

УДК 543.8+544.651.11

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНА НА ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.Н. Иванов, Г.А. Евтюгин, О.В. Масленникова

Аннотация

Рассмотрено влияние модификации стеклоуглеродного электрода на процессы электрополимеризации анилина, электрохимические и электрокаталитические характеристики образующегося покрытия. На примере нанесения нафтона и берлинской лазури показано, что модификация способна в значительных пределах варьировать характеристики определения маркеров – гидрохинона и гексацианоферрата (II) калия. Роль модификаторов связана с облегчением процессов переноса электрона внутри поверхностного слоя, стабилизацией электропроводящей допированной формы полианилина – эмералдин сульфата, а также с электростатическими взаимодействиями заряженного поверхностного слоя с молекулами маркеров. Найденные особенности поведения модифицированных стеклоуглеродных электродов могут найти применение при подборе рабочих условий нанесения полианилина для создания электрохимических сенсоров для определения различных органических соединений.

Введение

Электрополимеризованные проводящие материалы привлекают большое внимание в связи с развитием сенсорных технологий [1–3], электрохромными [4] и коррозионнозащитными свойствами. На сегодняшний день известны три базовых полимера, получаемых методами потенциостатической и потенциодинамической полимеризации и проявляющие электропроводность. Это полианилин, полипиррол и политиофен. Кроме них, известно значительное количество электрополимеризованных материалов, обладающих электрохимической активностью, но не электропроводных. Это продукты полимеризации ряда фенолов [5], фенотиазинов [6–8] и некоторых других гетероциклов [9, 10]. Интерес к методам электрополимеризации, проявляемый в последнее десятилетие, обусловлен сочетанием нескольких факторов. Во-первых, это резко возросшее внимание к материалам, применяемым в миниатюрных дисплейных устройствах в связи с бурным развитием бытовой электроники (мобильные телефоны, часы, дисплеи бытовых приборов и т. д.). Во-вторых, электрополимеризуемые материалы являются важным элементом химических и электрохимических сенсоров, поскольку идеально удовлетворяют требованиям масштабирования производства. Они позволяют быстро и достаточно дешево получать поверхностные слои преобразователей сигнала требуемой архитектуры и регулярного строения. Наконец, методы электрополимеризации с использованием подходов темплатного синтеза являются одним из ключевых элементов будущих техно-

логий создания биологического (биохимического) компьютера на основе синтетических биологических мембран и нуклеиновых кислот [11].

Полимеры, по составу аналогичные продуктам электрополимеризации, можно также получить путем химического окисления соответствующих мономеров, как правило, в неводных средах и при низкой температуре, чтобы избежать побочных процессов окислительной дегградации и ветвления, снижающих электропроводность продукта. С точки зрения последующего использования в составе сенсоров данный метод является не вполне удобным, поскольку образующийся полимер плохо растворим в большинстве органических растворителей и воде и загрязнен остаточными количествами окислителя.

Условия электрополимеризации оказывают определяющее влияние на состав и электрохимические характеристики продукта. Так, электропроводность, заряд и молекулярно-массовое распределение полианилина меняются в зависимости от природы минеральных кислот [12], режима электролиза [13–15] и присутствия поверхностно-активных веществ [16] и органических кислот [17–19]. Однако возможности предварительной модификации поверхности электрода, используемого для электроосаждения полианилина, изучены пока недостаточно и ограничены отдельными примерами полимерных (нафион [20–22] и ДНК [23]) полиионных соединений и переходных металлов и их комплексов [24–26].

Ранее нами было показано, что использование модификации электрода нафионом расширяет область рН чувствительности потенциала полианилина, меняет морфологию поверхности и улучшает характеристики холинэстеразного сенсора на его основе, функционирующего в щелочной области, т. е. вне области электропроводности «классического» полианилина [22].

В данной работе изучены электрокаталитические свойства полианилина, получаемого путем потенциодинамической полимеризации (циклирования потенциала) на электродах, модифицированных нафионом и берлинской лазурью (гексацианоферратом (II) железа (III)).

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы и оборудование. Для электрополимеризации использовали свежеперегнанный анилин, для предварительной модификации электродов – 25%-ный водный раствор глутарового альдегида (Sigma) и 5%-ную суспензию Нафиона в этаноле (Aldrich, Германия). В качестве электрохимических маркеров при амперометрических измерениях использовали гидрохинон (Reanal, Венгрия) и гексацианоферрат калия $K_4Fe(CN)_6$. Все другие реактивы были категории х.ч. и ч.д.а.

