



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Scienze Chimiche

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE MOLECOLARI
INDIRIZZO SCIENZE CHIMICHE
CICLO XX

STUDI DI TRASFERIMENTO DI CARICA AD INTERFACCE

Direttore della Scuola : Ch.mo Prof. Maurizio Casarin

Supervisore : Ch.mo Prof. Flavio Maran

Dottorando : Emanuele Instuli

31 gennaio 2008

STUDI DI TRASFERIMENTO DI CARICA AD INTERFACCE

INDICE

Summary	I
Sommario	III
1 Introduzione	
1.1 Processi ad interfacce	1
1.2 La Microscopia Elettrochimica a Scansione (SECM)	2
1.3 Descrizione dello strumento	3
1.4 Sonde SECM e loro applicazioni	5
1.5 Applicazioni	7
1.6 Interfaccia tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili (ITIES)	11
1.6.1 Teorie recenti sulla struttura delle ITIES	11
1.6.2 Trasferimenti ionici non assistiti	14
1.6.3 Trasferimenti elettronici	16
1.7 Scopo della tesi	19
2 Aspetti base di reazioni di trasferimento elettronico e trasferimento ionico ad ITIES	
2.1 Termodinamica delle ITIES	25
2.1.1 Condizioni di equilibrio e potenziale di Nernst	25
2.1.2 Energia libera per una reazione di trasferimento elettronico	27
2.1.3 Scala assoluta per l'energia libera di Gibbs di trasferimento ionico	28
2.1.4 Interfacce liquide idealmente polarizzabili e non polarizzabili	29
2.1.5 Interfacce polarizzabili e finestra di potenziale	30
2.2 Trasporto di massa e cinetiche di reazioni di trasferimento di carica ad interfacce liquide	31
2.2.1 Il problema della diffusione	31

2.2.2 Influenza della geometria interfase (macroITIES, microITIES e asimmetria in micropipette)	33
2.2.3 Teoria di Butler-Volmer per i trasferimenti di carica ad interfacce liquide	37
2.2.4 Teoria di Marcus per i trasferimenti elettronici ad interfacce liquide	39
3 Teoria feedback mode	
3.1 Ultramicroelettrodi	47
3.2 Curve di approccio	51
3.3 Teoria del feedback in SECM per una reazione eterogenea di primo ordine	52
3.4 Processi in stato stazionario	56
3.5 Teoria del feedback in SECM per una reazione eterogenea bimolecolare all'interfaccia liquido/liquido	59
4 Parte sperimentale	
4.1 Reagenti e solventi	61
4.2 Controelettrodi e riferimenti	62
4.3 Accorgimenti vari	62
5 Fabbricazione e preparazione Sonde SECM	
5.1 Procedura di fabbricazione di ultramicroelettrodi (UME) schermati a base di platino	65
5.2 Procedura di fabbricazione di ultramicroelettrodi di carbone vetroso	67
5.3 Procedura di fabbricazione di micropipette in vetro	68
5.4 Preparazione dell'UME	71
6 Applicazioni	
6.1 Caratterizzazione ultramicroelettrodi	75
6.2 Studio TC ad interfacce liquide	76
6.2.1 Studio SECM del comportamento di nanocluster di Au ₃₈ ricoperto da monostrato come mediatore elettrochimico in reazioni di trasferimento elettronico all'interfaccia liquido/liquido	76

6.2.1.1 Trasferimento elettronico eterogeneo ed omogeneo a $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$	
6.2.1.2 Trasferimento elettronico all'interfaccia liquido/liquido di $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$	80
6.2.2 Studio di TE ad interfaccia liquida polarizzabile	91
6.2.3 Studio di TI ad ITIES polarizzabili	94
6.2.3.1 Studi sulla finestra di potenziale tramite voltammetrie cicliche ad interfaccia liquida supportata da micropipette	95
6.2.3.2 Studio del trasferimento ionico dello ione perclorato (ClO_4^-) ad interfaccia liquida supportata da micropipette	102
6.2.3.3 Studio del TI dello ione perclorato ad interfaccia liquida polarizzata esternamente	106
6.3 Studio di TE interfase liquido/polimero rigonfiato	114
6.4 Studio di TE interfase liquido/film di silice	123

SUMMARY

The present research project, carried out during the Molecular Science PhD internship, had the goal to equip an electrochemical microscopy laboratory to study charge transfer (CT) reactions across different kind of interfaces. This goal has been reached acquiring the know-how on the microtips fabrication and setting up experimental systems for CT measurements.

The **Scanning ElectroChemical Microscopy (SECM)**, a new electrochemical methodology, has the ability to analyze substrate kinetics with great advantages respect to more traditional techniques and so we used it widely during this research project. The SECM was developed to study physical and chemical processes at low distances from surfaces. The technique is based on the control and measurements of electrochemical reactions that take place on the surface of electrodes with micrometer and sub-micrometer dimensions (called ultramicroelectrodes, UME) and is able to move precisely the UME in proximity of substrate surfaces.

A large amount of time of this research work was devoted to the fabrication of SECM tips for the measurements of electron transfer (ET) and ion transfer (IT) processes. Platinum and glassy carbon ultramicroelectrodes with diameter in the 1 - 80 μm range were made for application in the ET studies and micropipettes with 20 - 160 μm diameter range were fabricated to study the IT. The project involved the study of three kind of interfaces: a liquid/liquid ITIES, that is an *Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions*, a liquid/solid interface, formed by a glassy substrate covered by a thin film of silica with a Ruthenium(II) tris-bipyridile complex chemically linked to the lattice; and the last one was a liquid/swollen polymer interface.

The electrochemical study of the ITIES had the goal of investigate the bimolecular ET reaction that take place at the interface between two redox mediators confined in the organic and aqueous phase by the different hydrophilicity. The organic redox specie was a *Monolayer-Protected-Cluster* (MPC) composed of 38 gold atoms covered by 24 ligand molecules of phenylethanthiolye. It is a very interesting and technologically innovative molecule whose redox properties have to be proved. We changed the driving force of the interfacial reaction by changing the aqueous redox mediators having different oxidation potential. With the SECM *feedback mode* we were able to

measure the ET rate constant and study the dependence of this kinetic information to the reaction free energy.

