

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Stabilizzazione del Blu di Prussia con film
politiofenici depositati per via elettrochimica**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da :

Anastasiia Kharina

Relatore:

Prof.ssa Domenica Tonelli

Co-relatore:

Dott.ssa Lorella Guadagnini

Il sessione

Anno Accademico 2011/2012

INDICE

	Pag.
1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Acqua ossigenata.....	1
1.2 Gli esacianoferrati.....	4
1.2.1 Struttura chimica e reticolo cristallino.....	5
1.2.2 Blu di Prussia.....	6
1.2.3 Riduzione dell'acqua ossigenata e stabilità degli esacianoferrati....	8
1.2.4 Elettrodeposizione, attivazione e caratterizzazione degli esacianoferrati.....	10
1.3 Polimeri conduttori.....	14
1.3.1 Elettropolimerizzazione dei polimeri conduttori.....	16
1.3.2 I politiofeni.....	18
1.3.3 Materiali compositi a base di polimeri conduttori.....	18
2. SCOPO.....	22
3. PARTE SPERIMENTALE.....	23
3.1 REAGENTI.....	23
3.2 STRUMENTAZIONE.....	24
3.3 SOFTWARE.....	25
3.4 ACCESSORI E MATERIALI.....	25
3.5 PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI TAMPONE.....	25

3.6	PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI MODIFICATI.....	26
3.6.1	Elettrodo modificato con politiofene per via potenziostatica.....	27
3.6.2	Elettrodo modificato con politiofene per via potenziodinamica....	28
3.6.3	Elettrodo modificato con PB per via potenziostatica.....	28
3.6.4	Elettrodo modificato con PB per via potenziodinamica.....	28
3.6.5	Elettrodo modificato con materiale composito di politiofene e Blu di Prussia: PB depositato su polimero preformato (<i>Pt-Polim-PB</i>).....	29
3.6.6	Elettrodo modificato con materiale composito di Blu di Prussia e politiofene: polimero depositato su PB preformato (<i>Pt-PB-Polim</i>).....	29
3.7	DETERMINAZIONI CRONOAMPEROMETRICHE.....	30
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	31
4.1	ELETTRODO MODIFICATO CON POLITIOFENE.....	31
4.1.1	Deposizione e caratterizzazione morfologica.....	31
4.1.2	Caratterizzazione elettrochimica dei film di politiofene in solvente organico.....	36
4.1.3	Caratterizzazione elettrochimica dei film di politiofene in soluzione acquosa.....	39
4.2	ELETTRODO MODIFICATO CON BLU DI PRUSSIA.....	42
4.2.1	Deposizione.....	42
4.2.2	Caratterizzazione elettrochimica dei film di Blu di Prussia in soluzione acquosa.....	44

Indice

4.2.3	Caratterizzazione elettrochimica dei film di Blu di Prussia in solvente organico.....	47
4.3	ELETTRODO MODIFICATO CON IL COMPOSITO POLI(3,3"-DDTT) E BLU DI PRUSSIA DI TIPO <i>Pt-Polim-PB</i>	49
4.3.1	Deposizione.....	49
4.3.2	Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film composti di tipo <i>Pt-Polim-PB</i> in soluzione acquosa.....	50
4.3.3	Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film composti di tipo <i>Pt-Polim-PB</i> in solvente organico.....	58
4.4	ELETTRODO MODIFICATO CON POLI(3,3"-DDTT) E BLU DI PRUSSIA DI TIPO <i>Pt-PB-Polim</i>	61
4.4.1	Deposizione.....	61
4.4.2	Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film composti di tipo <i>Pt-PB-Polim</i> in soluzione acquosa.....	62
4.4.3	Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film composti di tipo <i>Pt-PB-Polim</i> in solvente organico.....	64
4.5	PRESTAZIONI ELETTROCATALITICHE DI FILM DEL MATERIALE COMPOSITO <i>Pt-PB-Polim</i>	66
5.	CONCLUSIONI.....	68
6.	BIBLIOGRAFIA.....	69
	RINGRAZIAMENTI	

1. INTRODUZIONE

1.1 Acqua ossigenata

Il perossido di idrogeno o acqua ossigenata (H_2O_2) è un composto dotato di un forte potere ossidante, che trova largo impiego in una vasta gamma di applicazioni a livello industriale [1], tra cui:

– **Trattamento di acque di scarico municipali e da processi produttivi [2,3]**

H_2O_2 svolge un ruolo di primaria importanza nell'abbattimento di composti solforati, ammine e aldeidi, nell'ambito dei trattamenti per il controllo degli odori, nella eliminazione di residui di cloro, cianuri e composti solforati ossidabili per la prevenzione della corrosione, ed esercita le sue proprietà battericide e disinfettanti nella inibizione della crescita di microrganismi.

– **Trattamento di acque di piscina [4]**

Le acque di piscina costituiscono un terreno di coltura preferenziale per la crescita di microrganismi patogeni, a causa degli inquinanti introdotti dall'utenza (saliva, sebo, sudore, urina) e da quelli provenienti dall'ambiente (foglie, polvere, terra), motivo per cui la fase più importante del processo di trattamento dell'acqua è costituita dalla disinfezione. Il metodo più efficiente è l'applicazione di composti a base di cloro (Cl_2 e ipoclorito di sodio o di calcio, dicloroisocianurato di sodio, acido tricloroisocianurico), ma essa presenta alcuni svantaggi, quali irritazione di occhi e mucose, disidratazione della pelle e danneggiamento dei capelli. Un metodo alternativo consiste nell'uso del perossido di idrogeno. La sua azione disinfettante è però inferiore a quella del cloro, quindi solo un preciso dosaggio può garantire una disinfezione efficace. Da qui nasce l'esigenza di monitorare accuratamente la concentrazione di perossido di idrogeno in fase di disinfezione dell'acqua di piscina.

– **Sterilizzazione di materiali [5,6]**

Grazie alle sue proprietà sporicide e battericide, il perossido di idrogeno è ampiamente utilizzato in campo alimentare, nella sterilizzazione di materiali per imballaggi di cibi e bevande, e in campo medico e farmaceutico nella produzione di materiali asettici. Poichè, durante la fase di sterilizzazione, residui di H_2O_2 possono rimanere intrappolati nei materiali e

generare problemi di incompatibilità con l'uso finale a cui sono destinati, è richiesta una accurata determinazione del perossido di idrogeno per eseguire il controllo di qualità del processo e del prodotto.

– Sbiancatura di cellulosa, carta, fibre tessili naturali e sintetiche [3,7]

La concentrazione di perossido di idrogeno impiegata nel processo di sbiancatura necessita di essere accuratamente dosata e controllata soprattutto nell'ambito dell'industria tessile, perchè la qualità del prodotto ne risulta fortemente influenzata. Infatti, una concentrazione troppo bassa conduce ad una azione sbiancante insoddisfacente e riduce la qualità e la brillantezza dei colori nel successivo trattamento di tintura, mentre una concentrazione eccessivamente alta causa la degradazione del tessuto, nota come “danneggiamento catalitico”.

– Chimica fine

Il perossido di idrogeno trova ampio utilizzo come reagente in processi chimici nella produzione di polimeri, cosmetici e detersivi, e nelle formulazioni farmaceutiche [3,8]. Inoltre, il perossido di idrogeno è presente nell'atmosfera come prodotto di reazioni fotochimiche di composti organici. Essendo il principale ossidante di S(IV) atmosferico, si ritiene che rivesta un ruolo importante nella formazione delle deposizioni acide, e la sua concentrazione nell'acqua piovana è un indicatore del livello di inquinamento atmosferico [9,10].

Da quanto esposto, è evidente come la determinazione della concentrazione di H_2O_2 risulti di notevole importanza per effettuarne il corretto dosaggio nella disinfezione delle acque, per realizzare il controllo di qualità di prodotti e processi, per verificare il rispetto delle norme legislative vigenti in merito alla presenza di residui in acque di scarico, per monitorare l'inquinamento nell'ambito del controllo ambientale.

La determinazione di H_2O_2 riveste inoltre un ruolo di rilievo nella progettazione di biosensori, essendo tale analita un co-prodotto della reazione catalizzata, in presenza di ossigeno, dagli enzimi della classe delle ossidasi, impiegata in ambito clinico e alimentare per la quantificazione di substrati enzimatici, quali glucosio e acido lattico [11,12].

La concentrazione di perossido di idrogeno in matrici reali varia da micromolare (residui in cibi, imballaggi e acqua potabile), a millimolare (applicazioni coinvolgenti il processo di sbiancatura), a molare (trattamento di reflui) [13].

Sono stati sviluppati numerosi metodi per la quantificazione di H_2O_2 .

Introduzione

- La tecnica più comune è la ***titolazione*** redox (le classiche permanganometria [14] e iodometria). Può essere impiegata per campioni contenenti perossido di idrogeno in un ampio intervallo di concentrazioni, ma richiede tempi di analisi lunghi e non è applicabile se la concentrazione di analita varia nel tempo.
- ***I metodi spettrofotometrici*** [15-19] consentono una quantificazione a livelli di concentrazione nell'intervallo micromolare-millimolare. La determinazione mediante fluorescenza [20-24] e chemiluminescenza [25-29] consente la quantificazione di H₂O₂ persino a concentrazioni nanomolari, grazie alla elevatissima sensibilità di queste due tecniche strumentali.
- ***Altre tecniche*** di analisi sono la spettroscopia IR in riflettanza totale attenuata [30], la gascromatografia (GC) [31], la cromatografia liquida ad alta efficienza (HPLC) [32]. Nonostante i metodi descritti in letteratura producano risultati soddisfacenti per la rivelazione di H₂O₂, essi richiedono una strumentazione complessa e costosa, e risultano poco adatti ad applicazioni industriali [33].
- Le ***tecniche elettrochimiche*** presentano numerosi vantaggi che le rendono ideali per la determinazione del perossido di idrogeno a basse concentrazioni (millimolari, micromolari) in ambito industriale: sono versatili, consentono il raggiungimento di bassi limiti di rivelabilità, presentano un esteso intervallo di risposta lineare in funzione della concentrazione di analita, richiedono una strumentazione semplice, poco costosa e maneggevole.

L'amperometria è la tecnica elettrochimica più promettente e consente la determinazione di H₂O₂ in un intervallo di concentrazioni compreso tra 10⁻⁷ e 10⁻² M [34]. L'impiego di superfici elettrodiche tal quali (non modificate) è però difficoltoso, perchè i trasferimenti elettrodici sono irreversibili e i responsi non riproducibili. Questo comportamento è stato riscontrato per numerosi materiali elettrodici, fra cui Pt [35], carbone vetroso, fibra di carbonio [36], Au e Sn. Nonostante alcuni elettrodi mostrino un responso lineare in un ristretto intervallo di concentrazione (1-20 mM), il segnale è instabile e la sensibilità di risposta molto bassa [37]. Nel caso del Pt, la mancanza di linearità di risposta associata alla determinazione di perossido di idrogeno in ossidazione è dovuta sia al meccanismo di trasferimento elettronico (regime misto di controllo cinetico e diffusivo), sia all'avvelenamento della superficie elettrodica per adsorbimento di complessi intermedi, che riducono l'area del Pt disponibile e limitano il decorso della reazione ad alte concentrazioni di perossido, con conseguente soppressione del responso [38-40].

Un altro motivo per cui non è conveniente determinare analiti come H₂O₂ su superfici elettrodiche tal quali è che la misura richiederebbe l'applicazione di potenziali "estremi", a

causa della elevata sovratensione necessaria al trasferimento elettronico. Questo problema si riscontra soprattutto nel caso della rivelazione in ossidazione. In queste condizioni sperimentali è alta la probabilità che decorrano reazioni collaterali, coinvolgenti specie più facilmente ossidabili dell'analita, le quali si trovano comunemente nelle matrici reali e si comportano in questo modo da interferenti, riducendo la selettività del sensore. Un esempio è fornito dall'impiego in ossidazione di biosensori basati su ossidasi, i quali, in applicazioni nei campi clinico e alimentare, risentono dell'interferenza di composti facilmente ossidabili, fra cui acido ascorbico, acetaminofene e acido urico [41,42].

Il problema dell'avvelenamento della superficie elettrodica può essere risolto modificandola con opportuni materiali in grado di migliorare il responso analitico. Ad esempio, nella rivelazione di perossido di idrogeno su Pt in ossidazione, recentemente il gruppo di chimica analitica ha proposto la modifica di elettrodi di Pt mediante elettrodeposizione di idrotalciti, nello sviluppo di biosensori per il glucosio a base di glucosio ossidasi [43].

Per ridurre l'interferenza derivante dalla rivelazione all'elettrodo di composti facilmente ossidabili è, invece, opportuno modificarne la superficie con composti elettroattivi in grado di impartire particolari caratteristiche al trasferimento elettronico. Ottimi mediatori redox sono gli *esacianoferrati dei metalli di transizione* [44], composti versatili, dalle numerose proprietà, facilmente sintetizzabili e depositabili come film sottili su diversi materiali elettrodici. La proprietà più utile, dal punto di vista elettroanalitico, è l'elettrocatalisi, un fenomeno che consente la rivelazione di analiti di interesse a potenziali meno catodici o meno anodici di quelli richiesti su superfici non modificate, riducendo la sovratensione del trasferimento elettronico. Ad esempio, alcuni esacianoferrati sono in grado di rivelare il perossido di idrogeno a potenziali vicini a 0,0 V (vs. SCE), impedendo l'ossidazione degli interferenti, che, con maggiore probabilità, decorre a potenziali più positivi.

1.2 Gli esacianoferrati

Gli esacianoferrati dei metalli di transizione (MeHCF) sono dei composti inorganici a valenza mista la cui formula chimica è la seguente:



dove M_1 è un metallo di transizione, A e B sono gli stati di ossidazione rispettivamente del metallo e del ferro, e k , m e l sono i coefficienti stechiometrici. Essi si formano mescolando una soluzione di $Fe^B(CN)_m^{n-}$ e una soluzione di un sale di M_1 . È possibile

ottenere un'ampia varietà di composti, non solo variando la natura del metallo di transizione M_1 , ma anche il suo stato di ossidazione.

1.2.1 Struttura chimica e reticolo cristallino

L'attenzione verso gli esacianoferrati da parte della comunità scientifica è dovuto alle loro interessanti proprietà redox come materiali elettroattivi, in particolare alla loro capacità di fungere da mediatori di reazioni elettrochimiche tramite meccanismi di elettrocatalisi.

Gli esacianoferrati hanno una struttura cristallina a *reticolo cubico a facce centrate*, in cui gli atomi di Fe e quelli del metallo di transizione M sono posizionati alternativamente al centro delle facce del cubo, mentre il gruppo $-CN-$ è legato a ponte tra gli atomi dei metalli. L'unità caratteristica è la seguente: $-NC-Fe-CN-M-NC-$, dove la funzionalità $CN-$ è coordinata ad uno ione Fe con l'atomo C, mentre è coordinata allo ione del metallo M con l'atomo N. In questo modo gli atomi del metallo M sono circondati ottaedricamente da atomi di azoto, mentre gli atomi di Fe lo sono da atomi di carbonio. Nella figura 1.1 è riportata la struttura del reticolo cristallino di un esacianoferrato, dove gli atomi del metallo M sono in blu, mentre quelli del Fe sono in rosso.

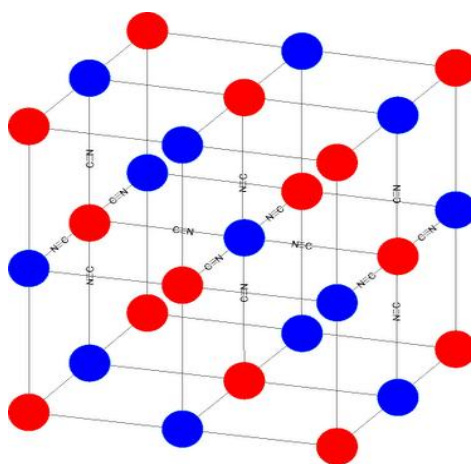


Figura 1.1 – Struttura cristallina degli esacianoferrati

Una caratteristica degli esacianoferrati è quella di essere composti a stechiometria variabile. Pertanto la struttura reticolare, a seconda dei reattivi utilizzati e del tipo di procedura seguita per la sintesi, può contenere un quantitativo non definito di molecole di acqua e diverse vacanze reticolari. È per questo che negli interstizi della cavità del canale ionico del reticolo sono presenti cationi provenienti dai reattivi di sintesi e molecole di acqua [45].

1.2.2 Blu di Prussia

Quando il metallo di transizione M_1 è il ferro (Fe), in cui il numero di ossidazione A è +3, mentre B è +2, si ottiene il capostipite degli esacianoferrati, cioè il Blu di Prussia (PB):



Da molti anni il pigmento blu a base di ferro(III) esacianoferrato(II) è stato impiegato come materiale fotostabile per la fabbricazione di inchiostri, vernici, lacche e prodotti simili. Recentemente, le proprietà fisiche e chimiche del PB e la sua struttura, colore e configurazione elettronica, sono stati studiati nei dettagli. Sono state anche investigate le sue proprietà elettrocromiche, mediante tecniche di analisi voltammetriche e spettroscopiche applicate a film di esacianoferrati depositati sulla superficie dell'elettrodo di lavoro. Altre pubblicazioni descrivono gli elettrodi modificati con polimeri conduttori, come polipirrolo o polianilina, dove il Blu di Prussia agisce come un drogante o un conduttore inorganico.

La struttura del Blu di Prussia è stata dapprima studiata da Keggin e Miles [46] sulla base di spettri di diffrazione su polveri. Gli autori distinguevano due forme del composto, storicamente chiamate “solubile” ($\text{KFeFe}(\text{CN})_6$) e “insolubile” ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$). Nel Blu di Prussia solubile la struttura cubica del reticolo di base contiene ferro(II) e ferro(III) alternati e situati sulla faccia cubica centrale in modo che gli ioni di ferro(III) siano ottaedricamente circondati da atomi di azoto e gli ioni di ferro(II) da atomi di carbonio. Gli ioni di potassio occupano le cavità interstiziali ottaedriche del reticolo. Nella struttura del Blu di Prussia insolubile, diversamente, ioni ferrici sostituiscono quelli di potassio negli spazi interstiziali. Il fatto che PB sia ferricianuro ferrico con un debole legame del ferro(III) con l'azoto e un forte legame del ferro(II) con il carbonio è stato stabilito mediante spettroscopia Mössbauer e da studi di spettroscopia infrarossa.

Ad ogni modo, la denominazione chimica Blu di Prussia deve essere considerata essenzialmente come un termine generico per indicare materiali complessi, che possono contenere ioni co-precipitati o occlusi, quantità indefinite di acqua, eventualmente ferrocianuro idrolizzato, caratterizzati da stechiometria variabile e disordine strutturale [47].

La rete polimerica tridimensionale che caratterizza gli esacianoferrati di metalli di transizione è una caratteristica peculiare, tra le strutture inorganiche. Per molti aspetti questi composti assomigliano a polimeri organici reticolati in termini di bassa densità, facilità di incorporazione del solvente, variabilità strutturale e stechiometrica.

Essi hanno natura zeolitica e scambiano cationi presenti in soluzione acquosa. La presenza dei cationi è di grande importanza per l'attività elettrochimica degli esacianoferrati. Affinché

Introduzione

infatti sia preservata l'elettroneutralità della struttura, è necessario che i cationi presenti in soluzione possano diffondere facilmente nel film depositato, in modo da compensare l'eccesso di carica negativa assunto dall'esacianoferrato durante il processo di riduzione. Si ritiene che i cationi diffondano nella struttura come ioni idrati, e di conseguenza il loro accesso sia vincolato dalla lunghezza del raggio ionico idrato e da quella del canale zeolitico del reticolo cubico [48]. Prendendo in considerazione il caso del Blu di Prussia, alcuni ioni del I gruppo, come K^+ , Rb^+ , Cs^+ , e anche NH_4^+ , avendo dimensioni compatibili con quelle degli interstizi, riescono a diffondere all'interno, permettendo all'esacianoferrato di esercitare la sua attività elettrochimica (processo di *attivazione*), mentre altri ne bloccano l'attività, come Na^+ , Li^+ , H^+ , e tutti i cationi dei metalli del II gruppo. Il raggio del canale del reticolo di PB, pari a circa 1,6 Å, è in grado di ospitare K^+ , Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+ , i cui raggi sono 1,25, 1,28, 1,19, e 1,25 Å, rispettivamente. Fattori elettrostatici e polarizzabilità ioniche possono inoltre influire sul trasporto selettivo di ioni all'interno del film.

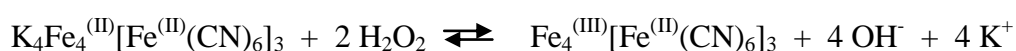
L'importanza del Blu di Prussia, che è considerato il composto di riferimento rispetto cui si confrontano tutti gli altri esacianoferrati è dovuta al fatto che, oltre ad essere l'esacianoferrato più studiato, è quello che mostra la più alta sensibilità come mediatore redox nella riduzione elettrocatalitica del perossido di idrogeno, che lo rende un eccellente modificante elettrodico in biosensori amperometrici a base di enzimi di tipo ossidasi [49]. Inoltre esso trova larga applicazione nella realizzazione di membrane iono-selettive per la determinazione di cationi alcalini, basata su meccanismi di scambio ionico tra soluzione e reticolo cristallino. Infine, è stato riportato che film di PB depositati su superfici elettrodiche possono essere impiegati per rivelare metanolo, vapore acqueo, e dicloroetano, poichè questi analiti, pur non presentando proprietà redox, influenzano la solvatazione interna dei controioni, incrementandone la mobilità [50].

Il primo elettrodo modificato con deposizione di un film sottile di Blu di Prussia venne realizzato nel 1978 da Neff [51], utilizzando come elettrodo un filo di platino, mentre fu con Boyer, nel 1990 [52], e soprattutto con Karyakin [49], a partire dal 1994, che esso venne studiato come mediatore nella riduzione dell'acqua ossigenata a bassi potenziali. Karyakin dimostrò che l'elettrodeposizione di un film di PB su un elettrodo di glassy carbon era in grado di ridurre cataliticamente l'acqua ossigenata con alta attività e selettività ad un potenziale applicato di 0,0 V vs. Ag/AgCl, con un limite di rivelabilità di circa 1 µM e un intervallo di linearità esteso fino a 0,01 M. Per questa ragione è stata rivolta grande attenzione verso gli elettrodi modificati con il Blu di Prussia, e ciò ha portato allo studio e allo sviluppo

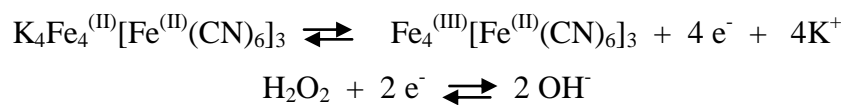
di varie tipologie di elettrodi che si differenziano tra loro nel materiale elettrodico (glassy carbon, grafite, carbon paste, platino e oro) e nelle procedure di modificazione. Inoltre il PB è stato anche il primo esacianoferrato ad essere utilizzato in elettrodi modificati con enzimi nel campo dei biosensori amperometrici per la determinazione del glucosio, con alte prestazioni analitiche per sensibilità e selettività (limite di rivelabilità di 10^{-6} M, e intervallo di linearità esteso da 10^{-5} a 10^{-3} M).

1.2.3 Riduzione dell'acqua ossigenata e stabilità degli esacianoferrati

La riduzione dell'acqua ossigenata ad opera degli esacianoferrati avviene in soluzione acquosa secondo la seguente reazione (è riportato l'esempio del Blu di Prussia):



Il meccanismo è rappresentabile secondo le due semireazioni seguenti:



La stessa reazione può decorrere quando l'esacianoferrato è depositato sull'elettrodo in forma di film. In tal caso la riduzione del perossido di idrogeno non avviene per via diretta ma è mediata dall'esacianoferrato che, ad un potenziale opportuno, si trova essenzialmente nella forma ridotta in grado di reagire con il substrato riducendolo a OH^- . Conseguentemente si verifica una basificazione locale della soluzione, in prossimità della superficie elettrodica.

La reazione elettrocatalitica decorre come mostrato in Figura 1.2, dove S[O] rappresenta il perossido di idrogeno e Med[R] e Med[O] le forme ridotta ed ossidata dell'esacianoferrato.

