Renato Seeber, Laura Pigani, Chiara Zanardi, Fabio Terzi, Barbara Zanfrognini,
Dipartimento di Chimica
Università di Modena
e Reggio Emilia
renato.seeber@unimore.it

SENSORI AMPEROMETRICI
NUOVI MATERIALI ELETTRODICI

Una linea di ricerca del gruppo riguarda lo sviluppo di elettrodi modificati per l'impiego quali elementi di lingue elettroniche nella classificazione di matrici complesse. Le più diverse tecniche spettroscopiche ed elettrochimiche vengono impiegate per la completa caratterizzazione dei nuovi sistemi sviluppati.

Recentemente sono stati pubblicati numerosi lavori scientifici che trattano dello sviluppo e delle applicazioni delle cosiddette *lingue elettroniche* [1-5]. Una lingua elettronica può essere definita come uno strumento analitico in grado di classificare campioni di matrici complesse, liquide o semi-liquide, sulla base di risposte direttamente raccolte sulla matrice in esame. L'approccio che si sfrutta è quello dell'analisi cieca, brevemente schematizzato in Fig. 1 in un caso specifico da noi studiato [6]. Esso prevede la raccolta di responsi analitici non riconducibili ad una precisa composizione chimica della matrice esaminata, i quali vengono analizzati e classificati attraverso un'elaborazione chemiometrica. Nel caso di *sensori amperometrici*, si otterranno curve corrente/potenziale, che costituiscono una sorta di *impronta digitale* del campione analizzato. L'ottimizzazione della scelta dei sensori che costituiscono la lingua è premessa strumentale all'ottenimento dell'impronta digitale più adatta. Tecniche chemiometriche multivariate consentono di classificare i diversi campioni, accomunando quelli simili e differenziando quelli diversi tra loro, mediante la selettiva scelta dei segnali o di loro porzioni che portano massima informazione e minimo rumore.

L'obiettivo di questa linea di ricerca è di mettere a punto e valutare l'efficienza di nuovi sensori amperometrici costituiti da *elettrodi modificati* che possano essere complementari o sostituire i sensori elettrochimici tradizionalmente utilizzati nelle lingue elettroniche. In tal senso, abbiamo recentemente dimostrato [6, 7] i vantaggi derivanti dall'impiego di elettrodi modificati con *polimeri conduttori*, ed in particolare *politiofeni*, rispetto ad elettrodi di Au e Pt nell'analisi cieca di succhi di frutta di vari frutti e di diversa marca, nonché di vini bianchi e rossi di diversa origine. Tali vantaggi sono da attribuirsi alle proprietà intrinseche dei derivati politiofenici, quali film modificanti le superfici elettrodiche: attivazione di processi elettrocatalitici, anti-avvelenamento della superficie, alta sensibilità di risposta e bassi limiti di rilevabilità [8]. Come ulteriore passo in avanti lungo questa direzione, stiamo ora affiancando alla ricerca sugli elettrodi di dimensioni tradizionali (Ø=2-3 mm) studi con *microelettrodi* (Ø=10-20 μm), al fine di impiegare i dispositivi anche in campioni di ridotte dimensioni e a bassa conducibilità e/o alta viscosità. Inoltre, stiamo sviluppando e provando nuovi materiali elettrodici, principalmente basati su materiali compositi organici/inorganici; la scelta

operata consente di abbinare le proprietà sopra descritte per i polimeri conduttori alle note proprietà elettrocatalitiche di *nanoparticelle metalliche*, principalmente di Au e Pt, e di *complessi metallici*.