In the field of IT, we used micropipettes to study the transfer behavior of the perchlorate anion (ClO_4^-) at the water/1,2-dichloroethane (DCE) interface. We characterized the voltammetric response of the tips studying the effect of electrode area, analyte concentration and scan rate. The final goal was the use of perchlorate as molecular probe in the study of a second liquid interface. The last was created by a water drop, placed on a platinum electrode at the bottom of the cell, covered by the organic solution in which the micropipette was immersed. The aim of the experiments was to observe changes in perchlorate concentration near the interface after the application of an oxidative potential difference at the substrate electrode. With this system we were able to measure a flux of $\text{ClO}_4^-_{(o)} \rightarrow \text{ClO}_4^-_{(w)}$ that vary the ion concentration gradient at the interface and consequently the Galvani potential difference between the two phases.

The second research line concerned the study of the liquid/solid interface created between an electrolytic solution and a silica film deposited via sol-gel methodology, containing a functionalized Ruthenium (II) tris-bipyridile complex. This molecule was chemically linked to the film and the experiments tried to reveal the electrochemical activity of the surface and the possible ruthenium release after immersion of the samples in solution. From tip current measurements versus time we didn't reveal electroactive specie released. This is a demonstration of quantitative linkage of the complex to the lattice. From SECM approach curves experiments we also found the absence of electrochemical activity of the surface.

The last application was the study of a liquid/swollen polymer interface. These samples were previously studied in this research group by voltammetric analysis but the use of SECM allowed a new approach to the problem, with the spatial resolution information. We synthesized five polyvinyl-pyrrolidone polymers with different cross-linking degree. By cyclic voltammetry we measured the diffusion coefficient of a molecular probe, the stable radical TEMPONE. Calculating the diffusion coefficient at different tip-polymer distances we were able to create a picture of diffusivity on the sample surface, with nanometer resolution, and inside the polymer.

SOMMARIO

Il presente progetto di ricerca, elaborato nell'ambito della Scuola di Dottorato in Scienze Molecolari, ha lo scopo di allestire, all'interno del gruppo di ricerca in cui ho operato, un laboratorio di microscopia elettrochimica in grado di approfondire lo studio di reazioni di trasferimento di carica (TC) attraverso interfasi di varia natura. Questo ha significato da un lato l'acquisizione di competenze per la costruzione di sonde elettrochimiche di varia natura e dimensione (come ultramicroelettrodi e micropipette) e dall'altro la messa a punto di alcuni sistemi sperimentali nell'ambito dei TC ad interfasi come applicazioni della microscopia. L'utilizzo di una metodologia elettrochimica di nuova concezione, la microscopia elettrochimica a scansione (il cui acronimo inglese utilizzato abitualmente è SECM: *Scanning ElectroChemical Microscopy*), consente di analizzare un substrato con grandi vantaggi rispetto ai metodi tradizionali ed è quindi stato scelto come strumento di misura fondamentale di questa ricerca. La SECM è stata sviluppata per studiare processi chimici e fisici a distanze molto piccole e ben definite da superfici. Tale tecnica è basata sul controllo e lo studio di reazioni che avvengono ad elettrodi aventi dimensioni micro- o sub-micrometriche, noti come ultramicroelettrodi (UME), quando la loro punta viene mossa, con precisione nanometrica, in estrema vicinanza ad una superficie.

Una parte consistente del lavoro è stata investita nella realizzazione di punte SECM per la misura di trasferimenti elettronici (TE) e ionici (TI); esse sono rappresentate nel primo caso da ultramicroelettrodi (UME) a disco di platino e carbone vetroso (dal diametro compreso tra 1 e 80 μm) e nel secondo da micropipette (dal diametro compreso tra 20 e 160 μm). Durante il lavoro di Dottorato sono state studiate tre tipi di interfase: una creata dal contatto tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili (acronimo ITIES, *Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions*) che è stata studiata più esaurientemente sia nell'ambito dei trasferimenti ionici che elettronici; una seconda interfaccia creata dalla presenza di un solido vetroso immerso in soluzione e la terza tra un polimero rigonfiato ed una soluzione.

Più in dettaglio, all'ITIES è stato investigato il TE interfasale bimolecolare tra mediatori confinati nel solvente acquoso ed in quello organico grazie alla loro

diversa idrofilicità. Come mediatore in fase organica è stata studiata una specie chimica di particolare interesse quale è la nanoparticella costituita da 38 atomi d'oro protetta da monostrato feniletantiolico ($\text{Au}_{38}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$), mentre in fase acquosa sono stati utilizzati diversi mediatori. Tramite il metodo del *feedback mode* sono state misurate le costanti di velocità di TE per le reazioni eterogenee interfasciali ed è stata studiata la dipendenza della velocità di TE dall'energia libera di reazione.

Nell'ambito dei trasferimenti ionici è stato studiato il comportamento dell'anione perclorato (ClO_4^-) all'interfaccia acqua/1,2-dicloroetano (DCE), supportata da micropipette. Il comportamento voltammetrico di queste sonde è stato caratterizzato in funzione dell'area elettrodica, della concentrazione di analita in soluzione e della velocità di scansione, allo scopo di poterle poi impiegare nello studio di una seconda interfaccia liquida. Questa era costituita dal contatto tra la soluzione organica in cui era immersa la micropipetta ed una goccia di soluzione elettrolitica acquosa adagiata sopra un elettrodo substrato polarizzabile esternamente. Il fine di questi esperimenti è stato quello di investigare il comportamento del gradiente di concentrazione dello ione ClO_4^- in soluzione organica nelle vicinanze della goccia di acqua quando era presente uno scompensamento di carica tra le due fasi creato dalla passivazione dell'elettrodo substrato. È stato notato come, al di sopra di un certo valore di potenziale, si crei un flusso netto di cariche del tipo $\text{ClO}_4^-_{(o)} \rightarrow \text{ClO}_4^-_{(w)}$ che modifica il gradiente di concentrazione interfasciale e quindi il potenziale di Galvani tra le due fasi.