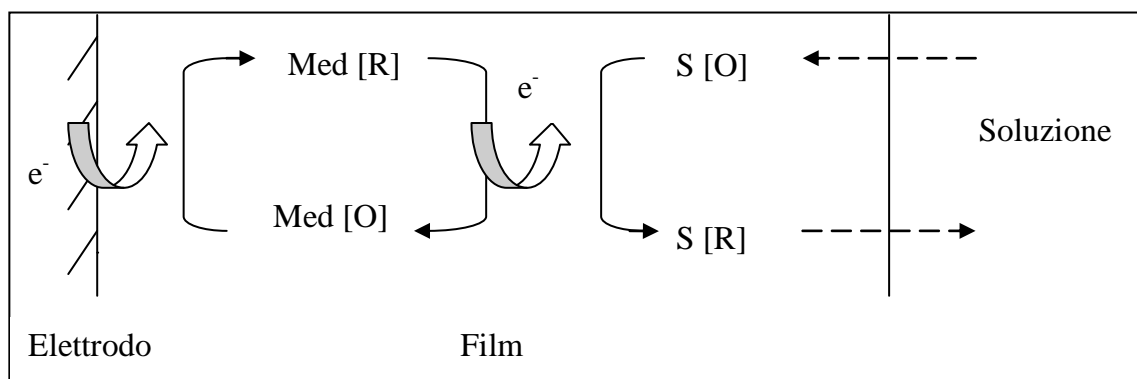


Figura 1.2 – Schema rappresentativo del processo di elettrocatalisi

La determinazione dell'acqua ossigenata può essere effettuata per via *cronoamperometrica*. Questo tipo di misura consiste nel rilevare la corrente che si registra all'elettrodo di lavoro quando il potenziale ad esso imposto consente ad una specie elettroattiva di essere coinvolta in una reazione faradica. Questa intensità di corrente è linearmente correlata alla variazione della concentrazione della specie elettroattiva.

Il problema che si incontra nella determinazione elettrochimica del perossido di idrogeno, come già accennato in precedenza, è che la sua rivelazione, sia in ossidazione sia in riduzione, necessita di un'elevata sovratensione. Con un elettrodo non modificato, infatti, in ossidazione è normalmente richiesta l'applicazione di un potenziale di +0,6 / +0,7 V vs. Ag/AgCl; a questi potenziali però possono ossidarsi facilmente anche altri composti (come alcune sostanze organiche), che quindi, se rivelati all'elettrodo insieme all'acqua ossigenata, interferiscono con la sua determinazione. Per questo motivo si sono realizzati diversi tipi di elettrodi chimicamente modificati in grado di rivelare l'acqua ossigenata in riduzione a 0,0 V vs. Ag/AgCl, utilizzando principalmente gli esacianoferrati di metalli di transizione come mediatori redox.

Gli studi sulla stabilità degli esacianoferrati prendono in considerazione l'effetto che diversi parametri hanno sul mantenimento dell'elettroattività del film. I principali sono il pH, la natura del catione dell'elettrolita di supporto, l'esposizione all'aria, e lo stress elettrochimico (numero di cicli voltammetrici e valore del potenziale applicato). Ciò che però più di tutti influisce sulla stabilità degli esacianoferrati, indipendentemente dal metallo di transizione, è l'effetto del pH. Già i primi studi sul Blu di Prussia hanno mostrato che a pH alcalini, o vicini alla neutralità, si verifica un crollo dell'attività elettrochimica (riscontrabile dal decremento dell'intensità della corrente di picco in cicli voltammetrici successivi) dovuto alla disgregazione della struttura cristallina. La ragione di questo comportamento è dovuta al fatto che si verifica una complessazione degli ioni Fe da parte degli ioni OH⁻, che conduce

alla precipitazione dell'idrossido di ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ già a partire da pH 6. Questo comporta la disgregazione del legame $\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}$ e la conseguente solubilizzazione dell'esacianoferrato. Risulta quindi evidente che al procedere della riduzione dell'acqua ossigenata, la formazione di ioni OH^- può provocare un effetto destabilizzante sul film: questo in realtà si verifica soltanto quando sono coinvolte grandi quantità di acqua ossigenata, e soprattutto quando il pH della soluzione da analizzare è già vicino alla neutralità [45]. L'utilizzo di strati protettivi come Nafion o chitosano può incrementare la stabilità operativa di Blu di Prussia. Tuttavia, essendo tali film applicati meccanicamente sullo strato di Blu di Prussia è difficile ottenere film sottili e riproducibili, con conseguente rallentamento e scarse prestazioni nella risposta dei sensori [53].

1.2.4 Elettrodeposizione, attivazione e caratterizzazione degli esacianoferrati

Elettrodeposizione

L'elettrodeposizione di un film sottile di PB su substrati conduttori o semiconduttori è stata riportata, come già detto, per la prima volta da Neff. Allo stesso tempo è stato dimostrato che il PB può essere elettrochimicamente ossidato o ridotto. I film erano preparati da una soluzione di FeCl_3 e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in presenza di un eccesso di KCl. In questa soluzione si forma il complesso neutro di $\text{FeFe}(\text{CN})_6$. La deposizione di PB su vari substrati, inclusi quelli otticamente trasparenti come SnO_2 e TiO_2 , è stata studiata più estesamente da Itaya. L'autore ha descritto la deposizione elettrochimica che coinvolge la riduzione di $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ e porta alla formazione riproducibile di film stabili.

Anche altri esacianometallati analoghi del PB possono anche essere depositati per riduzione elettrochimica. Rutenocianuro ferrico e osmocianuro ferrico sono stati elettrodepositati a partire dai complessi corrispondenti rutenicianuro e osmicianuro in soluzione. I film di altri analoghi, come carbonilepentacianoferrato ferrico e pentacianonitroferrato ferrico sono stati preparati con gli stessi metodi [47].

L'elettrosintesi di Blu di Prussia su supporti conduttori può anche essere condotta a partire da soluzioni acquose contenenti ioni Fe^{3+} e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a circuito aperto (OCP, valore dipendente dal supporto elettrodico) o per applicazione di una driving force elettrochimica di riduzione. Dal punto di vista della tecnica strumentale, si può impiegare la voltammetria ciclica (deposizione per via potenziodinamica) [54], effettuando scansioni successive di

potenziale in un range opportuno, oppure la cronoamperometria (deposizione per via potenziostatica), applicando un potenziale costante [55].

Per quanto concerne, in generale, l'elettrosintesi di esacianoferrati, i metodi più comunemente impiegati sono i seguenti [56]:

– ***Via potenziodinamica, da soluzione diluita dei sali di partenza:***

gli ioni dei metalli, derivanti da sali solubili, sono aggiunti alla soluzione dell'elettrolita di supporto già contenente anioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. L'applicazione di cicli voltammetrici, in un intervallo di potenziale opportuno, induce la precipitazione in situ dell'esacianoferrato insolubile sulla superficie elettrodica, normalmente costituita da materiali inerti, quali carbone vetroso, grafite, Pt o Au, oppure ITO (vetro conduttore, costituito da ossido di indio, drogato con stagno), nel caso di applicazioni spettroelettrochimiche, in cui sia richiesta la proprietà di trasparenza ottica [57-61]. Il procedere di un'elettrodeposizione per via potenziodinamica si evidenzia con il progressivo aumento delle correnti di picco in corrispondenza dei potenziali tipici della coppia redox all'avanzare del numero di cicli. La reazione che coinvolge la coppia redox si sviluppa, infatti, sempre allo stesso potenziale ma, poiché a ogni ciclo la quantità di materiale coinvolta nel processo ossidoriduttivo aumenta, le correnti risultano incrementate al crescere dello spessore del film.

– ***Elettrodeposizione o anodizzazione del metallo, in presenza di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:***

il metallo di interesse viene depositato come M^0 su un supporto conduttore inerte, per riduzione di un suo sale in soluzione acquosa (“electroplating”), quindi, similmente a quanto descritto sopra, si applicano cicli voltammetrici in soluzione contenente l'elettrolita di supporto e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Ad ogni scansione anodica, il metallo si ossida e reagisce con l'anione ferricianuro, determinando la precipitazione dell'esacianoferrato. Alternativamente, lo ione del metallo può essere dosato in situ (“anodizzazione”) da un anodo di metallo [47-61].

Nell'elettrosintesi è necessario effettuare un rigido controllo delle variabili operative, perchè la stechiometria del composto ottenuto non dipende solo dalle concentrazioni relative dei precursori, ma anche dal numero di cicli di crescita applicati [62] e, talvolta, persino dall'ampiezza della finestra di potenziale scelta [63,64]. Anche la morfologia è dipendente dalle condizioni sperimentali adottate in fase di elettrosintesi, in particolare dal tempo trascorso fra il mescolamento dei reagenti di partenza e l'applicazione dei cicli di potenziale [62]. Infatti questo “tempo morto” risulta in realtà un tempo di “coagulazione” in cui, sulla superficie conduttrice da modificare, immersa in soluzione, sta già avvenendo la

Introduzione

precipitazione di esacianoferrato al potenziale di OCP, anche se a velocità più ridotta rispetto a quando la precipitazione è indotta elettrochimicamente.

In questo modo, Siperko e Kuwana hanno studiato le proprietà elettrochimiche di un film di esacianoferrato di rame preparato, mediante voltammetria ciclica, in presenza dello ione ferricianuro in soluzione a partire da un film sottile di rame precedentemente depositato su carbone vetroso. Bocarsly et al., similmente, hanno preparato l'esacianoferrato di nichel mediante dissoluzione anodica di nichel, in presenza di ferricianuro. Infine, un film di esacianoferrato di argento può essere formato da anodizzazione di un filo di argento in presenza di ferricianuro.

Attivazione

Al termine dell'elettrodeposizione di un esacianoferrato, il film viene normalmente sottoposto ad ulteriori cicli di potenziale nella soluzione contenente il solo elettrolita di supporto. Questa procedura, detta di *attivazione*, favorisce la conversione dello strato di film a contatto con la soluzione da una struttura "disordinata" ad una più regolare e facilita la diffusione dei cationi all'interno del film. Il film "attivato" manifesta una maggiore attività redox, che si osserva, nei voltammogrammi, con un aumento delle correnti di picco.

Caratterizzazione

La caratterizzazione di questi depositi microcristallini è un aspetto che presenta notevoli difficoltà. Un esempio è costituito dal fatto che non vi sia ancora un completo accordo, fra gli studiosi, in merito alla loro composizione stechiometrica. Neff et al. hanno ipotizzato che si formi il sale solubile $KFeFe(CN)_6$, mentre Itaya et al. non hanno determinato la presenza di ione potassio in elettrodi di carbone vetroso modificati con PB, sulla base di spettri ESCA e Auger. Anche Kuwana non ha determinato ioni potassio nei film analizzati mediante spettroscopia a raggi X e fluorescenza. Questi risultati hanno portato Itaya a proporre che durante la reazione di deposizione si formi sempre PB insolubile. Infine, Rosseinsky et al. [65] hanno riportato che il PB insolubile, formato inizialmente nella reazione di deposizione, viene convertito in forma solubile dopo averlo ciclato in presenza dello ione di potassio. I loro risultati si basavano sull'osservazione dello spostamento del massimo della banda di trasferimento di carica in film sottoposti a cicli di potenziale (fenomeno dell'elettrocromismo). Nonostante i risultati delle analisi chimiche debbano teoricamente essere inequivocabili, alcune caratteristiche dell'ossidazione elettrochimica del PB sono difficili da comprendere senza invocare la partecipazione di ioni potassio. In ogni caso, le

contraddizioni sopra discusse dimostrano la necessità di un controllo accurato delle condizioni sperimentali nelle procedure di deposizione.

La caratterizzazione elettrochimica di un film di PB depositato su una superficie elettrodica di carbone vetroso è mostrata in Figura 1.3 [49]. A circa +0,1 V è visibile una coppia di picchi, che rappresenta il processo di ossidoriduzione coinvolgente il Blu di Prussia e la sua forma ridotta, chiamata Bianco di Prussia. Più questi picchi sono stretti, maggiore è la qualità del deposito di esacianoferrato, in termini di regolarità cristallina e morfologica. Attorno a +0,8 V, infine, compare una coppia di picchi, solitamente più allargati, collegati al processo di ossidazione del Blu di Prussia, che conduce al cosiddetto “Verde di Berlino”.

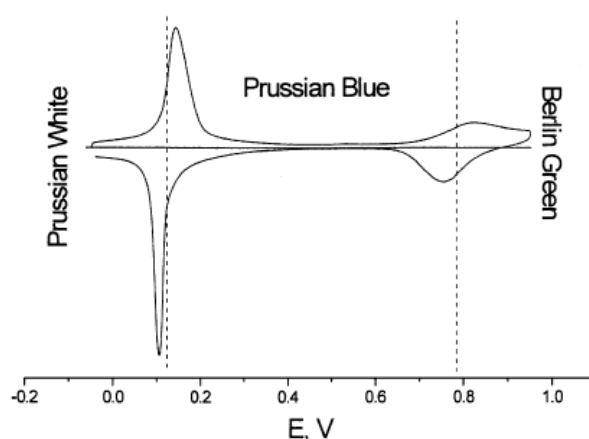
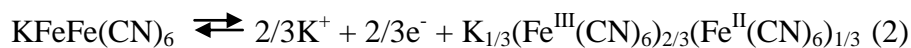


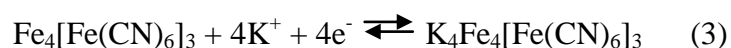
Figura 1.3 – CV di caratterizzazione di PB depositato su un elettrodo di carbone vetroso.

Inizialmente è stato proposto che il PB possa essere ossidato e ridotto secondo le seguenti reazioni:



Il meccanismo è basato sui risultati di misurazioni voltammetriche e spettroscopiche e sul presupposto che sia coinvolta la forma solubile di PB, in presenza di ione potassio in eccesso.

Lo schema di reazione sopra indicato è stato messo in discussione da Itaya et al. che non hanno trovato ioni potassio nei loro film, come precedentemente ricordato. Questi autori hanno proposto il seguente schema per queste due reazioni:



Nella reazione di ossidazione (4) l'anione A^- è l'anione dell'elettrolita di supporto. L'equazione (4) in realtà rappresenta la completa ossidazione che avviene in due step, a +0,9 e +1,2 V (*vs.* SCE). Due onde distinte reversibili sono state osservate per un film di PB su ossido di stagno trasparente, come mostrato in Figura 1.4. La stabilità dell'onda reversibile a +1,1 V è apparentemente dovuta alla sovratensione elevata per l'ossidazione di acqua (o anioni elettroliti quali Cl^-) sull'ossido di stagno. Secondo le equazioni (3) e (4), il rapporto di carica totale consumata per la completa ossidazione a quello della riduzione sarebbe 0,75.

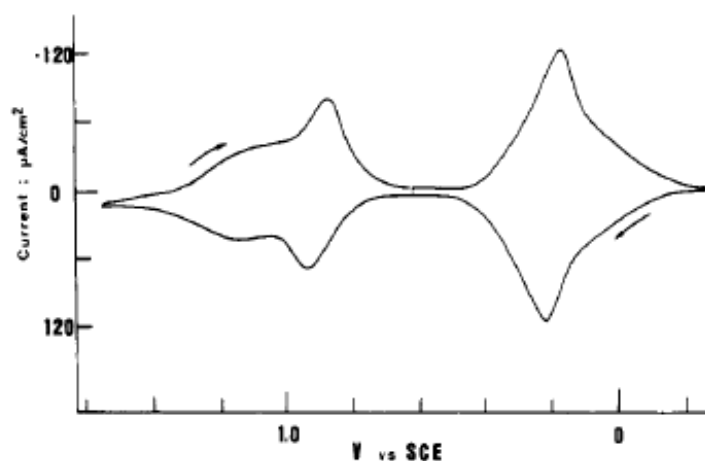


Figura 1.4 – Voltammogramma di PB su SnO_2 in K_2SO_4 1 M; velocità di scansione $v = 5$ mV/s.

La forma completamente ossidata di PB è un composto giallo che non può essere preparato chimicamente in soluzione acquosa a causa del suo elevato potenziale di riduzione. La sua esistenza è stata confermata con misure spettroelettrochimiche. Gli studi dettagliati hanno rivelato che i massimi di assorbimento subiscono uno spostamento di frequenza con una variazione della finestra del potenziale applicato.

1.3 Polimeri conduttori

Da quando Shirakawa ha scoperto che il poliacetilene può raggiungere conduttività elettriche estremamente elevate, il campo dei polimeri conduttori, a cui molto spesso ci si riferisce come metalli sintetici, è stato oggetto di studio da parte di molti ricercatori, interessati allo sviluppo di materiali stabili per applicazioni come conduttori, facilmente processabili, e sintetizzabili facilmente e a basso costo.

I polimeri conduttori (CP) sono di grande importanza scientifica e tecnologica, grazie alle loro proprietà ottiche, magnetiche, elettroniche e al loro basso potenziale di ionizzazione. Grazie a queste proprietà, trovano un ampio range di utilizzo che va dalle biotecnologie alle

applicazioni industriali (batterie ricaricabili, celle solari, diodi, capacitori, circuiti stampati, biosensori, sistemi di rilascio di farmaci, ecc).

Tra tanti interessanti polimeri conduttori, prodotti nel corso degli ultimi 30 anni, le polianiline, polipirroli, politiofeni, polifenileni, e poli(*p*-fenilene vinileni) hanno attratto maggiormente l'attenzione. Alcuni di questi polimeri possono rilasciare composti tossici dopo la loro degradazione. Al contrario, polipirroli etero-aromatici e politiofeni, come anche poli(*p*-fenilene vinileni), rendono possibile la produzione dei sistemi “*environmentally friendly*”, ma hanno lo svantaggio di essere insolubili o infusibili. Allo scopo di superare questi problemi, sono stati sintetizzati numerosi derivati di questi polimeri sostituiti con gruppi alchilici, alcossi, ed altri gruppi funzionali. Controllando la regioregolarità della catena e le proprietà chimiche dei sostituenti, sono state rese disponibili numerose proprietà partendo da sistemi di base (“parent systems”). Sebbene queste catene laterali forniscano il controllo sia delle proprietà fisiche, che di quelle elettroniche, spesso le proprietà elettroniche del polimero modificato peggiorano rispetto a quelle del polimero di base [66].

L'inserimento di sostituenti alchilici nello scheletro di un polimero conduttore rappresenta la procedura più comune per aumentare la stabilità e processabilità (lavorabilità) dei composti di questa classe di sostanze. La sostituzione con una catena alchilica lunga può causare però alcuni svantaggi, quali l'indebolimento della coniugazione π indotto dalla mancanza di coplanarità tra gli anelli adiacenti, e la “diluizione” dei segmenti elettroattivi. Allo scopo di minimizzare gli effetti dielettrici dovuti alla presenza di catene alchiliche, sono state effettuate sintesi di polimeri conduttori con struttura regioregolare. Il principale vantaggio di questo approccio è il raggiungimento di un maggiore “ordine supramolecolare”, con conseguente efficiente impaccamento fra le catene. Questo può estendere la lunghezza media coniugata in un polimero regioregolare [67].

I polimeri conduttori in generale sono molto insolubili in tanti comuni solventi, e ciò li rende ideali per il rivestimento degli elettrodi [68]. È stato osservato che, ad eccezione del poliacetilene, quasi tutti i più importanti polimeri conduttori possono essere preparati, oltre che chimicamente, anche per via elettrochimica, ossia per ossidazione anodica.

I CP mostrano una conducibilità intrinseca nel range 10^{-14} e 10^2 S·cm⁻¹ [69,70]. La conducibilità elettronica di questi materiali è dovuta alla loro struttura elettronica in grado di delocalizzare le cariche lungo la catena polimerica, la quale presenta un sistema π -coniugato, esteso su di un elevato numero di unità monomeriche [71,72]. L'elevata conducibilità ionica è dovuta al fatto che per ossidazione o riduzione questi polimeri sono convertiti in “complessi”

ionici consistente in un catione o anione polimerico ed un controione, che assicura l'elettroneutralità. Utilizzando il linguaggio tipico dei semiconduttori, per il polimero ossidato si parla anche di “drogaggio” di tipo p , per il polimero ridotto di “drogaggio” di tipo n .

Quando la sintesi viene condotta per via elettrochimica, i film polimerici prodotti per ossidazione anodica sono formati direttamente sulla superficie dell'elettrodo allo stato conduttore: il contro-ione proveniente dalla soluzione (X) viene inglobato durante la crescita del polimero.

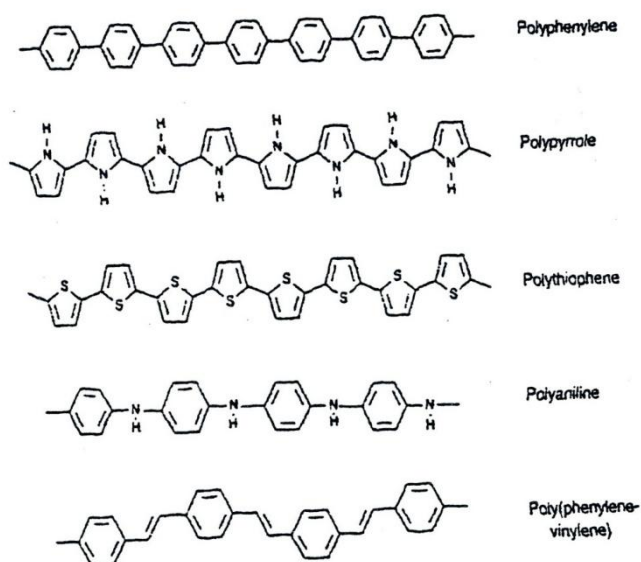


Figura 1.5 – Strutture dei polimeri conduttori più studiati

1.3.1 Elettropolimerizzazione dei polimeri conduttori

I composti eterociclici, come i derivati del furano o del tiofene, possono essere polimerizzati mediante metodi chimici specifici e per sintesi elettrochimica, ad esempio impiegando la voltammetria ciclica. I vantaggi della polimerizzazione elettrochimica si trovano nella formazione di film polimerici che sono fortemente adesi alla superficie elettrodica ed il cui spessore è più facilmente controllabili.

Sintesi di polimeri conduttori [71].

Poiché in questo lavoro di tesi è stata utilizzata la sintesi elettrochimica, si limiterà la discussione solo a questa tipologia di sintesi.

E' possibile sintetizzare polimeri conduttori per via elettrochimica utilizzando due strategie differenti:

riduzione catodica [73]

Introduzione

Per la sintesi catodica è necessario disporre di monomeri dialogenati; per riduzione al catodo si forma il corrispondente carbanione e l'accrescimento della catena avviene con il seguente meccanismo:

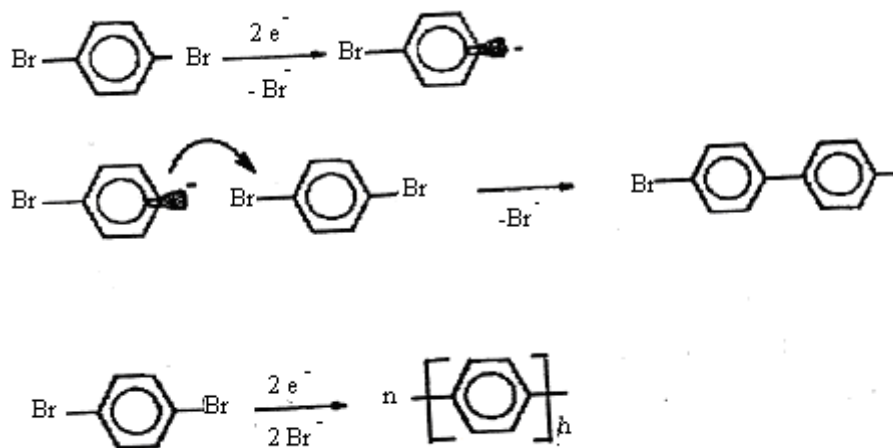
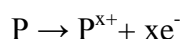
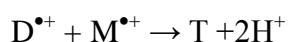
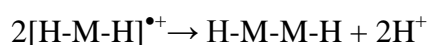


Figura 1.6 – Schema di polimerizzazione catodica

Il polimero che si forma al catodo ha un potenziale di riduzione più negativo del monomero; ciò comporta la formazione di uno strato isolante, costituito dal polimero neutro sulla superficie elettrodica, che impedisce, quindi, l'ulteriore crescita del polimero.

ossidazione anodica [73]

Secondo questa procedura, il polimero che si deposita sull'elettrodo si origina dall'ossidazione del monomero secondo il seguente meccanismo:



ecc.

dove D, T, P stanno per dimero, trimero e polimero, rispettivamente.

L'elettropolimerizzazione per via anodica presenta molti vantaggi: assenza di catalizzatori nel sistema, ancoraggio diretto del polimero sulla superficie dell'elettrodo,

controllo dello spessore tramite la misura della quantità di carica passata, possibilità di caratterizzare direttamente il polimero in crescita mediante tecniche elettrochimiche, sintesi in condizioni sperimentali blande.

