

Leitfähige Polymere in Chemo- und Biosensoren

Ulrich Lange¹, Vladimir M. Mirsky²

1) Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg, 93040 Regensburg

2) Nanobiotechnologie - BCV, Hochschule Lausitz, 01968 Senftenberg

Die faszinierendste Eigenschaft π -konjugierter Polymere ist ihre intrinsische elektrische Leitfähigkeit und die Fähigkeit, diese um bis zu 10 Größenordnungen zu verändern. Die Leitfähigkeit dieser Polymere ist in ihrem neutralen (ungeladenen) Zustand sehr gering, steigt aber stark an, wenn Ladungsträger durch Oxidation (p-doping) oder Reduktion (n-doping) im konjugierten Rückgrat dieser Polymere erzeugt werden. Die Bildung von Ladungsträgern geht einher mit der Änderung der optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Polymere. Diese Eigenschaft ist das Grundprinzip für die Anwendungen von verschiedenen leitfähigen Polymeren in Chemosensoren und die Verwendung dieser Chemosensoren als Transduktoren (Signalwandler) in Biosensoren [1].

Alle leitfähigen Polymere sind sensitiv gegenüber redox-aktiven Substanzen und einige wie zum Beispiel Polyanilin oder Polypyrrol auch gegenüber Säuren / Basen [1].

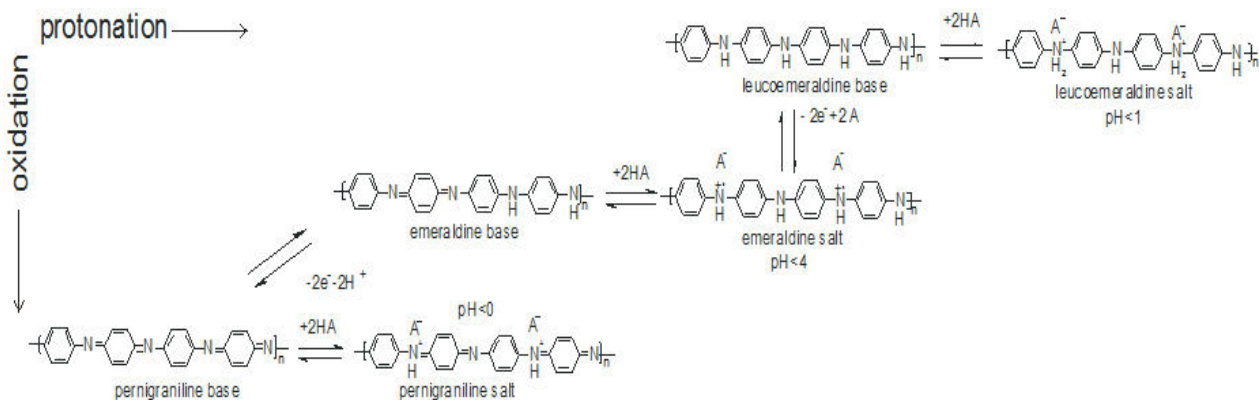


Bild 1: Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Polyanilin Zuständen [1].

Um spezifische Wechselwirkungen mit bestimmten Analyten zu erhalten, können die Polymere mit Rezeptoren modifiziert werden [2]. Die Rezeptoren können kovalent an das konjugierte System gebunden oder in der Polymer Matrix physikalisch immobilisiert werden. Als Rezeptoren können beispielsweise Boronsäuren, Kronenether, DNS, Proteine oder Metall- bzw. Metalloxid Nanopartikel verwendet werden [2]. Immobilisiert auf leitfähigen Polymeren, haben solche Rezeptoren einen wichtigen Vorteil gegenüber Monomer basierenden Rezeptoren: In diesem Fall sind die Rezeptoren seriell eingeschaltet und die Bindung mit nur einem Rezeptor blockiert den Ladungsübertrag durch die ganze Polymerkette [3].

In der Literatur gibt es einige kürzlich erschienene Reviews über den Einsatz leitfähiger Polymere in Chemo- und Biosensoren. Einen Überblick über die Anwendung von leitfähigen Polymeren in Chemo- und Biosensoren sowie eine Erläuterung verschiedener Signalwandler-Techniken und den

Einsatz kombinatorischer Techniken zur Evaluation von Sensor Materialien werden in [1] gegeben. In [2] werden die Eigenschaften von Rezeptoren auf der Basis von leitfähigen Polymeren diskutiert und Beispiele von kovalent und nicht kovalent immobilisierten Rezeptoren gegeben. Verschiedene Messtechniken in konduktometrischen Sensoren auf der Basis von leitfähigen Polymeren werden in [4] ausführlich diskutiert.

