

Philip N. Bartlett,<sup>a</sup> Rosanna Ciriello,<sup>b</sup> Antonio Guerrieri<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, University of Southampton, SO17 1BJ Southampton, UK, e-mail: pnb@pop3.soton.ac.uk

<sup>b</sup> Dipartimento di Chimica, Università della Basilicata, Via N. Sauro n° 85, 85100 Potenza, I, e-mail: guerrieri@unibas.it

#### INTRODUZIONE

La polianilina (PANI) è un polimero conduttore piuttosto inusuale. A differenza della maggior parte dei polimeri conduttori per i quali si osserva una sola transizione conduttore/isolante, tale polimero infatti passa, mediante ossidazione elettrochimica in soluzione acquosa acida, dallo stato isolante (leucoemeraldina) allo stato conduttore (emeraldina) e successivamente ad uno stato isolante (permigranilina). Inoltre nella polianilina la transizione conduttore/isolante può essere condotta, oltre che per ossidazione elettrochimica, per semplice deprotonazione della forma emeraldina. Conseguentemente la polianilina è un polimero conduttore solo nella forma emeraldina protonata il che limita l'impiego di tale polimero, ad esempio nel campo della bioelettrochimica, con diversi sistemi enzimatici che richiedono un valore di pH prossimo alla neutralità. Tale limitazione è in parte superabile con la sintesi di film compositi di PANI ottenuti per polimerizzazione elettrochimica in presenza di polianioni quali il poli(vinilsolfonato) o il poli(stirensolfonato) (PSS). L'anione polimerico infatti, a differenza dei controioni di piccola dimensione, come cloruri o bisolfati, dotati di una certa mobilità, rimane intrappolato all'interno della matrice polimerica senza possibilità di rilascio nella soluzione circostante. L'intrappolamento irreversibile dell'anione all'interno del polimero [1] fa in modo che la neutralità di carica in sistemi compositi siffatti venga garantita da un processo di trasferimento protonico verso o dal polimero piuttosto che da un trasferimento anionico. Il processo di scambio cationico richiede una concentrazione di protoni nella soluzione elettrolitica, indispensabile per la protonazione della forma emeraldina, molto più bassa rispetto a quanto non sia invece richiesto nel caso di film di polianilina intrappolanti anioni di piccola dimensione [2].

La possibilità di impiego di film compositi di PANI a valori di pH prossimi alla neutralità estende il campo di applicazione di tali materiali. Questi rivestono ad esempio grande importanza nel campo della bioelettrochimica in quanto sono in grado di promuovere il trasferimento elettronico diretto di taluni enzimi [3] in condizioni tali da non precludere la stabilità di questi ultimi. Essi pertanto sono utilizzabili per la realizzazione di dispositivi innovativi quali ad esempio i "transistor elettrochimici" [4].

Il presente lavoro intende illustrare uno studio sul comportamento elettrochimico a pH neutri di un film composito PANI/PSS. Tale polimero è stato elettrosintetizzato potenziostaticamente in presenza di un monomero para-sostituito, quale l'1,4-diamminobenzene, in grado di promuovere la formazione di gruppi fenazinici (mediatori efficaci per una vasta serie di enzimi) in seguito ad accoppiamenti di tipo orto all'interno del polimero e successiva ciclizzazione [5]. Questo studio ha evidenziato la capacità dell'1,4-diamminobenzene di modulare il grado di cross-linking del polimero risultante, la sua struttura e quindi la sua elettroattività nonché l'influenza dello spessore del film sull'elettroattività a pH neutri.

[1] Morita, M.; Miyazaki, S.; Tanoue, M.; Ishikawa, M.; Matsuda, Y.; *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1409

[2] Asturias, G. E.; Jang, J. W.; Mac Diarmid, A. G.; Dohlfinger, K.; Zhong, C.; *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, 95 (1991) 1381-1384