Измерения проводили в 0.005 М фосфатном буферном растворе, содержащем 0.1 М NaCl или KCl. Величину рН полученного раствора корректировали с помощью 10%-ных растворов KOH и HCl. Все рабочие растворы готовили путем растворения точной навески вещества в дистиллированной воде или этаноле с последующим аликвотным разбавлением до требуемой концентрации. Полученные растворы использовали в течение рабочего дня.

Электрополимеризацию анилина и последующие вольтамперометрические измерения проводили с помощью вольтамперометрических анализаторов «Эко-

тест-ВА» («Эконикс-Эксперт», г. Москва) и ИВА-5 («Ива», г. Екатеринбург). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод, представляющий собой стержень стеклоуглерода СУ 2500 (НИИГрафит, г. Москва) диаметром 2 мм, впрессованный в тефлоновую оболочку с токоотводом из нержавеющей стали. Противозатродом служила никелевая фольга площадью 3 см². Измерение рН осуществляли с помощью иономера «Экотетст-001» («Эконикс-Эксперт») в ячейке объемом 3 мл. рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянный рН-метрическим электродом ЭСЛ-63-07. Электродом сравнения во всех электрохимических измерениях являлся хлорсеребряный электрод ЭВЛ1М1 (ПО «Измеритель», г. Гомель, Беларусь).

1.2. Модификация электродов. Перед измерениями рабочую поверхность стеклоуглеродного электрода механически полировали оксидом алюминия, затем производили его электрохимическую очистку в 0.2 М растворе серной кислоты путем поляризации при 1.00 В в течение 3 мин.

Электрохимическое осаждение берлинской лазури производили из раствора, содержащего 2 мМ FeCl₃, 2 мМ K₃Fe(CN)₆, 1 М KCl и 3 мМ HCl, приготовленного непосредственно перед экспериментом путем смешения соответствующих 4 мМ растворов FeCl₃ и K₃Fe(CN)₆. Осаждение проводили в потенциостатическом режиме при 0.40 В в течение 10–60 с. Затем электрод промывали дистиллированной водой и активировали путем циклирования потенциала в интервале от –50 до 350 мВ при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (20 циклов) в растворе, содержащем 0.1 М KCl и 3 мМ HCl. После этого электрод промывали вторично и высушивали при 105°C в течение 60 мин.

Модификацию стеклоуглеродного электрода раствором нафiona проводили путем нанесения на рабочую поверхность 2 мкл раствора 0.0005–5%-ного нафiona в водном этаноле, полученного путем разбавления исходной 5%-ной суспензии с высушиванием при комнатной температуре в токе воздуха.

Электрополимеризацию анилина проводили на чистых или модифицированных стеклоуглеродных электродах из 0.07 М раствора анилина в 0.2 М H₂SO₄ путем десятикратного циклирования потенциала электрода в интервале от –200 до 1000 мВ при скорости развертки 40 мВ/с.

1.3. Электрохимические измерения. Измерения в режиме постоянноточковой вольтамперометрии проводили в 0.005 М фосфатном буферном растворе, содержащем в качестве индифферентного электролита KCl (электроды, модифицированные берлинской лазурью) или NaCl. В качестве сигнала маркера измеряли ток пика окисления/восстановления указанных соединений относительно фонового тока. Градуировочные графики строили методом добавок.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Полимеризация анилина на немодифицированных электродах. Циклирование потенциала в растворе анилина в серной кислоте приводит к характерным изменениям пиков, отвечающих обратимым процессам окислительно-восстановительного превращения отдельных форм полианилина (рис. 1). Пики А и В характеризуют переход полианилина из полностью восстановлен-

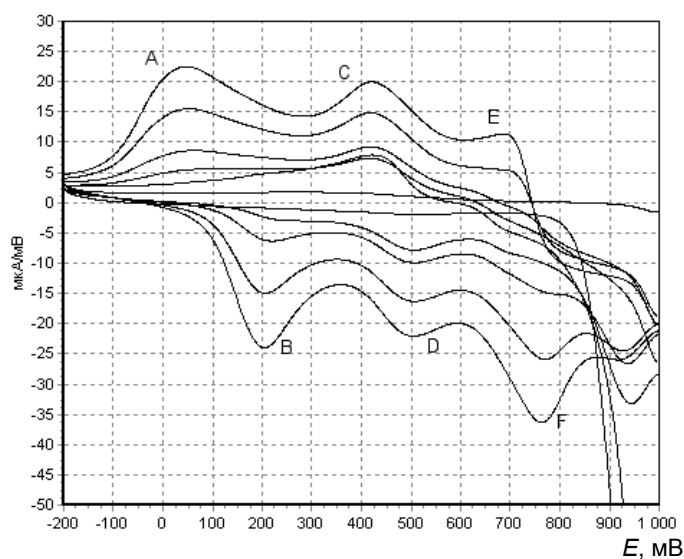
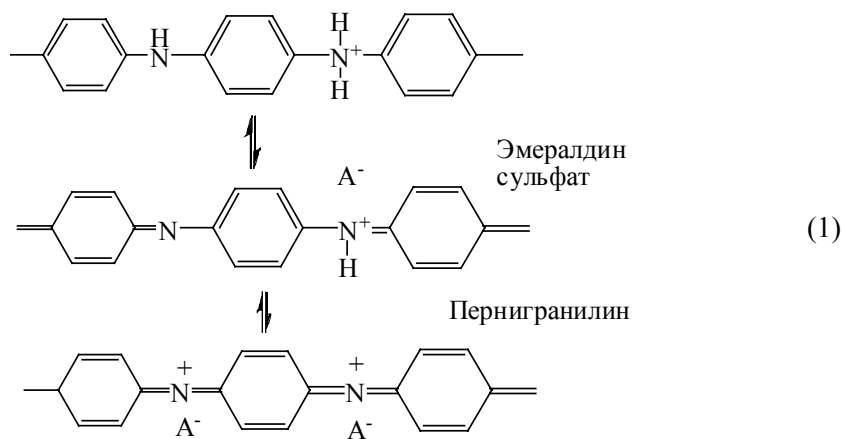


