

## Raport de Cercetare

Grant TD Tema 2, Cod CNCSIS 39, Nr. 32940/22.06.2004

### SENZORI ELECTROCHIMICI PE BAZĂ DE ELECTROZI MODIFICAȚI NICHEL-SCHELETAT-POLIANILINĂ

Kellenberger Andrea Rozalia

Universitatea POLITEHNICA” Timisoara

Dezvoltarea dinamică a unor domenii de interes cum ar fi ingineria genetică și biotehnologiile a impulsionat cercetările în vederea realizării unor senzori din ce în ce mai performanți, cu dimensiuni reduse și stabilitate crescută. Tematica grantului abordează un domeniu de vârf al cercetării, de mare actualitate, și anume cel al senzorilor electrochimici pe bază de polimeri conductori.

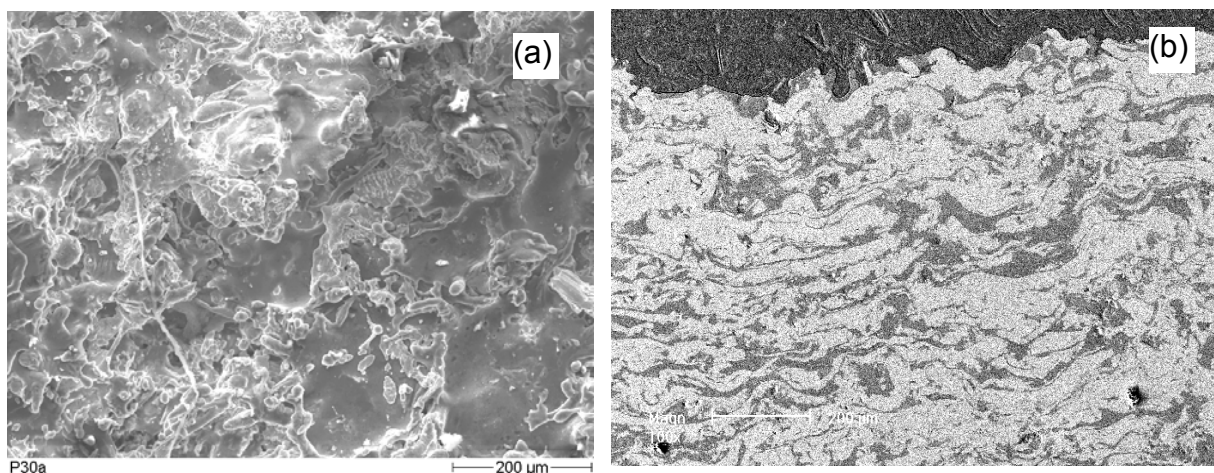
Studiile de literatură conțin informații referitoare la utilizarea polimerilor conductori, în cele mai frecvente cazuri polipirolul, polianilina și politiofenul, pentru realizarea unei game diversificate de senzori pentru detecția anionilor, cationilor și gazelor [1-5], precum și pentru realizarea de biosenzori [6]. În majoritatea cazurilor, procesabilitatea scăzută a polimerilor conductori sintetizați pe cale chimică face necesară utilizarea unui dizolvant cum ar fi cloroformul și a unui polimer inert, cu rolul de a fixa stratul de polimer conductor și de a-i conferi rezistență mecanică. Dezavantajul acestei metode rezidă în faptul că scade permeabilitatea peliculei, ceea ce afectează proprietățile de răspuns ale sensorului. Polimerizarea electrochimică este o metodă mult mai versatilă, permițând depunerea polimerilor conductori sub formă de pelicule pe diverse substraturi.

Obținerea electrozilor modificați pe bază de nichel-scheletat-polianilină presupune parcurgerea a două etape distincte, constând în obținerea substratului de nichel-scheletat, urmată de aplicarea filmului polimeric conductor pe suport. Pentru realizarea substratului de nichel-scheletat s-a apelat la tehnica pulverizării în arc electric deoarece, dintre toate tehnicile de pulverizare termică, aceasta este cea mai eficientă din punct de vedere al costurilor și prezintă cea mai ridicată productivitate. De asemenea, materiile prime necesare sunt necostisitoare și într-o formă ușor de manipulat. Metoda propusă pentru depunerea peliculei de polianilină, având în vedere avantajele conferite de această metodă, constă în polimerizarea electrochimică *in situ* a monomerului. Spre deosebire de polimerizarea chimică, această metodă elimină etapa intermediară de aplicare a polimerului pe substrat, în acest caz depunerea filmului polimeric fiind directă. De asemenea, se evită utilizarea unor compuși pentru dizolvarea polianilinei, care pot micșora permeabilitatea peliculei cu proprietăți de senzor, influențând astfel proprietățile de răspuns ale sensorului.