La seconda linea di ricerca consiste nello studio di un'interfase solido-liquido creata tra una soluzione elettrolitica e la superficie di un film depositato via sol-gel contenente un complesso di Rutenio(II) trisbipiridile funzionalizzato in modo tale da legarsi chimicamente ad un reticolo di silice. Questi esperimenti hanno avuto lo scopo di rivelare le caratteristiche redox dell'interfaccia liquido/sol-gel e del film stesso come, ad esempio, l'attività di siti di rutenio sulla superficie ed il rilascio di materiale elettroattivo nella soluzione. Dalle misure di corrente nel tempo misurata ad un ultramicroelettrodo, polarizzato al potenziale di ossidazione del Rutenio(II), non si è notato un sensibile rilascio di materiale elettroattivo in soluzione mentre da misure di *feedback mode* con una fenilarilammina in soluzione non si è osservata alcuna attività elettrochimica della superficie del film.

Infine la terza linea di ricerca consiste nello studio dell'interfase liquido-polimero rigonfiato creata tra una soluzione elettrolitica e la superficie di un materiale polimerico ramificato. Scopo della ricerca era lo studio delle caratteristiche dell'interfaccia liquido/polimero e dei fenomeni di diffusione all'interno della matrice polimerica. E' stato sintetizzato un set di cinque campioni di polivinilpirrolidone con diverso grado di reticolazione ed è stato utilizzato il radicale TEMPONE come sonda molecolare. Da misure di voltammetria ciclica con UME a varie distanze dal campione è stato ricavato il suo coefficiente di diffusione in funzione della posizione della sonda SECM ed una mappa della variazione del coefficiente di diffusione sia alla superficie che all'interno del polimero, in alcune zone con risoluzione spaziale nanometrica.

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1 Processi ad interfacce

Un elevato numero di processi chimici, fisici o biologici ha luogo ad interfacce. Per questo motivo, lo studio delle superfici rappresenta un punto focale della ricerca moderna. L'attenzione è stata riservata principalmente alle interfacce solido-liquido sulle quali è possibile studiare processi cinetici, interazioni substrato-adsorbato o che possono essere modificate in modo da assumere le proprietà desiderate. Meno studiato è invece il caso di interfacce formate da due liquidi immiscibili. Tali interfacce possiedono una serie di caratteristiche uniche e distintive. Tra queste, per esempio, il fatto che entrambi i lati dell'interfaccia possono essere studiati o che essa possa essere modificata più facilmente rispetto a una superficie solida con appropriati surfattanti. Un'interfaccia liquido-liquido può comportarsi, in determinate condizioni, come un elettrodo solido, può infatti essere facilmente caricabile, ma offre più ampie opportunità anche per la progettazione di nuovi dispositivi molecolari autoassemblati elettricamente modulabili.

Ma a che punto sono le conoscenze riguardo la regione interfasale e quanto preciso è il controllo che realmente ne possiamo avere? Molti contributi alla risposta a questa domanda vengono da studi elettrochimici sulle interfacce tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili (ITIES), un campo di indagine ormai interdisciplinare in cui la chimica fisica incontra l'elettrochimica molecolare. Lo studio delle ITIES ha attratto una crescente attenzione da parte dei ricercatori in quanto sono considerate un ottimo modello biomimetico e forniscono appunto uno strumento interessante per lo studio delle cinetiche di reazioni interfasali, di processi fotoindotti, di reazioni di catalisi a trasferimento di fase ed altro ancora¹.

Questo settore della ricerca ha poi risentito di una accelerazione grazie alla commercializzazione di un nuovo strumento di indagine che si è rivelato particolarmente adatto a queste applicazioni: la Microscopia Elettrochimica a Scansione (*Scanning ElectroChemical Microscopy*, SECM).

La SECM è una tecnica molto potente per lo studio dei trasferimenti di carica interfasali garantendo innumerevoli vantaggi rispetto all'uso di elettrodi e

tecniche convenzionali. In questo capitolo si intende dare un quadro generale della nascita e dello sviluppo di questa strumentazione e di alcune tra le più significative applicazioni fin qui pubblicate. In seguito verrà posta l'attenzione sulle interfacce liquide e sui progressi elettrochimici ottenuti nella conoscenza dei trasferimenti di carica a questi tipi di interfase.

1.2 La Microscopia Elettrochimica a Scansione (SECM)

Sin dall'inizio del secolo scorso l'elettrochimica ha compiuto passi da gigante grazie agli innumerevoli esperimenti svolti. Essi hanno permesso una evoluzione sia delle tecniche impiegate, migliorandole dal punto di vista pratico e teorico, che degli elettrodi utilizzati. Fino agli anni '80, un tipico esperimento elettrochimico aveva luogo con l'applicazione di un potenziale o di una corrente di perturbazione ad un elettrodo metallico di dimensioni millimetriche. Tra gli anni '70 ed '80 gli elettrochimici furono in grado di costruire elettrodi più piccoli, chiamati ultramicroelettrodi (UME), con almeno una dimensione a livello micrometrico e si accorsero subito degli evidenti vantaggi del loro uso².

Questi vantaggi sono la diminuita corrente capacitiva grazie alla minore area superficiale; la bassa caduta di tensione in soluzione, che è dovuta alla resistenza del mezzo attraverso cui fluisce la carica elettrica, a causa delle basse correnti in gioco con gli UME; la presenza di un regime di flusso di tipo stazionario all'elettrodo che consente di avere una corrente immune dal fenomeno di convezione in soluzione. Di queste qualità l'ultima è senz'altro quella che più rende gli UME attraenti per applicazioni elettrochimiche, in quanto consente di avere una corrente costante nel tempo e che varia esclusivamente in funzione della attività redox nell'intorno dell'elettrodo (all'interno dello strato diffusivo che circonda la superficie elettrodica). Questo permette di effettuare una scansione elettrochimica di una superficie o di un campione, se muoviamo l'UME nello spazio, e di ottenere mappe topografiche dell'attività redox di tali substrati. L'idea di fondo, dovuta al brillante scienziato Allen J Bard, della Microscopia Elettrochimica a Scansione (o *Scanning ElectroChemical Microscopy*, SECM) è proprio questa: muovere una sonda elettrochimica in condizioni di stato stazionario per ottenere informazioni sulla cinetica di trasferimento di carica di substrati campione, qualsiasi essi siano³. La SECM è basata infatti su questi due strumenti tecnologici di facile accesso commerciale: gli ultramicroelettrodi come

sonde elettrochimiche ed un sistema di posizionamento costituito da motori piezoelettrici che consente di muoverli nelle tre dimensioni spaziali indipendentemente e con risoluzione nanometrica. Dagli anni '90, nei quali è stata inventata, ad oggi sono stati studiati fenomeni di diverso tipo come la corrosione, il trasferimento ionico ed elettronico attraverso interfasi liquide e membrane, i sistemi biologici³ e probabilmente il campo di applicazione di questa strumentazione ha ancora notevoli margini di miglioramento.