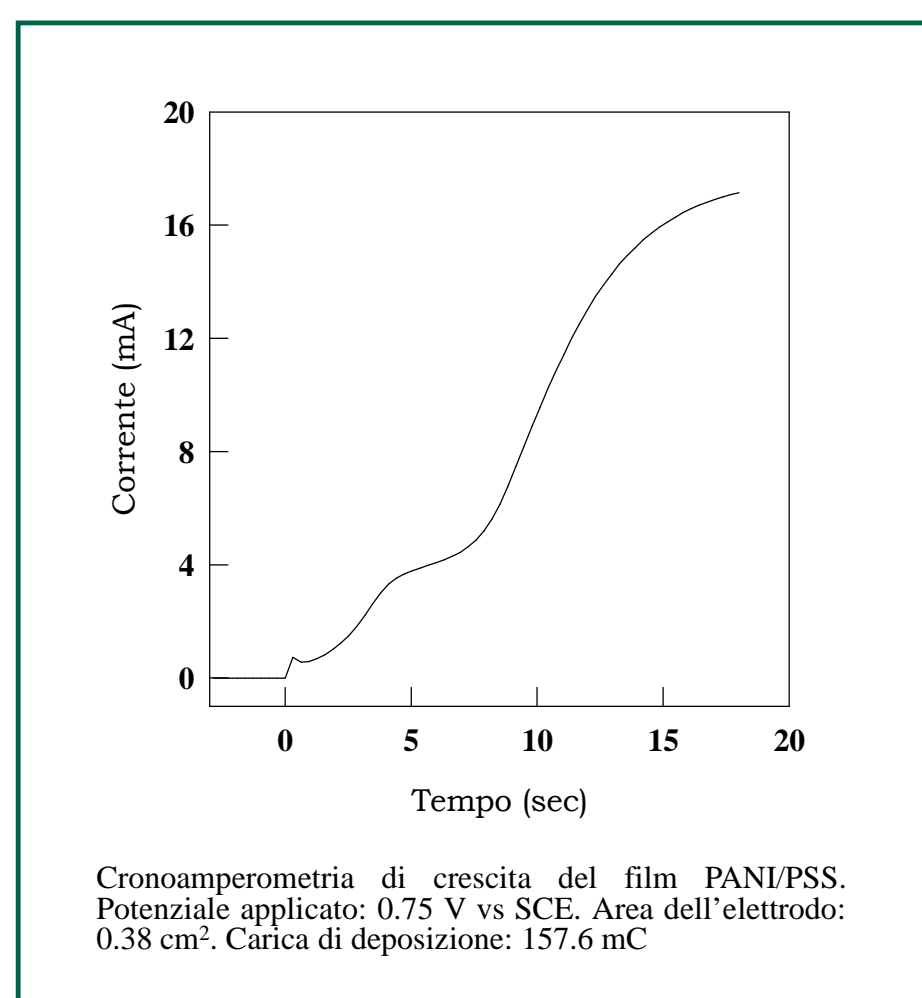
[3] Bartlett, P. N.; Wang, J. H.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 4137

[4] Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; *Anal. Chem.*, 66 (1994) 1552