Pentru pulverizarea termică în arc electric s-a utilizat o instalație de pulverizare de tip G 30/4 SF – LD/U2. Depunerea s-a efectuat pe un substrat de oțel, cu dimensiunile 100x300x3 mm, degresat și sablat în prealabil cu corindon, în vederea asigurării unei aderențe corespunzătoare. În procesul de pulverizare s-au utilizat două sârme de Ni (99,2%) și Al (99,5%) ambele cu un diametru de 1,6 mm. Pulverizarea a fost condusă la o tensiune de lucru de 30 V și un curent de 200 A, la o presiune a gazului atomizor de 1,7 bar, iar distanța de pulverizare a fost 50 – 70 mm. S-a obținut astfel un strat cu o grosime de 1 mm. În vederea obținerii efectului de schelatare s-a recurs la îndepărtarea aluminiului prezent în stratul depus, prin dizolvarea acestuia în soluție de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, la o temperatură de 80°C, timp de 4 ore.

Pentru efectuarea determinărilor experimentale electrozii au fost tăiați sub formă de discuri, cu un diametru de 15 mm și curățați într-o baie ultrasonică timp de 10 minute.

Structura morfologică a depozitelor realizate prin pulverizare termică în arc electric a fost evidențiată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), înregistrând imagini ale suprafeței și în secțiune, prezentate în figura 1 [7].



**Figura 1.** Depozitul de NiAl, magnitudine 100x. (a) suprafață; (b) secțiune.

Analiza micrografiei SEM a suprafeței indică o structură tipică pentru depozitele obținute prin pulverizarea în arc electric. Se remarcă ușor prezența unor picăturilor aplatizate, suprapuse și interconectate. Apar de asemenea picături individuale, sferice, ce reprezintă particule parțial topite sau resolidificate. Dimensiunile particulelor variază într-un domeniu foarte larg, cuprins între 2-200  $\mu\text{m}$ . Această caracteristică este inerentă pulverizării în arc datorită comportării asimetrice la topire a celor doi electrozi. Astfel, anodul se topește mai încet, rezultând picături elongate, relativ mari, în timp ce catodul se topește mai ușor dând naștere unor picături de material topit mai mici, sferice. Această comportare este accentuată și de diferența mare dintre punctele de topire ale celor două metale pulverizate, nichelul – cu rol de anod – topindu-se la 1450°C iar aluminiul – catodul – la 660°C. În arcul electric nichelul se topește cu formarea unor picături relativ mari, care la impact se aplatizează rezultând discuri cu contururi neregulate. În contrast, aluminiul formează prin topire picături mai mici, sferice, care la impactul cu substratul se împrăștie și se aplatizează într-o măsură mai redusă, contribuind astfel la creșterea porozității stratului depus.

Din micrografia SEM în secțiune se distinge o structură lamelară, stratificată, cu incluziuni de goluri. De asemenea, se poate remarca instalarea contrastului de material, datorat diferenței între masele atomice ale celor două elemente, Ni și Al. Coeficientul de emisie al electronilor crește cu creșterea numărului de ordine Z, deci elementele cu număr de ordine mare vor emite mai puternic și vor apărea „iluminate”. Din acest motiv nichelul este perceput ca fiind mai deschis la culoare, iar aluminiul mai închis la culoare.

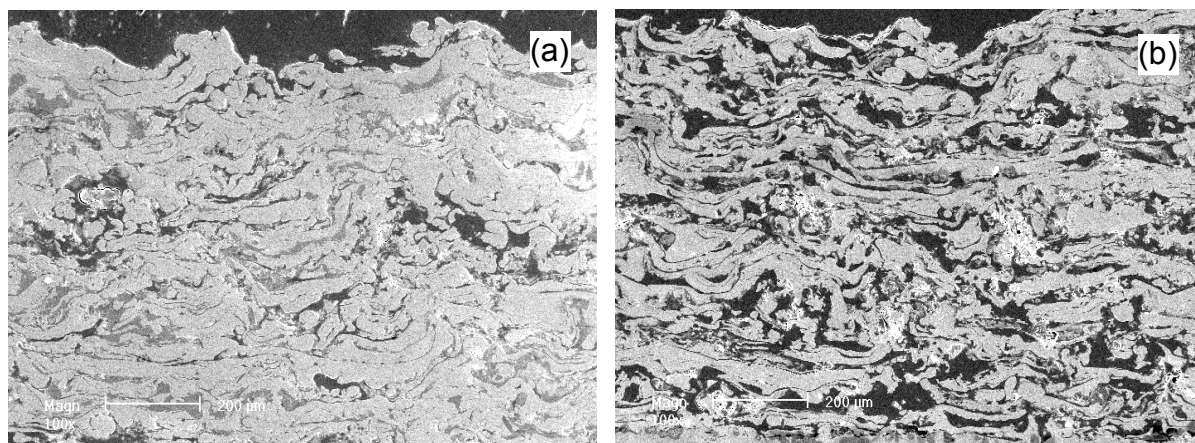
Compoziția stratului, determinată prin microanaliză elementală EDX indică prezența aluminiului într-un procent masic de 24,9% și a nichelului într-un procent de 68,8 %.

Analiza difractometrică de raze X a stratului depus prin pulverizare termică în arc electric indică apariția unor picuri distincte, caracteristice pentru nichel și aluminiu metallic, fără să se observe formarea unor combinații intermetalice de tip NiAl, care sunt rezistente la atacul alcalin.