1.3.2 I politiofeni

Tra i polimeri conduttori, i politiofeni occupano un posto importante grazie alla loro stabilità allo stato neutro e al loro possibile utilizzo in applicazioni tecnologicamente avanzate. I politiofeni rappresentano materiali molto interessanti per una grande varietà di dispositivi elettronici, grazie alle loro proprietà strutturali, elettroniche, elettrochimiche e ottiche. Sono inoltre particolarmente adatti alla modifica delle superfici di elettrodi con l'obiettivo di sviluppare sensori amperometrici. Un ostacolo importante all'applicazione pratica dei politiofeni è che, in generale, si preparano in mezzo organico e non acquoso. Infatti il monomero è caratterizzato da una scarsa solubilità in acqua e un alto potenziale di ossidazione, che fa sì che l'evoluzione dell'ossigeno avvenga prima della polimerizzazione [67,74,75]. Il processo tipico di polimerizzazione del tiofene è mostrato in Figura 1.7.

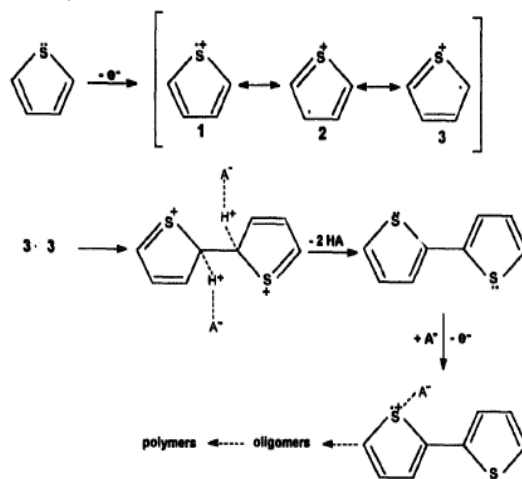


Figura 1.7 – Schema di polimerizzazione del tiofene

Il comportamento dei film di politiofene depositati sulla superficie degli elettrodi metallici può essere descritto come quello di un transistor elettrochimico: una variazione del potenziale applicato controlla la resistenza del polimero. I film di politiofene elettrodepositati dai solventi comuni, come acetonitrile o propilene carbonato, di solito mostrano proprietà chimiche e fisiche scarse [76]. Comunque, diversi solventi possono influenzare in modo significativo la risposta voltammetrica di un polimero.

1.3.3 Materiali compositi a base di polimeri conduttori

I materiali ibridi costituiti da un polimero elettroattivo ed un composto inorganico redox come, per esempio, un esacianometallato, hanno attirato notevole interesse per le loro possibili applicazioni in diverse tecnologie. Questi materiali compositi sono impiegati come sensori, in elettrocatalisi, come dispositivi per la conservazione dell'energia e come capacitori elettrochimici. Questo tipo di film compositi è in grado di accumulare la carica elettrica in modo efficace e mostra un'elevata densità di corrente. Fra i polimeri conduttori organici, i politiofeni e loro derivati hanno attirato il maggior interesse perché mostrano la più alta stabilità.

L'intercalazione di un elettrolita inorganico in polimeri conduttori offre tante possibilità per lo sviluppo di nuovi materiali funzionali, le cui proprietà fisico-chimiche sono diverse da quelle dei polimeri conduttori convenzionali. Diversi tipi di macroanioni possono essere incorporati nel polimero conduttore durante la polimerizzazione oppure via scambio ionico, in dipendenza della natura del polimero conduttore. Il legame tra le specie cariche nel polimero organico è costituito da un'interazione elettrostatica. Tuttavia, lo scambio è determinato anche da alcuni fattori quali la struttura del film polimerico, la concentrazione degli ioni in soluzione, la densità di carica sulle catene polimeriche, e le dimensioni degli ioni scambiati. Questi macroanioni possono indurre le nuove proprietà del polimero conduttore organico. In questo caso, l'utilizzo di anioni ingombranti e poco mobili deprime il meccanismo di inserzione-deinserzione che coinvolge gli anioni durante l'ossidazione e riduzione dei polimeri conduttori e porta ad un aumento di stabilità.

I nanocompositi di questo tipo (organico-inorganico) riescono a combinare la conducibilità di entrambi i componenti quando il processo redox del reticolo inorganico rientra in un intervallo di potenziale in cui il polimero è conduttore. La forte interazione tra i componenti aiuta a mantenere elevate proprietà elettrochimiche del sistema composito, consente l'abilità di efficace accumulo di carica e assicura elevata densità di corrente nella scarica.

Notevole interesse è stato dedicato alla preparazione e caratterizzazione degli esacianometallati polinucleari di metalli di transizione grazie loro proprietà elettroniche, elettrochimiche e spettrochimiche. La presenza di polimeri organici conduttori nei film compositi aumenta la stabilità del Blu di Prussia. Sono stati riportati anche l'utilizzo di tensioattivi e la modifica degli elettrodi con PB utilizzando monostrati auto-assemblati oppure

Introduzione

film di Langmuir-Blodgett come templanti. Lo scopo di questo approccio è l'aumento di stabilità di FeHCF [68,77].

È stato descritto il metodo di preparazione di un materiale composito a base di FeHCF e poli(3,4-etilenediossiofene) (PEDOT). In particolare, il PEDOT e i suoi derivati hanno bassa energia di gap della banda e stabilità elettrochimica molto elevata. Il PEDOT è quasi trasparente nei film sottili ed è molto stabile allo stato ossidato. Il nanocomposito ottenuto tra PEDOT e FeHCF ha buone capacità di accumulo di carica e mostra proprietà sinergiche date dalla presenza dei due componenti, fra loro interagenti [66,77,78].

I film nanostrutturati sono stati ottenuti per via elettrochimica sia da elettroliti acquosi che da soluzioni organiche, su elettrodi di platino, glassy-carbon e ITO. La sintesi del FeHCF è stata realizzata all'interno della matrice polimerica di PEDOT in presenza di specifici controioni. La sintesi del materiale procede in due fasi. Il primo step è la polimerizzazione di EDOT, che produce un polimero detto "prime" film. Questo primo stadio della sintesi è basato sulla polimerizzazione di PEDOT dall'elettrolita acquoso contenente $K_4[Fe(CN)_6]$ e $K_3[Fe(CN)_6]$ in opportuno rapporto di concentrazione. Il "prime" film è un substrato su cui vengono fatte avvenire ulteriori modificazioni. Questo film di $PEDOT/Fe(CN)_6^{4-/3-}$, polarizzato in direzione catodica, mostra un picco a circa -0,7 V, che però scompare durante i successivi cicli di potenziale. L'intensità della corrente di picco aumenta linearmente con la velocità di scansione del potenziale, che indica un comportamento di tipo "strato sottile" [77].

Altri autori hanno proposto una metodologia alternativa di sintesi di un materiale composito basato su FeHCF e PEDOT. Il materiale composito di PEDOT/FeHCF è stato preparato elettrochimicamente in condizioni potenziostatiche con un metodo a due step. In primo luogo, è stato depositato, su un elettrodo metallico, un film di PEDOT per via elettrochimica da soluzione di acetonitrile contenente il monomero. All'elettrodo prima è stato applicato uno step di potenziale da 0,0 V a +0,8 V vs. Ag/AgCl per circa 10 secondi, quale permette di caricare il doppio strato elettrico all'interfaccia Pt|soluzione, in modo da minimizzare l'effetto di caricamento del doppio strato durante la polimerizzazione, seguito da un secondo step a +1,25 V vs. Ag|AgCl per 30 secondi per eseguire la polimerizzazione. In secondo luogo, è stata effettuata la formazione elettrochimica "in situ" del FeHCF in soluzione acquosa, seguita da sua deposizione direttamente in matrice polimerica preformata. Il principale vantaggio di questo metodo è il controllo della quantità di FeHCF caricato nel film polimerico. La stabilità e il comportamento elettrochimico del composito sono stati studiati sia in soluzione acquosa, sia in solvente organico. Il comportamento redox del FeHCF dipende dalla natura degli ioni presenti in soluzione e dal grado di idratazione del film. Gli

Introduzione

studi mediante diffrazione di raggi X e diffrazione di neutroni hanno anche confermato la presenza delle molecole di acqua nella macrostruttura nel film di FeHCF. Le molecole di acqua nelle cavità interstiziali dell'esacianoferrato rivestono un ruolo molto importante durante i processi elettrochimici, poichè la presenza del solvente consente il movimento dei contro-ioni all'interno del film e permette di ottenere una buona risposta elettrochimica. È stato osservato che FeHCF non è elettroattivo in acetonitrile contenente ioni litio sia in presenza, sia in assenza di PEDOT [68].

2. SCOPO

In questo lavoro di tesi, svolto presso il laboratorio di Chimica Analitica del Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica, si sono perseguiti due obiettivi principali.

Il primo è quello di sviluppare e caratterizzare elettrodi modificati con film sottili di materiali compositi ottenuti da polimeri tiofenici e Blu di Prussia, depositati per via elettrochimica secondo diverse metodologie operative, al fine di portare ad un aumento della stabilità del Blu di Prussia.

Il secondo obiettivo consiste nel verificare la possibilità di impiego degli elettrodi preparati come sensori per la determinazione del perossido di idrogeno.

3. PARTE SPERIMENTALE

Vengono di seguito elencate le specifiche dei reagenti e della strumentazione impiegati nello svolgimento delle prove sperimentali.

3.1 REAGENTI

<i>NOME</i>	<i>SIGLA O FORMULA CHIMICA</i>	<i>SPECIFICHE</i>	<i>CASA PRODUTTRICE</i>
3,3"-didodecil- 2,2':5',2"-tertiofene	3,3"-DDTT	Sintetizzato nel Dipartimento di Chimica Ind. e dei Materiali	
3,3"-didodecil-3',4'- diesil-2,2':5',2"- tertiofene	3,3"-DD-3',4'-DETT	Sintetizzato nell Dipartimento di Chimica Ind. e dei Materiali	
2-(3-tienile)decanolo	T-decOH	Purezza min.: 98,0%	ALDRICH
2-(3-tienile)etanolo	T-etOH	Purezza min.: 99,0%	ALDRICH
Acetonitrile	CH ₃ CN	anidro, confezionato sotto N ₂	ALDRICH
Benzonitrile	C ₆ H ₅ CN	Purezza min.: 98,0%	ALDRICH
Ferricianuro di potassio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Purezza min.: 99,0%	Riedel-de Haën
Ferro(III) cloruro	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Purezza min.: 99,0%	MERCK
Cloruro di potassio	KCl	Purezza min.: 99,5%	CARLO ERBA
Acido cloridrico	HCl	37% m/m	MERCK

Parte sperimentale

Litio perclorato	LiClO_4	Purezza min.: 99,0%	FLUKA
Diidrogenofosfato di potassio	KH_2PO_4	Purezza min.: 99,5%	FLUKA
Tetra-n-butylammonio esafluorofosfato	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}(\text{PF}_6)$	Purezza min.: 99,0%	FLUKA
Acido acetico	CH_3COOH	99,7% m/m	ALDRICH
Acetato di potassio	CH_3COOK	Purezza min.: 99,0%	CARLO ERBA
Acido citrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Titolo min.: 99,8%	CARLO ERBA
Perossido di idrogeno	H_2O_2	35% m/m	ALDRICH
γ allumina	$\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	0.05 μm e 0.3 μm ; deagglomerata	BUEHLER MICROPOLISH

Tutte le soluzioni acquose sono state preparate con acqua deionizzata, poi sottoposta a distillazione in un apparato di vetro. Per la preparazione delle soluzioni di monomeri tiofenici, essi, nella forma di un liquido oleoso vengono pesati e sciolti in soluzione di acetonitrile e benzonitrile in rapporto 3:2 (V/V) per ottenere la concentrazione desiderata [67]. Le soluzioni dei monomeri vengono conservate in frigorifero a 4 °C.

3.2 STRUMENTAZIONE

<i>STRUMENTO</i>	<i>SPECIFICHE E CASA PRODUTTRICE</i>
Stazione elettrochimica	mod. 660C, CH Instruments Autolab PGSTAT 20, Metrohm
pH – metro	mod. 338, AMEL Instruments
Bilancia analitica	SCALTECH SPB32, precisione: $\pm 0,0001$ g
Microscopio ottico	Axiolab a, ZEISS

3.3 SOFTWARE

Sono stati impiegati i seguenti software per l'acquisizione ed il trattamento dei dati sperimentali:

- software originale CH Instruments, fornito con lo strumento CHI 660c;
- software GPES 4.9 fornito con lo strumento Autolab PGSTAT 20
- OriginPro 8.5.

3.4 ACCESSORI E MATERIALI

<i>ESECUZIONE</i>	<i>ACCESSORI E MATERIALI</i>	<i>SPECIFICHE</i>	<i>CASA PRODUTTRICE</i>
Prove elettrochimiche	Elettrodo di lavoro	Pt, $\varnothing_{Pt} = 3 \text{ mm}$	Metrohm
	Elettrodo di riferimento	SCE, mod. 303/SCG/6J	AMEL Instruments
	Elettrodo ausiliario	Filo di Pt; $\varnothing_{Pt} = 2 \text{ mm}$	ALDRICH
Misure di pH	Elettrodo a vetro combinato	-	AMEL Instruments
Preparazione elettrodi e soluzioni	Comune vetreria di laboratorio	-	-
	Micropipetta	P10-100	Lab Mate HTL
	Micropipetta	P100-1000	Lab Mate HTL
	Panni per Al_2O_3	-	MICROPOL-K

3.5 PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI TAMPONE

La conduzione di prove in soluzione a pH controllato ha richiesto l'impiego di soluzioni tampone (tampone fosfato, PBS, a pH 5,5; tampone acetato a pH 5,6; tampone citrato a pH 6.0). Il tampone fosfato viene preparato partendo da un singolo sale (KH_2PO_4), in quantità

tale da ottenere una concentrazione analitica finale pari a 0,1 M, in acqua, regolando quindi il pH con KOH 1 M, sotto agitazione, fino al raggiungimento del valore desiderato.

Il tampone acetato viene preparato impiegando 4,8 mL di acido acetico (CH_3COOH) 0,1 M e 45,2 mL di acetato di potassio (CH_3COOK) 0,1 M, per ottenere in totale 50 mL di soluzione tamponata, regolando il pH con KOH 1 M sotto agitazione.

Per la preparazione di tampone citrato si parte da acido citrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), in quantità tale da ottenere una concentrazione analitica finale pari a 0,1 M, in acqua, regolando quindi il pH con KOH 1 M, sotto agitazione, fino al raggiungimento del valore desiderato (pH 6,0).

3.6 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI MODIFICATI

La fase preliminare è stata dedicata alla pulizia e alla preparazione degli elettrodi di lavoro di Pt. Nel caso in cui la superficie di Pt fosse stata in precedenza rivestita con un film di esacianoferrato, l'elettrodo deve essere preliminarmente immerso in una soluzione di LiOH, circa 1 M, per solubilizzare l'esacianoferrato. In seguito la superficie dell'elettrodo è stata pulita meccanicamente a specchio prima su carta vetrata di granulometria decrescente (2500 e 4000 grit) bagnata con acqua, poi con una sospensione acquosa di allumina (0,3 e 0,05 μm), compiendo movimenti a "8" su un panno di feltro. Infine, la superficie elettrodica è stata risciacquata con acqua ed etanolo per rimuovere il più possibile l'eventuale allumina adsorbita sulla superficie. Si è proceduto con un trattamento elettrochimico eseguendo una voltammetria ciclica (250 cicli) in H_2SO_4 0,1 M, nell'intervallo di potenziali compreso tra -0,35 V e +1,35 V vs. SCE, ad una velocità di scansione pari a $v = 1 \text{ V/s}$ (Figura 3.1). Dopo lavaggio abbondante con acqua, l'elettrodo è stato asciugato all'aria e si è proceduto con l'elettrodeposizione del materiale elettroattivo.

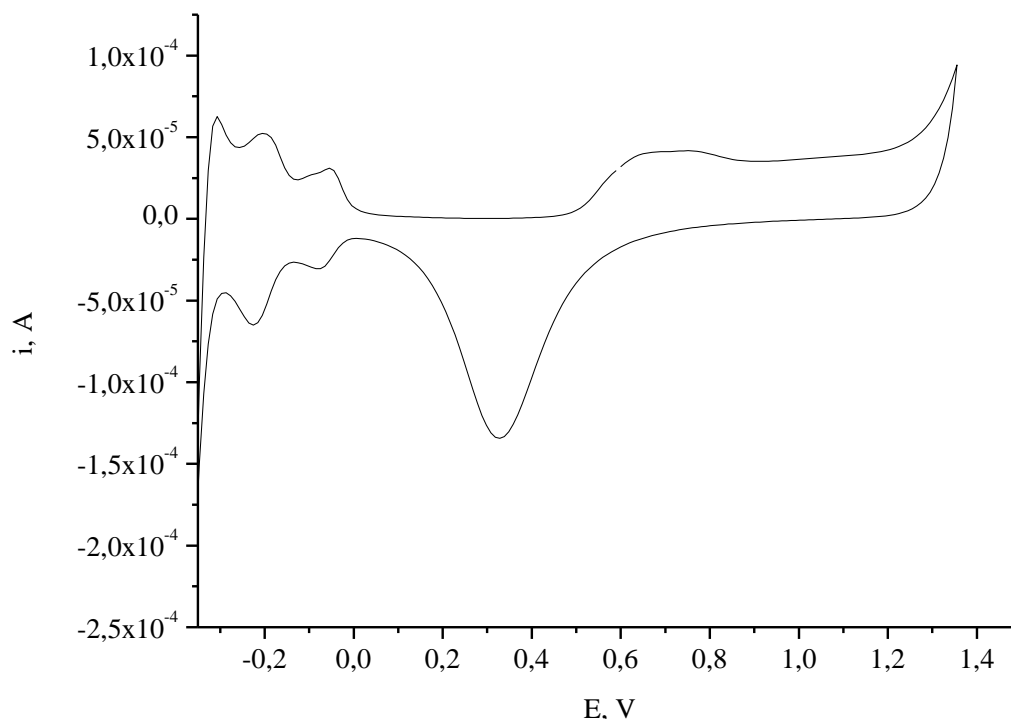


Figura 3.1 – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di Pt in 0,1 M H₂SO₄.

3.6.1 Elettrodo modificato con politiofene per via potenziostatica

Il film è stato depositato in condizioni potenziostatiche, in atmosfera inerte di azoto, su un elettrodo di Pt, applicando una procedura a due step: prima è stato applicato un potenziale di +0,8 V vs. SCE per un tempo pari a 10 secondi, quindi un potenziale di +0,9 V vs. SCE per un tempo pari a 300 secondi [68,79], utilizzando due diverse soluzioni contenenti il monomero e l'elettrolita di supporto. Le soluzioni sono le seguenti:

- I. Soluzione di monomero di 3,3"-DDTT 1 mM in acetonitrile contenente, come elettrolita di supporto, LiClO₄ 0,1 M.
- II. Soluzione di monomero di 3,3"-DDTT 4 mM in acetonitrile contenente, come elettrolita di supporto, TBAPF₆ 0,1 M.

Dopo la preparazione, l'elettrodo modificato con il derivato politiofenico è stato caratterizzato eseguendo una voltammetria ciclica nell'intervallo di potenziali compreso tra 0 e +0,9 V vs. SCE, con una velocità di scansione $v = 100$ mV/s. Sono stati eseguiti 10 cicli. Si è utilizzata una soluzione di acetonitrile contenente LiClO₄ 0,1 M oppure TBAPF₆ 0,1 M come elettrolita di supporto.

3.6.2 Elettrodo modificato con politiofene per via potenziodinamica

Il film di politiofene è stato depositato su un elettrodo di Pt, sotto atmosfera inerte di azoto, eseguendo una voltammetria ciclica (20 cicli), nell'intervallo di potenziali compreso tra +0,35 e +0,95 V *vs.* SCE, a 100 mV/s, in una soluzione di acetonitrile contenente il monomero 3,3"-DDTT 4 mM e TBAPF₆ 0,1 M come elettrolita di supporto [67].

Dopo la preparazione, l'elettrodo modificato con politiofene è stato caratterizzato eseguendo una voltammetria ciclica (10 cicli), nell'intervallo di potenziali compreso tra 0 e +0,90 V *vs.* SCE, a 100 mV/s, in una soluzione di acetonitrile contenente solo l'elettrolita di supporto (LiClO₄ 0,1 M).

3.6.3 Elettrodo modificato con PB per via potenziostatica

Il film di Blu di Prussia è stato depositato in condizioni potenziostatiche su un elettrodo di Pt applicando un potenziale di +0,35 V per un tempo pari a 10 o 20 secondi. L'elettrosintesi è stata eseguita in 20 mL di soluzione di elettrolita di supporto KCl 0,1 M, opportunamente degasata con azoto per 10 minuti, e mantenendo l'azoto a sfioramento durante tutti i cicli di deposizione. Il PB è stato sintetizzato a partire una soluzione acquosa contenente FeCl₃·6H₂O e K₃[Fe(CN)₆] entrambi alla concentrazione di 2,5 mM [49].

Al termine dell'elettrosintesi, si è compiuta l'attivazione del film di PB, sottoponendolo ad ulteriori 20 cicli di potenziale nella soluzione di elettrolita di supporto KCl 0,1 M, in un intervallo di potenziale da -0,20 a +0,60 V *vs.* SCE, con velocità di scansione 100 mV/s.

3.6.4 Elettrodo modificato con PB per via potenziodinamica

Il film di PB è stato depositato su un elettrodo di Pt, registrando una voltammetria ciclica nell'intervallo di potenziali compreso tra +0,4 e +0,8 V *vs.* SCE [47-49]. L'elettrosintesi è stata eseguita in 20 mL di soluzione di elettrolita di supporto KCl 0,1 M, opportunamente degasata con azoto per 10 minuti, e mantenendo l'azoto a sfioramento durante tutti i cicli di deposizione. Il PB è stato sintetizzato a partire una soluzione acquosa contenente FeCl₃·6H₂O e K₃[Fe(CN)₆] entrambi alla concentrazione di 2,5 mM, applicando 20 cicli ad una velocità di scansione di 20 mV/s.

Al termine dell'elettrosintesi, si è compiuta l'attivazione del film di PB, secondo le modalità già descritte in merito alla deposizione per via potenziostatica.

3.6.5 Elettrodo modificato con materiale composito di politiofene e Blu di Prussia: PB depositato su polimero preformato (*Pt-Polim-PB*)

L'elettrodo di Pt è stato scelto per favorire l'adesione del polimero, sotto forma di film elettrodepositato da soluzioni non acquose. Per questo, come prima fase, sono state eseguite prove di elettropolimerizzazione di tiofene in soluzione di acetonitrile, per poi proseguire con l'elettrodeposizione di PB nei pori della rete polimerica formata (elettrodo di tipo *Pt-Polim-PB*) [68,77].

Con lo scopo di testare la stabilità del PB in soluzioni con pH operativo maggiore di 5,5, sono stati preparati elettrodi modificati secondo diverse procedure, di seguito elencate:

1. Poli(3,3"-DDTT) elettrodepositato per via potenziostatica, PB per via potenziostatica;
2. Poli(3,3"-DDTT) elettrodepositato per via potenziodinamica, PB per via potenziostatica;
3. Poli(3,3"-DDTT) elettrodepositato per via potenziostatica, PB per via potenziodinamica;
4. Poli(3,3"-DDTT) elettrodepositato per via potenziodinamica, PB per via potenziodinamica.

Al termine della procedura di modifica della superficie elettrodica, il film è stato lavato con acqua ed essiccato all'aria. La caratterizzazione di un elettrodo modificato è stata condotta prima in soluzione di acetonitrile contenente LiClO_4 0,1 M come elettrolita di supporto, quindi in soluzione acquosa di KCl o tampone fosfato o acetato con pH 5,5, sempre ad una concentrazione 0,1 M. La caratterizzazione in acetonitrile ha lo scopo di verificare la presenza del polimero, quella in soluzione acquosa permette di effettuare l'attivazione del PB.

L'elettrodo modificato più promettente, in termini di prestazioni, è stato scelto in base a prove di stabilità in soluzione di KCl e in tampone fosfato a pH 5,5 o acetato a pH 5,6.