[5] Mailhe, C.; Desilvestro, J.; *J. Electroanal. Chem.*, 262 (1989) 289

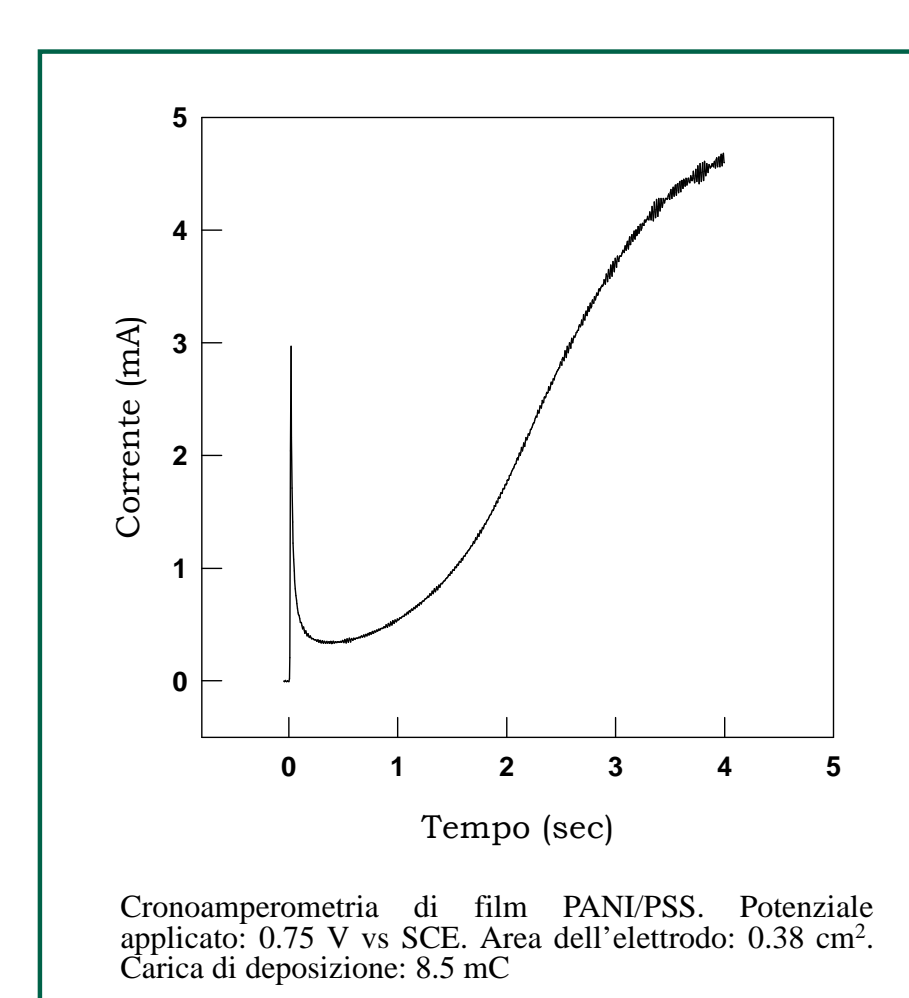
#### PROFILO DI CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE VOLTAMMETRICA DEL FILM PANI/PSS

► Carica di deposizione: 157.6 mC



Il profilo cronoamperometrico acquisito durante l'elettrosintesi del film PANI/PSS evidenzia la presenza di un plateau di corrente, dopo circa 4-5 secondi di deposizione, e quindi di un successivo aumento della corrente. Il particolare andamento osservato è razionalizzabile alla luce di un processo di polimerizzazione che procede normalmente attraverso accoppiamenti di tipo testa-coda ma che, in presenza di monomeri para sostituiti quale l'1,4-diamminobenzene, può essere complicato dall'insorgere di accoppiamenti di tipo orto con conseguente formazione di strutture di tipo fenaziniche.