La deposizione dei diversi materiali sulle superfici elettrodiche avviene attraverso diverse procedure. Secondo un approccio "classico", il polimero viene depositato per elettro-ossidazione a partire dal rispettivo monomero. Tale metodo può essere sfruttato sia per la deposizione di *polimeri* puramente *organici*, che di *metallopolimeri*, se il monomero è costituito da un (oligo)tiofene legato chimicamente ad un complesso metallico. L'inserimento delle nanoparticelle metalliche all'interno del politiofene può essere effettuato secondo i diversi approcci schematizzati in Fig. 2:

1) nanoparticelle metalliche pre-sintetizzate vengono aggiunte alla soluzione di deposizione [9, 10] ed inglobate all'interno del film durante la fase di elettrogenerazione del polimero;

2) le nanoparticelle vengono inglobate all'interno del deposito polimerico in una fase successiva alla sua elettrogenerazione: una piccola quantità di soluzione contenente le nanoparticelle viene depositata sulla superficie del deposito polimerico ed esse diffondono all'interno del film, più o meno poroso. L'ancoraggio della frazione inorganica risulta stabile grazie all'interazione delle nanoparticelle con l'anello tiofenico [11];

3) derivati politiofenici funzionalizzati con residui carichi vengono pre-sintetizzati per via chimica. Strati carichi di tali derivati vengono depositati sulla superficie elettrodica e intercalati a strati di nanoparticelle incapsulate in molecole organiche contenenti gruppi di carica opposta. Questa procedura, denominata deposizione *layer-by-layer*, permette l'ottenimento di film di spessore più ridotto rispetto ai due metodi illustrati in precedenza.

In alternativa, nanoparticelle metalliche vengono direttamente ancorate a superfici metalliche (schema 4 in Fig. 2): monostrati di ditioli vengono depositati su superfici di Au altamente orientate, formando un sistema ordinato (Self Assembled Monolayer - SAM) [12, 13]. La successiva immersione in una soluzione contenente nanoparticelle di Au o Pt ne permette l'ancoraggio stabile all'elettrodo.

I metodi sopra descritti permettono di ottenere la modifica dell'elettrodo in modo rapido e riproducibile. Inoltre, i diversi materiali risultano stabilmente ancorati alla superficie elettrodica.

Il sistema 'elettrodo modificato' viene successivamente caratterizzato compiutamente nelle sue proprietà chimico-fisiche. A tale scopo si combinano le informazioni tratte da misure spettroscopiche, elettrochimiche e microscopiche. Tali caratterizzazioni sono effettuate sia in presenza che in assenza della componente inorganica, al fine di definire gli effetti del metallo sulle proprietà chimico-fisiche del materiale composito. In particolare, i diversi ricoprimenti vengono studiati attraverso:

- microscopie SEM, AFM e TEM, volte a definire, a diversi livelli dimensionali, la morfologia del deposito, l'effettiva presenza delle nanoparticelle, le loro dimensioni e la loro distribuzione all'interno del materiale;
- spettroscopie EDS ed ICP, che permettono di definire la composizione chimica del materiale e la quantità di metallo contenuta;
- diffrazione a raggi X, che fornisce informazioni sulla struttura cristallina dei diversi elementi contenuti nel materiale;
- spettroscopie UV/Vis, IR e Raman, volte a fornire informazioni sulla natura del materiale polimerico e sulle sue interazioni con la componente inorganica;
- spettroscopie di fotoemissione (XPS, MDS e UPS) e di assorbimento di raggi X (NEXFS), per definire la composizione del materiale, lo stato di ossidazione dei diversi elementi e l'orientazione

