilor prin purtători de sarcină mobili,
- hopping între stări localizate pe lanțuri,
- tunelare între zonele conductoare extinse din interiorul fibrilei.

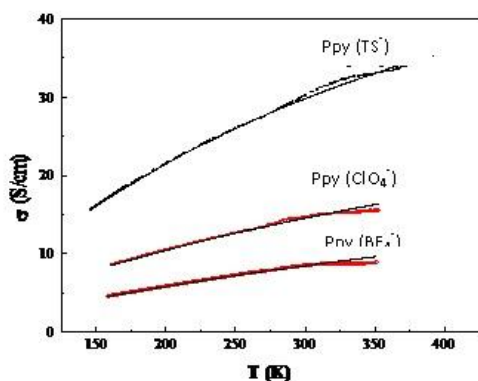
Tinând seama de existența unor domenii cu conductivități electrice diferite în probele reale de polipirol, s-a analizat comportarea conductivității electrice în funcție de temperatură, în cadrul modelelor de transport de sarcină descrise. Pe baza datelor experimentale de variație a conductivității cu temperatura s-a realizat o paralelă între diferitele modele de transport de sarcină:

**a. Transportul de sarcină prin hopping pe distanță variabilă. Modelul Mott**

**b. Transportul de sarcină prin tunelare**

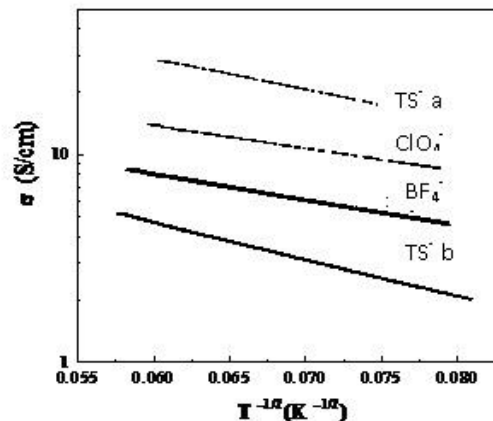
**c. Modelul Zuppioli. Hopping între clusteri polaronici**

Datele experimentale  $\sigma(T)$  pentru polipirol dopat cu diferite tipuri de ioni, având conductivități electrice la temperatura camerei  $\sigma \leq 40$  S/cm, au fost fitate atât utilizând modelul transportului de sarcină prin tunelare cât și modelul propus de Zuppioli. În Figura 9, sunt prezentate datele experimentale  $\sigma(T)$  și curbele de fit cu o relație din cadrul modelului transportului de sarcină prin tunelare iar în figura , variația conductivității electrice variază cu temperatura după o lege de tip  $\exp[-(T_0/T)^{1/2}]$



**Figura 9.** Datele experimentale de variație a conductivității electrice cu temperatura (simboluri) și curbele de fit (linie continuă) cu modelul transportului de sarcină prin tunelare pentru probe de polipirol preparate electrochimic: PPY(TS<sup>-</sup>); PPY(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); PPY(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

În cadrul modelului transportului de sarcină prin tunelare, pentru probele PPY(TS<sup>-</sup>), valorile obținute pentru lărgimea joncțiunii de tunelare corespund la aproximativ două inele de pirol (dimensiunea monomerului de pirol este  $a=3,7 \text{ \AA}$ ). Pentru PPY(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) și respectiv PPY(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) nu există o corelație între valorile conductivității electrice și lărgimea joncțiunii de tunelare. Datele experimentale de conductivitate electrică pentru probele de polipirol au fost analizate și în cadrul modelului Zuppiroli [9]. În cadrul acestui model, conductivitatea electrică variază cu temperatura după o lege de tip  $\exp[-(T_0/T)^{1/2}]$  (Figura 10).



**Figura 10.** Variația conductivității electrice cu  $T^{-1/2}$  în cadrul modelului Zuppiroli pentru probe de polipirol dopate cu diferiți ioni dopanți: PPY(TS<sup>-</sup>) a- electrolit acid toluen sulfonic (HTSO); PPY(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); PPY(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>); PPY(TS<sup>-</sup>) b- electrolit toluen sulfonat de sodiu (NaTSO).

Valorile reduse obținute pentru distanța dintre *clusteri* sugerează o structură foarte compactă pentru polipirol. Totuși nu putem face o corelație între valorile conductivității electrice și parametrii de fit în cadrul modelului Zuppiroli.

## Concluzii

- Au fost preparate probe de polipirol prin trei tehnici diferite de sinteză: depunere galvanostatică, depunere potențiostatică și depunere prin voltametrie ciclică. Pe baza caracterizărilor morfologice și electrice ale probelor astfel obținute se trage concluzia că probele de polipirol depuse potențiostatic sunt cele mai reușite, având o bună corelație a proprietăților mecanice, electrice și structurale. De asemenea, răspunsul electrochimic al acestor probe este reproductibil și net definit;
- Au fost bătute condițiile de sinteză ale straturilor de polipirol: concentrația de monomer, tipul și concentrația de dopant, timpul de polimerizare, electrolitul suport folosit. În urma investigațiilor s-au stabilit parametrii de sinteză optimi ai filmelor de polipirol;
- A fost investigată morfologia probelor preparate, în scopul stabilirii corelației dintre parametrii de sinteză și structura polipirolului obținut. S-a observat că probele de PPy preparate electrochimic, fie că sunt depuse în condiții galvanostatice sau potențiostatice, prezintă o microstructură cu formațiuni globulare de tip “conopidă” cu dimensiuni de 1-5  $\mu\text{m}$ .
- Au fost măsurate conductivitățile electrice ale probelor preparate în mod galvanostatic și s-au stabilit corelațiile între parametrii de sinteză și conductivitățile obținute. S-au identificat parametrii de sinteză optimi pentru obținerea unei valori ridicate a conductivității electrice ( $\sigma=113 \text{ S/cm}$ ) și a unei stabilități bune a proprietăților PPy.
- S-a efectuat o amplă documentare privind mecanismele de transport de sarcină în polimeri conductori și s-a dezvoltat un model adecvat pentru descrierea procesului de conducție în straturi de PPy puternic dopat.

## 2. Polipirol funcționalizat

### 2.1. Polipirol amfifilic

Monomerul pirolic amfifilic este o moleculă de pirol funcționalizată cu o catenă liniară având în capăt o grupare ionică. Datorită proprietăților electrochimice deosebite ale acestei molecule ea a fost utilizată cu succes în elaborarea unor strategii de imobilizare a enzimelor, prin adsorbția enzimei pe suprafața electrodului înainte de pasul de electropolimerizare al monomerului pirolic [10].