Questo strumento non è quindi un nuovo metodo elettrochimico quanto più un modo nuovo di fare elettrochimica, infatti con la SECM è possibile utilizzare praticamente tutte le tecniche elettrochimiche, come voltammetria ciclica, amperometria o potenziometria ed in più, grazie alla risoluzione spaziale, è possibile usare altre tecniche per caratterizzare interfacce e cinetiche di reazione³. Il seguente lavoro di dottorato ha avuto lo scopo di mettere a punto la SECM nei laboratori di elettrochimica del dipartimento di Scienze Chimiche e di utilizzarla nello studio dei trasferimenti di carica attraverso interfacce liquido/liquido, liquido/solido e liquido/polimero rigonfiato.

1.3 Descrizione dello strumento

La SECM presente nei laboratori di elettrochimica dell'Università di Padova (modello 900 SECM, CH Instruments) è costituita da tre componenti fondamentali: una cella elettrochimica con relativo supporto, un sistema di posizionamento della punta con i relativi motori di movimento, ed infine la sonda stessa, costituita da un ultramicroelettrodo a base metallica per lo studio dei trasferimenti elettronici o da una micropipetta per seguire le reazioni di trasferimento ionico. Il movimento di questi è consentito da guide piezoelettriche simili a quelle usate in STM. L'elemento tipico è l'"inchworm driver" (Burleigh Instruments, Fishers, NY) piuttosto che un semplice tubo piezoelettrico, giacché il primo può muoversi su distanze maggiori. Generalmente la direzione normale al substrato è presa come direzione Z, mentre X e Y sono quelle nel piano del substrato. Questo sistema consente alla punta di muoversi nelle tre dimensioni in maniera indipendente e con risoluzione nanometrica.

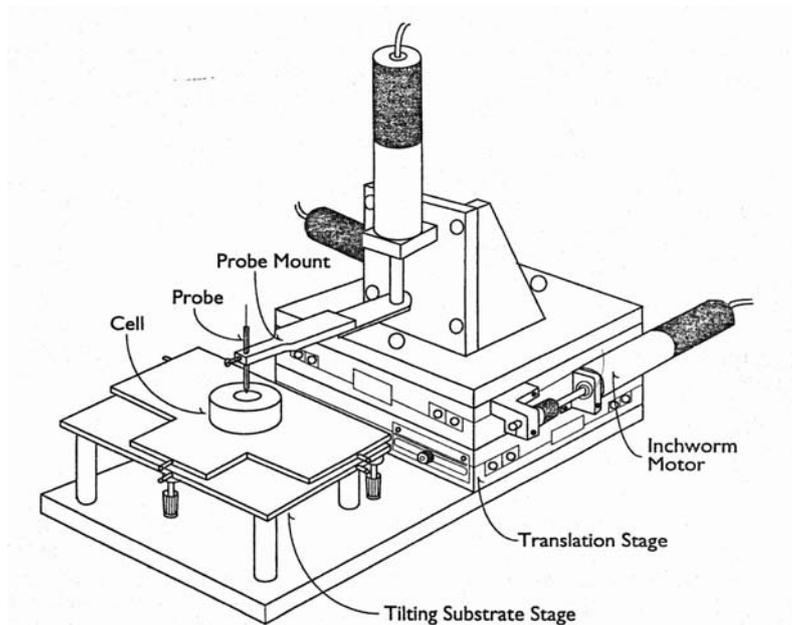


Figura 1.1. Schema del sistema sperimentale SECM completo di cella, sonda (probe) e traslatori.

La cella elettrochimica è fissa e collocata su una piattaforma la cui pendenza è aggiustabile, in modo da compensare una eventuale angolatura del substrato. La strumentazione è collegata ad un sistema in grado di gestire il movimento della sonda e ad un potenziostato che è capace di effettuare misure anche con quattro elettrodi in cella (bipotenziostato). Il sistema di acquisizione dei dati ed il bipotenziostato si basano su un microprocessore e comunicano con un personal computer attraverso una porta di collegamento seriale. Il bipotenziostato è adatto per studi voltammetrici di tipo analitico e amplifica segnali nel *range* dei pA. Il software lavora in ambiente Windows e permette tutti i controlli necessari per il posizionamento della sonda nelle tre dimensioni nonché l'inserimento di parametri per esperimenti elettrochimici. Esso inoltre supporta vari tipi di misurazioni, visioni grafiche e manipolazioni matematiche (ad esempio, trasformate di Fourier e minimi quadrati). Durante una scansione possono essere registrati solo segnali amperometrici o potenziometrici e solitamente un esperimento consiste nella registrazione della corrente alla punta in funzione della sua posizione nello spazio. Esistono inoltre routine per la registrazione di curve di approccio, capaci di bloccare il puntale ad un livello preimpostato di corrente o di diminuire automaticamente la velocità di approccio quando la sonda è nelle vicinanze di un substrato. Sia la sonda che la montatura della cella possono essere modificate per ottimizzare un determinato esperimento o per aggiungere

componenti come microscopi video, celle di forma e dimensioni diverse, sonde ottiche.