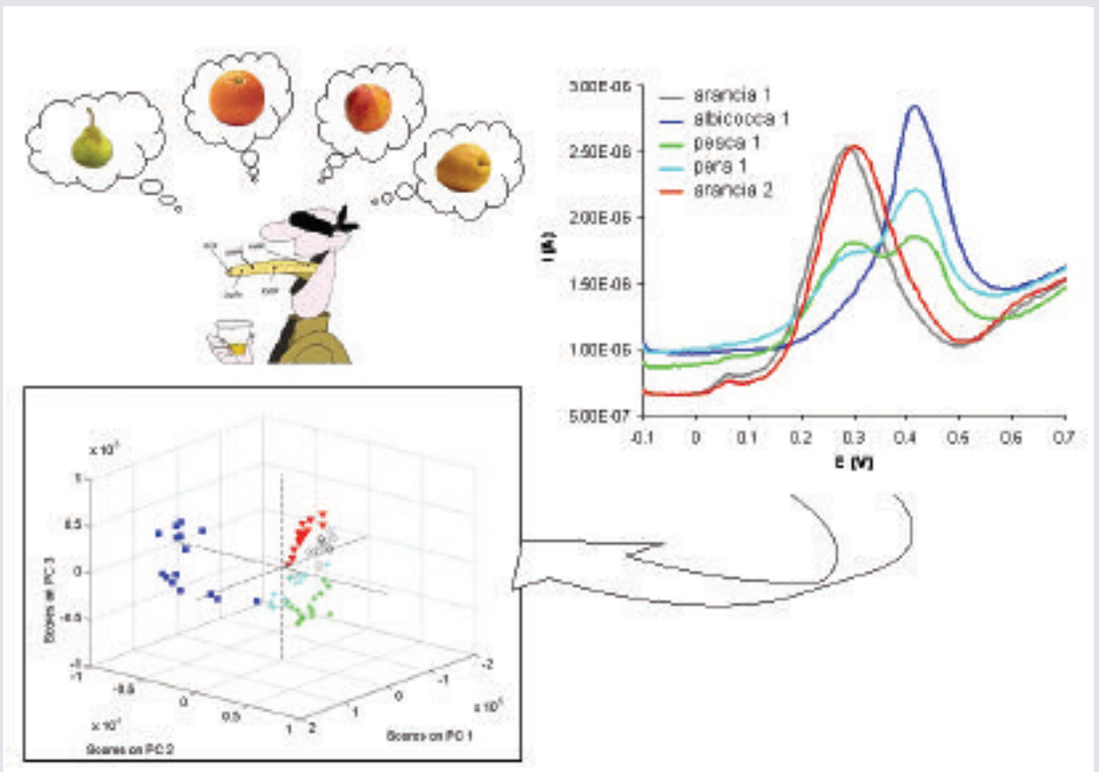

Fig. 1 - Rappresentazione schematica del principio di funzionamento della lingua elettronica: raccolta del segnale ed elaborazione chemiometrica