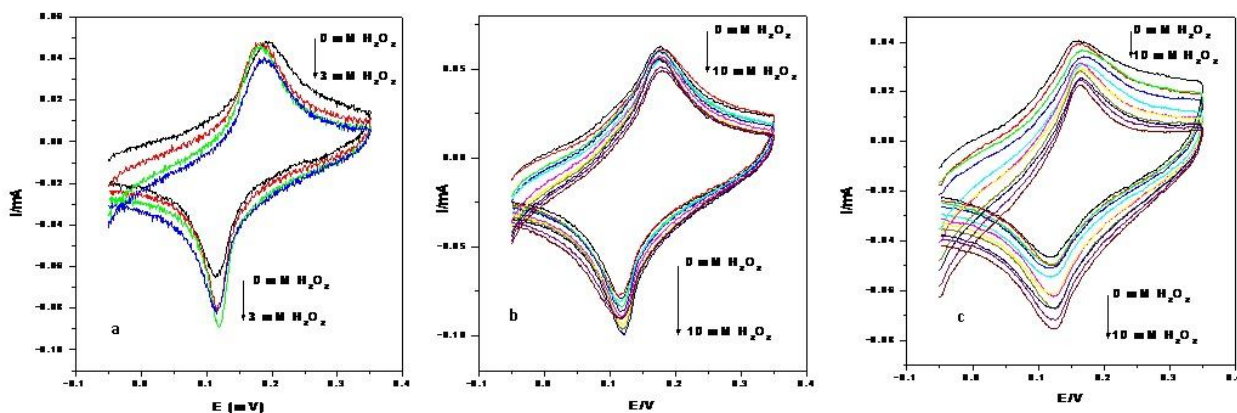
Pentru obținerea electrozilor modificați, s-au preparat în prealabil următoarele soluții stoc: soluția 6 mM de pirol amfifilic în apă, 2.5 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  și 2.5 mM  $FeCl_3$  în HCl 0.1 M + KCl 0.1 M, pH = 1.1.

Au fost realizate mai multe arhitecturi de electrozi modificați, alternând ordinea de depunere a polimerului și mediatorului redox, după cum urmează:

- (i) Grafit/Polipirol amfifilic/Prussian blue (**G/PPy/PB**)
- (ii) Grafit/Prussian blue/ Polipirol amfifilic (**G/PB/PPy**)
- (iii) Grafit/ Amestec (Prussian Blue + Polipirol amfifilic) (**G/(PB+PPy)**)

După obținerea electrozilor modificați cu arhitecturile mai sus enumerate, electrozii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere electrochimic, urmând evaluarea efectului catalitic al fiecărui electrod astfel obținut pentru reducerea  $H_2O_2$  prin voltametrie ciclică.

În toate cele trei variante constructive s-a realizat caracterizarea electrocatalitică a electrozilor modificați astfel obținuți. Caracterizarea electrocatalitică a electrozilor modificați urmărește studiul reacției de electroreducere a apei oxigenate pe electrozii modificați obținuți. Pentru a studia efectul electrocatalitic al electrozilor modificați obținuți în cele trei variante constructive la reducerea electrocatalitică a  $H_2O_2$ , s-au înregistrat răspunsurile voltametrice ale celor trei electrozi modificați în absența și prezența a diferite concentrații de  $H_2O_2$ . Voltamogramele au fost înregistrate în soluții de HCl 0.1 M + KCl 0.1 M, de pH = 3, conținând concentrații de  $H_2O_2$  între 1 mM până la 10 mM, la viteza de baleaj de 20 mV/s, (Figura 11. a, b, c).



**Figura 11.** Efectul electrocatalitic în absența și prezența a diferite concentrații de  $H_2O_2$  pentru electrozii modificați: (a) **G/PPy/PB**; (b) **G/PB/PPy**; (c) **G/(PB+PPy)**

*Condiții experimentale:* viteză de baleaj 20 mV/sec, electrolitul de fond HCl 0.1 M + KCl 0.1 M, pH = 3.

Utilizând experimentele de voltametrie ciclică efectuate în prezența  $H_2O_2$ , la o viteză relativ mică a baleajului de potențial, s-a estimat eficiența electrocatalitică a electrodului modificat cu polipirol amfifilic și Prussian Blue. Valoarea eficienței electrocatalitice, obținute în prezența concentrației de  $H_2O_2$  de 3 mM și 10 mM, precum și valorile parametrilor curbelor de calibrare, pentru cei trei electrozi modificați sunt prezentate în Tabelul 3.

Electrodul modificat	Eficiența electrocatalitică		R/nr puncte
	Concentrația de $H_2O_2$		
	3 mM	10 mM	
G/PPy/PB	1.38	-	0.9537/4
G/PB/PPy	1.08	1.28	0.9926/11
G/(PB+PPy)	1.1	1.62	0.9886/11

**Tabelul 3.**  
Parametrii curbelor de calibrare pentru electrozii modificați

Valorile eficienței electrocatalitice obținute în toate cele trei variante constructive ale electrozilor modificați cu polipirol amfifilic și mediator Prussian Blue, sunt relativ mici față de datele din literatură. Acest comportament indică faptul că electrozii modificați obținuți prezintă efect electrocatalitic la reducerea  $H_2O_2$  dar nu suficient pentru a putea fi folosiți în aplicații ca senzori. Eficiența electrocatalitică scăzută se datorează faptului că mediatorul este adsorbit în concentrație insuficientă pe suprafața electrodului, impedimentul major fiind prezența stratului de polipirol amfifilic care îngreunează difuzia mediatorului Prussian Blue spre electrod, în toate cele trei variante constructive. Parametrii electrocatalitici pot fi însă îmbunătățiți prin ajustarea condițiilor de preparare ale electrozilor modificați și găsirea unei variante constructive optime.

### Concluzii

- Au fost preparați și caracterizați din punct de vedere electrochimic, trei electrozi modificați pe bază de polipirol amfifilic și Prussian Blue, cu arhitecturi moleculare diferite;
- S-au studiat comparativ, caracteristicile electrochimice ale electrozilor modificați astfel preparați și efectul pe care arhitectura moleculară o are asupra răspunsului electrochimic;
- S-a studiat efectul electrocatalitic al electrozilor modificați obținuți în cele trei variante constructive la reducerea electrocatalitică a  $H_2O_2$ , prin experimente de voltametrie ciclică realizate în absența și prezența a diferite concentrații de  $H_2O_2$ .
- Rezultatele electrocatalitice obținute urmează să fie îmbunătățite prin realizarea unor noi metode constructive și balearea parametrilor de sinteză ai electrozilor modificați;
- Ca și materiale de electrod, arhitecturile hibride nou obținute reprezintă materiale promițătoare pentru aplicații în domeniul senzorilor și senzori; sunt necesare însă îmbunătățiri în ceea ce privește grosimea stratului de mediator Prussian Blue adsorbit pe electrod, pentru creșterea eficienței electrocatalitice a electrozilor modificați astfel obținuți.