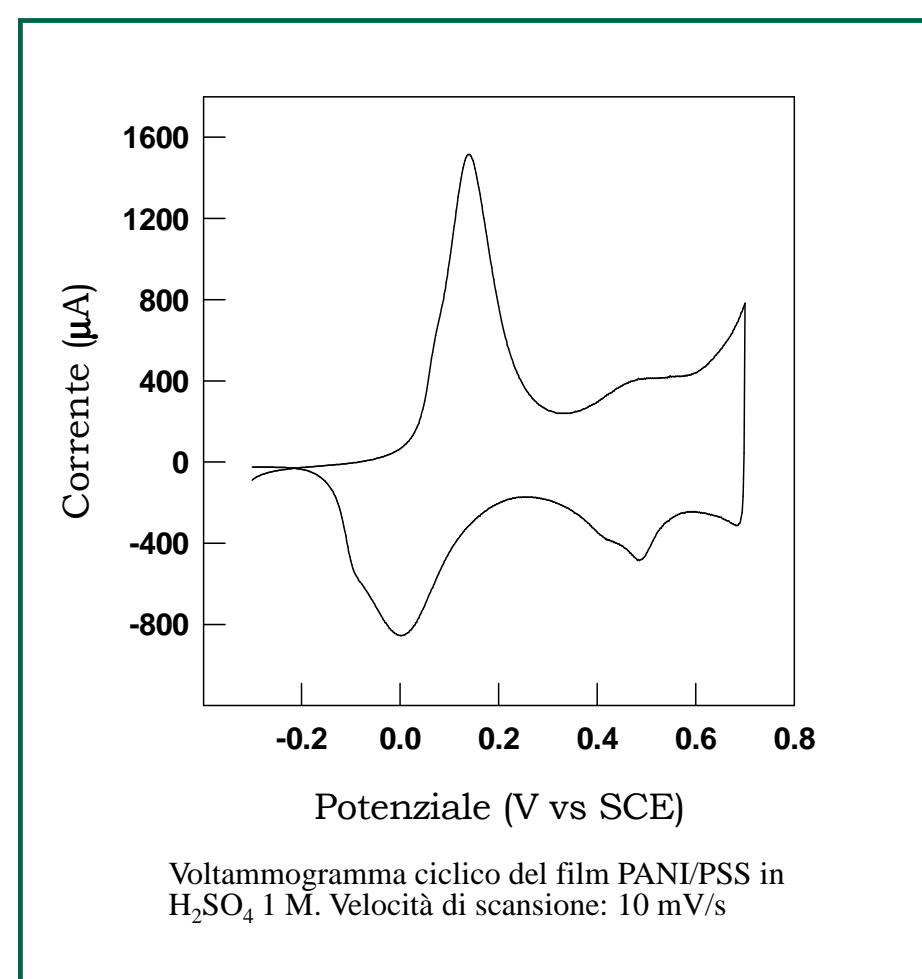
► Carica di deposizione: 8.5 mC



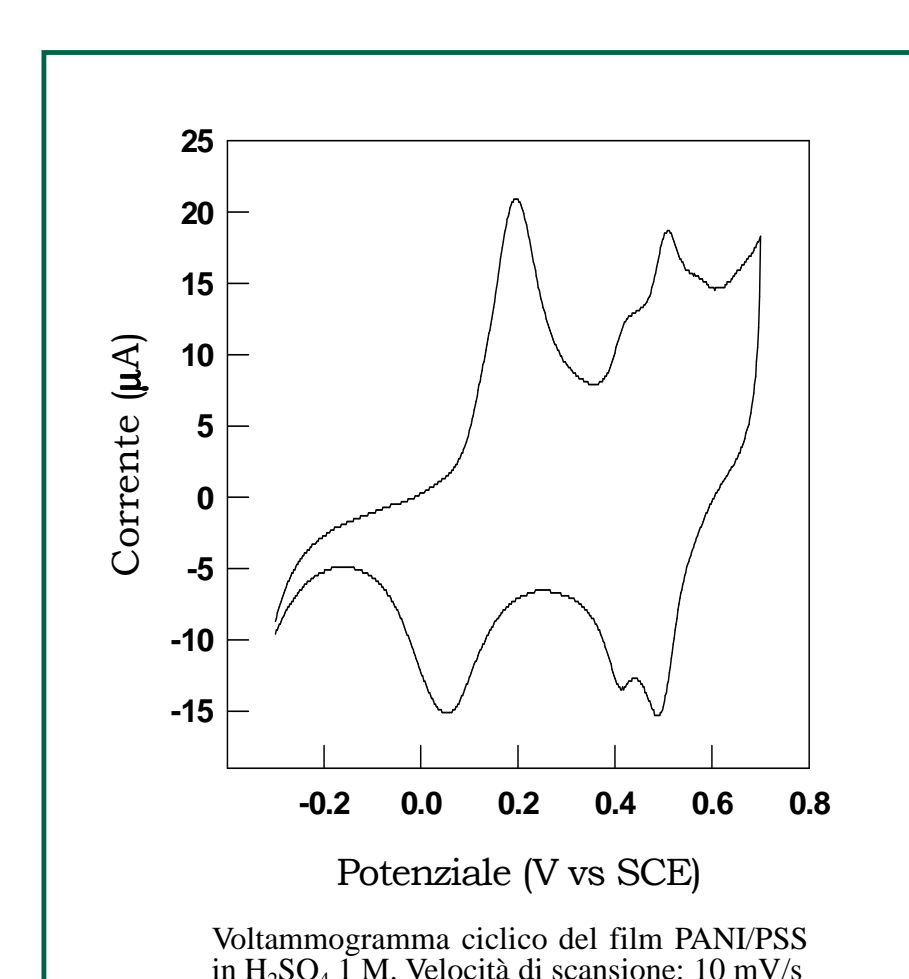
Le evidenze sperimentali sin qui illustrate sembrerebbero suggerire che la presenza di un polielettrolita nella soluzione di deposizione non è sufficiente ad assicurare un apprezzabile grado di elettroattività del PANI/PSS anche in ambiente neutro. Probabilmente con il progredire dell'elettrodeposizione il polimero subisce variazioni strutturali responsabili del comportamento elettrochimico osservato. Allo scopo di evidenziarle si è interrotta l'elettrodeposizione in corrispondenza del primo plateau di corrente.