Pentru obținerea efectului de scheletare, după etapa de pulverizare termică în arc electric se impune o etapă ulterioară de activare. Etapa de activare presupune dizolvarea în soluție alcalină a aluminiului prezent în stratul electroactiv. Un factor decisiv în acest sens este durata atacului alcalin.

În vederea stabilirii timpului optim de dizolvare s-a urmărit evoluția procesului în timp, înregistrând micrografiile SEM pentru suprafață și secțiune la diferiți timpi de dizolvare. Cantitatea de Al rămasă în peliculă, în urma dizolvării, a fost urmărită prin analiză EDX în funcție de timpul de atac.

Din micrografiile SEM ale suprafeței se poate constata că atacul alcalin se produce preferențial în zonele cu un conținut ridicat de aluminiu. Comparativ cu structura electrozilor netratați se remarcă o creștere semnificativă a porozității, datorită îndepărtării aluminiului prezent în stratul depus, rezultând astfel o matrice metalică proasă. Diferențele observate în structura electrozilor la diferiți timpi de dizolvare sugerează faptul că atacul alcalin progresează în timp spre interiorul stratului. Modul de avansare al atacului alcalin în interiorul stratului poate fi evidențiat din micrografiile SEM în secțiune, prezentate în figura 2 [8].



**Figura 2.** Micrografiile SEM în secțiune ale electrodului Ni-scheletat la diferiți timpi de dizolvare, magnitudine 100x, (a) 15 minute; (b) 120 minute.

Se observă ușor că după 15 minute de dizolvare (figura 2a) aluminiul este îndepărtat doar de la suprafață și este prezent în cantitate mare în interiorul stratului, pe când după 120 minute de dizolvare (figura 2b) aluminiul este aproape complet îndepărtat, rezultând o structură metalică scheletată cu o porozitate deschisă și o suprafață specifică mult mărită.

Variația cantității de Al din stratul electroactiv, după etapa de pulverizare și în timpul etapei de dizolvare, a fost determinată prin analiză EDX pe suprafață rezultatele fiind redate în tabelul 1.

**Tabelul 1.** Compoziția electrodului Ni-scheletat.

Timp de dizolvare [min]	Al [% masă]	Ni [% masă]	Fe [% masă]
0	24,9	68,8	6,2
15	1,7	93,6	4,7
30	1,7	93,9	4,4
60	1,4	94,6	4,0
120	1,5	94,2	4,3

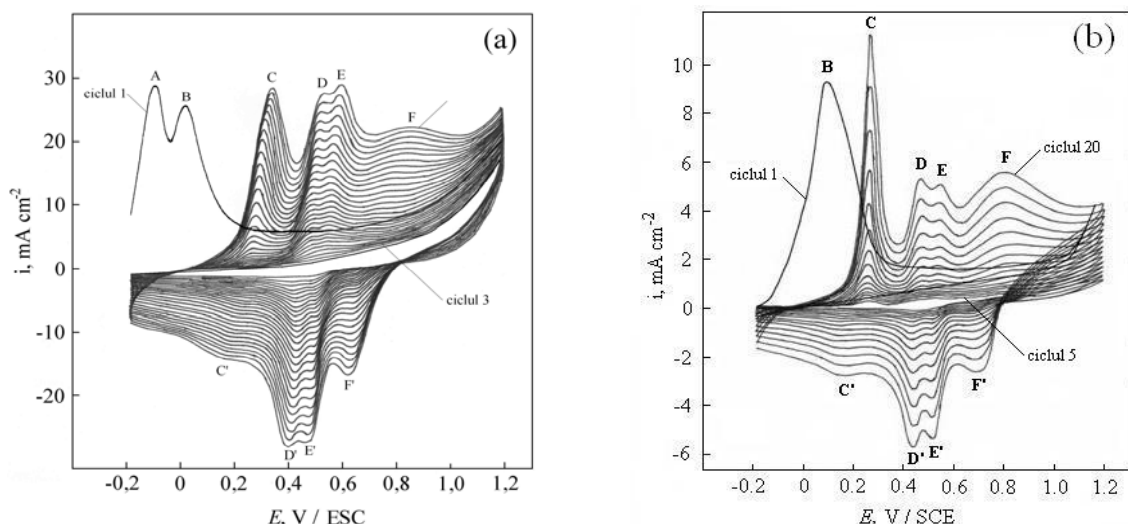
Aparent, din datele EDX prezentate, creșterea timpului de dizolvare nu duce la o descreștere progresivă a aluminiului în stratul electroactiv, așa cum era de așteptat. Acest aspect este ușor de înțeles, având în vedere că rezoluția de adâncime a metodei de analiză este de 0,2 – 2 μm, iar grosimea stratului este de 1 mm. Din acest motiv, tehnica EDX este capabilă să sesizeze doar modificări survenite la suprafața electrodului. Cu toate acestea, pe baza micrografiilor SEM realizate în secțiune, se poate aprecia că după 120 minute de dizolvare îndepărtarea aluminiului este aproape completă.