## 2.2. Polipirol funcționalizat cu grupări carboxil

Polimerii conductori funcționalizați constituie materiale care interacționează specific, cu diverse specii moleculare sau biomoleculare, în funcție de natura grupării funcționale existente în structură. Cea mai simplă și eficientă modalitate de funcționalizare a suprafeței filmelor de polipirol este utilizarea monomerilor pirolici funcționalizați cu grupări carboxil (-COOH), grupare care poate fi ușor modificată ulterior cu diverse specii chimice sau biologice. Scopul principal al experimentelor efectuate în acest capitol a fost elaborarea unor noi materiale electrodice funcționalizate pe bază de homo- și co-polimeri pirolici, având grupări carboxil atașate pe suprafață.

Au fost sintetizați homopolimerii: polipirol (**PPy**), [poli(acid 4-oxo(1H-pyrrole-3-yl) butanoic)] (**NPPy**) și [poli(acid 3-(1-pyrrolyl) propanoic)] (**3PPy**), și copolimerii [poli(pirol-co-acid 4-oxo(1H-pyrrole-3-yl) butanoic)] (**PPy-NPPy**) și [poli(pirol-co-acid 3-(1-pyrrolyl) propanoic)] (**PPy-3PPy**).

Electrodepunerea straturilor de polipirol funcționalizat s-a realizat prin două tehnici electrochimice diferite: (a) potențiostatic și (b) prin voltametrie ciclică.

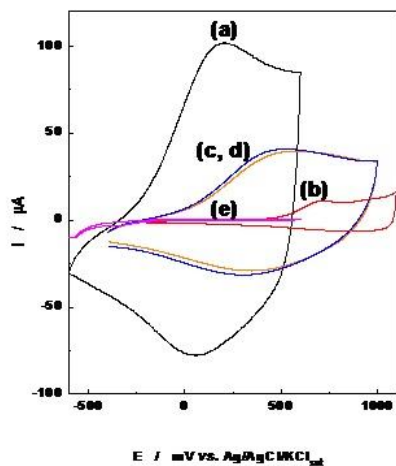
**Electrodepunerea straturilor de polipirol funcționalizat în condiții potențiostatice** s-a realizat la potențialul constant de 1080 mV vs Ag|AgCl/KCl<sub>sat</sub> pentru homopolimerul și copolimerii pe baza de **NPy** și la potențialul constant de 705 mV vs Ag|AgCl/KCl<sub>sat</sub> pentru homopolimerul și copolimerii pe baza de **3Py**, la diferiți timpi de reacție

### **Electrodepunerea straturilor de polipirol funcționalizat prin metoda voltametriei ciclice**

Straturile de polipirol funcționalizat au fost electrodepuse și prin metoda voltametriei ciclice, prin ciclarea potențialului în domeniul - 600 ÷ 1500 mV, la viteză de baleaj de 50 mV/s din soluțiile de sinteză specifice fiecărui monomer în parte.

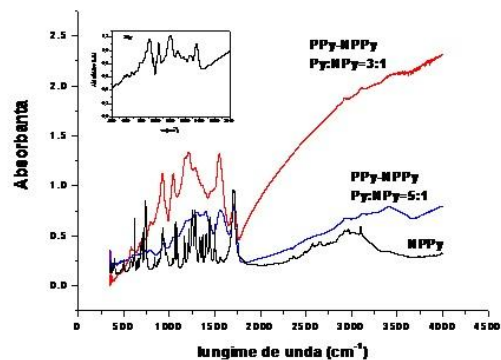
Filmele de copolimeri funcționalizați au fost investigate prin voltametrie ciclică în soluție de tampon fosfat de pH = 7. Voltamogramele au fost comparate cu voltamogramele înregistrate pentru homopolimerii **PPy** și **NPPy**. Din Figura 12, se observă că răspunsurile electrochimice ale copolimerilor (curbele c, d, Figura 12) sunt intermediare răspunsurilor electrochimice ale homopolimerilor **PPy** (curba a, Figura 12) și **NPPy** (curba b, Figura 12), ceea ce indică faptul că monomerul substituit **NPy** a fost încorporat în structura copolimerului. Se poate observa de asemenea că, copolimerul **PPy-NPPy** (curbele c, d, Figura 12), prezintă o pereche de picuri cvasi-reversibile, poziționate la + 54 mV și + 350 V vs

Ag|AgCl/KCl<sub>sat</sub>, în timp ce copolimerul **PPy-3PPy** (curba e, Figura 12) prezintă doar un pic de oxidare poziționat la + 680 mV vs Ag|AgCl/KCl<sub>sat</sub>, acest comportament fiind datorat neuniformităților structurale observate în filmele de copolimeri **PPy-3PPy**.



**Figura 12.** Voltamogramele ciclice ale (a) homopolimerul **PPy**; (b) homopolimerul **NPPy**; (c) copolimerul **PPy-NPPy** cu **Py:NPy** = 5:1; (d) copolimerul **PPy-NPPy** cu **Py:NPy** = 3:1; (e) copolimerul **PPy-3PPy**.

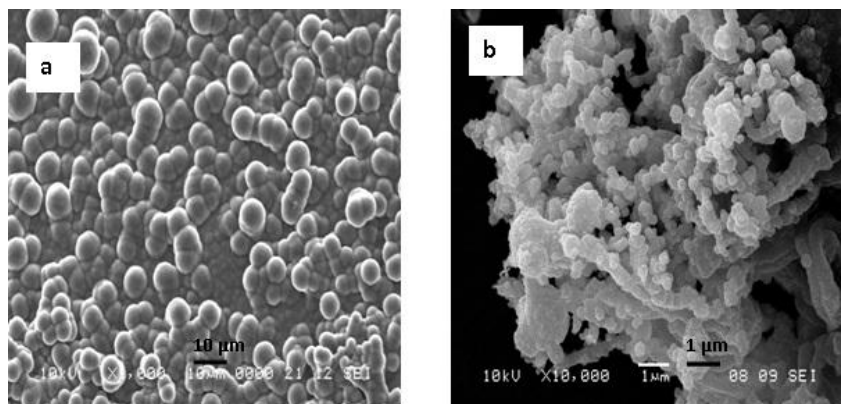
Pentru confirmarea formării structurilor filmelor copolimerice de **PPy-NPPy** pe suprafața electrodului de cărbune sticlos, s-au efectuat măsurători de spectroscopie FT-IR. Spectrele FT-IR au fost înregistrate pentru homopolimerii **PPy** și **NPPy** și copolimerul **PPy-NPPy** la diferite rapoarte de monomeri 5:1 și 3:1 (Figura 13).



**Figura 13.** Spectrul FT-IR al homopolimerilor **PPy** (inset), **NPPy** și a copolimerului **PPy-NPPy** la rapoarte **Py:NPPy** de 5:1 și 3:1.