3.6.6 Elettrodo modificato con materiale composito di Blu di Prussia e politiofene: polimero depositato su PB preformato (*Pt-PB-Polim*)

Sono stati preparati elettrodi modificati secondo diverse configurazioni, di seguito elencate:

1. PB elettrodepositato per via potenziostatica, poli(3,3"-DDTT) per via potenziostatica;
2. PB elettrodepositato per via potenziodinamica, poli(3,3"-DDTT) per via potenziostatica;

Gli elettrodi modificati sono stati trattati secondo le stesse procedure descritte nel paragrafo 3.6.5.

3.7 DETERMINAZIONI CRONOAMPEROMETRICHE

Le prestazioni elettrocatalitiche per la determinazione di perossido di idrogeno sono state valutate mediante cronoamperometria in soluzione PBS 0,1 M, a pH 5,5, o in tampone acetato a pH 5,6. Le soluzioni di H₂O₂ sono state preparate per diluizione della soluzione concentrata commerciale (35% m/m).

Nella determinazione cronoamperometrica, è stato applicato un potenziale di lavoro costante ed è iniziata la misurazione. Stabilizzatasi la corrente di background, sono state effettuate aggiunte successive di analita sotto agitazione magnetica, registrando il conseguente incremento di corrente.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

È stato ampiamente riportato in letteratura [49] che la stabilità del Blu di Prussia in soluzione è fortemente dipendente dal pH dell'ambiente. Essa è soddisfacente a pH acidi, mentre è molto scarsa in soluzioni a pH alcalino o persino vicino alla neutralità, poiché gli ioni OH^- sono in grado di attaccare i centri di $\text{Fe}^{(\text{III})}$, sostituendosi nella loro sfera di coordinazione e conducendo alla degradazione della struttura cristallina. Questo fenomeno è molto evidente in film di PB depositati su superfici elettrodiche, i quali, se sottoposti a voltammetrie cicliche di caratterizzazione a pH alcalini, producono responsi in cui l'intensità delle correnti di picco decresce significativamente ad ogni ciclo, al diminuire della quantità di materiale elettroattivo presente sull'elettrodo.

Al fine di poter impiegare il Blu di Prussia nella fabbricazione di biosensori enzimatici, le cui prestazioni normalmente sono ottimali in soluzioni a pH vicini a quello fisiologico, si rende necessario agire sulla configurazione degli elettrodi modificati per aumentare la stabilità del film di esacianoferrato. Un'idea per raggiungere questo obiettivo prevede l'impiego di un polimero conduttore in grado di modificare il Blu di Prussia ed impartire nuove proprietà all'elettrodo modificato. Diversi lavori di letteratura hanno mostrato come la presenza di polimeri conduttori organici in film compositi con il Blu di Prussia sia in grado di condurre ad un aumento della sua stabilità [66,68,77,78]. Poiché questo approccio appariva promettente, si è pensato di applicarlo nella fabbricazione di elettrodi modificati con materiali compositi a base di polimeri conduttori politiofenici e Blu di Prussia. Sono state testate diverse configurazioni elettrodiche e differenti metodologie di sintesi di entrambi i componenti, e per ognuna si è valutato il raggiungimento di un eventuale incremento della stabilità operativa del Blu di Prussia. Inoltre, l'elettrodo con le migliori prestazioni è stato impiegato come sensore per la determinazione di H_2O_2 .

4.1 ELETTRODO MODIFICATO CON POLITIOFENE

Nella prima fase di realizzazione degli elettrodi modificati, si è studiata in particolare la deposizione del solo polimero conduttore sulla superficie dell'elettrodo di lavoro.

4.1.1 Deposizione e caratterizzazione morfologica

L'elettrodeposizione di film polimerici è stata condotta a partire da diversi monomeri tiofenici aventi differenti strutture chimiche, per verificare le proprietà dei depositi ottenuti. In

particolare, la sintesi è stata effettuata su superfici elettrodiche di Pt sia per via potenziodinamica, che potenziostatica.

Per quanto riguarda la deposizione *potenziodinamica*, in Figura 4.1 sono riportati i primi cicli voltammetrici di deposizione del polimero tiofenico derivante dal monomero 3,3"-DDTT. Il primo ciclo, corrispondente all'ossidazione del monomero, mostra un picco anodico irreversibile a circa +0,93 V, che essendo un valore non estremamente positivo conferma che il radical-catione si forma molto facilmente. Il picco anodico sdoppiato centrato a ca. +0,68 V è attribuibile alla probabile formazione delle specie oligomeriche [67].

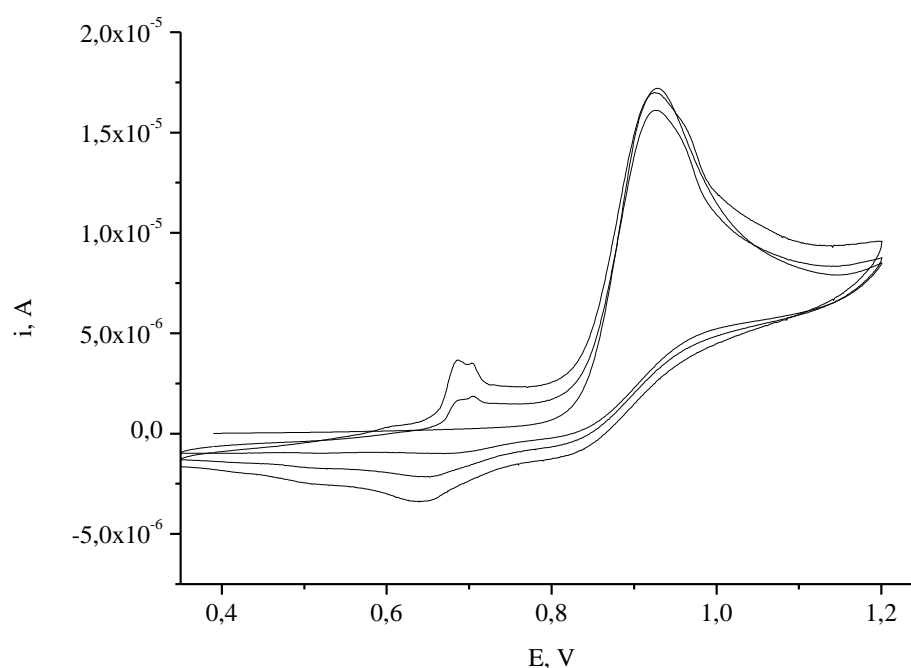


Figura 4.1 – Elettrodeposizione potenziodinamica (primi 3 cicli) di poli(3,3"-DDTT) da 3,3"-DDTT 4 mM e LiClO₄ 0,1 M in ACN; $\nu = 0,1$ V/s.

Nei cicli successivi, il limite superiore di potenziale è stato fissato a +0,90 V *vs.* SCE, e non a +1,2 V (Figura 4.2), in modo da prevenire la degradazione ossidativa irreversibile del polimero (sovrassidazione) e lavorare comunque ad una sovratensione a cui si verifica l'ossidazione del monomero. Si osserva la presenza di due coppie di picchi allargati, a circa +0,65 V e a +0,74 V *vs.* SCE. Il primo, sdoppiato, è attribuibile al polimero che si forma, e risulta gradualmente crescente nei cicli successivi. Il secondo, più anodico, è probabilmente associato alla formazione di specie oligomeriche a basso peso molecolare. L'intensità delle correnti di picco, relative al polimero in crescita, aumenta con numero di cicli, e la

Risultati e discussione

separazione tra i potenziali dei picchi anodici e catodici aumenta con il numero dei cicli. Questi risultati indicano un aumento dello spessore del film polimerico e l'instaurarsi del controllo diffusivo nella velocità del processo elettrochimico di carica-scarica [67]. Il film polimerico formato risultava fortemente adeso alla superficie elettrodica.

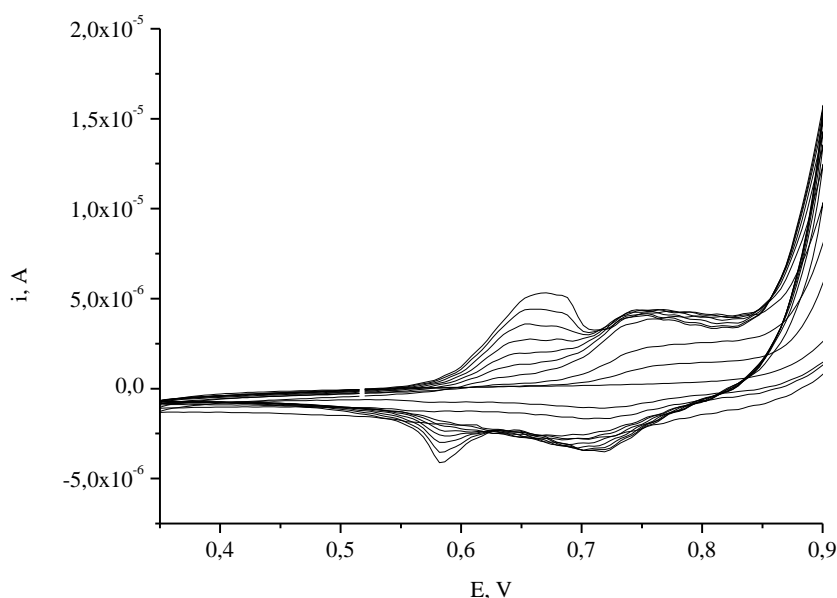


Figura 4.2 – Elettrodeposizione per via potenziodinamica di poli(3,3'-DDTT) da 3,3'-DDTT 4 mM e LiClO_4 0,1 M in ACN; $v = 0,1$ V/s, 10 cicli.

Il film depositato sull'elettrodo presentava una colorazione rosso-gialla in forma ossidata, mentre nella sua forma neutra era incolore. La caratterizzazione mediante microscopia ottica di poli(3,3'-DDTT) depositato per via potenziodinamica (20 cicli), riportata in Figura 4.3, mostra che il film polimerico era omogeneo, sottile e rivestiva in modo uniforme la superficie elettrodica di Pt.

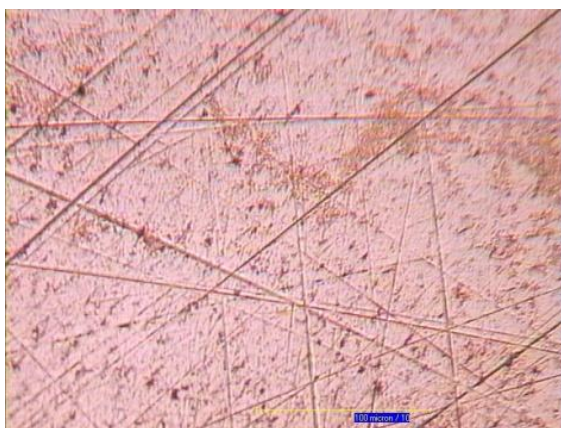


Figura 4.3 – Micrografia ottica di film di poli(3,3''-DDTT) depositato per via potenziodinamica su Pt (zoom 10X).

L'elettropolimerizzazione di poli(3,3''-DDTT) per via *potenziostatica* (curva corrente-tempo riportata in Figura 4.4) è stata condotta in due step [79]. Al primo step il potenziale applicato all'elettrodo è stato istantaneamente portato da 0 V a +0,8 V vs. SCE, e poi mantenuto a quest'ultimo valore per 10 secondi. Questa procedura ha lo scopo di caricare il doppio strato della superficie Pt|soluzione, in modo da minimizzare la distorsione della corrente transiente associata alla polimerizzazione da parte del doppio strato elettrico. A questo step corrisponde il picco di corrente visibile in Figura 4.4 nei primi istanti del processo. Al procedere del processo di polimerizzazione, l'andamento della corrente è determinato dalla diffusione del monomero, che costituisce lo stadio limitante del processo. Durante questa fase, le molecole del monomero diffondono dalla soluzione alla superficie dell'elettrodo e, una volta ossidate, ritornano in soluzione, dove avviene il processo di oligomerizzazione in prossimità della superficie elettrodica. Quando si è stabilita un'alta densità oligomerica, i cluster si depositano sull'elettrodo, formando nuclei in accrescimento [79].

Nel secondo step, il potenziale è stato portato a +0,9 V, che rappresenta il potenziale di polimerizzazione vero e proprio. In questa fase, in cui la corrente aumenta fino a raggiungere un valore costante, decorrono i processi di nucleazione e crescita. La scelta del potenziale di polimerizzazione è basata sulla considerazione che l'elettrodeposizione deve essere controllata dallo step elettrochimico, invece che da quello di diffusione del monomero alla superficie dell'elettrodo. L'accrescimento della catena avviene per accoppiamento di due radicali per produrre un di-catione oligomerico, che evolve ad oligomero dopo perdita di due protoni e re-aromatizzazione, il che costituisce la forza motrice dello step chimico [79].

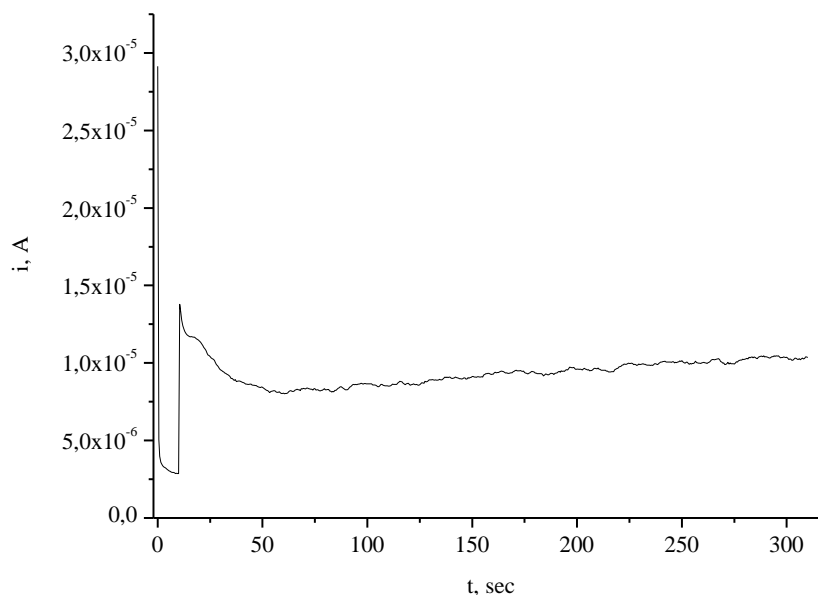


Figura 4.4 – Elettrodeposizione per via potenziostatica (300 s) di poli(3,3''-DDTT) da 3,3''-DDTT 4 mM e LiClO₄ 0,1 M in ACN.

Il film di poli(3,3''-DDTT) depositato per via potenziostatica ha un colore più intenso, perché più spesso. Un esempio di caratterizzazione mediante microscopia ottica è riportato in Figura 4.5.

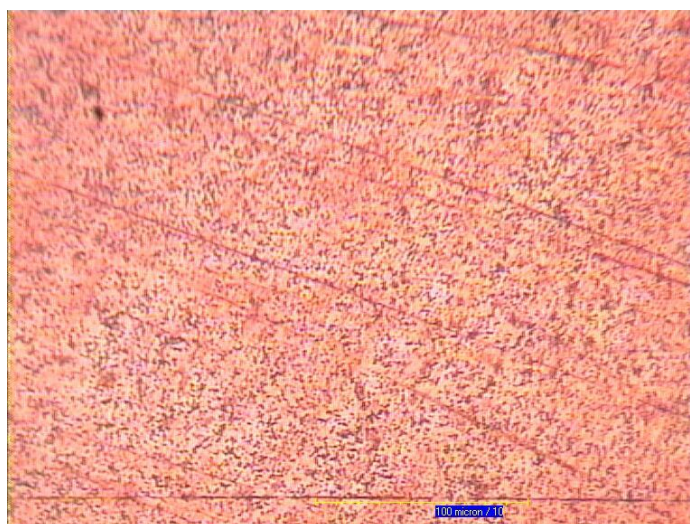


Figura 4.5 – Micrografia ottica di film di poli(3,3''-DDTT) depositato per via potenziostatica su Pt (zoom 25X).

Sono state eseguite anche prove di deposizione di film polimerici derivanti dal 3,3"-DD-3',4'-DETT. Entrambe le vie di sintesi testate, ossia quella potenziostatica e quella potenziodinamica non hanno portato alla formazione di alcun film. Probabilmente ciò è attribuibile al fatto che il monomero, presentando quattro catene laterali alchiliche molto ingombranti, inibisce la polimerizzazione.

In modo simile, nel caso di 2-(3-tienile)decanolo e 2-(3-tienile)etanolo non si è ottenuta alcuna elettropolimerizzazione. In letteratura diverse pubblicazioni [80,81] sostengono che ciò sia dovuto al fatto che la forma ossidata possa facilmente subire un attacco nucleofilo nelle posizioni 3- e 4- e nel caso in cui sia il monomero stesso a comportarsi da nucleofilo la reazione di accoppiamento porta alla formazione di prodotti non elettroattivi.

Per i motivi sopra esposti, nel corso delle successive prove sperimentali è stato scelto ed impiegato solamente il monomero 3,3"-DDTT.

4.1.2 Caratterizzazione elettrochimica dei film di politiofene in solvente organico

I film polimerici depositati sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrochimica in solvente organico. Si sono registrate voltammetrie cicliche in acetonitrile in presenza di LiClO_4 0,1 M, cioè un elettrolita di supporto che permette solo il drogaggio di tipo *p*, oppure in TBAPF_6 0,1 M, ovvero un elettrolita di supporto che permette il drogaggio sia di tipo *p* sia di tipo *n*. Sono stati impiegati due composti come elettroliti di supporto in quanto è stato riportato che la natura del controione (anione) costituisce un parametro molto importante nel processo di elettropolimerizzazione [74,82].

Le proprietà degli addotti formati da diversi anioni con i radical-cationi monomerici o oligomerici inducono differenti reattività dei centri radicalici nelle reazioni di accoppiamento radicalico, che ragionevolmente rappresentano lo stadio lento nella propagazione della catena, fino al raggiungimento di una lunghezza per cui si verifica la precipitazione del polimero. In particolare, è nota una maggiore capacità di coordinazione di ClO_4^- con i centri cationici; di conseguenza, la carica positiva dei radical cationi potrebbe essere più localizzata quando si utilizza l'anione ClO_4^- , con conseguente aumento della reattività rispetto alla fase di accoppiamento radicale-radicalo [74].

Come si può notare dalla comparazione dei CV di seguito riportati, l'ossidazione del poli(3,3"-DDTT), che conduce ad una condizione in cui il polimero è "dopato" con controanioni dell'elettrolita di supporto e diventa, quindi, conduttore, avviene a potenziali

Risultati e discussione

meno positivi quando l'elettrolita è LiClO_4 (Figure 4.6a e 4.6b), rispetto a quando è TBAPF_6 (Figure 4.7a e 4.7b), sia per il polimero ottenuto per via potenziostatica che potenziodinamica. Al contrario, il poli(3,3"-DDTT) in LiClO_4 subisce il processo di de-doping a potenziali più catodici rispetto a quanto avviene in presenza di TBAPF_6 [82]. Questo risultato è verificato per i film depositati sia per via potenziodinamica, sia per via potenziostatica, ma si può notare che quelli ottenuti mediante la prima metodologia (Figure 4.6b e 4.7b) producevano segnali voltammetrici molto più rumorosi e con correnti più basse, probabilmente a causa del minore spessore e/o delle diverse caratteristiche strutturali del film.

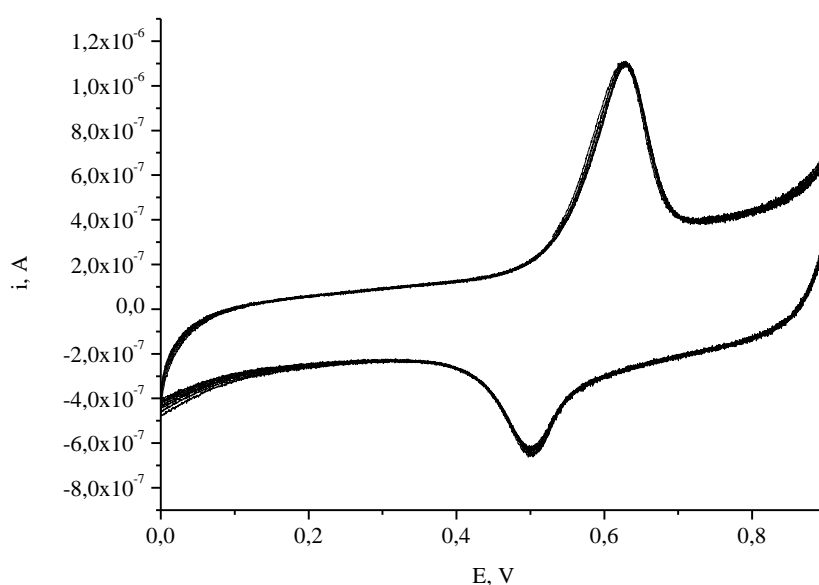


Figura 4.6a – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziodinamica, in acetonitrile con LiClO_4 0,1 M; $v = 0,1$ V/s, 5 cicli.

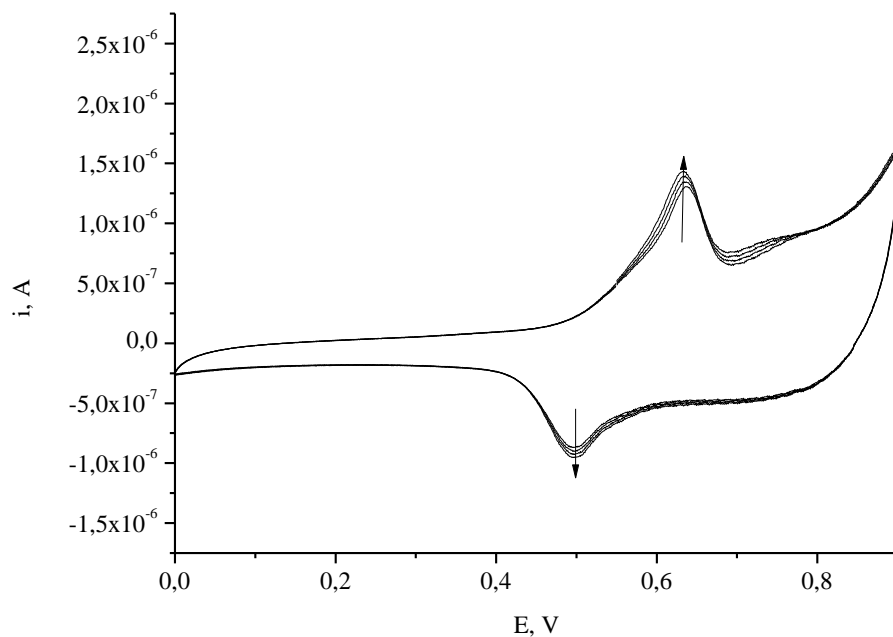


Figura 4.6b – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziostatica, in acetonitrile con LiClO_4 0,1 M; $v = 0,1$ V/s, 3 cicli.

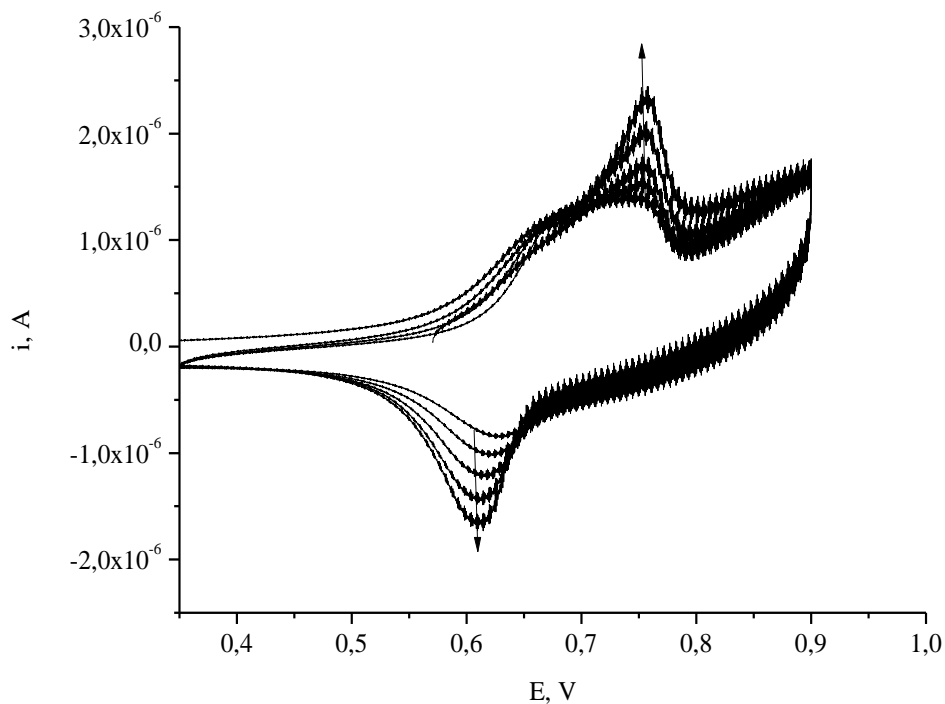


Figura 4.7a – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziodinamica, in acetonitrile con TBAPF_6 0,1 M; $v = 0,1$ V/s, 5 cicli.