1.4 Sonde SECM e loro applicazioni

Le informazioni che si possono ottenere da esperimenti SECM dipendono fortemente dal tipo di sonde impiegate e dalla loro forma. I primi esperimenti SECM utilizzavano UME metallici a disco di dimensioni micrometriche. Questo tipo di sonde, largamente utilizzato a tutt'oggi, viene abitualmente fabbricato con la metodologia descritta da Bard e collaboratori.⁴ In tale approccio un filo metallico (di platino, oro o fibra di carbonio) dalle dimensioni desiderate, viene sigillato all'interno di un capillare di vetro, si crea un contatto elettrico tra il microfilo ed un cavo conduttore all'interno del capillare e si pulisce l'estremità sigillata al fine di ottenere una punta a tronco di cono con superficie elettrodica a disco. Le pareti di vetro che circondano il disco metallico sono lavorate in questo modo per limitare la possibilità di un contatto tra il substrato e la punta durante le scansioni a distanza ravvicinata. Alla luce degli innumerevoli vantaggi che l'utilizzo di elettrodi dalle dimensioni ridotte apporta, come l'elevata risoluzione spaziale e l'aumento del trasporto di massa, molti gruppi di ricerca hanno studiato e sviluppato diverse metodologie per la fabbricazione di sonde nanometriche. Sono stati per esempio utilizzati come elettrodi per SECM a geometria conica punte STM ricoperte.⁵ Sonde con superficie a disco vengono invece fabbricate, ad esempio, per fusione di un microfilo metallico sigillato all'interno di un capillare di vetro usando uno strumento chiamato *laser-puller* abitualmente utilizzato per preparare micropipette (*Laser-based micropipette puller*).⁶ Il capillare si allunga sotto l'effetto di una luce laser focalizzata in un punto e la parte conduttiva viene in seguito esposta con una micropulitura. Sono stati prodotti in questo modo UME di dimensioni comprese tra 2 e 500 nm ed utilizzati con scopi analitici grazie all'elevata precisione nella fabbricazione, dovuta alla procedura completamente meccanica del *puller*. Un approccio originale per preparare sonde sferiche micro e sub-micrometriche basato sull'autoassemblaggio di atomi di oro da una soluzione è stata riportata recentemente da Demaille.⁷ L'autoassemblaggio di nanoparticelle d'oro di circa 8 nm e molecole di 1,9 nonanditiolo è stato mostrato portare alla

formazione, alla punta di micropipette contenenti una soluzione tiolata, di un elettrodo perfettamente sferico in due ore.

Sebbene le sonde SECM metalliche rimangano le più utilizzate, allo scopo di rilevare specie non elettroattive o difficilmente ossidabili sono stati sviluppati altri tipi di elettrodi. Per esempio sono state studiate reazioni redox “lente” modificando la superficie dell’elettrodo sonda per renderlo cataliticamente attivo. In questa prospettiva, Horrocks e collaboratori hanno preparato elettrodi a fibra di carbonio rivestiti da enzimi per rilevare una particolare reazione, creando un biosensore.⁸ Per studiare specie elettrochimicamente inattive come ioni alcalini o alogeni sono stati sviluppati elettrodi iono-selettivi (ISE) da usare in misure potenziometriche. In questa tecnica la punta funge da sensore passivo e non crea una perturbazione in soluzione (per esempio variando il profilo di concentrazione alla superficie elettrodica). Micropipette rivestite con una membrana ionoselettiva possono rivelare il flusso di ioni come Cl^- , K^+ , NH_4^+ ecc. consentendo di disegnare mappe di concentrazione con risoluzione micrometrica.⁹ Uno svantaggio nell’uso di sonde potenziometriche è costituito dall’incapacità di valutare la distanza tra elettrodo e substrato, requisito necessario per analisi quantitative. La misura della distanza è ottenuta per mezzo del *feedback mode*, una tecnica amperometrica che si basa sulla registrazione di curve di corrente contro distanza (curve di approccio). Per ovviare a questo problema sono stati sviluppati due metodi. Il primo consiste nell’uso di una sonda a base di antimONIO, in grado di lavorare sia in amperometria che in potenziometria e capace di rilevare variazioni di pH in soluzione (sonda per lo ione H^+).¹⁰ Il secondo approccio consiste nella fabbricazione di una sonda a due canali, uno preparato per funzionare come sensore amperometrico (per esempio un elettrodo metallico) ed uno come sensore potenziometrico (ad esempio un ISE).⁹ Altri tipi di sonde combinate, per esempio ottiche ed elettrochimiche, sono state sviluppate e questo ha consentito lo studio SECM di reazioni fotoelettrochimiche di superfici. Queste punte consistono in una fibra ottica la cui estremità è rivestita di oro e ricoperta da un polimero isolante, come descritto da Casillas e collaboratori.¹¹ La fibra ottica crea uno *spot* di luce focalizzata sulla superficie substrato e l’anello di oro serve da elettrodo per monitorare contemporaneamente il prodotto della reazione fotochimica.

Un ultimo tipo di sonda SECM utilizzata nello studio dei trasferimenti di carica è costituita da una micropipetta riempita con un solvente immiscibile con la soluzione esterna. All'interno della pipetta è posto un filo di metallico ricoperto di un suo sale insolubile che, se polarizzato, crea una variazione nella concentrazione di ioni della soluzione interna. Questa perturbazione è in grado di variare il potenziale di Galvani dell'interfaccia liquida e generare la *driving force* per un trasferimento di carica. Con questa tecnica è stato studiato, per esempio, il trasferimento elettronico interfase tra esacianoferrato in acqua dentro la pipetta e tetracianochinodimetano (TCNQ) disciolto in dicloroetano.¹² Come per gli elettrodi metallici, la corrente registrata alla micropipetta risponde al *feedback*, positivo o negativo, di un substrato ed è quindi possibile effettuare immagini topografiche di superfici. Una prerogativa unica di queste sonde è quella di poter studiare anche i trasferimenti ionici ad interfacce liquide microscopiche. Per esempio è stato studiato il trasferimento ionico dello ione K^+ tra acqua e 1,2 dicloroetano (DCE) facilitato da un etere corona (*dibenzo-18-crown-6*)¹³ ed il trasferimento ionico non assistito di tetraetilammonio e bario tra acqua e DCE.¹⁴

1.5 Applicazioni

Qui di seguito vengono illustrate un'ampia gamma di applicazioni SECM sviluppate negli anni. Il gruppo di ricerca nel quale si inserisce questo lavoro di dottorato ha molta esperienza nello studio dei trasferimenti elettronici per cui le applicazioni scelte saranno prevalentemente di questo tipo ed in particolare nel campo delle interfacce liquido/liquido.