Morfologia caracteristică polipirolului a fost investigată cu un microscop electronic de baleiaj (SEM) tip JSM 5600 LV (firma JEOL), dotat cu spectrometru EDX (OXFORD Instruments) pentru microanaliză calitativă și cantitativă cu radiații X. În imaginile SEM înregistrate pe două probe de polipirol funcționalizat cu monomerii **NPy**, respectiv **3Py** se poate observa o diferență semnificativă între structurile celor doi copolimeri (Figura 14)

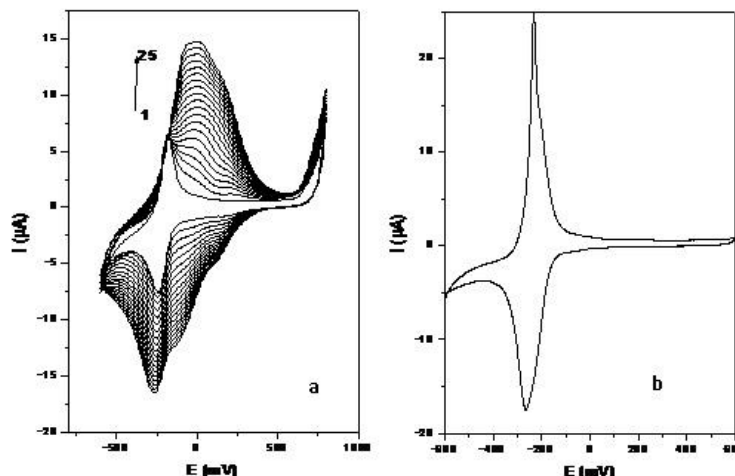
În ambele probe se poate observa o structură combinată, în care baza bidimensională, este formată dintr-o structură uniformă de tip “conopidă” caracteristică polipirolului nefuncționalizat cu dimensiunea formațiunilor de 1-2  $\mu\text{m}$ , având pe suprafață excrescențe tridimensionale de tip globular datorate celor doi monomeri funcționalizați. Se observă însă o ordonare mai riguroasă în cazul utilizării monomerului **NPy**, în care formațiunile tridimensionale de pe suprafață au o distribuție a dimensiunilor relativ îngustă, având dimensiunile medii în jur de 5-10  $\mu\text{m}$ ; aceste formațiuni nu agregă și se distribuie relativ uniform pe toată suprafața filmului. În cazul filmului de polipirol copolimerizat cu monomerul funcționalizat **3Py** se observă o structură relativ dezordonată datorată agregatelor mari care se formează pe suprafața de bază a filmului polipirolic, agregatele fiind depuse insular, dimensiunile variind între 1 – 50  $\mu\text{m}$ .



**Figura 14.** Morfologiile filmelor polimerice (a) polipirol funcționalizat de tip **PPy-NPPy** și (b) polipirol funcționalizat de tip **PPy-3PPy**

Filmele de copolimeri obținute, având grefate pe suprafață grupări carboxil au fost folosite pentru imobilizarea pe suprafață a unor mediatori redox în scopul dezvoltării unor electrozi modificați cu arhitectură specială, pentru electrocataliza unor specii de interes cum ar fi NADH sau  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Mediatorul redox utilizat a fost ales din clasa fenotiazinelor și anume Toluidine Blue.

**Electropolimerizarea oxidativă a mediatorului Toluidine Blue** are loc pe suprafața polipirolului funcționalizat predepus, după o metodă raportată în literatură [11], care constă în ciclarea potențialului în domeniul de potențial cuprins între  $-600$  și  $+800$  mV vs Ag|AgCl/KCl<sub>sat</sub>, la o viteză de baleaj de  $50$  mV/s,  $20$  cicluri, în soluție de tampon borat cu  $\text{pH} = 9.1$  și care conține  $0.1$  M  $\text{NaNO}_3$  și  $0.4$  mM TB (Figura 15).



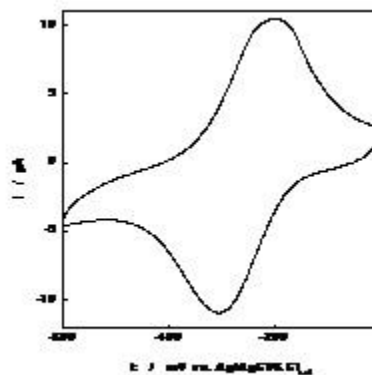
**Figura 15.** Voltamograma ciclică caracteristică TB (a) electropolimerizarea pe suprafața polipirolului funcționalizat; (b) testarea electrodului modificat cu TB în tampon fosfat;

**Legarea covalentă a mediatorului Toluidine Blue prin intermediul grupărilor carboxil existente pe suprafața filmului de polipirol.**

Atunci când TB este imobilizat prin electropolimerizare pe suprafața polipirolului modificat, electrodul modificat rezultat are un comportament electrochimic relativ instabil. Astfel că după ciclări multiple în soluția de tampon, are loc o schimbare de culoare în imediata apropiere a electrodului, ceea ce demonstrează că o parte din TB aflat pe suprafața electrodului modificat migrează în soluția de electrolit.

Cercetările efectuate în cadrul acestei teze, în ceea ce privește imobilizarea mediatorului Toluidine Blue prin legare covalentă pe suprafața polipirolului modificat, reprezintă o strategie nouă și eficientă de dezvoltare a unor electrozi modificați cu stabilitate relativ mai bună. Atașarea covalentă a mediatorului Toluidine Blue pe suprafața stratului de polipirol funcționalizat se realizează prin cuplarea grupării amino primare, afată în poziția 3 pe ciclul aromatic al fenotiazinei, cu grupările carboxilice existente pe suprafața polipirolului funcționalizat.

Figura 16 reprezintă voltamograma ciclică a electrodului modificat, înregistrată după atașarea covalentă a TB, în soluție de tampon fosfat,  $\text{pH} = 7$  la o viteză de baleaj de  $50$  mV/s. Din această figură, se poate observa că perechea de picuri redox ce apare în cazul electrodului modificat prin legarea covalentă a TB pe suprafața polipirolului funcționalizat, este similară cu cea înregistrată pentru TB electropolimerizat pe suprafața polipirolului funcționalizat (Figura 15).



**Figura 16.** Voltamograma ciclică caracteristică electrodului modificat după legarea covalentă a TB pe suprafața polipirolului funcționalizat.



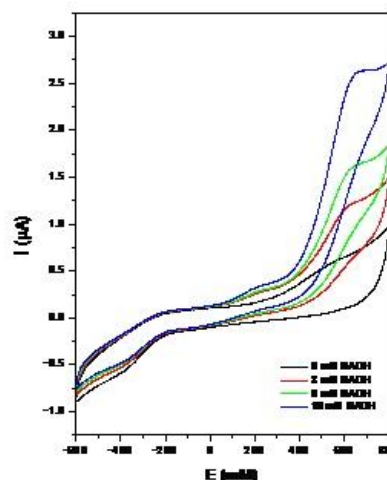
În comparație cu electropolimerizarea TB, legarea covalentă a acestuia prin intermediul grupării amino de grupările carboxilice existente pe suprafața electrodului modificat, generează un electrod modificat mult mai stabil.