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на стеклоглеродном электроде в 0.07 M растворе анилина в 0.2 M серной кислоте. Приведены фоновая кривая, 1-й, 3-й, 5-й, 8-й и 10-й циклы. Обозначения пиков А–F см. в тексте

ной формы – лейкоэмералдина – в частично окисленную – эмералдин и его соль, пики E и F отвечают процессу дальнейшего окисления эмералдина до полностью окисленной формы пернигранилина (анилинового черного) (1), а также автокаталитического процесса дальнейшего роста полимера, в то время как пики C и D соответствуют электрохимическим процессам окисления и восстановления продуктов деградации полианилина и побочных продуктов окисления анилина – бензохинона и *p*-аминофенола.

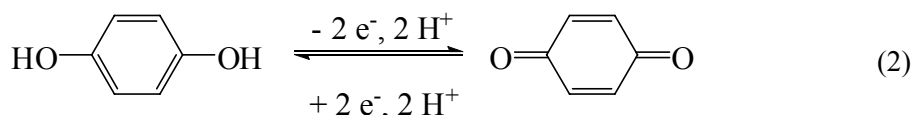


Высокая анодная поляризация электрода приводит к его частичной пассивации, что выражается в снижении значений анодных токов при потенциалах, больших 850 мВ. Вероятно, с этими же процессами связано накопление продуктов окислительной деградации полианилина. В то же время, с увеличением числа циклов полимеризации наблюдается непрерывный рост пленки полиани-

лина. Об этом свидетельствует увеличение анодных и катодных комплементарных пиков, соответствующих взаимному переходу редокс-форм полианилина (см. (1)).

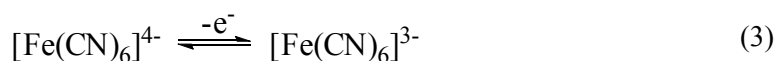
Увеличение рН приводит к закономерному изменению вольтамперограммы полианилина: сначала происходит сближение пиков и их слияние в один квази-обратимый пик при рН > 1.5. Положение сопряженных анодно-катодных пиков в слабокислой области мало зависит от рН: максимум катодного пика находится в области потенциалов 50–150 мВ, соответствующий ему анодный пик – при 200–300 мВ. При рН более 4.0 пики исчезают, а присутствие полимера на поверхности электрода выражается в несколько большем по сравнению с чистым стеклоуглеродном электроде фоновом токе.

Для оценки электрокаталитических свойств полианилина нами было изучено анодное окисление гидрохинона. Как оказалось, в кислой области рН вольтамперограммы, регистрируемые на электроде, покрытом полианилином, аддитивно складываются из токов, относящихся к электрохимическим превращениям полианилина и гидрохинона, претерпевающего обратимое двухэлектронное окисление в соответствии с (2).



Увеличение рН, сопровождающееся дедопированием полианилина и исчезновением его пиков на вольтамперограмме, слабо влияет на высоту и положение пиков окисления/восстановления пары гидрохинон/бензохинон. Из этого следует, что полианилин в нейтральной форме не создает дополнительного диффузионного торможения переноса гидрохинона из раствора к поверхности электрода, что говорит о хорошей проницаемости покрытия.

Другое поведение демонстрировал гексацианоферрат (II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, маркер, участвующий в обратимом переносе электрона, не сопряженном с переносом иона водорода (3).