Aplicarea filmului de polianilină pe substratul de nichel-scheletat s-a realizat prin polimerizarea electrochimică *in situ* a anilinei. În acest scop s-a lucrat într-o celulă de coroziune PAR (Corrosion Cell System K24), cu o capacitate de 1000 cm<sup>3</sup>, prevăzută cu trei electrozi: electrodul de lucru – nichel-scheletat ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ), electrodul de referință – electrodul saturat de calomel (ESC) și contraelectrod de grafit. Pentru reducerea căderii de tensiune datorate rezistenței soluției s-a utilizat o capilară Luggin, al cărei vârf a fost plasat la 1 mm de centrul electrodului de lucru. Potențialul a fost baleiat între -0,2 și +1,2 V/ESC, cu o viteză de scanare de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , cu ajutorul unui potențiostat Princeton Applied Research 173. S-a lucrat cu soluție de acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$  și anilină proaspăt distilată. Polimerul obținut s-a spălat cu acid sulfuric  $1 \text{ mol L}^{-1}$  în vederea îndepărtării monomerului nereacționat și s-a clătit din abundență cu apă distilată.

Filmele de polianilină au fost caracterizate prin voltametrie ciclică, microscopie electronică de baleiaj, microanaliză elementală EDX și difracție de raze X.

În vederea comparării proprietăților filmului de polianilină depus pe electrodul de nichel-scheletat, determinări similare au fost efectuate și pentru un electrod de nichel lucios.

Studiul electrochimic al polimerizării anilinei pe electrozi de nichel scheletat și nichel lucios, în soluții de acid sulfuric, a fost efectuat prin înregistrarea voltamogramelor ciclice în domeniul în care are loc creșterea filmului de polimer, figura 3.



**Figura 3.** Voltamograme ciclice obținute la sinteza electrochimică a filmelor de polianilină pe suport de nichel-scheletat (a) și nichel lucios (b), viteza de scanare  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

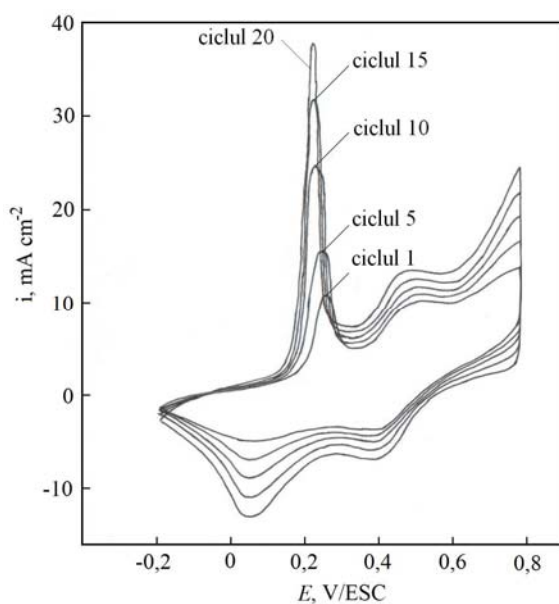
Ciclul 1: curba de bază în soluția de electrolit suport ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ );

Ciclurile 3 – 30, respectiv 5 – 20: în prezența monomerului (anilina)  $0,027 \text{ mol L}^{-1}$ .

Din figura 3 se constată apariția în primul ciclu de baleiere a potențialului a două picuri de oxidare, A și B în cazul nichelului scheletat, respectiv a unui singur pic B în cazul nichelului lucios. Picul A poate fi atribuit oxidării hidrogenului chemosorbit, format la limita catodică a domeniului de potențial, la care a fost plasat potențialul inițial [9]. Picul B a fost atribuit, pe baza datelor de literatură, formării stratului de oxid de nichel pasivator [9,10]. La inversarea sensului de baleiere a potențialului, absența picului catodic asociat indică ireversibilitatea procesului de oxidare în mediu acid. Astfel, la următoarele cicluri de baleiere picul B nu mai apare datorită instalării stării de pasivitate [11].

După instalarea stării de pasivitate prin formarea stratului oxidic, la adăugarea anilinei în soluția de electrolit suport, începând din ciclul 5, pe ramura anodică a voltamogramelor se observă apariția picurilor de oxidare caracteristice formării polianilinei, atribuite diferitelor etape ale mecanismului reacției de polimerizare.

În vederea evitării reacțiilor de oxidare secundare, după inițierea procesului de polimerizare, s-a limitat valoarea superioară a potențialului la  $0,800 \text{ V/ESC}$ . Îngustarea domeniului de baleiere a potențialului a avut ca efect simplificarea formei voltamogramei ciclice, redată în figura 4. Se remarcă dispariția picurilor anodice asociate reacțiilor de degradare și creșterea intensității primului pic de oxidare (picul C).



**Figura 4.** Voltamogramă ciclică în domeniul  $-0,200 \div +0,800 \text{ V/ESC}$ , soluție  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1} + 0,027 \text{ mol L}^{-1}$  anilină, electrod nichel-scheletat, viteza de scanare  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , 20 cicluri.

Compoziția filmului de polianilină a fost determinată prin microanaliză elementală EDX, valorile experimentale obținute fiind redate în tabelul 2.