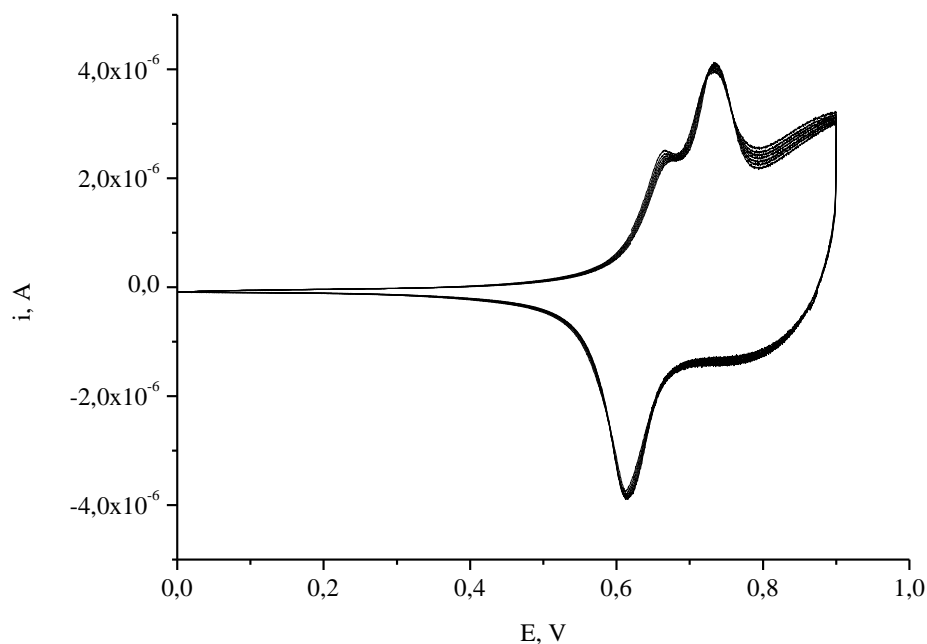


Figura 4.7b – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziostatica, in acetonitrile con TBAPF₆ 0,1 M; $\nu = 0,1$ V/s, 10 cicli.

4.1.3 Caratterizzazione elettrochimica dei film di politiofene in soluzione acquosa

Il polimero politiofenico poli(3,3"-DDTT) non è solubile in soluzione acquosa, poiché contiene catene laterali idrofobe a 12 atomi di carbonio. Questo costituisce uno svantaggio, poiché i sistemi a base di esacianoferrati trovano invece applicazione in soluzioni acquose e, spesso, tamponate. Risulta quindi molto difficile trovare un tampone idoneo in cui il polimero sia conduttore, in previsione di un impiego applicativo dell'elettrodo modificato con il composito polimero/PB.

Il responso voltammetrico del poli(3,3"-DDTT) è stato esaminato in soluzioni acquose di diversa composizione (Figure 4.8a e 4.8b): KCl 0,1 M e tampone fosfato a pH 5,5. Come atteso, la corrente registrata in soluzione acquosa era in ogni caso molto inferiore rispetto a quella in acetonitrile ed erano praticamente assenti i picchi redox tipici del polimero, indice di una conducibilità ionica scarsissima, dovuta al fatto che gli ioni inorganici idrofili non riescono a penetrare la struttura porosa del film polimerico, altamente idrofobo [76]. In particolare, in tampone fosfato il film presenta una resistenza molto alta e il segnale voltammetrico appare distorto.

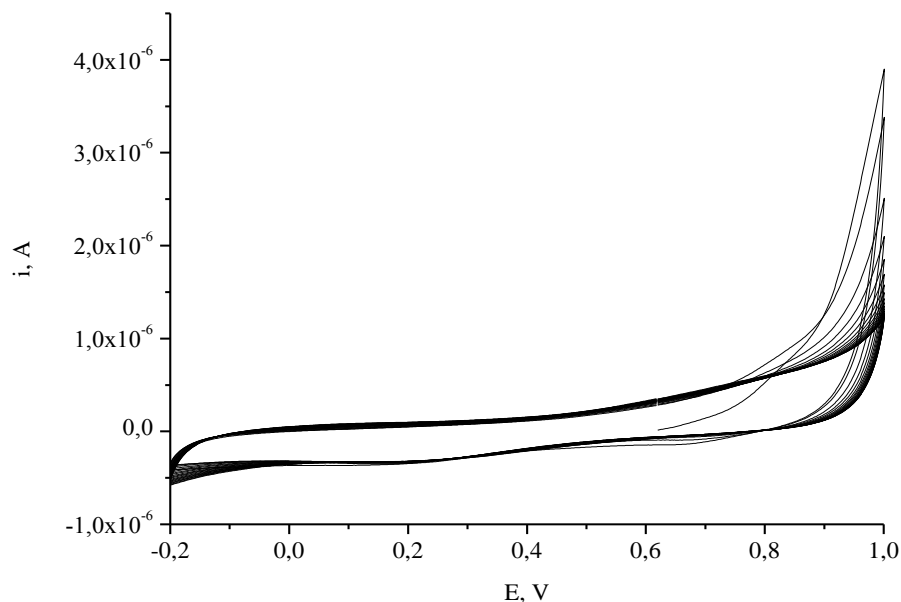


Figura 4.8a – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziostatica, in KCl 0,1 M; $\nu = 0,1$ V/s, 10 cicli.

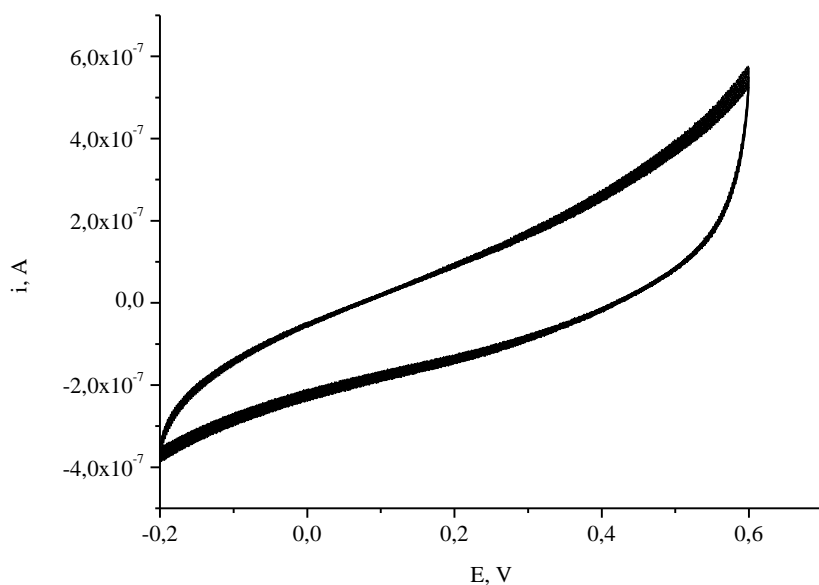


Figura 4.8b – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziostatica, in tampone fosfato pH 5,5; $\nu = 0,1$ V/s, 10 cicli.

I voltammogrammi in tampone acetato (pH 5,6) e tampone citrato (pH 6,0), mostrati nelle Figure 4.9a e 4.9b, hanno un aspetto differente, in confronto a quelli riportati precedentemente per il tampone fosfato e KCl. In questo caso, compare anche il picco di

Risultati e discussione

riduzione relativo all'ossido di Pt, il che indica che in presenza di tali anioni in soluzione il polimero è più conduttore, cioè è più facile la diffusione/migrazione degli anioni acetato e citrato all'interno del polimero rispetto agli anioni precedenti, probabilmente a causa della loro maggiore lipofilicità [91].

Di conseguenza per la caratterizzazione in acqua di poli(3,3"-DDTT) o per la sintesi/caratterizzazione di compositi a base di tale polimero, sarebbe preferibile utilizzare elettroliti di supporto contenenti anioni citrato e/o acetato.

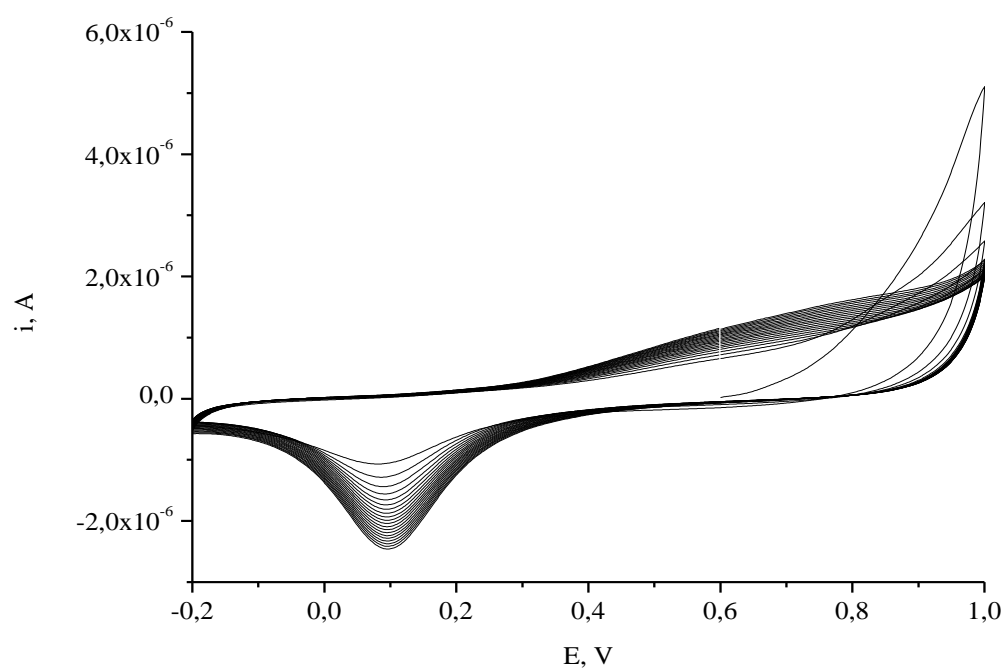


Figura 4.9a – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziostatica, in tampone acetato pH 5,6; $\nu = 0,1$ V/s, 20 cicli.

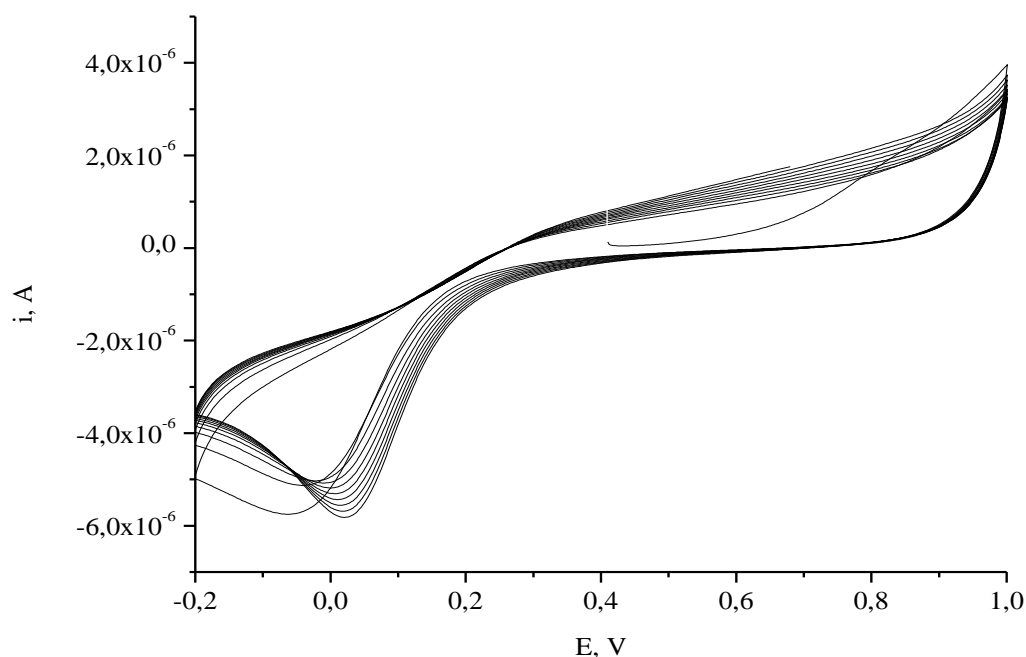


Figura 4.9b – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT), depositato per via potenziostatica, in tampone citrato pH 6,0; $\nu = 0,1$ V/s, 10 cicli.

4.2 ELETTRODO MODIFICATO CON BLU DI PRUSSIA

Al fine di determinare il metodo più opportuno per depositare il Blu di Prussia sulla superficie dell'elettrodo di Pt, sono state condotte alcune prove.

4.2.1 Deposizione

I film sottili di Blu di Prussia (PB) sono stati depositati elettrochimicamente, per via potenziodinamica o potenziostatica, su superfici elettrodiche di Pt, a partire da soluzioni diluite contenenti ioni Fe^{3+} e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e KCl, come elettrolita di supporto.

Una curva corrente-tempo per la deposizione di PB per via *potenziostatica* è mostrata in Figura 4.11. L'elettrodeposizione del PB è stata condotta ad un potenziale costante di +0,35 V per un periodo di tempo prestabilito. A questo potenziale avviene un processo di riduzione di Fe^{3+} a Fe^{2+} , il quale poi reagisce con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, causando conseguentemente la precipitazione di Blu di Prussia sulla superficie elettrodica [49]. Un aumento del tempo di elettrodeposizione del film di PB sulla superficie elettrodica porta ad un incremento della copertura della superficie. Il tempo di deposizione è stato fissato a 20 secondi.

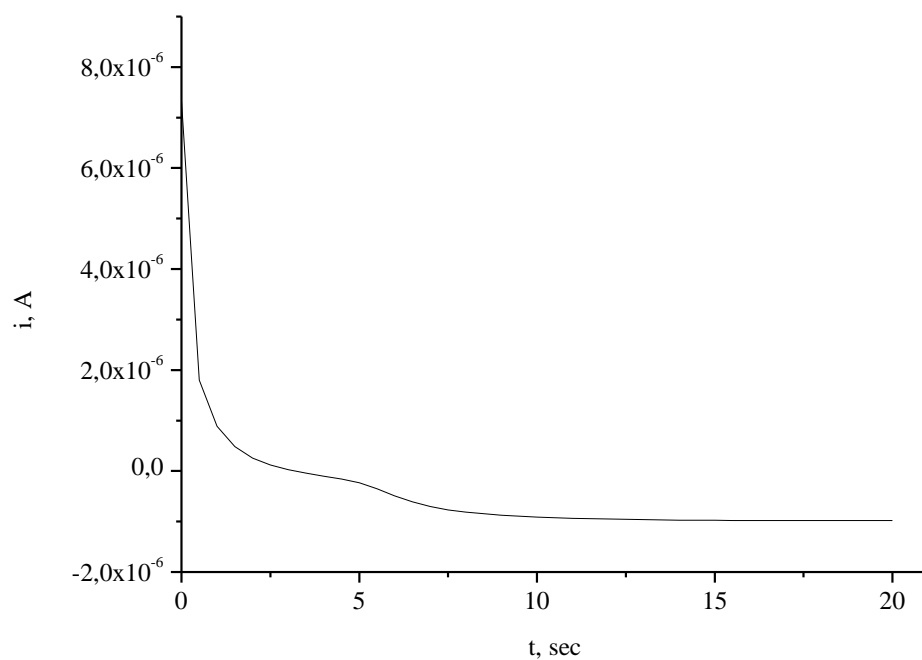


Figura 4.10 – Elettrodeposizione potenziostatica di Blu di Prussia da FeCl_3 2,5 mM e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2,5 mM, in KCl 0,1 M.

La deposizione di PB è stata condotta anche per via *potenziodinamica*. Il voltammogramma di Figura 4.11 mostra la cinetica di crescita del film, in cui l'incremento di corrente dopo ogni ciclo indica la formazione di un deposito sottile di esacianoferrato. In particolare l'incremento della corrente anodica è dovuto alla parziale ossidazione di Blu di Prussia in Verde di Berlino (BG) [49], mentre quello della corrente catodica al fatto che si forma nuovamente PB.

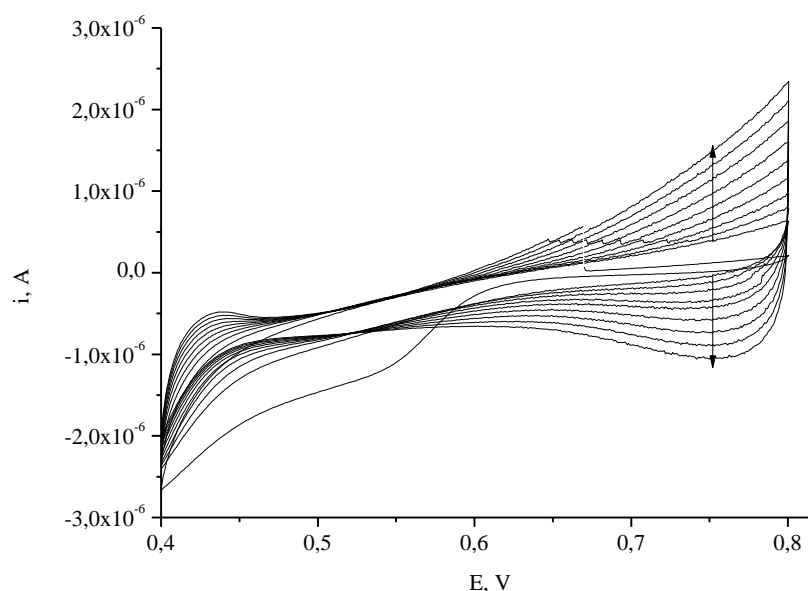


Figura 4.11 – Elettrodeposizione potenziodinamica di Blu di Prussia da FeCl_3 2,5 mM e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2,5 mM in KCl 0,1 M; $\nu = 0,02$ V/s, 20 cicli.

Al termine dell'elettrosintesi, si è compiuta l'attivazione del film di PB, sottoponendolo ad ulteriori 20 cicli di potenziale nella soluzione di elettrolita di supporto (KCl 0,1 M), in un intervallo di potenziale da -0,20 a +0,60 V vs. SCE, con velocità di scansione di 100 mV/s.

4.2.2 Caratterizzazione elettrochimica dei film di Blu di Prussia in soluzione acquosa

I voltammogrammi ciclici di caratterizzazione, in KCl 0,1 M, del Blu di Prussia, depositato per via cronoamperometrica e per via potenziodinamica sono mostrati nelle Figure 4.13a e 4.13b rispettivamente. Si possono osservare i picchi posizionati fra +0,1 e +0,2 V, relativi alla transizione Blu di Prussia (PB)/Bianco di Prussia (PW), che appaiono stretti e caratterizzati da una separazione tra i potenziali di picco tendente a zero, ed i picchi a +0,8 - +0,9 V, relativi all'ossidazione di Blu di Prussia e Verde di Berlino, che sono, invece, meno intensi. Questa caratterizzazione dimostra che si è ottenuto un film sottile e di buona qualità, dal punto di vista della regolarità della struttura cristallina [49].

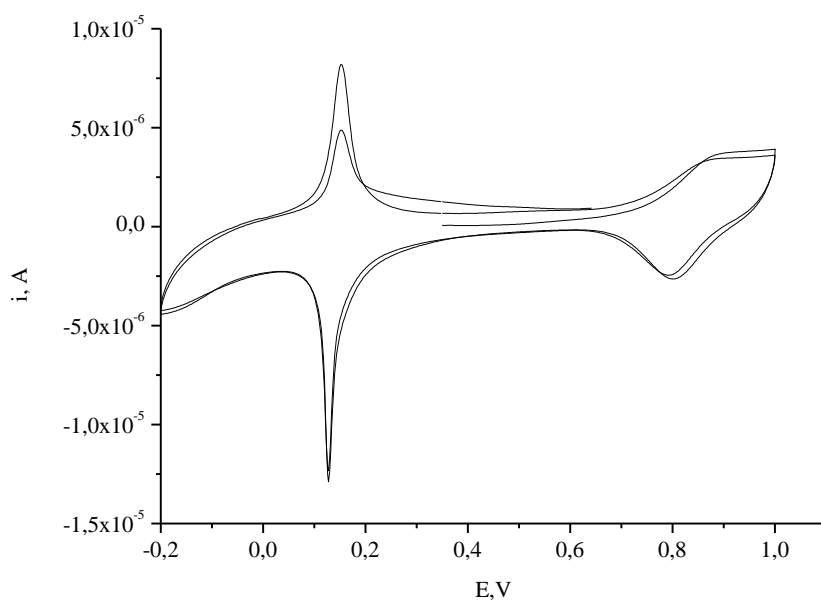


Figura 4.13a – CV di caratterizzazione in KCl 0,1 M del film di PB depositato per via potenziostatica (10 s); $v = 0,1$ V/s

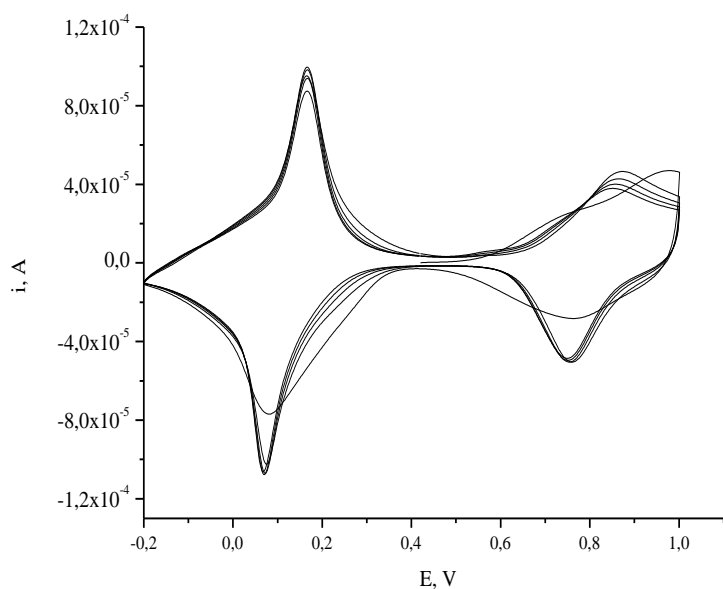


Figura 4.13b – CV di caratterizzazione in KCl 0,1 M del film di PB depositato per via potenziodinamica (20 cicli); $v = 0,1$ V/s.

Come già sottolineato, il maggiore svantaggio nell'utilizzo del Blu di Prussia è la sua scarsa stabilità in soluzioni non fortemente acide. Allo scopo di verificare le prestazioni di base del Blu di Prussia in una soluzione tamponata a pH vicino alla neutralità, e poterle in

Risultati e discussione

seguito confrontare con quelle del composito con il polimero conduttore, è stato registrato il responso voltammetrico del solo PB in tampone fosfato e acetato. In tampone fosfato, a pH 5,5 (Figura 4.14), le correnti di picco diminuivano drasticamente nel corso dei cicli successivi, indicando una degradazione dello strato di esacianoferrato, con diminuzione della quantità di materiale elettroattivo sul Pt.

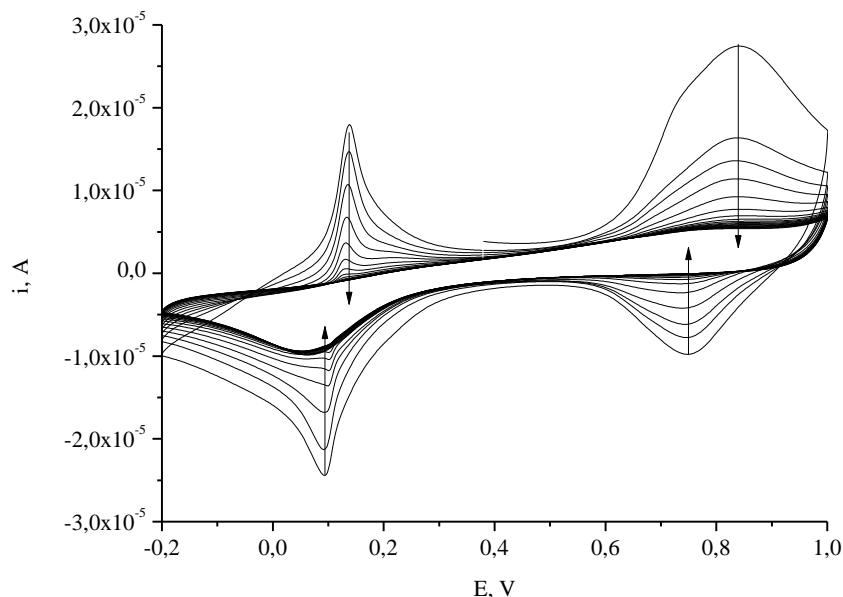


Figura 4.14 – CV di caratterizzazione in PBS pH 5,5 di PB depositato per via potenziodinamica (20 cicli); $v = 0,1$ V/s.