Tinând cont de comportamentul electrochimic favorabil al electrodului modificat cu polipirol funcționalizat și mediatorul Toluidine Blue cuplat covalent pe suprafața stratului de polimer, a fost testată activitatea electrocatalitică a acestui electrod la NADH. În acest scop a fost înregistrat răspunsul voltametric al acestui electrod în absența și prezența diferitelor concentrații de NADH. Rezultatul este prezentat în Figura 17.

Se observă că în prezența NADH, curentul anodic crește, ceea ce denotă un efect electrocatalitic nu foarte semnificativ și care însă nu poate fi estimat din cauza deformării picurilor redox.

**Figura 17.** Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul modificat cu polipirol funcționalizat și mediator Toluidine Blue în absența și prezența câtorva concentrații de NADH

Cercetările privind acest tip de modificare sunt în progres, cu scopul de a demonstra versatilitatea acestei metode de imobilizare, pentru imobilizarea altor mediatori redox și/sau enzime și testarea efectului electrocatalitic pentru detecția amperometrică a unor analiți importanți pentru aplicații biomedicale și biotehnologice.



## Concluzii

- Au fost obținuți doi electrozi modificați pe bază de filme copolimerice, conținând monomeri de pirol și pirol funcționalizat, având grupări carboxilice grefate pe inelul pirolic;
- Pentru optimizarea preparării filmelor copolimerice, s-a studiat efectul parametrilor de sinteză asupra răspunsului electrochimic al electrozilor modificați obținuți;
- Copolimerul PPy-NPPy depus pe suprafața unor electrozi de cărbune sticlos funcționează ca o ancoră pentru imobilizarea covalentă a Toluidine Blue, prin cuplarea grupărilor aminice aromatice din poziția 3 ale TB cu grupările carboxil ale polipirolului funcționalizat;
- Prin legarea covalentă a TB pe suprafața polipirolului funcționalizat, rezultă un electrod modificat mult mai stabil, care prezintă activitate electrochimică mai bună în comparație cu electrodul modificat obținut prin electropolimerizarea TB pe suprafața polipirolului modificat.
- A fost testată activitatea electrocatalitică a electrodului modificat cu polipirol funcționalizat și mediator Toluidine Blue la NADH, observându-se un ușor efect electrocatalitic, care însă poate fi exploatat în cercetările ulterioare.

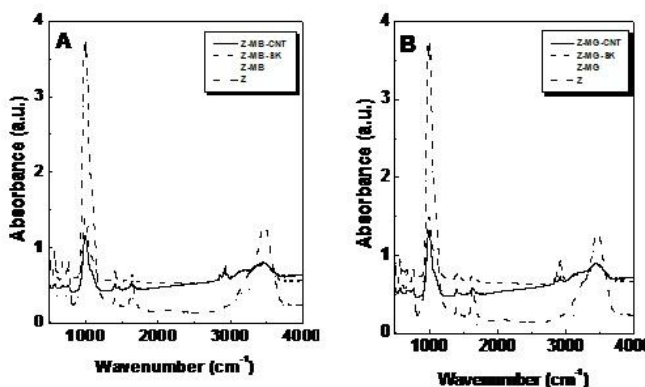
### 3. Materiale de electrod compozite pe bază de cărbune pastă

Ținând cont de abilitățile deosebite ale nanotuburilor de carbon de a promova transferul de electroni în oxidarea electrochimică a NADH [12], în cercetările efectuate în cadrul acestui capitol s-a examinat influența exercitată de **nanotuburile de carbon de tip single wall (SWCNT)** asupra oxidării NADH în electrozi de tip cărbune pastă, având încorporat în prealabil mediatorii MB sau MG în zeoliți sintetici. Noile materiale electrodeice (**MB-Z-SWCNT-CPE**, **MG-Z-SWCNT-CPE**) au fost comparate cu materiale electrodeice similare constând în cărbune pasta și Sigradure K (**MB-Z-SK-CPE**, **MG-Z-SK-CPE**). S-au efectuat măsurători de voltametrie ciclică și măsurători cu electrod disc rotitor, în diferite condiții experimentale (diferite valori de pH, sau concentrații diferite de NADH) pentru a compara sensibilitatea electrozilor pe bază de SWCNT cu cea a electrozilor pe bază de SK.

În acest sens, zeolitul (50 mg) a fost modificat cu coloranții MB și MG prin amestecarea acestuia cu o soluție apoasă 0.01 % (50 ml) de mediator timp de 2 ore sub agitare magnetică. Zeolitul astfel modificat, MB-Z sau MG-Z, a fost filtrat, spălat și uscat. Electrozii modificați MB-Z-CPE și MG-Z-CPE au fost preparați prin mixarea a 25 mg de zeolit modificat cu pulbere de Sigradure K (1/1, w/w) sau SWCNT (2/1, w/w) și 10 respectiv 20  $\mu$ l de ulei de parafină. Pasta rezultată a fost introdusă în cavitatea din capătul unui tub de Teflon. Contactele electrice au fost realizate prin intermediul unor fire de cupru conectate la pasta de cărbune

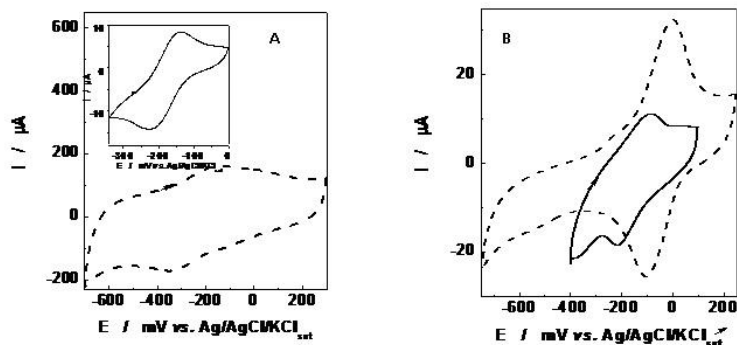
Specetrele FTIR (Figura 18) au confirmat formarea cu succes a materialului compozit.

**Figure 18.** Spectrele FTIR ale zeolitului pur și ale materialelor compozite pe bază de MB (A) și MG (B).



În scopul investigării influenței SWCNT asupra comportamentului electrochimic al electrozilor modificați s-au realizat măsurători de voltametrie ciclică pe patru electrozi: MB-Z-SK-CPE; MB-Z-SWCNT-CPE; MG-Z-SK-CPE; MG-Z-SWCNT-CPE. Din înregistrările voltamogramelor ciclice pentru toți cei patru electrozi menționați s-a observat apariția unei perechi de picuri quasi-reversibile (Figura 19). Este important de remarcat că valorile potențialului standard formal ( $E^0$ ), sunt deplasate spre valori de potențial mai negative în

comparație cu valorile potențialelor standard înregistrate pentru mediatorii liberi în soluție MG și MB [13, 14].