Imaging. Con la SECM è possibile ottenere immagini topografiche di substrati isolanti e conduttivi grazie alla possibilità di muovere la sonda elettrochimica sul piano X-Y ed ottenere così una misura della variazione di corrente all'elettrodo. E' possibile effettuare scansioni con la punta ad altezza costante così come a corrente costante e la risoluzione di tali immagini è governata dal raggio dell'elettrodo nonché dalla distanza dal substrato. Di particolare interesse è l'uso della SECM nel rappresentare "immagini chimiche", ovvero delle mappe capaci di rivelare differenze graduali nelle velocità di reazione in siti diversi sulla superficie campione. Questo metodo è particolarmente utile nello studio di

materiali biologici, ad esempio nel visualizzare siti enzimatici contenuti in una membrana o la superficie di elettrodi modificati.

Caratterizzazione di ultramicroelettrodi. La determinazione della forma reale di un ultramicroelettrodo è spesso difficoltosa anche se esaminata con un microscopio ottico o a scansione elettronica. Più la dimensione dell'elettrodo è piccola più è difficile la sua caratterizzazione. L'utilizzo della voltammetria solitamente non è sufficiente per risolvere il problema perché, in pratica, tutti gli ultramicroelettrodi producono un voltammogramma a sigmoide, caratteristico della diffusione radiale. La registrazione di una curva di approccio su di un substrato isolante, ovvero di una curva di corrente contro distanza per un avvicinamento verticale della punta al substrato, consente di identificare elettrodi con una rientranza o dalla forma particolare, grazie alle diverse risposte di corrente dovute alla geometria della superficie elettrodica. Per elettrodi a disco è possibile inoltre determinare il rapporto tra il raggio del disco conduttivo e quello dell'anello in vetro isolante (rapporto RG) che lo circonda, parametro fondamentale nelle analisi teoriche di curve di approccio. Le curve teoriche sono il risultato di calcoli matematici che risolvono le equazioni differenziali della diffusione per il problema in questione, cioè con le condizioni al contorno adeguate al sistema in analisi. Sono funzioni di tipo parametrico e dipendono, in parte, proprio dal rapporto RG.

Misure di cinetiche chimiche. È possibile studiare le velocità di trasferimenti elettronici omogenei ed eterogenei tra mediatori elettrochimici in soluzione o superfici di substrati campione grazie all'uso di curve di approccio (*Feedback mode*) o lavorando in modalità *Generation-Collection*, che coinvolge la registrazione della corrente alla punta SECM ed al substrato a distanza controllata tra i due. Con questo metodo si può osservare la reattività di un analita presente in soluzione. Questo viene generato all'ultramicroelettrodo, diffonde e può reagire con un'altra molecola in soluzione, dando un trasferimento elettronico omogeneo, oppure con il substrato, se conduttivo. La corrente registrata al substrato sarà appunto una funzione della quantità di analita che non ha reagito in soluzione. Sfruttando l'efficienza della collezione, ovvero il rapporto tra corrente alla punta e corrente al substrato si può calcolare la velocità di reazione del trasferimento elettronico omogeneo dell'analita. Due importanti vantaggi derivano dall'uso

della SECM nello studio dei meccanismi di cinetica di reazione: la possibilità di misurare reazioni molto veloci e la capacità di sondare il meccanismo di reazioni interfasali localizzate. Con gli UME sono infatti possibili misure di reazioni veloci, dato che le velocità dei trasferimenti di massa verso tali elettrodi sono alte. In generale si possono misurare valori di costanti standard di velocità di trasferimenti elettronici eterogenei k° (in cm/s) dell'ordine di D/d , dove D è il coefficiente di diffusione dell'analita in soluzione (in cm^2/s) e d la separazione UME-substrato. Generalmente le costanti di velocità sono misurabili se il tempo di vita della specie elettroattiva è dell'ordine del tempo di diffusione tra il puntale e il substrato, $d^2/2D$. Così per reazioni del primo ordine sono accessibili costanti di velocità fino a 10^5 s^{-1} mentre per reazioni di secondo ordine si arriva a $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diversamente da altre tecniche elettrochimiche, la SECM è in grado di misurare reazioni che avvengono sulla superficie di un substrato senza l'applicazione di un potenziale imposto dall'esterno. La rigenerazione del mediatore in soluzione, che viene registrata dall'UME, è un processo prettamente chimico piuttosto che elettrochimico. Questo aumenta considerevolmente la quantità di processi studiabili, includendo per esempio la dissoluzione di singoli cristalli ionici¹⁵.

Sistemi biologici. In letteratura sono riportati parecchi lavori in cui l'SECM investiga sistemi biologici; tra i più rilevanti si trovano, ad esempio, immagini di cellule, studi di reazioni enzimatiche o dell'evoluzione di ossigeno sulla superficie di una foglia. È possibile anche investigare il trasporto di una specie elettroattiva o di uno ione attraverso pori o membrane (ad esempio la pelle). Grazie all'ampia gamma di sistemi chimici monitorabili con alta specificità e all'elevata risoluzione spaziale, l'SECM ha già trovato una vasta applicazione nello studio di organismi viventi, tessuti isolati e cellule.

Interfacce liquido-liquido. L'interfaccia tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili (ad esempio acqua e 1,2 dicloroetano) può rappresentare il modello più semplice di una membrana. È quindi di grande interesse studiare e comprendere il trasferimento ionico ed elettronico a tali superfici. La SECM è in grado di seguire tali processi e di distinguere il contributo del trasferimento ionico da quello elettronico. In più, grazie alle piccole correnti in gioco, è relativamente

insensibile all'effetto di corrente capacitiva, causa di molte interferenze con gli elettrodi convenzionali.