Materialien

Bei der Wahl des geeigneten Polymers für einen Sensor sollten verschiedene Kriterien wie die Wechselwirkung mit dem Analyten, der Redox-Zustand im Normalzustand, die Wechselwirkung mit Stör-Analyten, die Stabilität und die Verarbeitbarkeit des leitfähigen Polymers berücksichtigt werden. Um die Sensitivität und die Selektivität zu erhöhen, kann der Polymer-Film mit anderen Materialien wie Biomolekülen oder Metall- bzw. Metalloxid-Nanopartikeln modifiziert werden.

Leitfähige Polymerfilme können durch verschiedene Methoden erzeugt werden. Die Elektropolymerisierung erlaubt eine kontrollierte Abscheidung des Polymers aus einer Monomer-Lösung direkt auf dem zu beschichtenden Substrat. Unlösliche Polymere wie Polyanilin, Polypyrrol oder Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) können durch Zugabe von Detergentien wie Dodecylbenzensulfonsäure oder Polystyrensulfonsäure (PSS) zur Monomerlösung in stabile kolloide Lösungen überführt werden. Diese können dann durch Spincoating, Spraycoating oder durch Inkjet-Druck [5] als dünne Filme aufgebracht werden. Weitere Techniken zur Herstellung dünner Filme sind die Layer-by-Layer Technik [6], welche eine Abscheidung von leitfähigen Polymeren in Kombination mit ionischen Polymeren [6], Biomolekülen oder Metal-Nanopartikeln [7] ermöglicht oder die Langmuir-Blodgett-Technik [8].

Chemoresistoren und elektrochemische Transistoren

Die Messung der Leitfähigkeit ist wahrscheinlich das am häufigsten verwendete Sensorprinzip im Bereich der Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren, Kohlenstoffnanoröhren und Graphen [4]. Diese Technik bietet eine Reihe von Vorteilen:

(i) Eine hohe Sensitivität, (ii) Ein einfaches Setup, das trotzdem sehr genaue Messungen ermöglicht, (iii) Diese Sensoren können mit Nanodrähten realisiert werden. Deshalb ist die Technik kompatibel mit dem Trend zur Miniaturisierung, (iv) Einzelne Sensoren können leicht in ein Array kombiniert werden, (v) Mit Hilfe der RFID Technologie können kontaktlose Messungen durchgeführt werden. Chemoresistoren und elektrochemische Transistoren werden hauptsächlich als Gassensoren verwendet, desweiteren aber auch als pH-Sensoren, Sensoren für Redox-aktive Analyten wie NADH, H₂O₂ oder Hydrazin [4] und in Kombination mit spezifischen Rezeptoren für Analyten wie zum Beispiel Dopamin [9] oder Ca²⁺-Ionen [10]. Durch Kombination mit Enzymen können diese Sensoren auch als Biosensoren verwendet werden [1].

Messtechniken in Chemoresistoren

Es gibt verschiedene Techniken, um die konduktometrische Antwort in solchen Sensoren zu messen. Die einfachste ist sicherlich die Verwendung eines Chemoresistors. In der häufig verwendeten 2-Punkt Technik wird das leitfähige Polymer zwischen zwei oft interdigitalen Elektroden, die durch einen schmalen Spalt getrennt sind, abgeschieden. Die Leitfähigkeit wird dann durch Anlegen eines konstanten Stromes oder einer Spannung (DC oder AC) zwischen den beiden Elektroden und der Messung des resultierenden Stromes bestimmt. Der Nachteil dieser Technik ist, dass der Widerstand der Leiterbahnen sowie der Kontaktwiderstand zum gemessenen Widerstand beitragen. Um den Widerstand beziehungsweise die Leitfähigkeit der Polymerschicht ohne diese Einflüsse zu messen, wird die 4-Punkt Technik benutzt. Üblicherweise werden dabei 4 parallele metallische Leiterbahnen als Kontakte benutzt. Um allerdings die Sensoroberfläche effektiver nutzen zu können, wurde eine Interdigitalstruktur für 4-Punkt Messungen entworfen (Bild 2). Zur kombinatorischen Sensor Material Entwicklung wurden diese Elektroden zu einem Array bestehend aus 96 einzelnen Elektroden kombiniert (Bild 2). Durch die Beschichtung verschiedener einzelner Elektroden mit unterschiedlichen Polymeren erhält man relativ spezifische Sensor Arrays, die zum Beispiel in künstlichen Nasen oder Zungen verwendet werden können [1].