Un notevole miglioramento della stabilità si è osservato tampone acetato, a pH 5,6 (Figura 4.15), poichè la diminuzione di corrente dopo ogni ciclo era molto più contenuta. Non è facile trovare una spiegazione a questo comportamento, poichè l'impiego del tampone acetato in sistemi coinvolgenti gli esacianoferrati non è mai stato descritto in letteratura. Non sembra si tratti di un effetto pH, in quanto le due soluzioni tampone testate avevano pH confrontabili, nè di un effetto del controione cationico, dato che le soluzioni di lavoro contenevano sempre solo K^+ . Probabilmente un coinvolgimento del controione anionico deve essere chiamato in causa per spiegare l'aumento di stabilità, ma il suo ruolo non è ancora stato compreso.

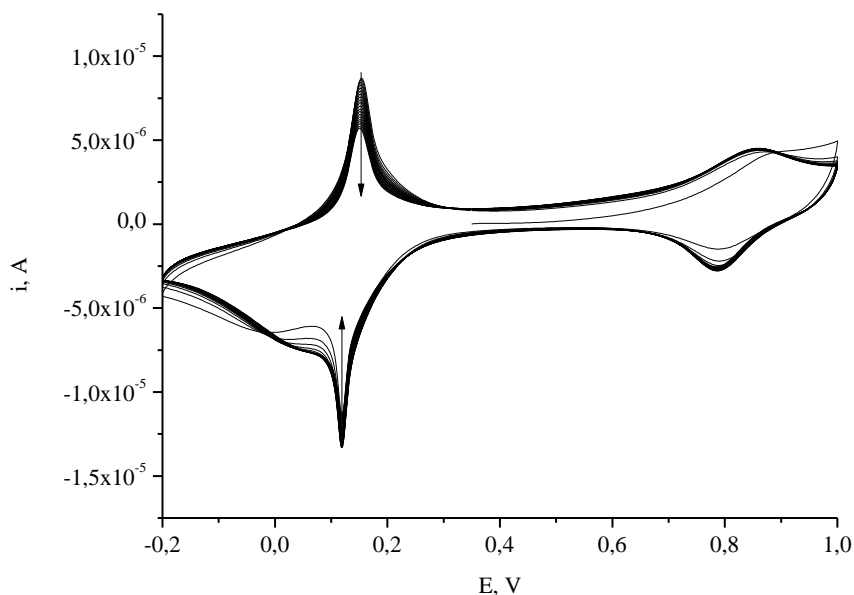


Figura 4.15 – CV di caratterizzazione in tampone acetato pH 5,6 di PB depositato per via potenziodinamica (10 cicli); $\nu = 0,1$ V/s.

4.2.3 Caratterizzazione elettrochimica dei film di Blu di Prussia in solvente organico

Il comportamento elettrochimico di Blu di Prussia depositato su superfici elettrodiche è stato stato approfonditamente studiato in sistemi acquosi, mentre poche conoscenze sono state acquisite sulle sue caratteristiche in solventi non acquosi. È stato comunque riportato che film di Blu di Prussia su Pt mostrano notevole stabilità in acetonitrile e dimetilformammide [83].

I film di Blu di Prussia, depositati in soluzione acquosa contenente KCl 0,1 M (secondo quanto descritto nella *Parte sperimentale*), sono poi stati caratterizzati in acetonitrile contenente diversi elettroliti di supporto.

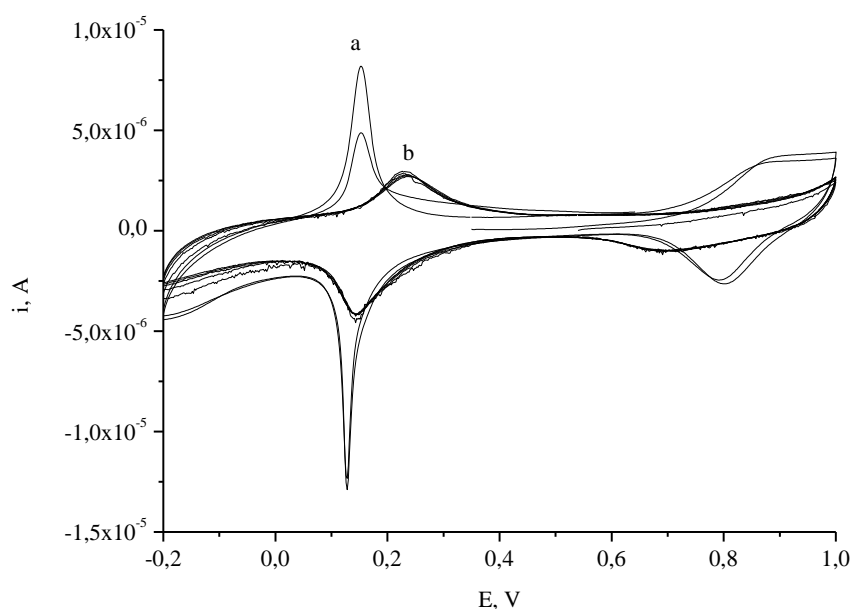
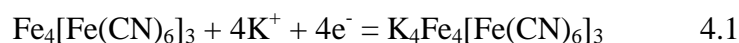


Figura 4.16 – CV di caratterizzazione di PB in KCl 0,1 M (a) e in acetonitrile in LiClO₄ (b) depositato per via potenziodinamica (10 cicli); $v = 0,1$ V/s.

Il film appariva blu quando era ossidato, incolore allo stato neutro, presumibilmente a causa della reazione, già precedentemente riportata:



dove, in questo caso, i cationi intercalanti risultano essere Li^+ , invece che K^+ . Diversamente lo stesso catione deprime il segnale voltammetrico quando la caratterizzazione viene condotta in soluzione acquosa [47,86]. Il voltammogramma ciclico ottenuto in acetonitrile, in presenza di LiClO₄ come elettrolita di supporto, è mostrato in Figura 4.16 (curva b), insieme al CV relativo alla caratterizzazione precedentemente effettuata in soluzione acquosa, con KCl 0,1 M (curva a). Come si nota dalla figura, il segnale in acetonitrile era più debole e rumoroso, inoltre i picchi relativi al processo redox Blu di Prussia/Bianco di Prussia erano spostati verso potenziali più positivi e la loro separazione raggiungeva quasi i 100 mV. In ambiente organico, il segnale rimaneva stabile per 10 cicli.

Si ritiene che il controllo della cinetica di processo redox dei film di Blu di Prussia in acetonitrile non sia più determinato dalla diffusione dei cationi fra la soluzione e il film, ma da processi che avvengono all'interno del film di Blu di Prussia, quali la migrazione e la diffusione di cationi attraverso il reticolo, sotto l'influenza del campo elettrico e del gradiente di concentrazione attraverso il film [84,85]. Tale drastico cambiamento di controllo cinetico nel trasferimento del film dalla soluzione acquosa a quella organica può essere attribuito ad

una veloce riorganizzazione della sfera di solvatazione dei cationi, prima che entrino nel reticolo del Blu di Prussia [83]. In letteratura è stato suggerito un modello, secondo cui in solventi azoto-coordinati (CH_3CN , DMF), le reazioni redox del PB siano del tipo riportato nell'equazione 4.1 e seguano una cinetica di tipo strato sottile, mentre in solventi ossigeno-coordinati (H_2O , THF, propilene carbonato) la cinetica sia controllata dalla diffusione [83].

Il film di Blu di Prussia è stato anche caratterizzato in acetonitrile contenente TBAPF_6 0,1 M, ma in tal caso si è ottenuto solamente un responso fortemente resistivo, come descritto in letteratura per il catione Et_4N^+ [86].

4.3 ELETTRODO MODIFICATO CON IL COMPOSITO POLI(3,3''-DDTT) E BLU DI PRUSSIA DI TIPO *Pt-Polim-PB*

Si è pensato dapprima di depositare il polimero sulla superficie dell'elettrodo di Pt, poichè le prove preliminari condotte precedentemente (Paragrafo 4.1) avevano mostrato un'ottima adesione del film politiofenico, per poi depositare il Blu di Prussia all'interno dei pori della matrice polimerica. Diversi lavori di letteratura [68,77-79] indicavano che tra il polimero e il PB potessero esistere forze attrattive, pertanto era ragionevole credere che esse fossero in grado di stabilizzare il PB in condizioni operative "aggressive" (soluzioni di lavoro a pH non estremamente acidi).

4.3.1 Deposizione

Per l'elettrodeposizione di un film composito sulla superficie elettrodica è stata dapprima condotta la deposizione elettrochimica di poli(3,3''-DDTT), in soluzione di acetonitrile contenente il monomero, per via potenziodinamica o potenziostatica (vedere *Parte sperimentale*). Dopo l'elettrodeposizione del polimero, l'elettrodo modificato è stato lavato prima con acetonitrile e poi con acqua. Sulla superficie dell'elettrodo modificato con poli(3,3''-DDTT) è stato quindi depositato il Blu di Prussia da soluzione acquosa contenente FeCl_3 e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in KCl 0,1 M. La deposizione è stata condotta per via elettrochimica (potenziostatica o potenziodinamica), ma anche per via chimica, per confronto.

Le prove di deposizione del PB per via *chimica* sulla superficie elettrodica modificata sono state svolte immergendo l'elettrodo in soluzione di ferricianuro di potassio per un determinato periodo di tempo ed aggiungendo in seguito solfato ferroso. Tali prove non hanno portato ad alcun risultato positivo: l'ispezione al microscopio ottico dell'elettrodo modificato con poli(3,3''-DDTT) ha mostrato infatti che esso era coperto in modo

disomogeneo da isole di PB piuttosto estese e con spessore variabile, e non da piccole isole distribuite uniformemente, come si attendeva.

Come già riportato in letteratura [51,87], i risultati ottenuti con questo metodo dipendono molto dalla morfologia superficiale del substrato polimerico. Si spiega quindi il comportamento osservato per la deposizione chimica.

4.3.2 Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film composti di tipo *Pt-Polim-PB* in soluzione acquosa

Il comportamento elettrochimico degli elettrodi di tipo *Pt-Polim-PB* è stato studiato sia in soluzione acquosa, che in solvente organico. In soluzione acquosa, il poli(3,3"-DDTT) non ha nessuna risposta faradica nell'intervallo di potenziali in cui il Blu di Prussia è elettroattivo. Di conseguenza, è possibile studiare il comportamento redox del solo Blu di Prussia, depositato insieme al poli(3,3"-DDTT), in soluzione acquosa.

Per verificare se il metodo di deposizione del polimero e del Blu di Prussia aveva influenza sulle prestazioni degli elettrodi composti, diverse configurazioni sono state esaminate separatamente.

La caratterizzazione dell'elettrodo modificato con poli(3,3"-DDTT) e con Blu di Prussia depositato per via **chimica** è mostrata in Figura 4.17. I picchi relativi al processo redox Blu di Prussia/Bianco di Prussia sono molto allargati e mostrano una separazione di potenziali di picco di circa 200 mV, probabilmente a causa del notevole spessore del film risultante dal procedimento per via chimica. Poichè, come già detto prima, i risultati della deposizione del Blu di Prussia non erano riproducibili, non sono stati ulteriormente presi in considerazione.

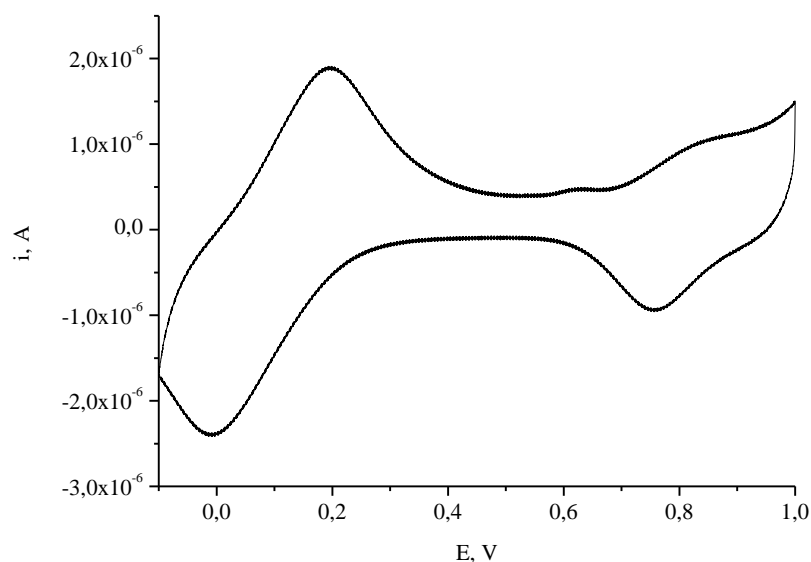


Figura 4.17 – CV di caratterizzazione di elettrodo *Pt-Polim-PB* (PB depositato per via chimica) in KCl 0,1 M; $v = 0,1$ V/s.

Come precedentemente indicato, il poli(3,3"-DDTT) non mostra alcuna attività elettrochimica in soluzione acquosa, perciò i picchi visibili in voltammetria sono risultanti dai processi redox del solo Blu di Prussia.

La deposizione del polimero è stata alternativamente condotta per via *potenziostatica*. Si è ottenuta una completa ricopertura dell'elettrodo, con buona riproducibilità.

Gli elettrodi modificati con il materiale composito sono stati caratterizzati in soluzioni acquose di KCl 0,1 M, tampone fosfato pH 5,5 e tampone acetato pH 5,6, confrontando poi i risultati con quelli ottenuti con il solo Blu di Prussia, allo scopo di determinare la stabilità dei film preparati.

Le Figure 4.18a-d mostrano i responsi voltammetrici del composito poli(3,3"-DDTT)/PB in KCl 0,1 M.

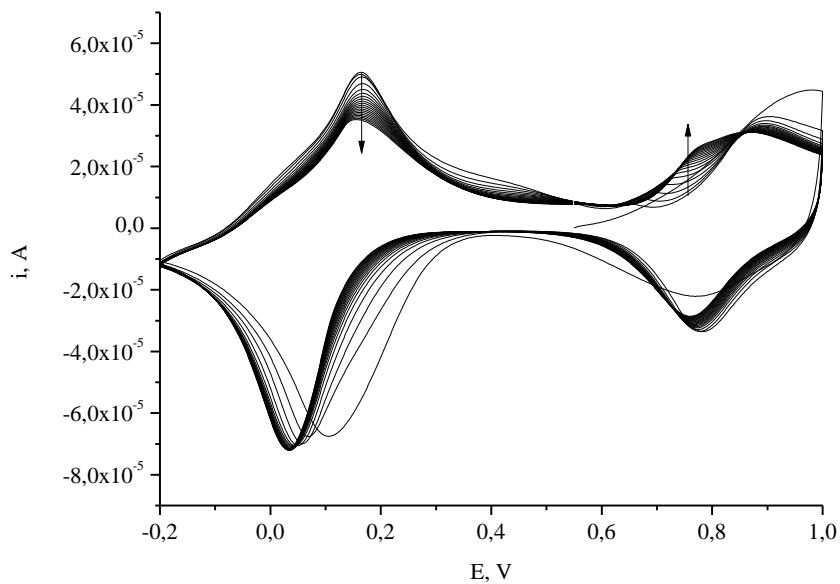


Figura 4.18a – CV di caratterizzazione di elettrodo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3'-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziodinamica*) in KCl 0,1 M; $v = 0,1$ V/s.

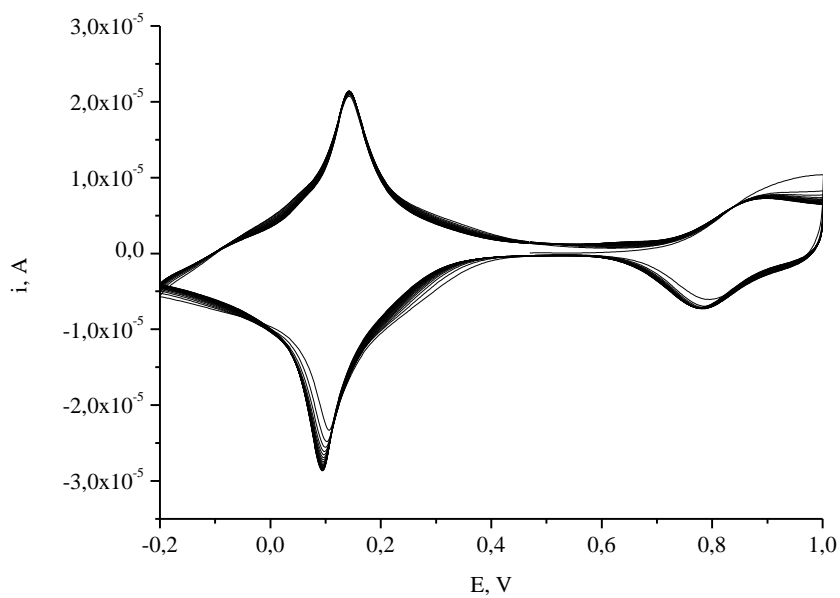


Figura 4.18b – CV di caratterizzazione di elettrodo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3'-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziostatica*) in KCl 0,1 M; $v = 0,1$ V/s.

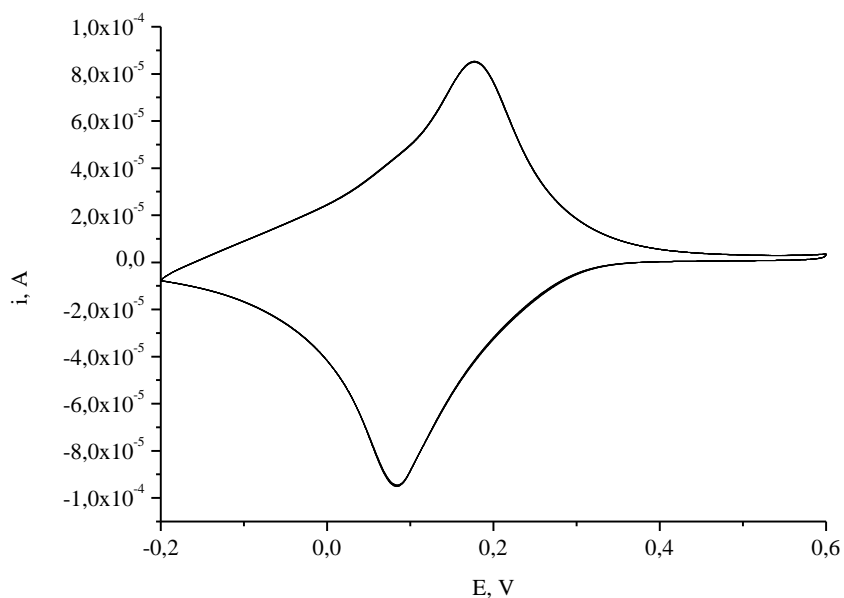


Figura 4.18c – CV di caratterizzazione di elettrodo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziodinamica*, PB depositato per via *potenziostatica*) in KCl 0,1 M; $v = 0,1$ V/s.

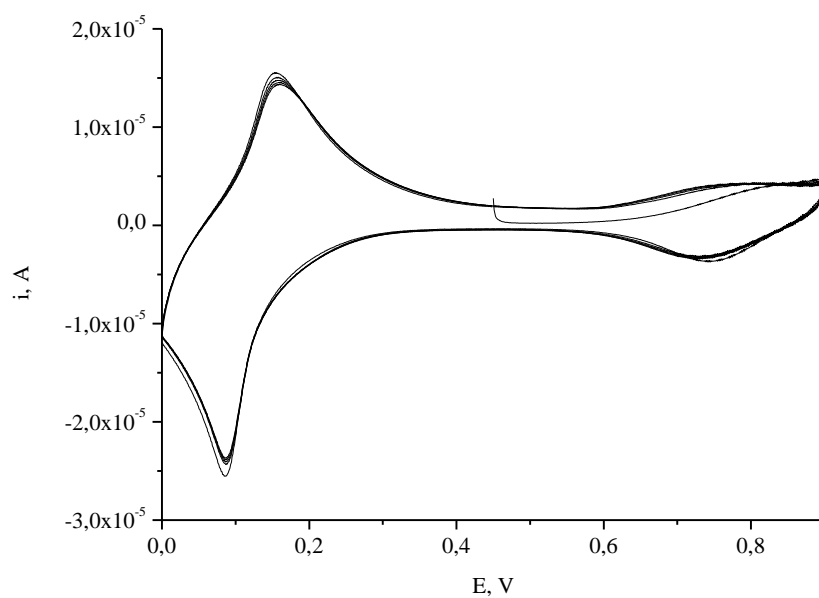


Figura 4.18d – CV di caratterizzazione di elettrodo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziodinamica*, PB depositato per via *potenziodinamica*) in KCl 0,1 M; $v = 0,1$ V/s.

Quando il polimero era depositato per via potenziostatica e il PB per via potenziodinamica, la differenza tra picco anodico e catodico era di circa 50 mV (Figura 4.18a), che indica un comportamento elettrochimico quasi-reversibile. Invece nel caso in cui sia il polimero, che il Blu di Prussia erano depositati per via potenziostatica, il comportamento redox era reversibile. Il valore del potenziale formale (coppia di picchi a potenziali meno positivi) del sistema poli(3,3"-DDTT)/PB è uguale a quello del solo PB. Un comportamento simile era già stato descritto in letteratura per il materiale composito PEDOT/PB [68]. Il Blu di Prussia ha un reticolo inorganico, nel quale il chimismo redox coinvolge una conduzione mista elettronica e ionica. Il poli(3,3"-DDTT), allo stato neutro, ha un'interazione elettrostatica praticamente assente con il Blu di Prussia. I voltammogrammi indicano che, nell'intero intervallo di potenziali considerato, il PB nel composito poli(3,3"-DDTT)/PB è elettroattivo, e la corrente non è limitata dalla diffusione degli ioni di potassio. In altre parole, il composito è un materiale poroso, in cui lo scambio dei contro-cationi durante i processi redox è veloce e coinvolge il Blu di Prussia in soluzione acquosa, rendendolo elettroattivo, mentre il poli(3,3"-DDTT) non mostra conduzione elettronica. È stato riportato [68,89] che, durante i processi redox coinvolgenti il Blu di Prussia, la velocità del processo è controllata dal meccanismo di "hopping" elettronico all'interno del reticolo del Blu di Prussia anche in assenza di polimero, dunque il trasporto dei controioni dovrebbe essere più veloce del trasporto degli elettroni.

L'instabilità del reticolo di Blu di Prussia, oltre a dipendere dal pH della soluzione di lavoro, è causata anche dalla continua entrata e uscita dei contro-cationi, i quali causano uno stress meccanico alla struttura del film durante scansioni ripetute. Inoltre, essendo stato osservato che il rapporto tra la carica anodica e quella catodica è minore dell'unità durante ogni ciclo di potenziale, è stato ipotizzato che un certo grado di decomposizione del film possa anche avvenire in fase di caratterizzazione [90]. Nel nostro caso, il polimero organico (poli(3,3"-DDTT)) aumenta la stabilità del Blu di Prussia in soluzione acquosa, in maniera simile a quanto descritto per film compositi di Blu di Prussia e polipirroli N-sostituiti, in cui si notava una diminuzione della velocità di decomposizione [50]. L'adesione del Blu di Prussia sul polimero può essere attribuita alla coordinazione dei centri di Fe^{III} terminali con gli atomi di zolfo della catena del poli(3,3"-DDTT). Questa interazione comunque non altera sostanzialmente la conducibilità del poli(3,3"-DDTT), perché è stato già dimostrato che lo zolfo ha una interazione debole con il sistema elettronico π della catena polimerica [68].

Risultati e discussione

Secondo gli esperimenti effettuati in precedenza, si era dimostrato che il miglior metodo di deposizione del Blu di Prussia, per gli scopi da raggiungere in questo lavoro, fosse quello *potenziostatico*, in cui la possibilità di esercitare un controllo costante sul potenziale forniva film più riproducibili.

Il comportamento elettrochimico del film composito poli(3,3"-DDTT)/PB è stato studiato anche in tampone fosfato pH 5,5 (Figure 4.19a-c).