Membrane e film sottili. La SECM è una tecnica molto potente per lo studio di fenomeni di trasporto attraverso membrane e pori, grazie all'abilità di sondare la superficie e scovare luoghi di differente permeabilità. È stata usata inoltre nello studio di film, polielettroliti, polimeri elettronicamente conduttivi e altre superfici solide. Questa microscopia è particolarmente utile nel determinare lo spessore di films e la loro crescita sulla superficie. Movendo l'UME è possibile penetrare il substrato e studiare i processi elettrochimici all'interno degli strati sottili. Dai voltammogrammi ottenuti all'interno del film si possono, per esempio, ottenere informazioni relative ai processi diffusivi e ad altre proprietà termodinamiche e cinetiche del film stesso. La SECM è stata usata anche nello studio di liquidi in strato sottile e per sondare reazioni elettrochimiche al loro interno: quando la punta penetra l'interfaccia di due liquidi immiscibili, un film sottile rimane intrappolato sulla superficie dell'elettrodo, il cui spessore va da qualche centinaio di nanometri fino a pochi micron. Misure elettrochimiche all'interno del film sono possibili e danno informazioni sulla reattività di una specie redox in quell'ambiente.

Reazioni di superficie. Sono possibili misure di velocità di reazione su superfici isolanti, come dissoluzione, assorbimento e diffusione. Per esempio, l'assorbimento di protoni alla superficie di un ossido può essere studiata usando l'ultramicroelettrodo per ridurre protoni inducendo un incremento localizzato del pH della soluzione in prossimità del substrato. In seguito, monitorando nel tempo la corrente alla punta, si possono ottenere informazioni sulla cinetica di desorbimento di protoni. Sono anche possibili studi di fenomeni corrosivi: una specie generata al puntale può, per esempio, indurre una corrosione localizzata di un solido ed una scansione successiva mettere in luce gli effetti prodotti. In entrambe queste applicazioni, la punta è utilizzata sia come fonte della perturbazione sia come sonda per seguire i cambiamenti prodotti nel tempo.

Potenziometria. Molti lavori con la SECM sono stati condotti per via amperometrica, con conseguente partecipazione di trasferimenti elettronici. È possibile però usare l'elettrodo sonda in maniera potenziometrica, cioè producendo una variazione di potenziale in risposta ad un cambiamento di

concentrazione di un analita in soluzione. Questa tecnica è usata solitamente con elettrodi iono-selettivi, sebbene siano stati descritti altri tipi di elettrodi, ad esempio quello di Sb per la rilevazione del pH. Sonde di questo genere sono molto utili nello studio di specie non elettroattive, come Na^+ , K^+ , e Ca^+ . Soluti di questo tipo possono comunque essere analizzati per via amperometrica tramite l'uso di elettrodi costruiti con micropipette, capaci di rivelare il trasporto di ioni attraverso l'interfase tra due liquidi immiscibili^{16,17}.

1.6 Interfaccia tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili (ITIES)

1.6.1 Teorie recenti sulla struttura delle ITIES

Lo studio elettrochimico delle interfacce tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili (*Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions*, ITIES) è cominciato all'inizio del secolo scorso ma è rimasto nell'ombra per molto tempo fino ai primi anni '70, quando Gavach *et al.* dimostrarono che questi tipi di interfasi potevano essere polarizzate.¹⁸ Questo consentì di effettuare i primi studi elettrochimici di reazioni di trasferimento di carica in cui si osservò che la differenza di potenziale di Galvani tra le due fasi poteva costituire la necessaria *driving force* per la reazione e dove si utilizzarono le teorie per lo studio dei trasferimenti di carica tra elettrodo metallico e soluzione elettrolitica alle interfasi liquido-liquido. Negli anni '80, Samec *et al.*¹⁹ introdusse il concetto di potenziostato a quattro elettrodi con compensazione della caduta ohmica, ciò consentì di avere un controllo potenziostatico della differenza di potenziale interfasale e quindi la possibilità di usare tecniche amperometriche e voltammetriche. Un tipico esperimento con un potenziostato a quattro elettrodi consisteva nell'applicare una differenza di potenziale tra due elettrodi di riferimento posizionati ai due lati dell'interfaccia e registrare la corrente passata tra due contro-elettrodi, uno nella fase acquosa ed uno in quella organica (Figura 1.2).

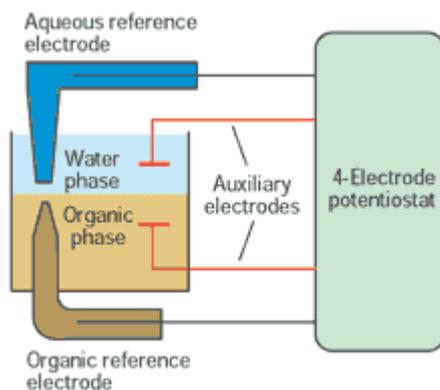


Figura 1.2. Schema del sistema a quattro elettrodi utilizzato per la misura di processi di trasferimento di carica all'interfaccia liquido/liquido.

Il trasferimento di carica all'interfaccia liquida è assunto essere lo stadio limitante la velocità ed il processo è indotto dalla differenza di potenziale applicata, che si riversa in massima parte nella zona interfaseale.

Durante gli anni '80 tre gruppi di ricerca studiarono assiduamente questi tipi di interfase con approcci diversi ed ottennero dei risultati qualitativamente simili. Kakiuchi e Senda^{20,21}, Girault e Shiffirin²² e Samec *et al*²⁴⁻²⁶ diedero forma ad una descrizione delle interfacce tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili che si può riassumere in tre punti: l'interfase può essere descritta come uno strato di solvente compatto separato da due strati diffusi affacciati l'uno all'altro e per i quali si è dimostrata valida l'applicazione della teoria di Guy-Chapman. La maggior parte della carica è distribuita tra i due strati diffusi sebbene, ad un esame più accurato, la teoria di Guy-Chapman valga più qualitativamente che quantitativamente. Il salto di potenziale attraverso lo strato interfaseale compatto è trascurabile nell'intorno del punto di carica zero (pzc). Queste considerazioni sono il frutto di esperimenti di elettrocapillarità, tensione interfaseale e di capacitance ad interfacce liquide. Sono stati studiati anche molti sistemi dal punto di vista del trasferimento ionico ed elettronico ma tutt'oggi esistono poche teorie per descrivere la struttura di un'interfaccia liquida a causa delle difficoltà nella comprensione del meccanismo del moto molecolare di specie cariche nella regione interfaseale.