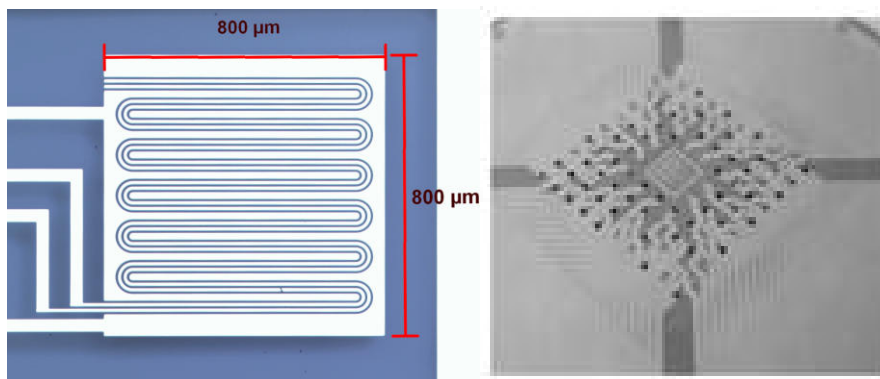


Bild 2: Design einer Elektrode für 4-Punkt Messungen (links) und Kombination von 96 dieser Elektroden in ein Array (rechts).

Durch Kombination der 2- und 4-Punkt Technik erhält man die simultane 2- und 4-Punkt Messung, die sowohl Informationen über den Polymerwiderstand als auch über den Kontaktwiderstand liefert. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Qualität der Kontakte zwischen Elektrode und Polymerfilm zu ziehen und ermöglicht damit eine Art Qualitätskontrolle des Sensors.

Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Messtechniken in Chemoresistoren, sowie ein Überblick über Kontaktwiderstandsmessungen finden sich in [4].

Elektrochemische Transistoren

Eine Messanordnung, welche die Kontrolle des Redox-Zustandes des leitfähigen Polymer Films über den Messelektroden ermöglicht, nennt man elektrochemischer Transistor. Dabei wird das Potential einer Messelektrode durch Anlegen einer Potentialdifferenz gegenüber einer Hilfselektrode (Gate) kontrolliert. Es können sowohl 2-Elektroden Systeme als auch die in der Elektrochemie üblicheren 3-Elektroden Systeme verwendet werden. Diese Messanordnung wurde 1984 von Wrighton et al. vorgeschlagen [11] und wird seitdem von verschiedenen Gruppen für Sensor-Anwendungen verwendet. Die Kontrolle des Redox-Zustandes des leitfähigen Polymers ist zum einen wichtig in konduktometrischen Sensoren, die nicht auf einer Änderung des Redox-Zustandes des Polymers basieren, sondern auf Änderungen des pH-Wertes, der Ionenkonzentration oder dem Binden von Analytmolekülen an Rezeptoren, die an das konjugierte Rückgrat dieser Polymere geknüpft sind. Die Fixierung des Redox-Zustandes verhindert so die unerwünschte Querempfindlichkeit gegenüber Änderungen der Konzentration von redoxaktiven Substanzen in der Lösung.

Zum anderen ermöglicht diese Kontrolle eine schnelle Regeneration von Sensoren für Redox-aktive Moleküle, da das Polymer nach der Messung elektrochemisch sehr schnell wieder in seinen ursprünglichen Redoxzustand gebracht werden kann [12].

Eine weitere Möglichkeit, elektrochemische Transistoren in Sensoren zu verwenden, ist der Einsatz von chemosensitiven Gate-(Referenz)-Elektroden in Kombination mit der leitfähigen Polymer Schicht über den Messelektroden [4]. In diesem Fall hat der Polymerfilm nur eine Signalwandler Funktion, welche das Potential zwischen der Gate-(Referenz)-Elektrode und den Messelektroden in einen Leitfähigkeitswert transferiert. Als chemosensitive Elektroden kommen beispielsweise Ionen-selektive Elektroden in Frage oder Elektroden, an denen elektrochemische Reaktionen in Anwesenheit des Analyten stattfinden. Durch die Wechselwirkung des Analyten mit der Gate-Elektrode verschiebt sich deren Potential und als Folge der konstanten Potentialdifferenz zwischen Gate und Messelektroden auch das Potential des leitfähigen Polymerfilms, was sich in einer Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar macht.