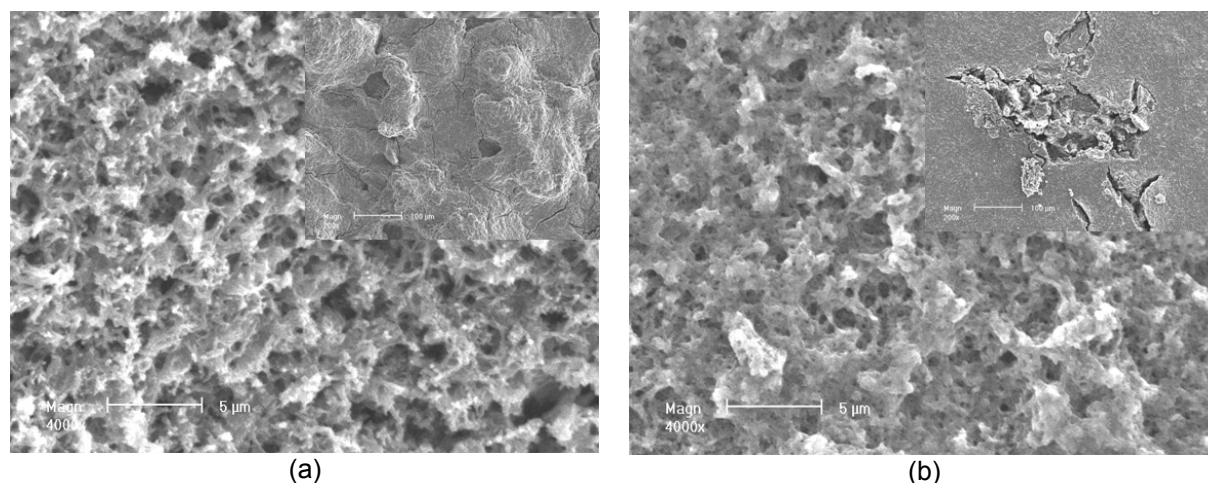
**Tabelul 2.** Compoziția filmului de polianilină sintetizată electrochimic în diferite condiții experimentale.

Condiții de polimerizare	Compoziție				
	C [% at]	N [% at]	S [% at]	C/N	S/N
Ni scheletat -0,2....+0,8 V/ESC	33,06	5,46	3,40	6,05	0,62
Ni scheletat -0,2....+1,2 V/ESC	52,41	7,42	3,94	7,06	0,53

Din datele prezentate în tabelul 2 se constată că, pentru polymerul depus electrochimic, în domeniul de potențial -0,2....+0,8 V/ESC, raportul C/N este aproximativ 6, ceea ce este în concordanță cu structura polianilinei, iar raportul S/N arată că polianilina sintetizată este obținută în forma emeraldină sare, adică prezintă un grad de dopare cuprins între 0,53 - 0,62, aproape de valoarea prevăzută teoretic [12,13].

Dacă se lucrează pe un domeniu lărgit de potențial (-0,2...+1,2 V/ESC), concomitent cu reacția principală de formare a polianilinei, au loc și reacții de degradare oxidative, fapt confirmat și de rezultatele analizei elementale EDX, raportul C/N fiind mai mare decât valoarea teoretică.

Structura morfologică a filmelor de polianilină sintetizate electrochimic a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj, utilizând un microscop Philips XL 30 ESEM. În figura 5 este prezentată structura electrodului modificat nichel-scheletat-polianilină, comparativ cu filmul de polianilină depus pe substratul lucios, la două magnitudini diferite. Micrografiile SEM oferă informații cu privire la calitatea și aderența polymerului.



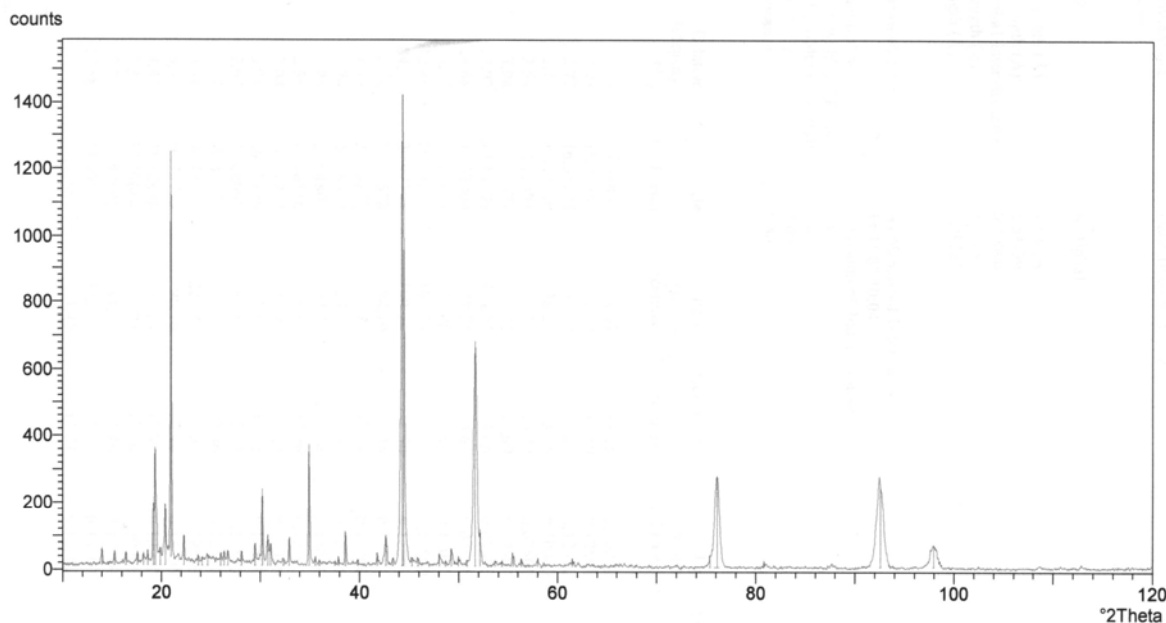
**Figura 5.** Micrografii SEM ale filmului de polianilină, magnitudine 200x, Substrat: nichel scheletat (a); nichel lucios (b); Detaliu: magnitudine 4000x.