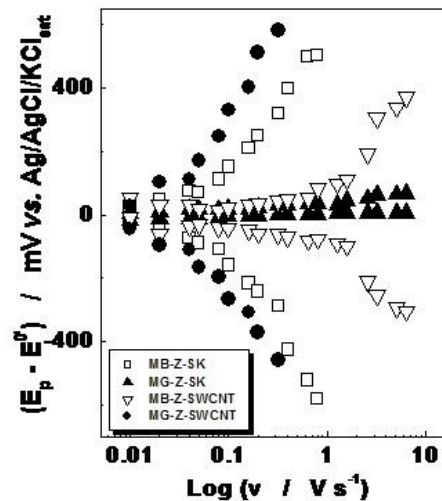


**Figura 19.** Voltamogrammele ciclice înregistrate pe electrozii MG-Z-CPEs (A) MB-Z-CPEs (B), pentru Sigradur K (—) și SWCNTs (---).

Acest comportament, de deplasare a potențialului standard formal spre valori mai pozitive pentru mediatorul MB în comparație cu deplasarea spre valori mai negative pentru mediatorul MG, ar putea fi atribuită unei interacții mai puternice dintre mediatorul MG și matricea zeolitică încărcată negativ decât în cazul mediatorului MB.

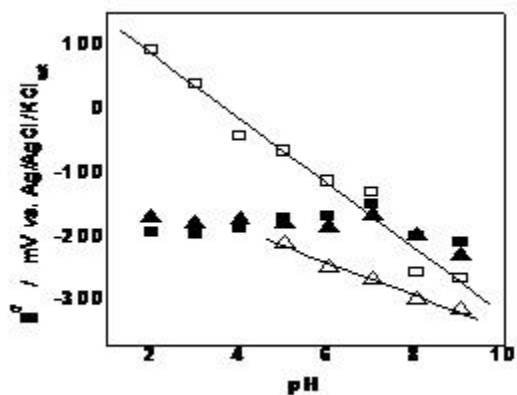
Din variația potențialului de pic cu viteza de scanare (Figura 20), utilizându-se tratamentul propus de Laviron [15], au fost estimate constantele de viteză pentru procesul eterogen de transfer de electroni ( $k_s$ ,  $s^{-1}$ ) pentru toți cei patru electrozi modificați. În mod surprinzător, s-a observat că ambii mediatori încorporați în electrodul pastă pe bază de SK prezintă valori  $k_s$  mai mari decât cele corespunzătoare pentru electrozii pe bază de SWCNT. Mai mult, valorile  $k_s$  pentru electrozii modificați cu MB sunt mai mari decât valorile corespunzătoare electrozilor modificați cu MG. Pe de altă parte, valorile  $k_s$  cresc odată cu descreșterea pH-ului, în timp ce coeficientul de transfer ( $\alpha$ ) nu se modifică semnificativ odată cu variația pH-ului. Valorile  $k_s$  determinate pentru aceste sisteme sunt de același ordin de mărime ca și cele raportate în literatură [16].

**Figura 20.** Dependența experimentală a  $(E_p - E^0)$  cu logaritmul vitezei de baleaj pentru electrozii de tip cărbune pastă investigați.



În cazul electrozilor modificați pe bază de SWCNT, potențialul formal al acestora este dependent de pH, așa cum era de așteptat pentru un proces redox care implică transfer de protoni. În contrast cu acest comportament, potențialul formal al celor doi electrozi pe bază de SK este în mod particular independent de pH. Acest comportament poate fi discutat în termenii unei interacții existente în sistemul eterogen mediator-zeolit-material de electrod.

În domeniul de pH cuprins între 2 și 7, nu se observă o dependență de pH a valorii  $E^0$  nici în electrodul de MB-Z-SK-CPE nici în MG-S-SK-CPE (Figura 21). Acest comportament este similar cu cel observat pentru electrozii de tip cărbune pastă modificați cu MG adsorbit pe același tip de zeolit, dar utilizând ca și material de electrod grafitul [17]. Totuși, pentru valori de pH mai mari decât 7, ambii mediatori prezintă dependență de pH, comportament specific unui proces redox care implică un transfer de  $2 e^- / 1 H^+$  (ca. 30 mV/pH), comportament raportat în literatura de specialitate pentru mediatorul MB [18] precum și pentru mediatorul MG adsorbit pe electrozi de grafit solizi, în același domeniu de pH [18].

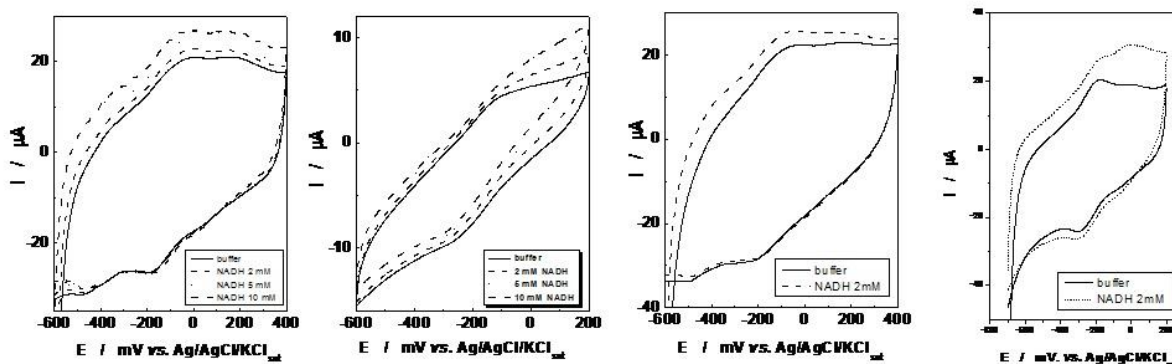


**Figura 21.** Dependența cu pH-ul pentru electrozii MB-Z (■, □) și MG-Z (▲, Δ) pentru Sigradur K (■, ▲) și nanotuburi de carbon (□, Δ).