Für all diese Anwendungen ist es praktisch, die Gate-Elektrode (Referenz- und Gegenelektrode) zusammen mit den Elektroden für die Leitfähigkeitsmessung auf einem Chip zu haben. Zu diesem Zweck wurden Chips entworfen, die zusätzlich zu den 4 Messelektroden noch eine Leiterbahn als Referenz- und eine weitere als Gegenelektrode enthalten (Bild 3).

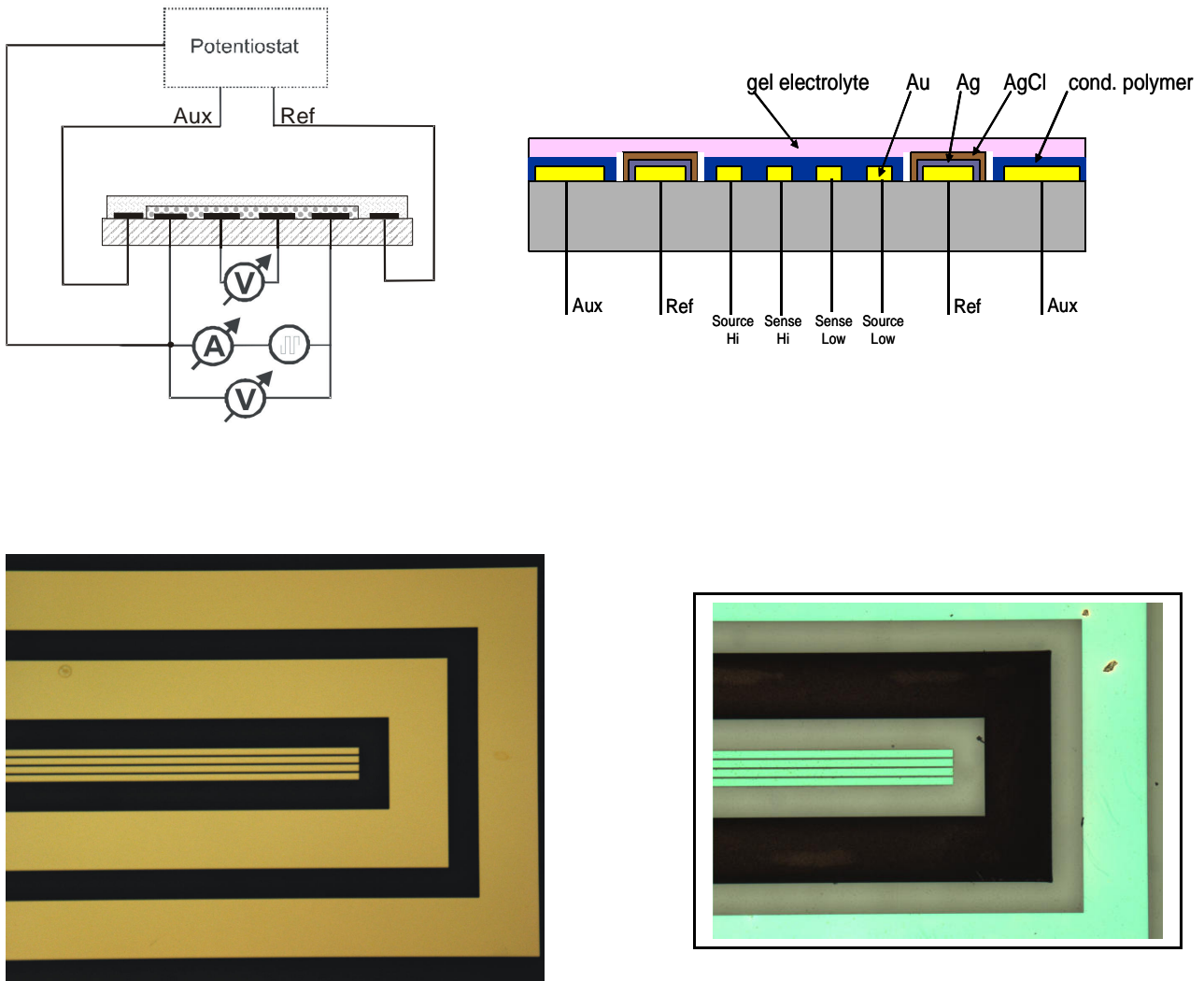


Bild 3: **Oben:** Setup eines elektrochemischen Transistor mit simultaner 2- und 4-Punkt Messung (links oben) und Design des Chips für solche elektrochemischen Transistoren (rechts oben). **Unten:** Vergrößerte Aufnahme eines solchen Chips mit vier Messelektroden und einer Referenz- und Gegenelektrode. Bild links zeigt den unbeschichteten Chip, rechts sind die Messelektroden und die Gegenelektrode mit Polyanilin beschichtet und die Referenzelektrode mit Ag / AgCl.