Se constată că la magnitudine mare filmului polimeric prezintă o structură granulară, poroasă, identică atât pentru substratul scheletat cât și pentru cel lucios. În schimb, la magnitudine mică se observă că polianilina depusă pe nichel scheletat se prezintă sub forma unui film continuu, aderent, care acoperă în totalitate suprafața, în timp ce pe substratul lucios filmul nu mai este compact, prezentând numeroase defecte, care pot genera exfolierea în timp [14].

Spectrele de difracție RX ale filmelor de polianilină s-au înregistrat cu ajutorul difractometrului Philips Xpert, lucrând cu radiația Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Domeniul de scanare a fost  $2\theta = 0^\circ - 120^\circ$ , iar puterea radiației  $U = 40 \text{ kV}$  și  $I = 50 \text{ mA}$ .

Un spectru tipic de difracție pentru electrodul modificat nichel-scheletat-polianilină este prezentat în figura 6.

Din difractograma electrodului de nichel-scheletat-polianilină prezentată în figura 6 se observă apariția picurilor atribuite substratului scheletat, ceea ce arată că filmul de polianilină este poros, observație confirmată și de datele de microscopie electronică.



**Figura 6.** Spectru de difracție RX pentru electrodul modificat nichel-scheletat-polianilină.

Prezența picurilor ascuțite în domeniul  $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ , caracteristice polianilinei, indică natura cristalină a polimerului. Distanța interlamelară, intensitatea și unghiul la care apar câteva picuri semnificative sunt prezentate în tabelul 3. Aceste valori sunt în concordanță cu datele de literatură [15,16].

**Tabelul 3.** Date spectrale pentru filmul de polianilină depus pe nichel scheletat.

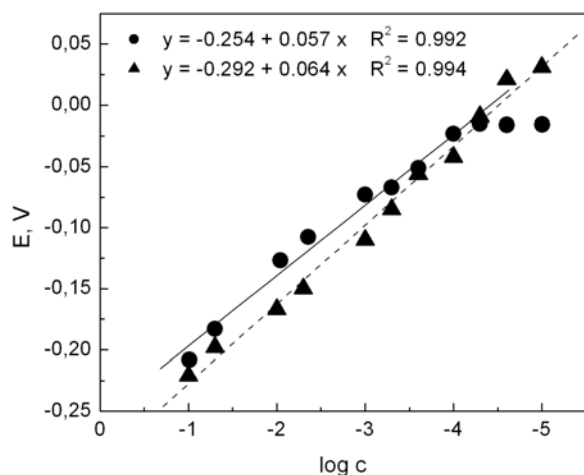
Distanța interlamelară, Å	Intensitatea relativă, %	Unghiul, $2\theta$
4,63	12,97	19,15
4,59	24,68	19,32
4,36	12,86	20,34
4,24	84,37	20,92
2,95	15,98	30,17
2,56	23,58	34,90

Se cunoaște că în timpul procesului de sinteză a polianilinei, anionii prezenți în mediul de sinteză sunt incorporați în matricea polianilinei ca anioni dopanți. Prin imersare în soluții ce conțin alt tip de anioni, polianilina schimbă anionii dopanți, printr-un proces de echilibru [17]. Datorită acestei comportări, polianilina poate fi folosită ca un separator ionic funcțional.