În mod surprinzător, când nanotuburile de carbon de tip SWCNT sunt folosite ca și material de electrod pentru electrozii de tip cărbune pastă modificați cu MB sau MG adsorbit în matricea zeolitică, pe întreg domeniul de pH investigat (2 - 10) valorile potențialului standard formal  $E^{0'}$  sunt dependente de pH. Pentru electrodul MG-Z-SWCNT-CPE s-a determinat o pantă de 26 mV/pH pe întreg domeniul de pH investigat (2 - 9), ceea ce sugerează un transfer de tip  $2 e^- / 1 H^+$ . Pe de altă parte pentru electrodul MB-Z-SWCNT-CPE se observă două pante diferite, una la 68 mV/pH în domeniul de pH cuprins între 2 – 4 și o altă pantă de 30 mV/pH în domeniul de pH cuprins între 4 – 7. Acest comportament este foarte asemănător cu cel obținut când mediatorul MB este adsorbit pe electrozi de grafit solizi [251], sugerând că în domeniul de pH cuprins între 2 – 4 există un transfer de tip  $2 e^- / 2 H^+$ , în timp ce la pH mai mari de 4 are loc un transfer de tip  $2 e^- / 1 H^+$ . La pH 8 și 9 voltamogramele ciclice măsurate pentru electrozii conținând mediatorul MB nu au avut o formă acceptabilă pentru evaluarea cu certitudine a valorii potențialului standard formal  $E^{0'}$ , astfel că nu s-a ținut cont de valorile  $E^{0'}$  la aceste valori de pH. Acesta este motivul pentru care valorile potențialului standard formal la pH 8 și 9 nu au fost incluse în grafic și nici nu au servit la calculul numărului de electroni și protoni transferați. Acest comportament diferit, observat pe electrozii de tip cărbune pastă având adsorbiți în matrice zeolitică doi mediatori diferiți, este rezultatul interacției locale exercitate de mediator cu zeolitul și materialul electrodic în care este încorporat mediatorul.

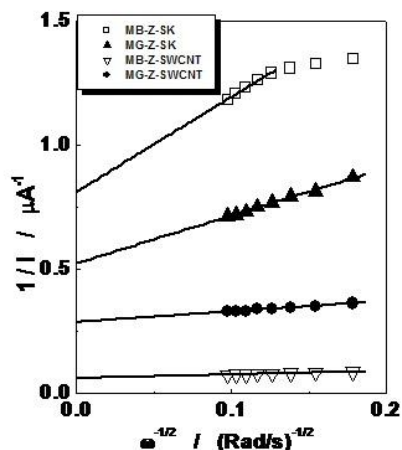
### Oxidarea electrocatalitică a NADH pe electrozi de tip cărbune pastă modificați

Reacția de oxidare electrocatalitică a NADH pe electrozii de tip cărbune pastă MB-Z-SK-CPE, MB-Z-SWCNT-CPE, MG-Z-SK-CPE, MG-Z-SWCNT-CPE a fost identificată prin creșterea clară a intensității picului anodic în prezența NADH, odată cu reducerea intensității picului catodic (Figura 22.) [19, 20]. Eficiența electrocatalitică, estimată ca raportul  $(I_{[NADH] \neq 0} - I_{[NADH]=0}) / I_{[NADH]=0}$  pentru 2 mM NADH, descrește în următoarea ordine MG-Z-SWCNT-CPE (306 %) > MB-Z-SWCNT-CPE (112 %) > MG-Z-SK-CPE (39 %) > MB-Z-SK-CPE (18 %). Se poate observa că electrozii modificați pe bază de SWCNT prezintă o eficiență electrocatalitică mai bună față de NADH decât cei pe bază de SK.



**Figura 22.** Voltamogramele ciclice înregistrate pentru (a) MB-Z-SK, (b) MB-Z-CNT, (c) MG-Z-SK, (d) MG-Z-CNT, înregistrate în soluție de tampon fosfat cu pH 7 în absența și prezența a diferite concentrații de NADH, viteza de baleaj 10 mV/s.

În scopul investigării mecanismului și cineticii reacției de oxidare electrocatalitică a NADH pe electrozi de cărbune pastă modificați cu MB și MG, s-au realizat măsurători cu electrodul disc rotitor la diferite concentrații de NADH și diferite valori de pH. Reprezentarea grafică a ecuației



Koutecky-Levich [19, 20],  $1/I$  vs  $\omega^{-1/2}$ , a permis calcularea valorilor  $k_{obs}$  pentru oxidarea electrocatalitică a NADH. Figura 23 prezintă reprezentarea grafică a ecuației Koutecky-Levich, pentru toți cei patru electrozi de tip cărbune pastă modificați investigați. Valorile  $k_{obs}$  depind puternic de concentrația de NADH. Acest lucru a fost observat pentru majoritatea electrozilor modificați cu mediatori utilizați pentru oxidarea electrocatalitică a NADH [21, 22], și poate fi explicată prin formarea unui complex de transfer de sarcină (CT) înainte de apariția produșilor de reacție.

**Figura 23.** Reprezentarea grafică Koutecky-Levich pentru electrozii modificați de tip cărbune pastă.

Reprezentarea grafică a  $1/k_{obs}$  vs  $[NADH]$  ne arată în toate cazurile o dependență liniară între cei doi parametri, susținând în mod convingător ideea formării unui complex de transfer de sarcină (CT) între mediator și NADH. Prin extrapolarea concentrației de NADH la valoarea zero ( $[NADH]=0$ ), au fost estimate valorile constantei Michaelis-Menten ( $K_M$ ) pentru toți cei patru electrozi studiați. Utilizând măsurători amperometrice, efectuate în condițiile experimentale optime menționate mai sus, s-a înregistrat răspunsul amperometric al celor patru electrozi modificați de tip cărbune pastă la creșterea concentrației de NADH. Prin fitarea curbilor de calibrare amperometrică cu ecuația Michaelis-Menten, s-au găsit parametrii cinetici  $K_M$  și  $I_{max}$  pentru toți cei patru electrozi modificați de tip cărbune pastă. Domeniul de liniaritate (peste 0.1 mM), limita de detecție ( $\sim 0.1 \mu M$  calculată din raportul semnal - zgomot), sensibilitatea (tabelul 3.4.) și timpul de răspuns (mai mic de 2 s) recomandă electrozul MB/MG-Z-SWCNT-CPE ca senzor amperometric pentru detecția NADH.

## Concluzii

- În cadrul acestui capitol au fost preparate noi materiale electrodice (**MB-Z-SWCNT-CPE**, **MG-Z-SWCNT-CPE**) pe bază de SWCNT. Noile materiale electrodice au fost comparate din punct de vedere al comportamentului electrochimic și electrocatalitic, cu materiale electrodice similare constând din carbune pastă și Sigradure K (**MB-Z-SK-CPE**, **MG-Z-SK-CPE**)
- De asemenea, în cercetările efectuate în cadrul acestui capitol s-a raportat influența exercitată de nanotuburile de carbon de tip single wall (SWCNT) asupra oxidării NADH în electrozi de tip cărbune pastă, având încorporat în prealabil mediatorii MB sau MG în zeoliți sintetici.
- S-au efectuat măsurători de voltametrie ciclică și măsurători cu electrod disc rotitor, în diferite condiții experimentale (diferite valori de pH, sau concentrații diferite de NADH) pentru a compara sensibilitatea electrozilor pe bază de SWCNT cu cea a electrozilor pe bază de SK.
- S-a concluzionat că SWCNT crește afinitatea mediatorului față de NADH la fel și sensibilitatea electrodului de tip cărbune pastă modificat, indiferent de natura mediatorului. Toți cei patru electrozi de tip cărbune pastă modificați pot fi utilizați ca și senzori pentru NADH.