#### ELETTROSINTESI

#### PROFILO VOLTAMMETRICO IN AMBIENTE ACIDO

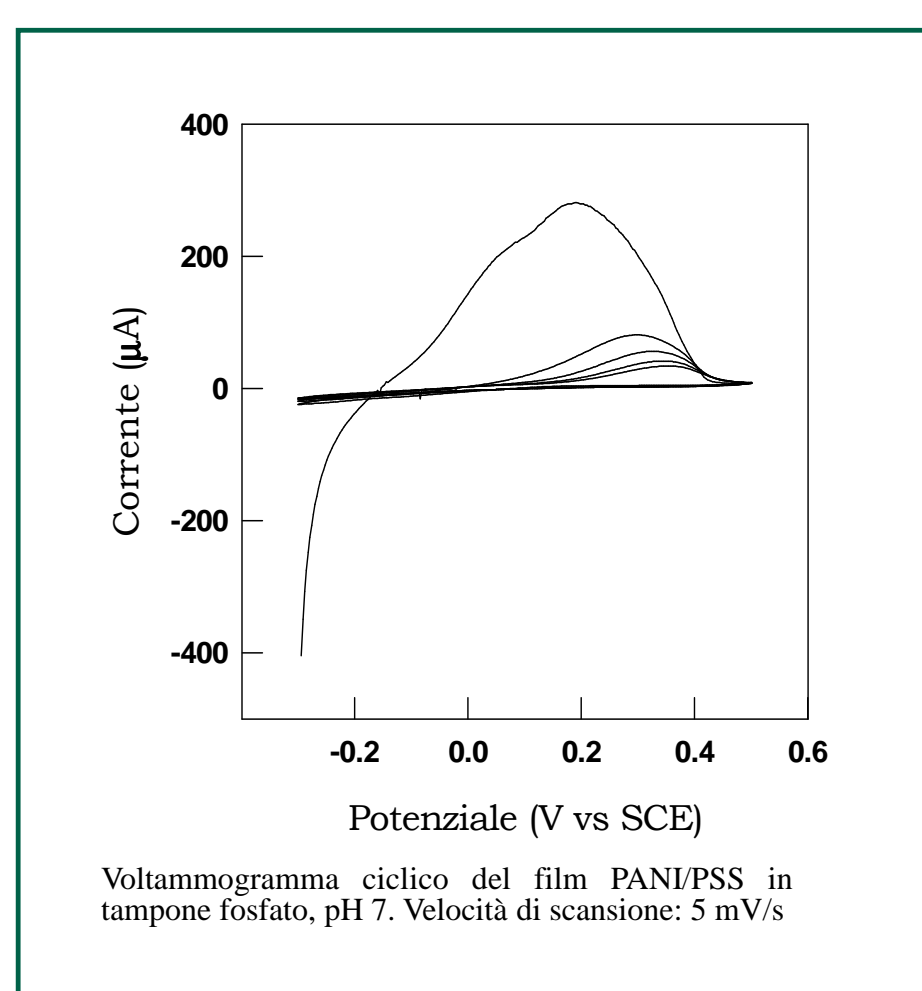


La presenza di strutture fenaziniche è confermata dal profilo voltammetrico del film acquisito in ambiente acido. La struttura redox evidente tra 0.4 e 0.6 V, imputabile a siffatte strutture, non è infatti presente allorché la polimerizzazione venga condotta in assenza dell'1,4-diamminobenzene. Tuttavia l'entità dell'accoppiamento orto è decisamente inferiore rispetto all'accoppiamento para, come deducibile dal confronto delle intensità dei picchi dei due sistemi redox: la coppia redox compresa tra -0.2 e +0.3 V, attribuibile alle catene di polianilina para accoppiate, è molto più definita ed intensa. È ragionevole quindi ipotizzare che solo una minima parte del film composito contenga strutture "cross-linked" di tipo fenazinico.