Гексацианоферрат (II) несет отрицательный заряд, противоположный заряду эмералдина, присутствующего в солевой форме. Это способствует его удержанию в пределах поверхностного слоя полимера. Увеличение рН до величины более 4 блокирует перенос гексацианоферрата через поверхностную пленку в силу потери последней положительного заряда в результате дедопирования полианилина.

Окисление/восстановление гексацианоферрата (II) происходит при потенциалах окислительно-восстановительных реакций форм полианилина, что приводит к обмену электронов внутри пленки. Это выражается в увеличении анодного пика полианилина и исчезновении его катодного пика при добавлении в рабочий буферный раствор гексацианоферрата (рис. 2). При этом самостоятельного пика окисления маркера не наблюдается. Эффективность полианили-

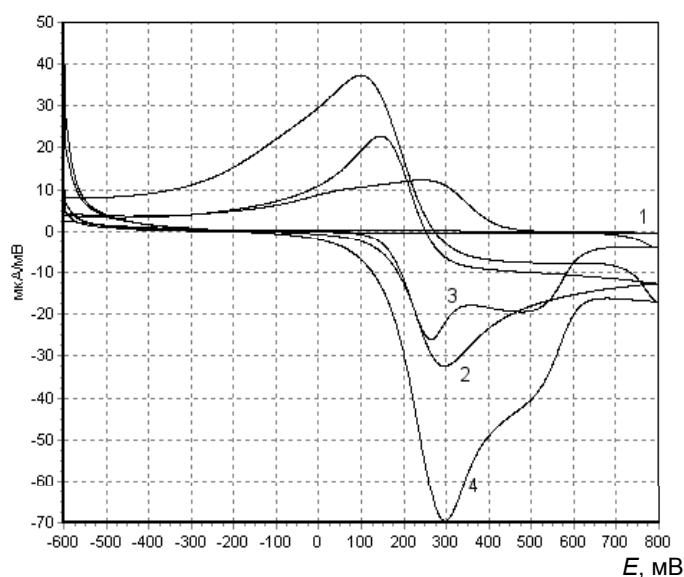


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на немодифицированном (1, 2) и модифицированном полианилином (3,4) стеклоуглеродном электродах в 0.005 М фосфатном буферном растворе, рН 4.0. 1, 3 – в отсутствие и 2, 4 – в присутствии 0.01 М гексацианоферрата (II) калия

на как медиатора контролируется скоростью его внедрения в поверхностную пленку, недостаточной в условиях эксперимента. В результате чувствительность сигнала (тока окисления при 300 мВ) к концентрации гексацианоферрата на чистом электроде и на электроде, покрытом полианилином, оказалась практически одинаковой.

2.2. Полимеризация анилина на электроде, модифицированном нафионом. Для расширения интервала рН-устойчивости допированной формы полианилина, участвующей в электрокаталитических процессах, был изучен процесс полимеризации анилина на электроде, модифицированном нафионом.

Нафион несет отрицательный заряд и часто используется в конструкции химических и биохимических сенсоров для уменьшения неспецифической сорбции компонентов пробы и снижения влияния буферной емкости на аналитический сигнал [27]. Известно также, что он способен к допированию полианилина за счет наличия ионизированных сульфогрупп и может образовывать гомогенные пленки с включением в них полианилина. Формирование таких пленок предполагает либо смешение нафиона и полианилина в органическом растворителе с последующим осаждением на электроде при выпаривании или разбавлении водой, либо введение нафиона в раствор анилина, используемый на стадии электрополимеризации.

Нами был использован другой подход. Нафион наносили на стеклоуглеродный электрод из расчета 3 мкл суспензии на электрод, высушивали и далее проводили полимеризацию анилина в режиме циклического сканирования потенциала. Концентрация суспензии 0.1% соответствует нанесению 1 мкг/см² нафиона в расчете на геометрическую площадь поверхности рабочего электрода.

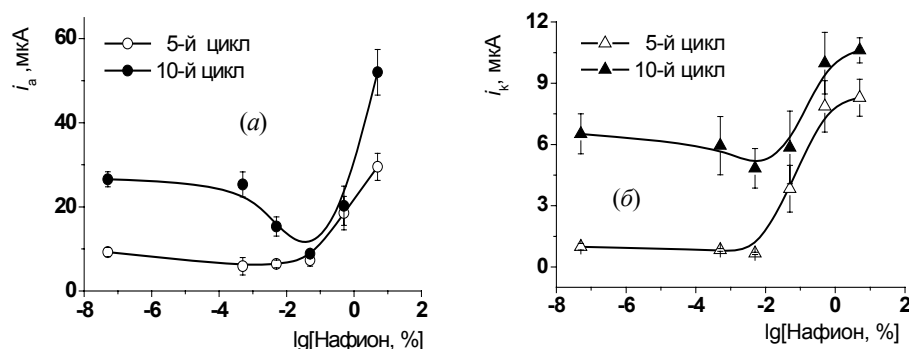


Рис. 3. Зависимость токов окисления при 800 мВ (а) и восстановления при 600 мВ (б) от концентрации суспензии нафiona, использованной для модификации стеклоглеродный электрод. Электрополимеризация анилина из 0.07 М раствора в 0.2 М серной кислоте