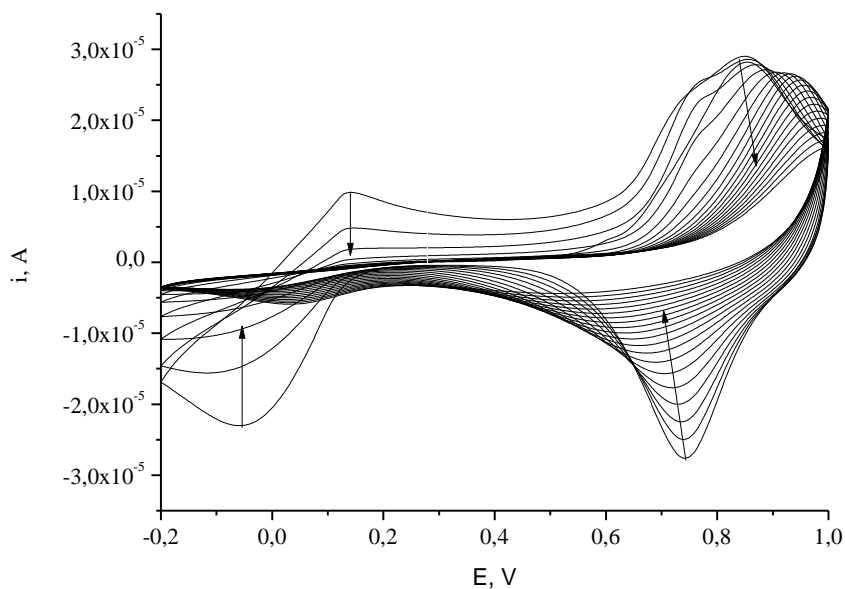


Figura 4.19a – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziodinamica*) in PBS pH 5,5; $\nu = 0,1$ V/s, 20 cicli.

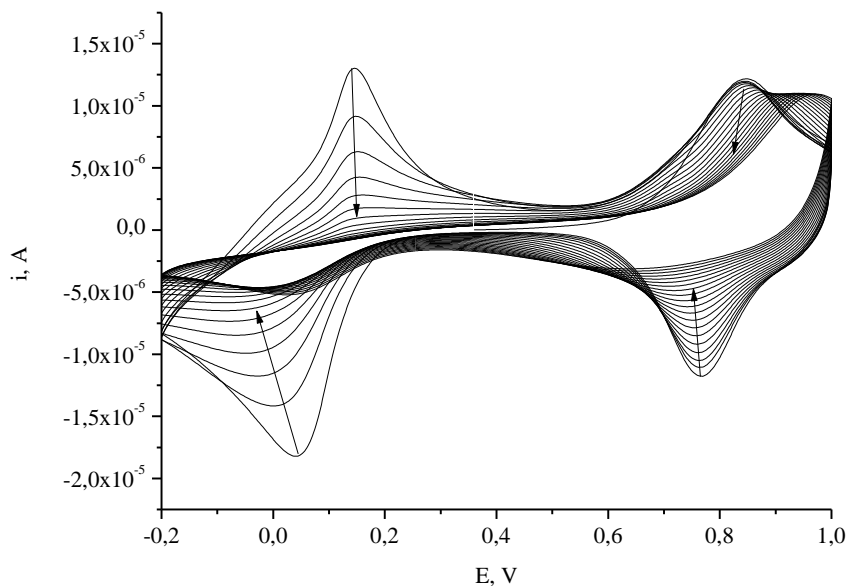


Figura 4.19b – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziostatica*) in PBS pH 5,5; $\nu = 0,1$ V/s, 20 cicli.

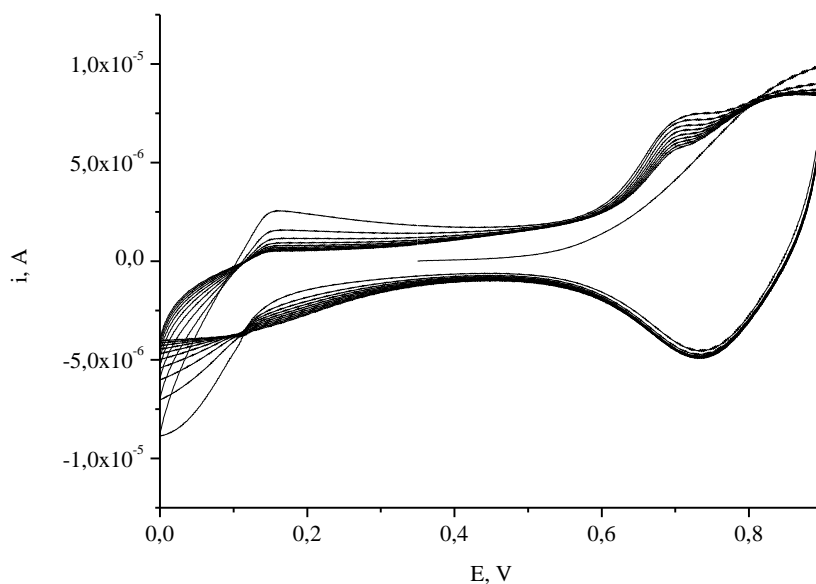


Figura 4.19c – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziodinamica*, PB depositato per via *potenziodinamica*) in PBS pH 5,5; $\nu = 0,1$ V/s, 15 cicli.

In tutti i casi, si notava un marcato decremento della corrente a partire già dal primo ciclo. Questo effetto in tampone fosfato (pH 5,5) era stato osservato anche nel caso dell'elettrodo modificato con il solo PB. Il picco corrispondente alla reazione PB/PW diminuiva di intensità molto più velocemente rispetto a quello relativo al sistema PB/BG.

Risultati e discussione

Dopo 20 cicli nel range di potenziali da -0,2 V al +1,0 V vs. SCE, nessun segnale del Blu di Prussia era più visibile.

Nelle Figure 4.20a e 4.20b sono mostrate le CV di caratterizzazione del film poli(3,3'-DDTT)/PB in tampone acetato pH 5,6.

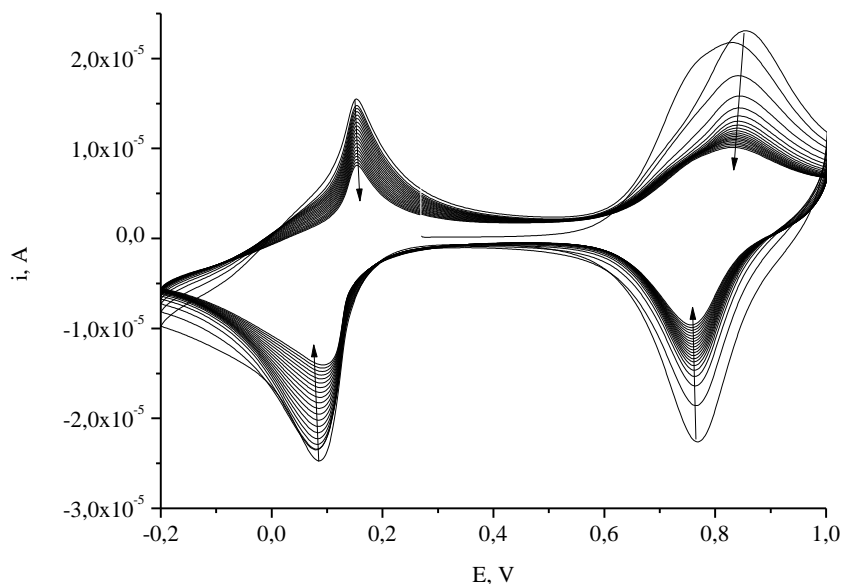


Figura 4.20a – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3'-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziodinamica*) in tampone acetato pH 5,6; $\nu = 0,1$ V/s, 20 cicli.

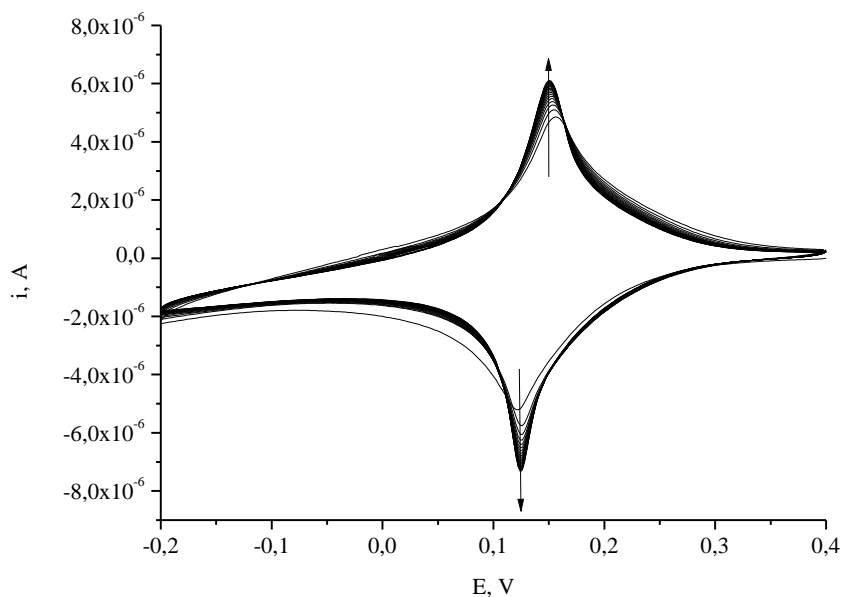


Figura 4.20b – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-Polim-PB* (poli(3,3'-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziostatica*) in tampone acetato pH 5,6; $\nu = 0,1$ V/s, 20 cicli.

Confrontando queste CV con quelle registrate in tampone fosfato pH 5,5 commentate sopra, si nota che il Blu di Prussia presenta attività elettrochimica in tutto intervallo dei potenziali esplorato e manifesta maggiore stabilità elettrochimica. Considerando che il pH della soluzione e il contro-catione (K^+) sono gli stessi per i due tamponi, questo comportamento può essere causato dagli ioni acetato, CH_3COO^- , sul polimero. Il comportamento del poli(3,3''-DDTT) in tampone acetato pH 5,6, già descritto nella sezione 4.1.3, era stato spiegato ammettendo il trasporto degli anioni organici all'interno del reticolo polimerico, e l'impossibilità di tale trasporto per gli ioni fosfato, più idrofili. In altre parole, per il materiale composito poli(3,3''-DDTT)/PB esiste un effetto combinato anione-catione dell'elettrolita di supporto.

Analizzando i risultati ottenuti, si può affermare che (1) il polimero non media il trasporto elettronico durante la riduzione; (2) il trasferimento elettronico eterogeneo (riduzione del Fe^{3+}) si verifica sulla superficie dell'elettrodo metallico (platino); (3) il poli(3,3''-DDTT) depositato sull'elettrodo è un materiale poroso, poichè gli ioni Fe^{3+} e $Fe(CN)_6^{3-}$ sono in grado di diffondere dentro il film polimerico. Nell'intervallo di potenziali da -0,2 V a +0,6 V vs. SCE, solo il Blu di Prussia è elettroattivo nell'elettrodo composito.

In altre parole, la presenza del poli(3,3''-DDTT) costituisce un microambiente favorevole per l'elettrodeposizione del Blu di Prussia. La vera natura di questo aumento di stabilità non è nota, ma si può suggerire che sia legata all'interazione tra poli(3,3''-DDTT) e Blu di Prussia, come se il polimero agisse da templante durante la deposizione del Blu di Prussia.

4.3.3 Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film compositi di tipo *Pt-Polim-PB* in solvente organico

Al fine di studiare il comportamento elettrochimico del poli(3,3''-DDTT) all'interno del materiale composito, è stato registrato un voltammogramma di caratterizzazione di poli poli(3,3''-DDTT)/PB in acetonitrile contenente $LiClO_4$ 0,1 M. Molti lavori di letteratura hanno studiato l'influenza dei contro-ioni sulla cinetica di trasferimento di carica nei film di composti a valenza mista [47,87,88]. Viene generalmente riconosciuto che Li^+ blocchi i processi redox del Blu di Prussia [86], ma i dati sperimentali acquisiti in questo lavoro e ulteriori articoli scientifici [83] suggeriscono che esista la possibilità di trasferimento di questi cationi attraverso il film di Blu di Prussia.

Risultati e discussione

Come si può notare dalle Figure 4.21a e 4.21b, in cui sono confrontati i responsi del solo polimero e del composito (in elettrodi modificati secondo diverse procedure di deposizione), si osservano due coppie di picchi corrispondenti alle reazioni redox del Blu di Prussia ed il picco, attribuibile al poli(3,3"-DDTT), corrispondente alla formazione di polarone e bipolarone.

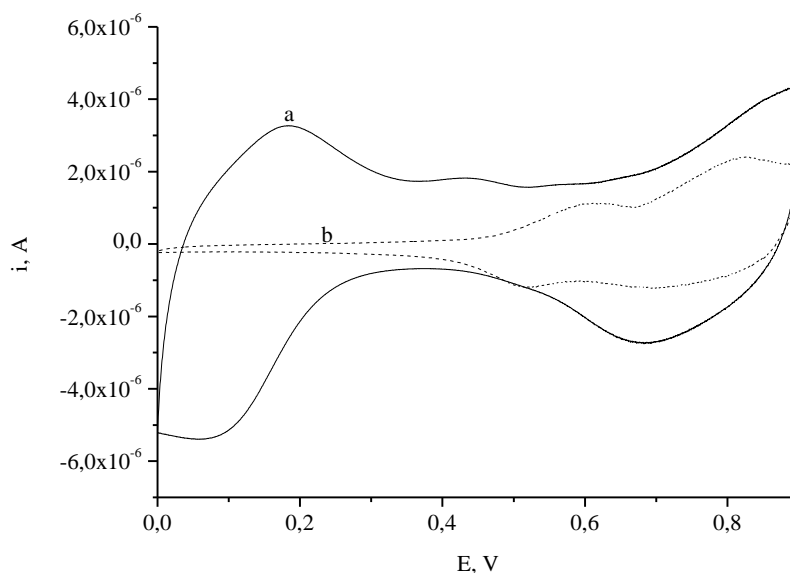


Figura 4.21a – CV di caratterizzazione di poli(3,3"-DDTT)/PB (a) e poli(3,3"-DDTT) (b) in acetonitrile contenente LiClO₄ 0,1 M (poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziodinamica*); $v = 0,1$ V/s.

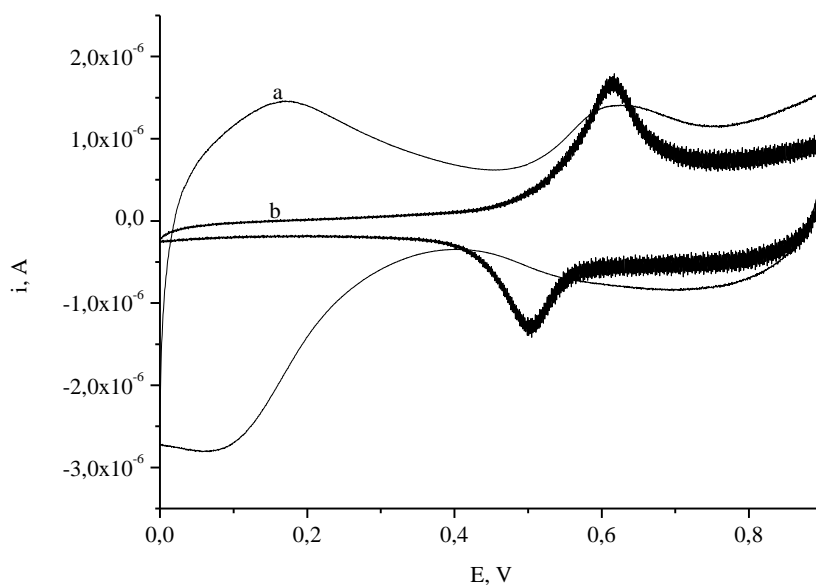


Figura 4.21b – CV di caratterizzazione di poli(3,3''-DDTT)/PB (a) e poli(3,3''-DDTT) (b) in acetonitrile contenente LiClO₄ 0,1 M (poli(3,3''-DDTT) depositato per via *potenziostatica*, PB depositato per via *potenziostatica*); $\nu = 0,1$ V/s.

Per l'elettrodo modificato solo con poli(3,3''-DDTT), il voltammogramma mostra due picchi di ossidazione ai potenziali di +0,62 V e +0,78 V vs. SCE (Figura 4.21a, curva b). Nel caso del composito (Figura 4.21a, curva a), è visibile anche il responso della coppia PB/PW, benché associato ad un notevole contributo di corrente capacitiva, dovuto alla presenza della componente polimerica del composito, mentre il sistema redox più anodico appare più allargato, in quanto dovuto alla somma dei contributi della carica/scarica del polimero e del secondo sistema redox del PB. La transizione del polimero conduttore dallo stato "drogato" a quello neutro coinvolge il trasporto degli elettroni e il trasporto degli ioni attraverso il film.

Entrambi i materiali presenti nel composito sono conduttori nell'intervallo di potenziale in cui danno una reazione Faradica, ma la conducibilità richiede che gli opportuni controioni si muovano da e verso il film per bilanciare gli eccessi di carica. Nel caso del polimero questi controioni, come già detto, sono anioni, mentre nel caso del PB sono cationi. Ne consegue che entrambi i contro ioni possono rivestire un ruolo fondamentale per spiegare la conducibilità del composito.

In solvente organico il materiale composito poli(3,3''-DDTT)/PB mostrava una buona stabilità.

4.4 ELETTRODO MODIFICATO CON POLI(3,3''-DDTT) E BLU DI PRUSSIA DI TIPO *Pt-PB-Polim*

Al fine di testare una diversa configurazione dell'elettrodo modificato con il composito, sono state effettuate anche delle prove depositando il polimero su Blu di Prussia preformato su Pt.

4.4.1 Deposizione

La modifica dell'elettrodo di Pt con il composito di tipo *Pt-PB-Polim* è stata ottenuta elettrochimicamente in due fasi. Dapprima si è elettrodepositato sulla superficie elettrodica il film di Blu di Prussia da soluzione acquosa. In un secondo tempo, si è proceduto con l'elettropolimerizzazione di 3,3''-DDTT in acetonitrile sull'elettrodo modificato con PB. Si sono valutati il comportamento elettrochimico e la stabilità degli elettrodi ottenuti. Per confrontare i risultati e per scegliere la tipologia di elettrodo con le prestazioni migliori, il Blu di Prussia è stato depositato sia per via potenziostatica, che per via potenziodinamica, e il film di poli(3,3''-DDTT) è stato preparato solo per via potenziostatica (vedere *Parte sperimentale* per dettagli).

In Figura 4.22 è riportata una curva corrente-tempo per l'elettrodeposizione di poli(3,3''-DDTT) in acetonitrile sull'elettrodo Pt/PB.

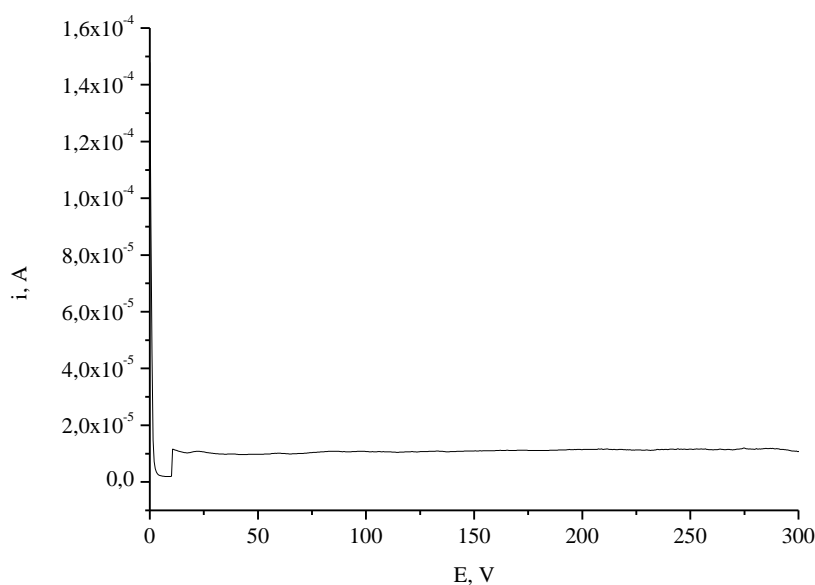


Figura 4.22 – Elettrodeposizione potenziostatica di poli(3,3''-DDTT) da 3,3''-DDTT 4 mM, in ACN contenente LiClO_4 0,1 M, su elettrodo Pt/PB.

4.4.2 Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film composti di tipo *Pt-PB-Polim* in soluzione acquosa

Gli elettrodi modificati del tipo *Pt-PB-Polim* sono stati caratterizzati sia in soluzione acquosa, che in acetonitrile contenente diversi elettroliti di supporto.

Nelle Figure 4.23a e 4.23b sono mostrati i voltammogrammi ciclici relativi al materiale composito PB/ poli(3,3"-DDTT) in tampone acetato pH 5,6.

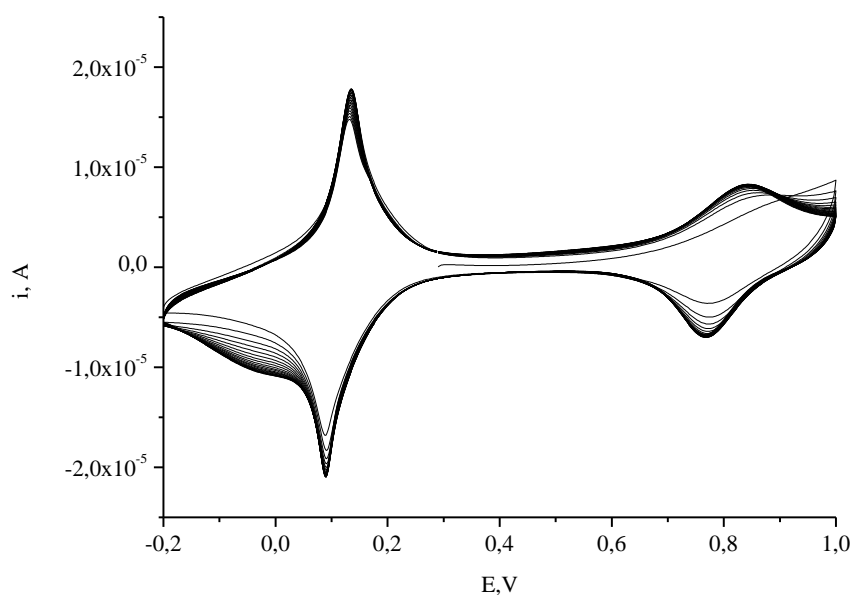


Figura 4.23a – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-PB-Polim* (PB depositato per via *potenziostatica*, poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*) in tampone acetato pH 5,6; $v = 0,1$ V/s, 20 cicli.

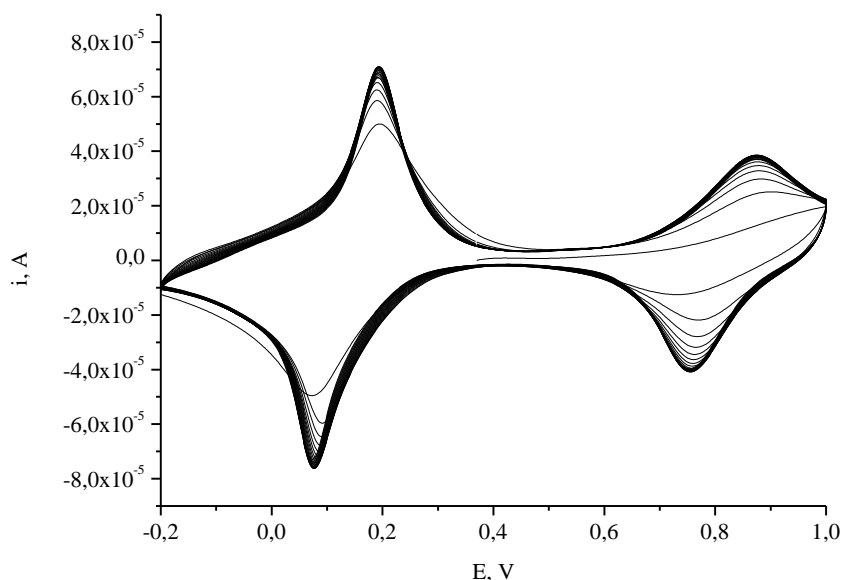


Figura 4.23b – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-PB-Polim* (PB depositato per via *potenziodinamica*, poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*) in tampone acetato pH 5,6; $v = 0,1$ mV/s, 20 cicli.