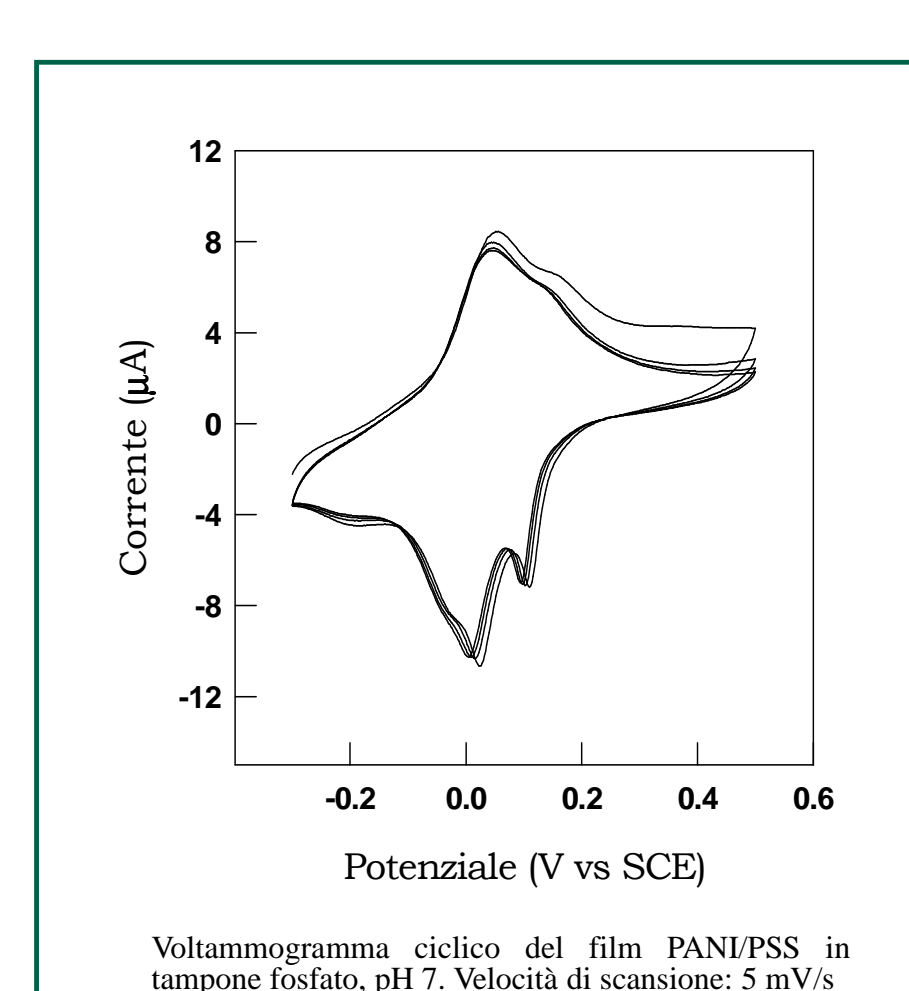


Il profilo voltammetrico acquisito in ambiente acido evidenzia anche in questo caso la presenza di segnali redox, compresi tra 0.4 e 0.6 V, imputabili a strutture fenaziniche. Se si confronta l'intensità di tali picchi con quella della coppia redox propria delle catene di polianilina para accoppiate emerge come a questo stadio della polimerizzazione l'accoppiamento orto sia della stessa entità dell'accoppiamento para. Confrontando i profili voltammetrici dei polimeri aventi differente carica di deposizione è evidente che mentre l'accoppiamento orto predomina all'inizio della polimerizzazione, l'accoppiamento para diventa il processo predominante qualora la polimerizzazione venga protratta al di là del primo plateau di corrente.

#### COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO IN AMBIENTE NEUTRO



Passando da un ambiente estremamente acido ad uno neutro si riscontra una evidente attenuazione dell'elettroattività del film PANI/PSS. Durante il primo ciclo di scansione si osserva la presenza di un picco di ossidazione la cui intensità diminuisce con il progredire dei cicli. Il profilo voltammetrico acquisito non evidenzia la presenza di alcun picco di riduzione. Il picco di ossidazione che si osserva dopo aver raggiunto un profilo voltammetrico stazionario sembra essere l'involuppo di due componenti, una più intensa a circa 0.2 V ed una meno intensa a circa 0.3 V, imputabile probabilmente alle strutture fenaziniche, in analogia a quanto riscontrato in ambiente fortemente acido.