До концентрации 0.05% нафion практически не влияет на рост пленки полианилина во время первых циклов полимеризации и приводит к некоторому замедлению роста пленки на последних циклах. Также наблюдается существенное уменьшение анодного пика вблизи 800 мВ, отвечающего за каталитический процесс окисления анилина, что может быть вызвано диффузионным ограничением переноса анилина к активным центрам полимеризации. Дальнейшее увеличение концентрации нафiona ускоряет рост пленки полианилина уже на первых циклах полимеризации. Это выражается в увеличении тока пиков, соответствующих процессам перехода между различными редокс-формами полианилина, а также окисления исходного мономера (рис. 3).

Первоначальное образование допированных комплексов полианилина внутри пленки нафiona способствует увеличению электропроводности полианилина. В области малых концентраций модификатора поверхность электрода полностью не закрывается, что было подтверждено данными атомно-силовой микроскопии [22], поэтому комплексы нафion – полианилин остаются доступны для молекул анилина, поступающего из раствора, в течение большего числа циклов полимеризации, чем при высокой концентрации модификатора, когда уже после первых трех-пяти циклов сканирования потенциала происходит стерическое блокирование комплексов. После этого влияние нафiona носит опосредованный характер и проявляется в расширении области допирования образующегося полимера.

Следует также отметить уменьшение промежуточных пиков С и D, которые присутствуют на рис. 1 и соответствуют образованию побочных продуктов окислительной деградации полимера – бензохинона и *n*-аминофенола. Это также свидетельствует о том, что нафion повышает эффективность полимеризации и качество образующегося продукта.

Несмотря на то, что нафion в целом благоприятно влияет на процесс полимеризации анилина, его присутствие по-разному меняет характеристики определения маркеров электрокаталитических характеристик полианилина. Так, с увеличением концентрации нафiona происходит закономерное снижение токов окисления гидрохинона, проявляющееся при концентрации гидрохинона более

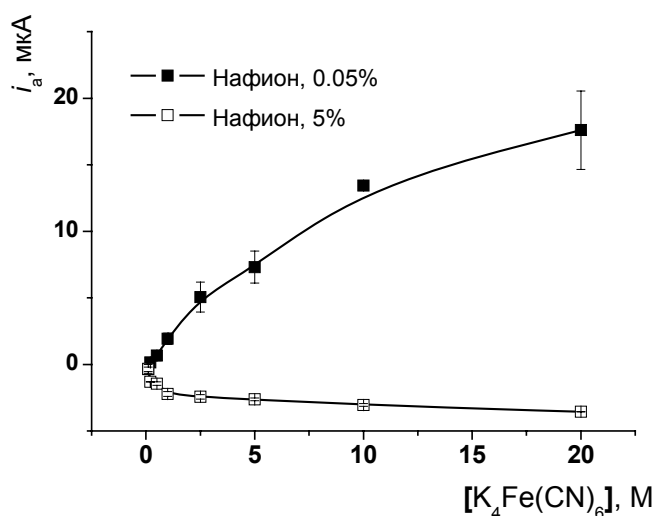


Рис. 4. Зависимость анодного тока при 350 мВ на электроде, покрытом нафием и полианилином, от концентрации гексацианоферрата (II); 0.005 М фосфатный буферный раствор, pH 4.0

5.0 мМ. Вероятно, это связано с тем, что нафием стабилизирует солевую форму полианилина и как следствие снижает скорость переноса иона водорода от гидрохинона по сравнению с немодифицированным полимером.

В случае гексацианоферрата (II) влияние нафия проявляется еще больше. При концентрации суспензии нафия 0.05% регистрируется увеличение анодного пика окисления полианилина в 1.2–1.5 раза по сравнению с аналогичным изменением сигнала на электроде, покрытом немодифицированным полианилином. При этом самостоятельного пика окисления гексацианоферрата также не наблюдалось. Увеличение концентрации нафия в суспензии подавляет электрокаталитический процесс вплоть до снижения обратимости окисления эмералдин сульфата (рис. 4).

Возможной причиной ингибирования переноса электрона является снижение эффективности стабилизации эмералдина нафием за счет отрицательного заряда иона маркера.