## CONCLUZII FINALE

În cadrul prezentei teze de doctorat au fost dezvoltate noi materiale electrodice compozite avansate cu caracteristici și parametri de înaltă performanță. Noile materialele electrodice au fost obținute prin combinația polimerilor conductori, de tipul polipirolului și/sau polipirolului funcționalizat cu materiale anorganice de tipul zeoliților sau nanotuburi de carbon și prezintă atât interes fundamental privind studiul unor procese și fenomene fizice noi induse de nanostructurarea polimerului conductor, efecte de interfață, interacții specifice între componente, cât și interes aplicativ pentru o varietate de domenii: actuatori, dispozitive electronice, senzori chimici, biosenzori.

Prezenta teză de doctorat a avut ca obiectiv principal obținerea unor noi arhitecturi de electrozi modificați, utilizând ca substrat materiale de ultimă generație cum ar fi polimerii conductori de tipul polipirolului sau polipirolului funcționalizat, precum și realizarea unor noi materiale electrodice compozite utilizând agenți de modificare anorganici de tipul zeoliților sau nanotuburilor de carbon. Caracterizarea complexă fizico-chimică a materialelor electrodice noi obținute, a dus la o mai bună înțelegere a proprietăților pe care acestea le dețin, oferind o largă perspectivă de aplicații în diferite domenii, cu precădere în domeniul bioelectroanalitic.

- În cadrul capitolului **“Materiale de electrod polimerice micro și nanostructurate pe bază de polipirol”** au fost preparate noi materiale electrodice modificate utilizând straturi polimerice simple sau funcționalizate pe bază de polipirol. S-a realizat caracterizarea fizico-chimică complexă a acestora utilizând tehnici moderne de caracterizare cum ar fi spectroscopia FTIR și microscopia electronică de scanare și tunelare. De asemenea, materialele astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere electric, electrochimic și catalitic. Bazându-mă pe faptul că polipirolul funcționalizat depus pe suprafața electrozilor de cărbune sticlos funcționează ca o ancoră pentru imobilizarea covalentă a unor specii de interes, am cuplat grupărilor aminice aromatice din poziția 3 ale mediatorului TB cu grupările carboxil ale polipirolului funcționalizat; S-a obținut astfel un electrod modificat mult mai stabil, care prezintă activitate electrochimică mai bună în comparație cu electrodul modificat obținut prin electropolimerizarea TB pe suprafața polipirolului modificat. Bazându-ne pe rezultatele promițătoare obținute, pe viitor se dorește dezvoltarea de senzori sau biosenzori utilizând arhitecturile hibride noi obținute.

- În cadrul capitolului **„Materiale de electrod polimerice compozite pe bază de polipirol”** au fost s-au preparate noi materiale de electrod compozite, prin asocierea straturilor de polimeri organici conductori de tipul polipirolului cu micro și nanostructuri anorganice de tipul zeoliților și nanotuburilor de carbon. Materialele astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic, Caracterizarea morfologică demonstrând formarea cu succes a structurilor hibride polipirol - nanotuburi de carbon, respectiv, polipirol – zeolit. Ca și perspective de viitor, se va urmări îmbunătățirea metodelor de sinteză a arhitecturilor moleculare mai sus amintite în scopul obținerii unor electrozi modificați pe bază de filme polipirolice compozite cu proprietăți electrochimice relativ mai bune. Se vor studia proprietățile electrocatalitice ale electrozilor modificați astfel obținuți, la diferiți analiți de interes pentru aplicații biomedicale și biotehnologice.

- În cadrul capitolului **“Materiale de electrod compozite pe bază de cărbune pastă”** au fost obținute ansambluri noi de electrozi modificați utilizând materiale uzuale cum ar fi cărbunele pastă în asociere cu micro și nanostructuri anorganice de tipul zeoliților și nanotuburilor de carbon, care au fost comparate din punct de vedere al comportamentului electrochimic și electrocatalitic, cu materiale electrodice similare constând din cărbune pastă și

Sigradure K. S-a concluzionat că SWCNT crește afinitatea mediatorului față de NADH la fel și senzitivitatea electrodului de tip cărbune pastă modificat, indiferent de natura mediatorului. Toți cei patru electrozi de tip cărbune pastă modificați pot fi utilizați ca și senzori pentru NADH. În baza rezultatelor obținute în cele trei mari capitole ale tezei de doctorat consider ca prezenta teză de doctorat a abordat și realizat toate obiectivele propuse, deschizând în același timp posibilitatea implementării materialelor obținute în diverse aplicații de senzori sau biosenzori.

## BIBLIOGRAFIE

1. Shaw B.R., *Electrochemistry*, Past and Present, ACS Symposium Series, 390, editors: J.T.Stock, M.V.Orna, American Chemical Society, Washington, (1989), 318.
2. Heeger A.J. et al., <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000>.
3. Adeloju S.B., *Analyst* 121 (1996), 699.
4. Trojanowicz M., Krawczynski vel Krawczyk T., Alexander P. W., *Chem. Anal. (Warsaw)* 42 (1997), 199.
5. Trojanowicz M., Krawczynski vel Krawczyk T., *Mikrochim.Acta* 121 (1995), 167.
6. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Ed. H.S. Nalwa vol.2 (1997), 416
7. Brie M., Turcu R., Mihut A., *Materials Chemistry and Physics* 49 (1997), 174.
8. Turcu R., Neamtu C., Brie M., *Materials Science Forum* 122 (1993), 83.
9. Zuppiroli L., Bussac M.N., Paschen S., O Chauvet., Forro L., *Phys. Rev. B* 50(8), (1994), 5196.
10. Bussac M.N., Zuppiroli L., *Phys. Rev. B* 49(9), (1994), 5876.
11. Zelikin A., Shastri V.R., Langer R., *J. Org. Chem.*, 64, (1999), 3379.
12. Kubota L.T., Muntean F., Roddick-Lanzilotta A., McQuillan A.J., L Gorton., *Quim. Anal.* 19 (2000), 15.
13. Munteanu F.D., Kubota L.T., Gorton L., *J. Electroanal. Chem.* 509 (2001), 2
14. Gorton L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 82 (1986), 1245.
15. Labo M.J., Miranda A.J., Tunon P., *Electroanalysis* 9 (1997), 191.
16. Bremle G., Persson B., Gorton L., *Electroanalysis* 3 (1991), 77.
17. Ashok Kumar S., Chen S.M., *Sensors* 8 (2008), 739.
18. Zhu L., Zhai J., Yang R., Tian C., Guo L., *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 2768.
19. Laviron E., *J. Electroana. Chem.* 101 (1979), 19.
20. Curulli A., Carelli I., Trischitta O., Palleschi G., *Talanta* 44 (1997), 1659.
21. Persson B., Gorton L., *J. Electroanal. Chem.* 292 (1990), 115.
22. Walcarius, A. Lamberts L., Derounare E.G., *Electroanalysis* 7 (1995), 120.