Die Referenz-Elektrode wurde mit einer Ag / AgCl Schicht beschichtet, während die Messelektroden und die Gegenelektrode mit Polyanilin oder Polythiophen durch Elektropolymerisierung beschichtet wurden. Bild 4 zeigt die Potentialabhängigkeit des Widerstandes des Polyanilin Films über den Messelektroden, gemessen mit zwei- und vier-Punkt Messkonfigurationen in Abhängigkeit vom Potentialunterschied zwischen Referenz- und Messelektrode in 1 M HCl.

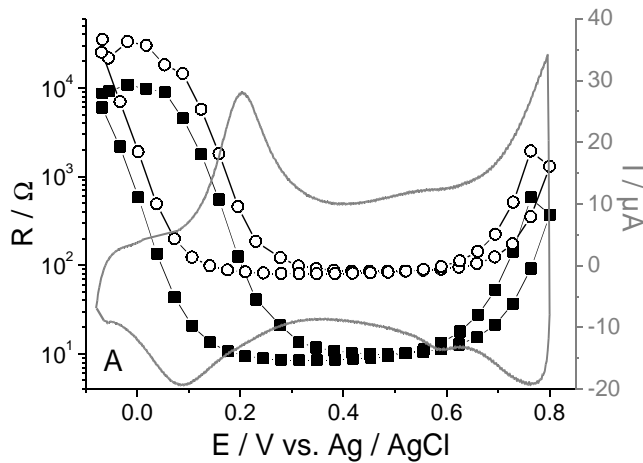


Bild 4: Potential abhängiger Widerstand, gemessen mit zwei- (Kreise) und vier- (gefüllte Vierecke) Punkt Konfiguration und dazugehöriges Voltammogramm von Polyanilin in 1 M HCl. Für die Messung wurde der beschichtete Chip in Bild 3 verwendet.

Wenn man anstelle des flüssigen Elektrolyten einen Gelelektrolyt verwendet, kann man solche elektrochemischen Transistoren auch in der Gasphase betreiben. Bild 5 zeigt die Potentialabhängigkeit des Stroms durch einen Polythiophen Film zwischen den Messelektroden in Abhängigkeit des Potentials zwischen Mess- und Referenzelektrode und das dazugehörige Zyklovoltammogramm. Die Messungen wurden bei 30 % Luftfeuchtigkeit unter Verwendung eines auf Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane-sulfonsäure) basierenden Gel-Elektrolyten durchgeführt.

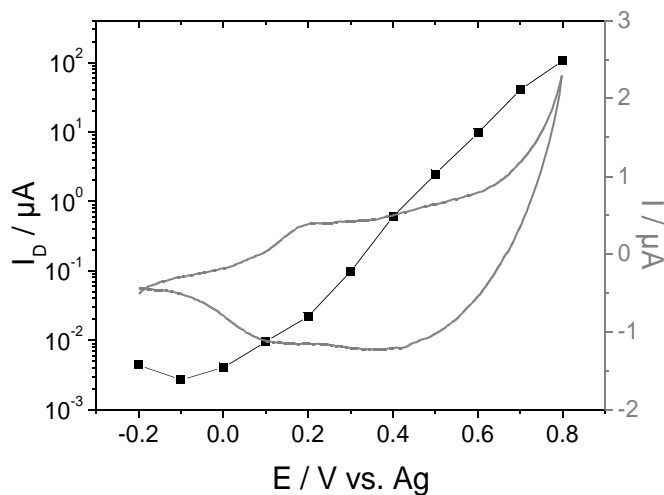


Bild 5: Potential (E) - abhängiger Strom (I_D) durch einen Polythiophen-Film und dazugehöriges Voltammogramm. Die Messungen wurden in Luft bei 30 % Luftfeuchte unter Verwendung eines Gel-Elektrolyten durchgeführt.