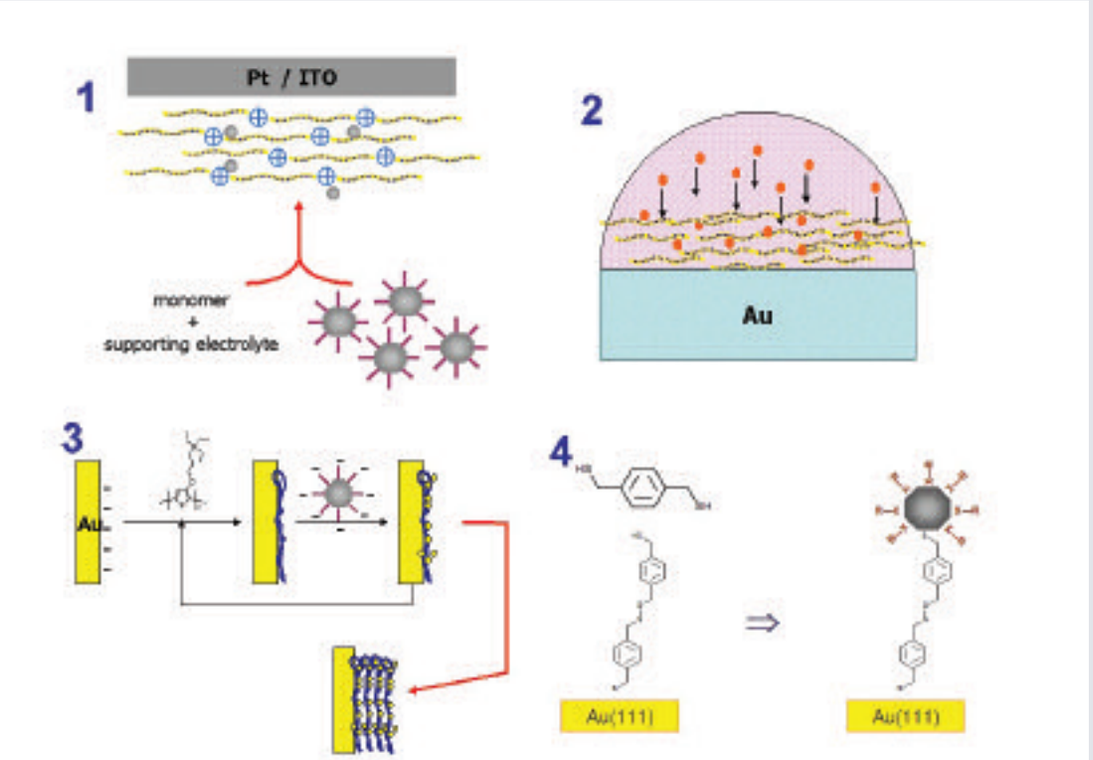

Fig. 2 - Rappresentazione schematica delle diverse procedure adottate per la formazione di depositi elettrodici contenenti nanoparticelle metalliche

delle molecole costituenti il materiale; le informazioni derivanti da misure con sorgenti tradizionali vengono integrate da quelle tratte da strumentazione con sorgente di luce di sincrotrone (beamline BEAR presso il laboratorio di luce di sincrotrone di Trieste);

- le convenzionali tecniche elettrochimiche, come la voltammetria ciclica e la cronoamperometria, che permettono di definire i potenziali corrispondenti ai diversi stati di drogaggio; tali tecniche risultano particolarmente importanti quando accoppiate ad altre determinazioni, quali la spettroscopia UV/Vis-NIR e la microbilancia al quarzo;
- la spettroscopia di impedenza faradica può consentire di definire le caratteristiche conduttive del deposito e delle interfacce con il substrato e con la soluzione.

La maggior parte di queste misure viene svolta dai diversi componenti del gruppo all'interno dell'Università di Modena e Reggio Emilia, grazie anche alla collaborazione con S. Nannarone e L. Pasquali, del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali (www.gfms.unimore.it) ed alla strumentazione presente nel Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (www.cigs.unimo.it).

I diversi elettrodi modificati vengono infine testati con alcuni analiti di prova, quali l'acido ascorbico, alcoli e zuccheri, scelti in quanto analiti di determinazione non banale, a causa di loro interazioni con le superfici elettrodiche comunemente impiegate, e ragionevolmente presenti nella matrice che si andrà a studiare. Infine, i materiali che danno con questi analiti risposte riproducibili e lineari su un ampio intervallo di concentrazione vengono impiegati nello studio di matrici complesse (reali).

Bibliografia

[1] Y. Vlasov *et al., Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **373**, 136
[2] A. Legin *et al., Sens. Updat.*, 2002, **10**, 143
[3] A.K. Deisingh *et al., Int. J. Food Sci. Tech.*, 2004, **39**, 587
[4] Y. Vlasov *et al., Pure Appl. Chem.*, 2005, **77**, 1965.
[5] P. Ciosek, W. Wróblewski, *Analyst*, 2007, **132**, 963
[6] V. Martina *et al., Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**, 2101
[7] L. Pigani *et al., Anal. Chim. Acta*, 2008, **614**, 213
[8] A. Bello *et al., Sens. Act. B*, 2007, **121**, 430
[9] C. Zanardi *et al., Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 2916.
[10] F. Terzi *et al., J. Electoanal. Chem.*, 2008, **75,** 619.
[11] F. Terzi *et al., J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 19397.
[12] L. Pasquali *et al., Surf. Sci.*, 2007, **601**, 1419.
[13] L.Pasquali *et al., J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 305020.

ABSTRACT

New Electrode Materials for Amperometric Sensors

The article concerns the development of new materials for electrode systems. A complete characterisation of the materials and of the electrochemical systems is obtained by combining the results from different spectroscopic and electrochemical techniques. The resulting modified electrodes are tested as amperometric sensors. A particularly attractive application of these devices, even using (ultra)microelectrodes, is in the field of "blind analysis", as elements of electronic tongues for the classification of real matrices.