Come si può notare dalle figure, il sistema di picchi corrispondente alla coppia redox PB/PW è ancora ben rilevabile. La differenza tra i potenziali dei picchi anodico e catodico è di circa 25-50 mV a 100 mV/s, il che indica che il processo redox è reversibile.

Al fine di verificare la stabilità a pH più vicini alla neutralità del composito, il comportamento dell'elettrodo modificato è stato studiato anche in tampone citrato a pH 6,0 (Figura 4.24). Come si può notare, i picchi di corrente corrispondenti alla coppia PB/PW diminuiscono molto velocemente, probabilmente a causa dello strato sottile del PB, depositato per via potenziostatica (10 secondi). I risultati, comunque, indicano, che il tampone citrato a pH 6,0 consente il passaggio degli anioni.

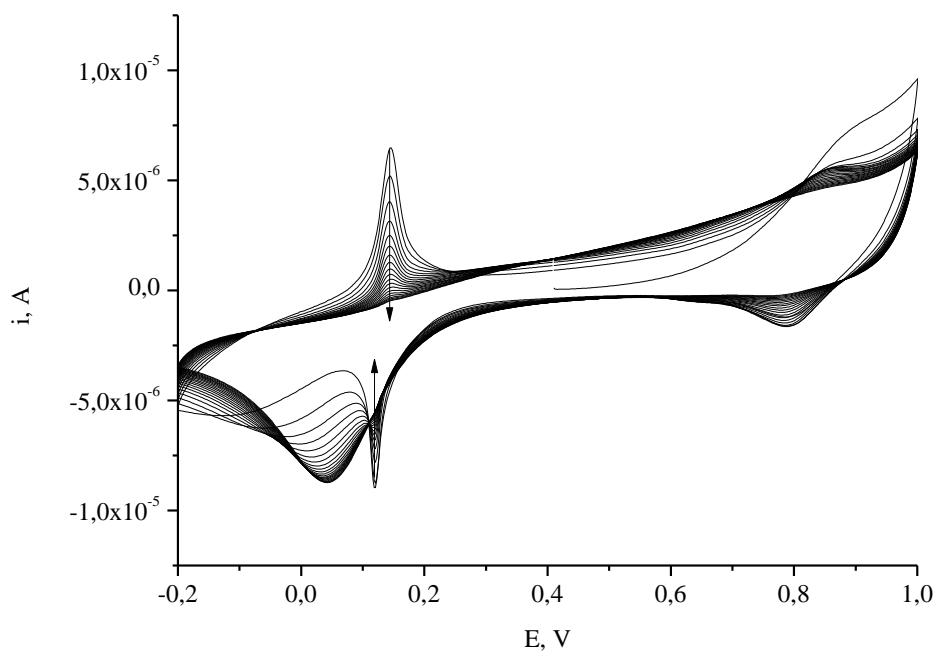


Figura 4.24 – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-PB-Polim* (PB depositato per via *potenziodinamica*, poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*) in tampone citrato pH 6; $\nu = 0,1$ mV/s, 20 cicli.

In ogni modo, i film compositi di questo tipo mostrano una maggiore stabilità, rispetto a quelli in cui il film di polimero è "interno". Si può concludere che il poli(3,3"-DDTT) permette il passaggio dei controioni, ma fornisce anche protezione contro la degradazione della struttura del Blu di Prussia.

4.4.3 Caratterizzazione elettrochimica e stabilità dei film compositi di tipo *Pt-PB-Polim* in solvente organico

Quando l'elettrodo modificato con il composito, subito dopo la sua preparazione, è trasferito in acetonitrile contenente LiClO_4 0,1 M, il responso voltammetrico mostra picchi corrispondenti a quelli del poli(3,3"-DDTT) (Figure 4.25a e 4.25b).

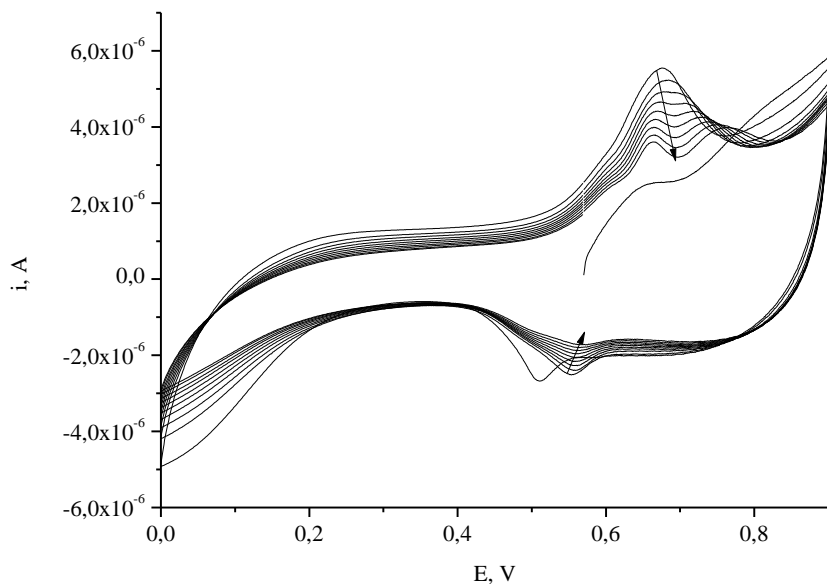


Figura 4.25a – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-PB-Polim* (PB depositato per via *potenziostatica*, poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*) in acetonitrile contenente LiClO_4 0,1 M; $\nu = 0,1$ V/s, 10 cicli.

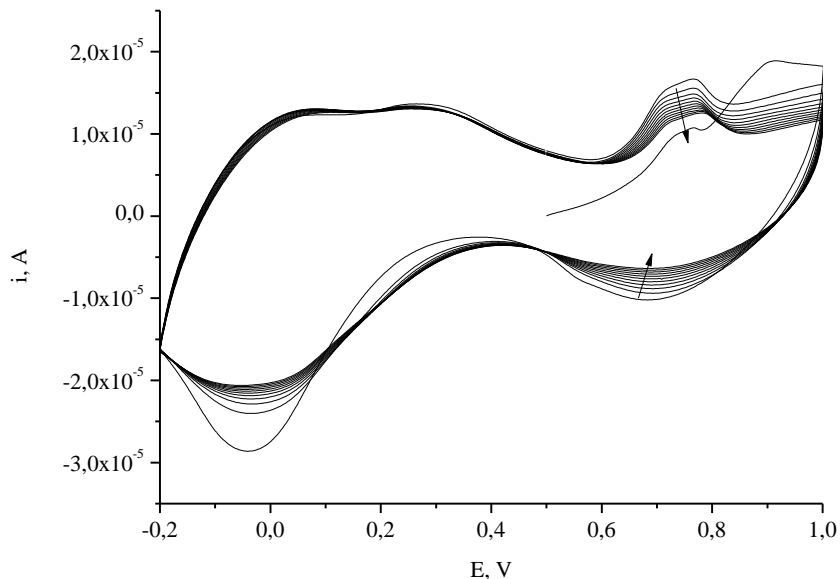


Figura 4.25b – CV di caratterizzazione dell'elettrodo di tipo *Pt-PB-Polim* (PB depositato per via *potenziodinamica*, poli(3,3"-DDTT) depositato per via *potenziostatica*) in acetonitrile contenente LiClO_4 0,1 M; $\nu = 0,1$ V/s, 10 cicli.

I picchi attribuibili alla coppia redox PB/PW non compaiono nel caso in cui il PB venga depositato per via potenziostatica, ma sono visibili, molto allargati, in caso di deposizione per

via potenziodinamica. Probabilmente questo comportamento è dato dal fatto che, depositando il PB per via potenziodinamica, lo spessore del film di esacianoferrato è maggiore, di conseguenza si registrano correnti più alte, quindi più facilmente osservabili. Non è possibile osservare i picchi corrispondenti alla coppia redox PB/BG, perché mascherati dall'ossidazione del polimero, che avviene circa nello stesso range di potenziale

4.5 PRESTAZIONI ELETTROCATALITICHE DI FILM DEL MATERIALE COMPOSITO *Pt-PB-Polim*

La possibilità di impiegare come sensori gli elettrodi modificati nella configurazione *Pt-PB-Polim*, giudicata la più soddisfacente dal punto di vista della stabilità conferita al Blu di Prussia, è stata valutata studiando le proprietà elettrocatalitiche del composito verso la riduzione di H_2O_2 . Le prove sono state svolte mediante cronoamperometria, e i risultati sono stati confrontati con quelli forniti da elettrodi modificati con il solo Blu di Prussia. Come modello è stato scelto il film con PB e polimero entrambi depositati per via potenziostatica, perché aveva mostrato miglior stabilità in tampone acetato pH 5,6, nelle prove condotte precedentemente.

La tecnica elettroanalitica scelta per effettuare le prove di determinazione del perossido di idrogeno in riduzione è la cronoamperometria.

Per verificare se la sola applicazione di un potenziale costante di lavoro potesse condurre a processi di degradazione nella struttura del polimero e/o del Blu di Prussia, sono state effettuate delle prove su entrambi i componenti, separatamente, sia "in bianco", sia in presenza di un eccesso di H_2O_2 . Dopo ogni test il responso elettrochimico è stato verificato mediante voltammetria ciclica in acetonitrile contenente $LiClO_4$ 0,1 M, nel caso del polimero, e in KCl 0,1 M nel caso del Blu di Prussia. Comparando i responsi ottenuti prima e dopo l'applicazione dei potenziali, si è osservato che la struttura polimerica del poli(3,3"-DDTT) non viene danneggiata durante le prove cronoamperometriche, nè in presenza, nè in assenza di H_2O_2 . Le stesse prove, condotte con l'elettrodo modificato con PB, hanno invece mostrato che l'applicazione di un potenziale durante le prove cronoamperometriche causa un certo grado di disgregazione irreversibile nel film di esacianoferrato.

Successivamente, sono state effettuate prove di risposta ad H_2O_2 prima con un elettrodo modificato con il solo PB (prestazioni di riferimento), poi con un elettrodo modificato con il materiale composito (polimero e PB entrambi depositati per via potenziostatica). Sono stati testati potenziali in un intervallo compreso fra +0,2 e -0,1 V vs. SCE. Le prove erano di tipo

Risultati e discussione

esplorativo, con aggiunta di poche aggiunte di analita, sufficienti per poter valutare le prestazioni analitiche.

Complessivamente, il materiale composito ha fornito responsi cronoamperometrici più definiti e stabili di quelli tipici dell'esacloroferrato di ferro. Di seguito si riporta (Figura 4.26) un confronto fra due determinazioni, una relativa al materiale composito PB/poli(3,3"-DDTT), l'altra al solo Blu di Prussia, effettuate a +0,05 V, che risultava il potenziale a cui le prestazioni elettrocatalitiche erano migliori.

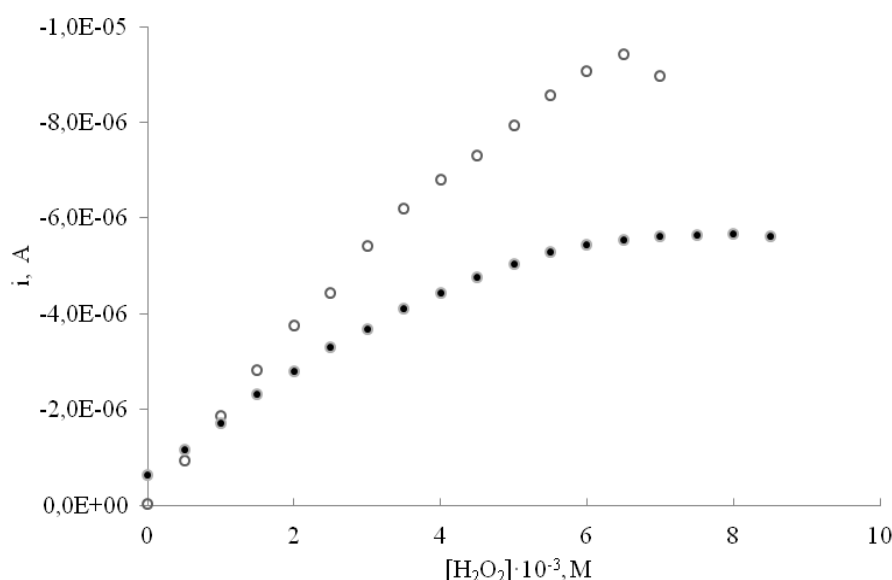


Figura 4.26 – Confronto fra i responsi cronoamperometrici, a +0,05 V vs. SCE, di film di PB/poli(3,3"-DDTT) (a, circoletti vuoti) e PB (b, circoletti pieni), depositati su Pt. Effettuate 18 aggiunte da 100 μL di H_2O_2 0,5 mM, in 20 mL di tampone acetato pH 5,6.

Risulta subito evidente che la sensibilità di risposta ottenuta con il film di PB/ poli(3,3"-DDTT) è più alta di quella raggiunta con Blu di Prussia, inoltre l'intervallo di risposta lineare è più esteso. Questo comportamento rappresenta un risultato di notevole importanza dal punto di vista analitico. Osservando che le prestazioni del film composito PB/poli(3,3"-DDTT) verso la riduzione di H_2O_2 sono migliori di quelle del Blu di Prussia, si può concludere che il poli(3,3"-DDTT) rivesta un ruolo chiave nella stabilizzazione del Blu di Prussia, conducendo ad un responso elettrocatalitico più sensibile.

5. CONCLUSIONI

Nel lavoro di tesi sono state studiate diverse configurazioni di elettrodi modificati, per lo sviluppo di sensori elettrochimici.

- Si sono caratterizzati elettrodi di Pt modificati, per via elettrochimica, con Blu di Prussia, con un polimero conduttore tertiofenico (poli(3,3"-DDTT)) e con materiali compositi Blu di Prussia/polimero in cui il Blu di Prussia era stato depositato sul polimero o, viceversa, il polimero era stato sintetizzato su Blu di Prussia preformato. Sono state testate diverse configurazioni elettrodiche e differenti metodologie di sintesi di entrambi i componenti, e per ognuna si è valutato il raggiungimento di un eventuale incremento della stabilità operativa del Blu di Prussia. I risultati ottenuti hanno mostrato che la presenza del poli(3,3"-DDTT) costituisce un microambiente favorevole per l'elettrodeposizione del Blu di Prussia.

- Il comportamento elettrochimico degli elettrodi modificati è stato studiato sia in soluzione acquosa, che in solvente organico. È stato dimostrato che in soluzione acquosa il poli(3,3"-DDTT) non mostra alcuna risposta faradica nell'intervallo di potenziali in cui il Blu di Prussia è elettroattivo. Di conseguenza, in soluzione acquosa tamponata è possibile caratterizzare il materiale composito, evidenziando solo il comportamento redox del Blu di Prussia. È stato notato un effetto combinato anione-catione dell'elettrolita di supporto.

- Si sono valutate le prestazioni di elettrodi di Pt, modificati con film PB/poli(3,3"-DDTT), nei confronti della determinazione di H_2O_2 in riduzione. È stato dimostrato che le prestazioni di tale film sono superiori a quelle del PB. La presenza del poli(3,3"-DDTT) riveste un ruolo chiave nella stabilizzazione del PB e conduce ad un responso elettrocatalitico più sensibile.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] J.-M. Zen, A. S. Kumar, D.-M. Tsai, *Electroanalysis*, 2003, **15**, 1073.
- [2] J. Wang, *Analytical electrochemistry*: John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [3] J. Zak, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, **150**, 645.
- [4] J. Cox, R. Jaworski, P. J. Kulesza, *Electroanalysis*, 1991, **3**, 869.
- [5] A. Guadalupe, H. Abruna, *Anal. Chem.* 1985, **57**, 142.
- [6] D. W. Arrigan, *Analyst*, 1994, **119**, 1953.
- [7] P. Ugo, L. M. Moreto, *Electroanalysis*, 1995, **7**, 1105.
- [8] S. Prabhu, R. Baldwin, L. Kryger, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 1074.
- [9] S. V. Sasso, R. Pierce, R. Walla, A. Yacynych, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 1111.
- [10] J. Wang, Z. Lu, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 826.
- [11] J. Wang, H. Wu, S. Angnes, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1893.
- [12] Q. Cheng, A. Brajter-Toth, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 1998.
- [13] R. W. Murray, A. G. Ewing, R. A. Durst, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 379A.
- [14] J. Wang, *Electroanalysis*, 1991, **3**, 255.
- [15] R. P. Baldwin, K. N. Thomsen, *Talanta*, 1991, **38**, 1.
- [16] A. B. Florou, M. I. Prodromidis, S. M. T. Karayanni, M. I. Karayannis, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **423**, 107.
- [17] M. I. Prodromidis, P. G. Veltsistas, M. I. Karayannis, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 3995.
- [18] D. Dicu, L. Muresan, I. C. Popescu, C. Cristea, I. A. Silberg, P. Brouant, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 3951.
- [19] J.-M. Zen, S.-H. Jeng, H.-J. Chen, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 498.
- [20] J.-M. Zen, S.-F. Wang, A. Senthil Kumar, Y. Yang, V. Dharuman, *Electroanalysis*, 2002, **14**, 99.
- [21] J. Kong, M. G. Chapline, H. Dai, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1384.
- [22] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science*, 2002, **297**, 787.
- [23] R. C. Haddon, Carbon Nanotube, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 997.
- [24] Q. Zhao, Z. Gan, Q. Zhang, *Electroanalysis*, 2002, **14**, 1609.
- [25] J. Wang, M. Musameh, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 2075.
- [26] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mat.*, 2000, **12**, 1315.
- [27] D. Mandler, I. Turyan, *Electroanalysis*, 1996, **8**, 207.
- [28] L. Kavan, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3061.

- [29] A. J. Downard, *Electroanalysis*, 2000, **12**, 1085.
- [30] J.-M. Zen, A. Senthil Kumar, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 772.
- [31] D. R. Rolison, C. A. Bessel, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 737.
- [32] A. Walcarius, *Chem. Mat.*, 2001, **13**, 3351.
- [33] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 219.
- [34] A. Walcarius, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **384**, 1.
- [35] A. Walcarius, *Electroanalysis*, 2001, **13**, 701.
- [36] G. Bidan, *Sens. Actuators B*, 1992, **6**, 45.
- [37] K. Haupt, K. Mosbach, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 2495.
- [38] C. Mousty, *Appl. Clay Sci.*, 2004, **27**, 159.
- [39] Z. Navrátilová, P. Kula, *J. Solid State Electrochem.*, 2000a, **4**, 342.
- [40] Z. Navrátilová, P. Kula, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, 2000b, **367**, 369.
- [41] B. Ballarin, M. Morigi, E. Scavetta, R. Seeber, D. Tonelli, *J. Electroanal. Chem.*, 2000a, **492**, 7.
- [42] M. Morigi, E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **439**, 265.
- [43] A. Mignani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **577**, 98.
- [44] E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 2451.
- [45] B. Haghghi, S. Varma, F.M. Alizadeh Sh., Y. Yigzaw, L. Gorton, *Talanta*, 2004, **64**, 3.
- [46] J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature*, 1936, **137**, 577.
- [47] K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff, *Acc. Chem. Res.*, 1986, **19**, 162.
- [48] L. M. Siperko, T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, **130**, 396.
- [49] A. A. Karyakin, *Electroanalysis*, 2001, **13**, 813.
- [50] R. Koncki, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 2544.
- [51] V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125**, 886.
- [52] A. Boyer, K. Kalcher, R. Pietsch, *Electroanalysis*, 1990, **2**, 155.
- [53] J. Kulys, R. Stupak, *The Open Nanoscience Journal*, 2008, **2**, 34.
- [54] L. Guadagnini, A. Maljusch, X. Chen, S. Neugebauer, D. Tonelli, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 3753.
- [55] I. L. de Mattos, L. Gorton, T. Ruzgas, A. A. Karyakin, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 795.
- [56] N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, R. O. Lezna, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3046.
- [57] P. J. Kulesza, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **267**, 117.
- [58] S.-M. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **417**, 145.
- [59] D. M. Zhou, H. X. Ju, H. Y. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **408**, 219.

Bibliografia

- [60] J. Joseph, H. Gomathi, G. P. Rao, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **431**, 231.
- [61] J. Kukulka-Walkiewicz, J. Stroka, M. A. Malik, P. J. Kulesza, Z. Galus, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 4057.
- [62] R. O. Lezna, R. Romagnoli, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 3612.
- [63] E. Cziráok, J. Bácskai, P. J. Kulesza, G. Inzelt, A. Wolkiewicz, K. Mielcznikowski, M. A. Malik, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **405**, 205.
- [64] N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, R. O. Lezna, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **500**, 270.
- [65] R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electroanal. Chem.*, 1983, **151**, 133.
- [66] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 7, 481.
- [67] D. Dini, F. Decker, F. Andreani, E. Salatelli, P. Hapiot, *Polymer*, 2000, **41**, 6473.
- [68] V. Noël, H. Randriamahazaka, C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **489**, 46.
- [69] T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, Rajesh, *Biomaterials*, 2007, **28**, 791.
- [70] B. D. Malhotra, A. Chaubey, S. P. Singh, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **578**, 59.
- [71] J. Roncalli, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711.
- [72] G. Schopf, G. Kößmehl, *Polythiophenes-Electrically Conductive Polymer*: Springer, NY, 1997.
- [73] A. Goldoni, *Sintesi elettrochimica e caratterizzazione di Politiofeni conduttori*, Tesi sperimentale in Chimica Industriale; Bologna A/A 1994-1995.
- [74] L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **562**, 231.
- [75] S. Mu, S.-M. Park, *Synthetic Metals*, 1995, **69**, 311.
- [76] U. Lange, V. M. Mirsky, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 2377.
- [77] A. Lisowska-Oleksiak, A. P. Nowak, V. Jasulaitiene, *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**, 107.
- [78] M. Wiliamowska, A. Lisowska-Oleksiak, *Journal of Power Sources*, 2009, **194**, 112.
- [79] H. Randriamahazaka, V. Noël, C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **472**, 103.
- [80] H.-P. Welzel, G. Kössmehl, J. Schneider, W. Plieth, *Macromolecules*, 1995, **28**, 5575.
- [81] A. Dass, S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, *Synthetic Metals*, 2006, **156**, 966.
- [82] E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, T. Laitinen, T. Saario, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **447**, 135.
- [83] N. Laventis, Y. C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 8.
- [84] K. P. Rajan, V. D. Neff, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 4361.

Bibliografia

- [85] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*: Wiley, New York, 1980.
- [86] C. A. Lundgren, R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 933.
- [87] D. Ellis, M. Eckhoff, V. D. Neff, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 1225.
- [88] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4767.
- [89] S. Ochs, E.W. Grabner, E. Mohler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 5, 594.
- [90] A. Roig, J. Navarro, J. J. Garcia, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 437.
- [91] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol*, 1888, **24**, 247.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare prima di tutti, i miei genitori e mio nonno per il sostegno e la fiducia e l'orgoglio che mi hanno sempre dimostrato.

Un ringraziamento a Olya e Dasha, anche se sono lontane e non capiscono italiano, per il sostegno dato in momenti di distrazione totale.

Un ringraziamento a tutti i miei amici, italiani e non: Katia, Camillo, Eli, Cri, Elia, Alena, Nikita, Manu che mi hanno sopportato per questi anni difficilissimi di Università.

Staccati da loro va un ringraziamento speciale alla mia (ex)-coinquilina Eleonora che mi ha sempre incoraggiato.

Un ringraziamento a tutti gli amici della facoltà: Pietro, Dani, Tommy, Matty, Corinna, Ari, Marce e tutti quelli che non ho citato perché sono in tanti, per i bellissimi momenti passati insieme e per l'aiuto che ci siamo dati in questi anni.

Grazie a tutti i componenti del laboratorio di Chimica Analitica, in particolare a Lory (mio angelo), Adri, Erika, Isacco, ma anche Barbara, Marco e Marco per l'aiuto che mi hanno dato a partire dal primo giorno, quando sono arrivata in lab.

Un grandissimo ringraziamento alla Professoressa Domenica Tonelli per l'aiuto che mi ha dato come una vera mamma italiana, per la pazienza che ha avuto con me durante mesi e mesi di lavoro, soprattutto nell'ultimo periodo, per le lezioni di vita e per tanta fiducia in me.

Vorrei ringraziare anche alle persone che hanno lasciato i segni in mia vita, per i momenti più difficili, ma quali mi hanno fatto crescere e sentire fortissima.

Mi spiace se ho dimenticato qualcuno, ma in questo momento non mi viene in mente nessun altro, comunque GRAZIE, RAGAZZI!!!