2.3. Полимеризация анилина на электроде, модифицированном берлинской лазурью. Гексацианоферрат (II) железа (III) ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) является эффективным медиатором электронного переноса, применяемым для вольтамперометрического определения пероксида водорода [28], аминов и фенолов и ряда других соединений [29–31]. Поскольку ионы натрия ингибируют электрокаталитическую активность берлинской лазури, в состав буферного раствора вместо хлорида натрия вносили ту же концентрацию хлорида калия. Ранее влияние берлинской лазури на электрохимические характеристики полианилина подробно не изучалось, хотя отмечалось положительное влияние модификатора на электрохромные [32] свойства полианилина и влияние гексацианоферрата никеля (II) на морфологию пленки полианилина [33].

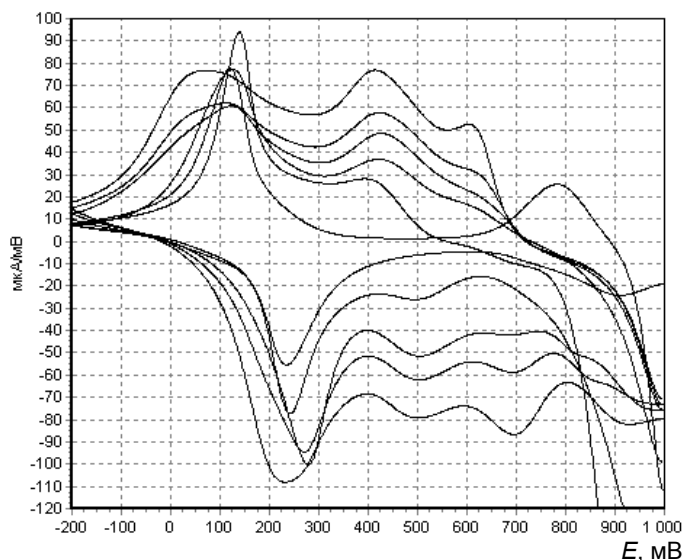


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы полимеризации анилина из 0.07 М раствора в 0.2 М серной кислоте на стеклоуглеродном электроде, модифицированном берлинской лазурью, до добавления анилина в раствор, на 1-м, 3-м, 5-м, 8-м и 10-м цикле сканирования потенциала

На циклических вольтамперограммах, полученных в процессе электрополимеризации (рис. 5), присутствуют пики, характерные и для берлинской лазури, и для полианилина. При этом зафиксировано ускорение роста пленки полианилина, максимальное при времени осаждения берлинской лазури, равном 40 с. Последующее осаждение модификатора из солянокислого раствора компонентов приводит к некоторому снижению высоты пиков полианилина, вероятно, в силу снижения электропроводности слоя берлинской лазури при его утолщении.

Параллельно повышению эффективности полимеризации анилина наблюдалось снижение потенциала пика окисления гидрохинона на 150 мВ до 450 мВ, а чувствительность определения возрастала более чем в два раза по сравнению с немодифицированным электродом. Поскольку гексацианоферрат (II) входил в состав поверхностного модифицирующего слоя берлинской лазури, его электрохимические характеристики на электроде, модифицированном берлинской лазурью и полианилином, не изучали.

Таким образом, берлинская лазурь показала наилучшие характеристики полимеризации анилина и электрокаталитического определения гидрохинона. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, гексацианоферрат (II) железа (III) проявляет обратимое одноэлектронное окисление/восстановление в том же интервале потенциалов, что и окисление/восстановление эмералдина, что облегчает процесс электронного переноса внутри поверхностной пленки. В результате не только повышается эффективность роста пленки полимера, но и облегчается перенос электрона в системе берлинская лазурь – полианилин – гидрохинон. Вторая причина связана с отсутствием мешающего влияния кинетически заторможенных стадий переноса ионов водорода между компонентами пленки и гидрохиноном. Обобщение полученных результатов электрокатали-

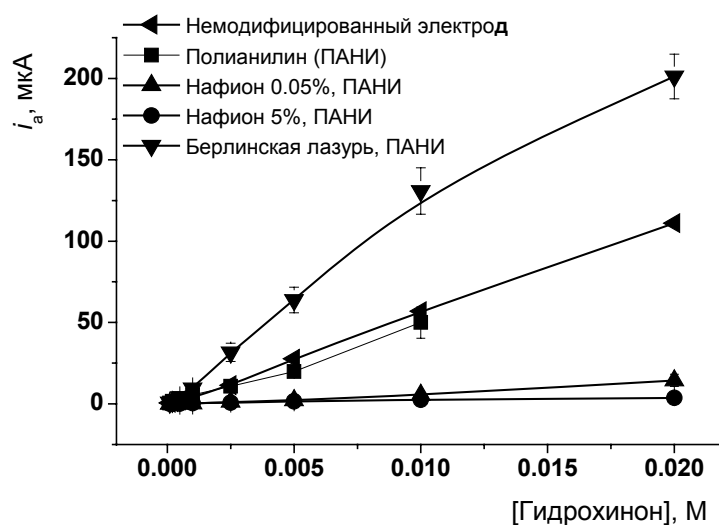


Рис. 6. Градуировочные зависимости для гидрохинона на модифицированных стеклоуглеродных электродах

тического окисления гидрохинона на различных модифицированных электродах приведено на рис. 6.