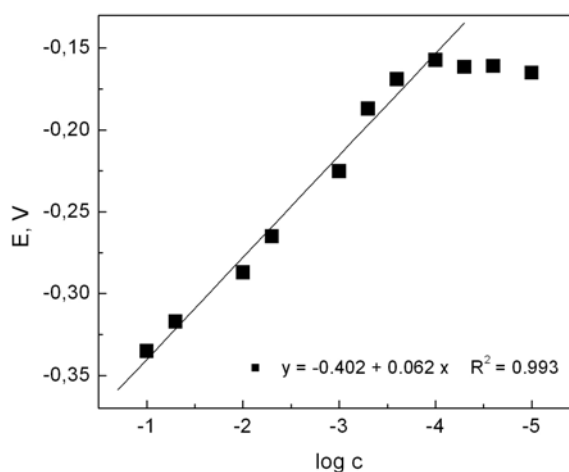
În continuare, electrodul modificat nichel-scheletat-polianilină a fost testat drept electrood indicator pentru anioni sulfat și halogenură. S-a urmărit variația potențialului electroodului modificat în soluții de sulfat, clorură, respectiv iodură de potasiu de diferite concentrații. Determinările potențimetrice s-au efectuat cu ajutorul unui milivoltmetru electronic E 0302, utilizând electroodul saturat de calomel drept referință. S-a determinat limita de detecție și stabilitatea în timp pentru fiecare anion în parte, precum și constanta de selectivitate în cazul anionilor clorură și iodură.

Înainte de determinările potențimetrice electroodul modificat nichel-scheletat-polianilină a fost condiționat în soluție de  $K_2SO_4$ , KCl, respectiv KI, cu concentrația  $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  (în funcție de natura anionului pentru care electroodul este utilizat). Etapa de condiționare este necesară pentru reducerea timpul de răspuns pe durata determinărilor potențimetrice.

Pentru trasarea curbelor de etalonare s-au preparat soluții de KCl, KI, respectiv  $K_2SO_4$ , de concentrații cunoscute, cuprinse în intervalul  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  (pH = 7,05). În figurile 7 și 8 sunt prezentate rezultatele obținute pentru cei trei anioni.



**Figura 7.** Curbe potențimetrice de calibrare pentru anioni clorură (●) și iodură (▲).



**Figura 8.** Curbe potențimetrice de calibrare pentru anioni sulfat.

Electrodul modificat nichel-scheletat-polianilină se comportă ca un electrod de ordinul II, valoarea potențialului electrodului depinzând de concentrația anionului din soluție conform unor relații de tip Nernst (ecuațiile 1 și 2):

$$E = E^{o'} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg c_{x^-} \quad (1);$$

$$E = E^{o''} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg c_{SO_4^{2-}} \quad (2)$$

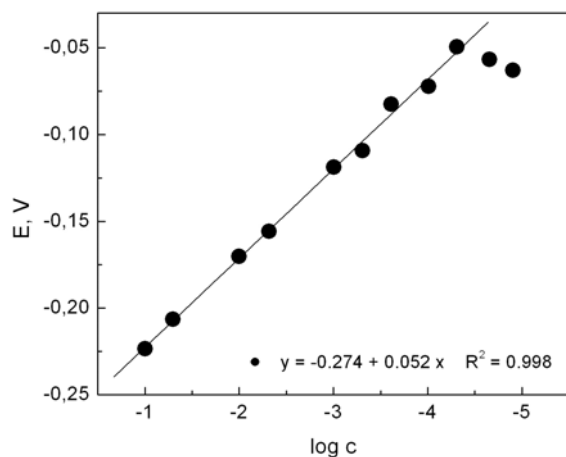
Ecuațiile (1) și (2) corespund unei variații liniare a potențialului funcție de concentrația ionului din soluție, cu forma generală  $y = a + b \cdot \lg x$ , în care  $a$  = ordonata la origine ( $E^{o'}$  respectiv  $E^{o''}$ ), iar  $b$  = panta dreptei ( $0,059 \text{ V decadă}^{-1}$ ).

Din figura 7 se constată că, la utilizarea electrodului modificat nichel-scheletat-polianilină pentru detecția ionului clorură, dependența teoretică a potențialului electrodului în funcție de concentrația ionului din soluție este respectată pe un domeniu de concentrații cuprins între  $10^{-1}$  -  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . De asemenea, valoarea experimentală a pantei drepte de etalonare (0,057) este foarte apropiată de valoarea teoretică.

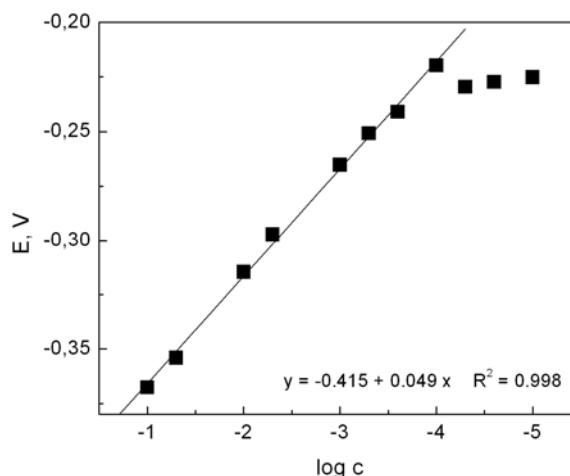
În cazul ionului iodură limita de detecție este de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  iar panta dreptei (0,064) are o valoare destul de apropiată de cea teoretică.

Rezultate similare se obțin și în cazul ionului sulfat, domeniul de detecție fiind cuprins în intervalul  $10^{-1}$  -  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , iar panta dreptei având valoarea de 0,062.