Il profilo voltammetrico a pH 7 del film PANI/PSS risulta piuttosto interessante. Sebbene anche in questo caso, passando da un ambiente fortemente acido ad uno neutro l'elettroattività del film subisca una certa attenuazione è possibile comunque osservare a pH 7 la presenza di una coppia redox reversibile, complicata da picchi addizionali, che persiste nei cicli di scansione successivi al primo. Evidentemente il polimero che si ottiene arrestando il processo di crescita in corrispondenza del primo plateau di corrente ha una struttura altamente crosslinkata e quindi sufficientemente compatta da minimizzare quei processi di rilassamento e riorganizzazione responsabili in qualche modo della brusca attenuazione dell'elettroattività del film a pH neutri.

#### CONCLUSIONI

I risultati sperimentali illustrati hanno evidenziato come la presenza di un polielettrolita nella soluzione di deposizione non sia di per sé sufficiente ad assicurare un comportamento elettrochimico apprezzabile del PANI/PSS a pH neutri. La struttura del film polimerico si è rivelata a riguardo estremamente importante. Man mano che procede il processo di polimerizzazione, all'interno del film avvengono infatti variazioni strutturali tali da giustificare il differente comportamento elettrochimico sperimentato in corrispondenza di una differente carica di deposizione e quindi di un differente spessore del film.

La presenza di un monomero para sostituito quale l'1,4-diamminobenzene determina l'insorgere di accoppiamenti orto lungo le catene di polianilina, che crescono normalmente secondo accoppiamenti di tipo testa coda, con conseguente formazione di strutture cross-linkate. La caratterizzazione voltammetrica del film PANI/PSS in ambiente acido ha evidenziato che i processi di cross-linking appena descritti prevalgono all'inizio dell'elettrodeposizione per poi diventare invece trascurabili rispetto agli accoppiamenti para. Tale comportamento è ragionevolmente giustificabile se si considera che la para-fenilendiammina si ossida più facilmente dell'anilina e che quest'ultima ha una concentrazione in soluzione decisamente superiore. Di conseguenza all'inizio del processo di polimerizzazione l'accoppiamento di tipo orto è favorito rispetto a quello di tipo para; tuttavia con il procedere della polimerizzazione la concentrazione di para-fenilendiammina all'elettrodo diminuisce e quindi l'aumento dello spessore dello strato di diffusione nel tempo tende a minimizzare l'accoppiamento orto rispetto a quello para.

È confortante osservare che un simile comportamento, ovvero una inversione nel tempo del rapporto accoppiamento orto/accoppiamento para, è stato descritto per l'elettrosintesi di un film PANI-F a partire da una miscela eutettica di  $\text{NH}_4\text{-HF}$  [6].

Una serie di esperimenti preliminari condotti mediante microbilancia elettrochimica a cristallo di quarzo (EQCM) confermano tale supposizione in quanto hanno evidenziato un drammatico cambiamento delle proprietà viscoelastiche del film con il progredire dell'elettrodeposizione: il consumo di para-fenilendiammina all'elettrodo induce una significativa variazione strutturale del PANI/PSS che passa probabilmente da una struttura globulare più compatta ad una struttura fibrosa, in accordo con quanto riportato da altri autori [7].

È possibile quindi concludere che lo studio sul comportamento elettrochimico a pH neutri del film composito PANI/PSS ha evidenziato la capacità dell'1,4-diamminobenzene di modulare il grado di cross-linking del polimero risultante, la sua struttura e quindi la sua elettroattività. In particolare si è verificato che è possibile assicurare una elettroattività apprezzabile anche in ambiente neutro soltanto nel caso di film polimerici sottili, caratterizzati quindi da un elevato grado di cross-linking.

[6] Mailhe-Randolph, C.; Desilvestro, J.; *J. Electroanal. Chem.*, 262 (1989) 289-295

[7] Genies, E. M.; Tsintavis, C.; *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109-128