3. Выводы

Модификация стеклоуглеродного электрода до проведения полимеризации анилина позволяет эффективно варьировать электрокаталитическую активность образующегося полианилина в отношении различных соединений. На примере гидрохинона и гексацианоферрата показано, что эффективность электрокатализа и аналитические характеристики определения указанных соединений зависят от заряда и сопряженных стадий переноса иона водорода. Кроме того, имеет значение влияние маркера на процессы стабилизации солеобразной формы полианилина (эмералдин сульфата), особенно при расширении области допирования полианилина в присутствии нафийона. Влияние модификаторов на процесс полимеризации анилина и его электрокаталитические свойства проявляются сходным образом, однако процесс переноса электрона может сопровождаться кинетически и диффузионно заторможенными стадиями допирования/дедопирования полианилина и сопряженного переноса иона водорода на редокс-пару маркера (гидрохинон/бензохинон).

Найденные закономерности могут найти применение при подборе рабочих условий нанесения полианилина для создания электрохимических сенсоров для определения различных органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-33162).

Summary

A.N. Ivanov, G.A. Evtugyn, O.V. Maslennikova. The influence of conditions for polyaniline synthesis on its electrocatalytical properties.

The influence of glassy carbon electrode modification of the aniline electropolymerization and electrochemical and electrocatalytic properties of the coating obtained are considered. As shown for Nafion and Prussian Blue as example, the modification makes it possible to alter the characteristics of the marker determination, i.e. hydroquinone and hexacyanoferrate (II). The modifier affect can be related to promotion of the electron transfer in the surface layer, stabilization of electroconductive doped form of polyaniline, i.e. emeraldin sulfate, as well as to the electrostatic interaction of charged surface of the layer with marker molecules. The results can be used for selecting conditions of aniline electropolymerization for the development of the sensors devoted to the detection of various organic compounds.

Литература

1. Handbook of organic conductive molecules and polymers. V. 2. Conductive polymers – synthesis and electric properties / Ed. H.S. Nalwa. – Chichester: J. Willey and Sons, 1997. – 872 p.
2. *Palmisano F., Zambonin P.G., Centonze D.* Amperometric biosensors based on electro-synthesized polymeric films // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2000. – V. 366. – P. 586–601.
3. *Cosnier S.* Affinity biosensors based on electropolymerized films // *Electroanalysis.* – 2005. – V. 17. – P. 1701–1715.
4. *Prakash S.R.* Electrochemistry of polyaniline: study of the pH effect and electrochromism // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2002. – V. 83. – P. 378–385.
5. *Özden M., Ekinçi E., Karazöçler A.E.* Electrochemical synthesis and optimization of poly(4-methoxyphenol) film as a sensor material // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1998. – V. 68. – P. 1941–1947.
6. *Brett C.M.A., Inzelt G., Kertesz V.* Poly(methylene blue) modified electrode sensor for haemoglobin // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 385. – P. 119–123.
7. *Gao Q., Cui X., Yang F., Ma Y., Yang X.* Preparation of poly(thionine) modified screen-printed carbon electrode and its application to determine NADH in flow injection analysis system // *Biosens. Bioelectron.* – 2003. – V. 19. – P. 277–282.
8. *Yang R., Ruan C., Deng J.* A H₂O₂ biosensor based on immobilization of horseradish peroxidase in electropolymerized methylene green film on GCE // *J. Appl. Electrochem.* – 1998. – V. 28. – P. 1269–1275.
9. *Ivanova Y.N., Karyakin A.A.* Electropolymerization of flavins and the properties of the resulting electroactive films // *Electrochem. Commun.* – 2004. – V. 6. – P. 120–125.
10. *Karyakin A.A., Karyakina E.E., Schmidt H.-L.* Electropolymerized azines: a new group of electroactive polymers // *Electroanalysis.* – 1999. – V. 11. – P. 149–155.
11. *Saxena V., Malhotra B.D.* Prospects of conducting polymers in molecular electronics // *Current Applied Physics.* – 2003. – V. 3. – P. 293–305.
12. *Harima Y., Patil R., Yamashita K., Yamamoto N., Ito S., Kitani A.* Mobilities of charge carriers in polyaniline films // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 345. – P. 239–244.
13. *Rajendran V., Gopalan A., Vasudevan N., Chen W., Wen T.* Growth behaviour of polyaniline films deposited by pulse potentiostatic method // *Materials Chem. Phys.* – 2000. – V. 65. – P. 320–328.
14. *Duić L., Mandić Z., Kovač S.* Polymer-dimer distribution in the electrochemical synthesis of polyaniline // *Electrochim. Acta.* – 1995. – V. 40. – P. 1681–1688.