Stabilitatea electrodului modificat nichel-scheletat-polianilină a fost urmărită în timp, prin înregistrarea curbelor potențimetrice de calibrare la un interval de 3 luni, figurile 9 și 10. Rezultatele obținute arată că limita de detecție s-a păstrat, iar electrodul indicator poate fi folosit fără deviații majore în acest interval de timp [18].



**Figura 9.** Curbe potențimetrice de calibrare pentru anioni clorură, după 3 luni.



**Figura 10.** Curbe potențimetrice de calibrare pentru anioni sulfat, după 3 luni.

Pentru a urmări în ce măsură prezența ionului iodură influențează proprietățile indicatoare ale electrozului modificat nichel-scheletat-polianilină la detecția clorurii, s-a determinat constanta de selectivitate  $K_{Cl,I}$ .

Pentru calculul constantei de selectivitate s-a ales metoda soluțiilor separate. Aceasta presupune reprezentarea grafică a răspunsului potențiomtric al senzorului separat pentru anionul studiat și anionul interferent. Răspunsul electrozului indicator în prezența ambilor anioni este dat de relația (3):

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log(a_{Cl^-} + K_{Cl,I} \cdot a_{I^-}) \quad (3)$$

Pentru anionul detectat ( $Cl^-$ ) răspunsul electrozului este descris de relația (4) iar pentru anionul interferent ( $I^-$ ) de relația (5):

$$E_1 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-} \quad (4)$$

$$E_2 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log(K_{Cl,I} \cdot a_{I^-}) \quad (5)$$

La activități egale ale celor doi anioni se obține:

$$-\log K_{Cl,I} = \frac{E_2 - E_1}{2,303(RT/F)} \quad (6)$$

Valoarea constantei de selectivitate calculată pe baza acestor considerente, conform relației (6), este cuprinsă în intervalul 1,66 – 3,09. Selectivitatea electrozului modificat nichel-scheletat-polianilină este relativ scăzută, dar principalele caracteristici, date de răspunsul rapid și stabilitatea în timp, ușurința preparării și insolubilitatea în solvenți organici, asigură atractivitatea acestui electroz indicator.

Rezultatele experimentale obținute arată că electrozului modificat nichel-scheletat-polianilină poate fi utilizat drept electroz indicator pentru anioni clorură, iodură, respectiv sulfat, prezentând o limită de detecție de până la  $10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ . Mai mult, principalele avantaje pe care le conferă utilizarea acestui tip de electroz modificat constau în:

- preparare ușoară, în condiții reproductibile;
- aderență sporită a filmului de polianilină, datorită scheletării substratului;
- utilizarea substratului neconvențional de nichel scheletat este mai avantajoasă din punct de vedere economic decât utilizarea substraturilor convenționale (Pt, Au);
- instalarea rapidă a echilibrului.

## Bibliografie

- [1] X.Li, M.Ju, X.Li, *Sensors and Actuators B*, 97, 2004, 144-147.
- [2] V.Dixit, S.C.K.Misra, B.S.Sharma, *Sensors and Actuators B*, 104, 2005, 90-93.
- [3] Y.Tian, J.Wang, Z.Wang, S.Wang, *Sensors and Actuators B*, 104, 2005, 23-28.
- [4] G.Harsanyi, *Sensor Review*, vol. 20, no. 2, 2000, 98-105.
- [5] A.M.Zimer, R.Bertholdo, M.T.Grassi, A.G.Zarbin, L.H.Mascaro, *Electrochemistry Communications*, 5, 2003, 983-988.
- [6] M.Gerard, A.Chaubey, B.D.Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 2002, 345-359.
- [7] A.Kellenberger, N.Vaszilcsin, N.Duteanu, *Proceedings of the microCAD 2005*, Miskolc, 2005, 59-64.
- [8] A.Kellenberger, N.Vaszilcsin, M.Dan, *Proceedings of the microCAD 2005*, Miskolc, 2005, 65-70.
- [9] G.Sheela, M.Pushpavanam, S.Pushpavanam, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 2002, 627-633.
- [10] N. Vaszilcsin, M. Nemes, M. Birzescu, L. Noslopi, *Glasnik He iTeh.RS*, 40, 1998, 1.
- [11] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, N. Plesu, I. Manovicu, *Annals of West University Timisoara*, 12, 2003, 575-588.
- [12] H.S.Nalwa, *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, vol. 2, Ed. John Wiley & Sons Ltd. 1997, 503.



- [13] H.S.Nalwa, *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, vol. 3, Ed. John Wiley & Sons Ltd., 1997, 183.
- [14] A.Kellenberger, W.Brandl, N.Vaszilcsin, N.Plesu, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 2004, vol. 1, 311-313.
- [15] J.P.Pouget, M.Jozefowicz, A.J.Epstein, X.Tang, A.G.MacDiarmid, *Macromolecules*, 24,1991, 779.
- [16] W.Luzny, M.Sniechowski, J.Laska, *Synthetic Met.*, 126, 2002, 27.
- [17] A.A.Sayed, M.K.Dinesan, *Analyst*, 117, 1992, 61.
- [18] N.Plesu, A.Kellenberger, N.Vaszilcsin, W.Brandl, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 2004, vol. 1, 314-316.