Wie oben angemerkt, kann man diese Kontrolle des Redox-Zustandes zur Regeneration von Sensoren verwenden, die sensitiv gegenüber redoxaktiven Analyten sind. Allerdings wurde dieser Ansatz bisher nur in flüssigen Elektrolyten verwendet. Wir haben kürzlich gezeigt, dass dies auch für Gassensoren möglich ist [12]. Die Regeneration eines NO₂ Sensors auf Polythiophen Basis durch Anlegen eines kurzen Spannungspulses, der eine Reduktion des Polymers bewirkt, ist in Bild 6 gezeigt. Die Regeneration ist deutlich schneller (wenige Minuten) als wenn sich der Film von selbst regenerieren müsste (Bild 6). In diesem Fall ist die Regeneration nach 1 h noch nicht vollständig.

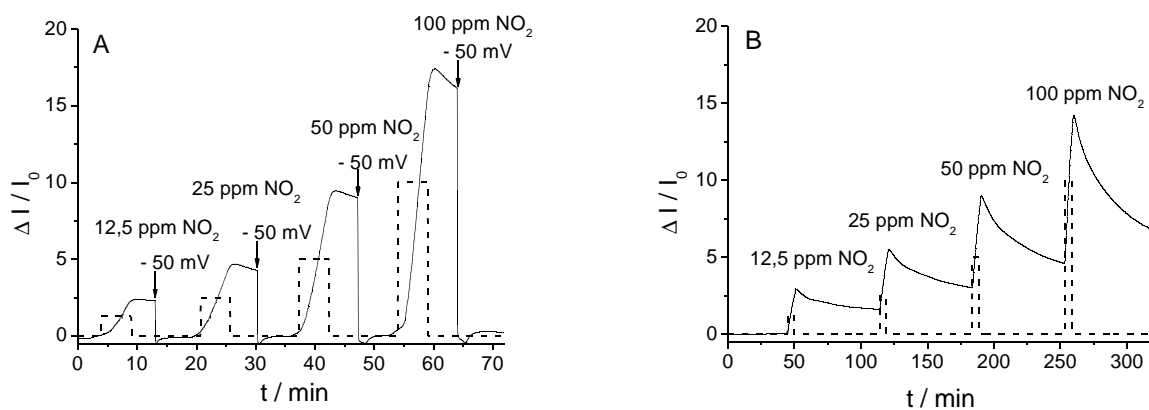


Bild 6: Elektrochemische Regeneration eines NO₂ Gas-Sensors auf Polythiophen Basis durch Anlegen von kurzen Reduktions-Pulsen (A). Im Vergleich dazu die Regeneration eines Chemoresistors auf Polythiophen Basis (B).

Dieser neue Ansatz ermöglicht eine einfache Regeneration von Gassensoren für oxidierende oder reduzierende Gase.

Zusammenfassung

Aufgrund ihrer einzigartigen optischen und elektrischen Eigenschaften bieten leitfähige Polymere hervorragende Möglichkeiten für Anwendungen in Chemo- und Biosensoren. Leitfähigkeitsmessungen von dünnen Polymerfilmen bieten eine sensitive, einfache und praktische Möglichkeit zur Detektion von verschiedenen Analyten. Das Problem der langsamen Regeneration von Gassensoren für redoxaktive Gase wurde durch die Möglichkeit der elektrochemischen Regeneration gelöst. Durch den Einsatz neuer Messtechniken und neuer Materialien sollten weiterhin große Fortschritte auf diesem Gebiet möglich sein.

Literatur

- [1] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta* 614 (2008) 1-26.
- [2] U. Lange, N. Roznyatovskaya, Q. Hao, V.M. Mirsky, Conducting polymers as artificial receptors in chemical sensors in *Artificial Receptors for Chemical Sensors*, Eds. V.M. Mirsky, A. Yatsimirsky, Wiley, (2011).
- [3] T.M. Swager, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 201–207.
- [4] U. Lange, V.M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta* 687 (2011) 105-113.
- [5] L. Gonzalez-Macia, A. Morrin, M.R. Smyth, A.J. Killard, *Analyst* 135 (2010) 845–867.
- [6] S. Ivanov, F. Kurniawan, V. Tsakova, V.M. Mirsky, *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 441–444.
- [7] U. Lange, S. Ivanov, V. Lyutov, V. Tsakova, V.M. Mirsky, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1261-1268.
- [8] M. Andoa, Y. Watanabea, T. Iyodaa, K. Hondaa, T. Shimidzu, *Thin Solid Films* 179 (1989) 225-231.
- [9] B. Fabre, L. Taillebois, *Chem. Commun* (2003) 2982-2983.
- [10] H. Yu, A.E. Pullen, M.G. Büschel, T.M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 3700-3703.
- [11] H.S. White, G.P. Kittlesen, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5375-5377.
- [12] U. Lange, V.M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta* 687 (2011) 7-11.