15. *Mondal S.K., Prasad K.P., Munichandraiah N.* Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods // *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 148. – P. 275–286.
16. *Karami H., Mousavi M.F.* Dodecyl benzene sulfonate anion-selective electrode based on polyaniline-coated electrode // *Talanta*. – 2004. – V. 63. – P. 743–749.
17. *Martyak N.M., McAndrew P., McCaskie J.E., Dijon J.* Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium // *Progress in Organic Coatings*. – 2002. – V. 45. – P. 23–32.
18. *Palaniappan S.* Chemical and electrochemical polymerization of aniline using tartaric acid // *Europ. Polymer J.* – 2001. – V. 37. – P. 975–981.
19. *Mazieikiene R., Malinauskas A.* Doping of polyaniline by some redox active organic anions // *Europ. Polymer J.* – 2000. – V. 36. – P. 1347–1353.
20. *Lai E.K.W., Beattie P.D., Orfino F.P., Simon E., Holdcroft S.* The electrochemical oxygen reduction at composite films of Nafion, polyaniline and Pt // *Electrochimica Acta*. – 1999. – V. 44. – P. 2559–2569.
21. *Андреев В.Н.* Влияние кислотности раствора на электрохимическое поведение пленок нафион – полианилин // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41. – С. 224–227.
22. *Евтюгин Г.А., Будников Г.К., Иванов А.Н.* Электрохимические биосенсоры на основе графитовых электродов, модифицированных полианилином, для определения фосфорорганических пестицидов // *Укр. хим. журн.* – 2005. – Т. 71, № 9. – С. 51–59.
23. *Nickels P., Dittmer W.U., Beyer S., Kotthaus J.P., Simmel F.C.* Polyaniline nanowire synthesis templated by DNA // *Nanotechnology*. – 2004. – V. 15. – P. 1524–1529.
24. *Hu C., Chen E., Lin J.* Capacitive and textural characteristics of polyaniline-platinum composite films // *Electrochim. Acta*. – 2002. – V. 47. – P. 2741–2749.
25. *Matveeva E.S., Gimenez C.F., Tejera M.J.G.* Charge transfer behaviour of the indium-tin oxide/polyaniline interface: dependence on pH and redox state of PANI // *Synthetic Metals*. – 2001. – V. 123. – P. 117–123.
26. *Khanna P.K., Singh N., Charan S., Viswanath A.K.* Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism // *Materials Chem. Phys.* – 2005. – V. 92. – P. 214–219.
27. *Soldatkin A.P., Volotovskiy V., El'skaya A.V., Jaffrezic-Renault N., Martelet C.* Improvement of urease based biosensor characteristics using additional layers of charged polymers // *Anal. Chim. Acta*. – 2000. – V. 403. – P. 25–29.
28. *Karyakin A.A., Karyakina E.E.* Prussian Blue-based “artificial peroxidase” as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors // *Sensors Actuators. B*. – 1999. – V. 57. – P. 268–273.
29. *Karyakin A.A.* Prussian Blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications // *Electroanalysis*. – 2001. – V. 13. – P. 813–819.
30. *Ricc F., Amine A., Palleschi G., Moscone D.* Prussian Blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability // *Biosens. Bioelectron.* – 2003. – V. 18. – P. 165–174.
31. *Ricci F., Arduini F., Amine A., Moscone D., Palleschi G.* Characterisation of Prussian blue modified screen-printed electrodes for thiol detection // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 563. – P. 229–237.
32. *Jelle B.P., Hagen G.* Electrochemical multilayer deposition of polyaniline and Prussian Blue and their application in solid state electrochromic windows // *J. Applied Electrochem.* – 1998. – V. 28. – P. 1061–1065.

33. *Kulesza P.J., Miecznikowski K., Malik M.A., Galkowski M., Chojak M., Caban K., Wieckowski A.* Electrochemical preparation and characterization of hybrid films composed of Prussian blue type metal hexacyanoferrate and conducting polymer // *Electrochimica Acta.* – 2001. – V. 46. – P. 4065–4073.

Поступила в редакцию
18.01.07

Иванов Алексей Николаевич – научный сотрудник кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *aivanov@ksu.ru*

Евтюгин Геннадий Артурович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Gennady.Evtugyn@ksu.ru*

Масленникова Ольга Вадимовна – студент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.