Sono stati proposti due modelli per caratterizzare la distribuzione di potenziale alle ITIES: il modello chiamato di Verwey-Niessen e quello dello strato di solvente misto. Il primo, ad opera di Gavach *et al*, descrive l'interfase

come un doppio strato diffuso, con un eccesso di carica confinata in una delle due fasi e bilanciata dall'eccesso di carica opposta presente nella fase adiacente. Gavach, in analogia con la modifica di Stern alla teoria di Guy-Chapman, ipotizzò che tra i due strati diffusi fosse presente uno strato compatto, composto da molecole di solvente orientate e libere dagli ioni (modello di Verwey-Niessen modificato). Questi sarebbero incapaci di penetrare l'interfase, a causa delle repulsioni elettrostatiche, oltre una certa superficie limite, chiamata piano esterno di Helmholtz (OHP) come nella teoria che descrive il potenziale tra un elettrodo ed una soluzione (vedi Figura 1.3).

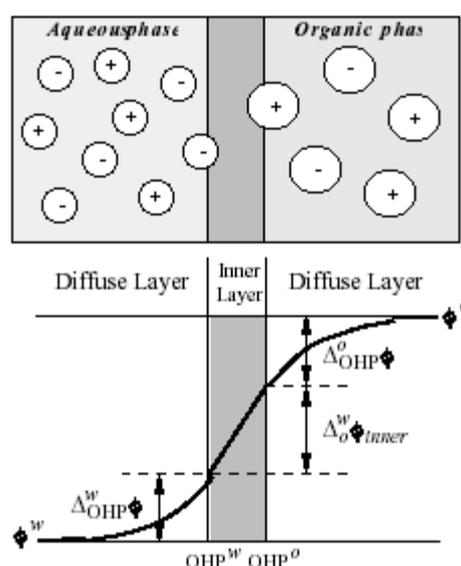


Figura 1.3. Modello di Verwey-Niessen modificato per una ITIES. OHP^w e OHP^o sono le posizioni estreme raggiunte dagli ioni all'interfaccia liquida nella fase acquosa e organica rispettivamente, equivalenti ai piani esterni di Helmholtz.

Il secondo modello è stato introdotto da Girault e Shiffirin per giustificare misure di tensione interfase con il metodo della goccia pendente²² e considera lo strato compatto come costituito da molecole di solvente misto all'interno del quale è plausibile la presenza di ioni, capaci di formare coppie ioniche interfase che contribuiscono alla densità di carica totale.

I processi di trasferimento di carica alle ITIES sono stati classificati esaustivamente in quattro gruppi: trasferimenti ionici, trasferimenti ionici facilitati, trasferimenti elettronici e trasferimenti elettronici fotoindotti. In questa sezione parleremo esclusivamente dei trasferimenti ionici e di quelli elettronici, che più sono attinenti al lavoro di questa tesi.

1.6.2 Trasferimenti ionici non assistiti

Nel 1974 Gavach^{27,28} studiò per la prima volta il trasferimento dello ione tetrabuttilammonio attraverso l'interfaccia formata da una soluzione acquosa di tetrabuttilammonio bromuro ed una di nitrobenzene e tetrabuttilammonio tetrafenilborato. Una volta stabilito che l'energia libera di Gibbs per il trasferimento dello ione bromuro dall'acqua al nitrobenzene era superiore di quella per il tetrabuttilammonio dal nitrobenzene all'acqua, si dimostrò che il passaggio di una corrente costante dall'acqua al nitrobenzene era dovuta al trasferimento del tetrabuttilammonio sotto controllo diffusivo da una fase all'altra. Fu verificato inoltre che il processo era veloce e che la metodologia elettrochimica basata sulla risoluzione del problema della diffusione con delle condizioni al contorno appropriate era applicabile. Gavach continuò allora lo studio di cinetiche di trasferimento ionico per una serie di cationi tetraalchilammonio all'interfaccia acqua/nitrobenzene. Una conclusione del suo lavoro fu che l'energia libera di attivazione per la reazione di trasferimento studiata era proporzionale alla lunghezza della catena alchilica, ovvero che il passaggio di tetraalchilammonio dall'acqua al nitrobenzene era tanto più facile quanto più lunga era la catena.

Ulteriori sviluppi si ebbero a Praga, ad opera del gruppo di Koryta^{29,30}, che adattò i principi della polarografia alle reazioni di trasferimento di carica attraverso le ITIES e sviluppò l'*electrolyte dropping electrode*. Grazie all'uso del potenziostato a quattro elettrodi disegnato da Samec *et al*, gli elettrochimici furono in grado di applicare le tecniche amperometriche a questi tipi di reazioni. Il gruppo di Samec studiò quindi il trasferimento degli ioni cesio e pictrato tra acqua e nitrobenzene con tecnica di voltammetria ciclica^{31,32}. L'uso sistematico di moderne metodologie elettrochimiche consentì da quel momento di ottenere importanti informazioni termodinamiche e cinetiche sulle reazioni di trasferimento ionico, come l'energia libera di Gibbs da misure di potenziale a metà onda^{31,32} ed il coefficiente di trasferimento di carica usando tecniche di impedenza^{33,34}.

Lo sforzo di introduzione di nuove metodologie elettrochimiche allo studio dei trasferimenti ionici continuò: nel 1981 Samec utilizzò la convoluzione di curve di voltammetrie lineari³⁵. Il più grande vantaggio di questa tecnica è che essa non richiede alcuna assunzione sulla dipendenza tra la costante di velocità di

reazione ed il potenziale. Egli introdusse una nuova terminologia per prendere in considerazione le diverse proprietà dello ione sulla superficie del piano esterno di Helmholtz, posizione di partenza per il trasferimento ionico, dal bulk della soluzione. Sul piano di Helmholtz sia il potenziale che la concentrazione di ione differiscono dal bulk e questo si riflette sulla costante di velocità e sul coefficiente di trasferimento ionico. Esse vengono chiamate reali o apparenti a seconda se calcolate nel piano di Helmholtz o nel bulk della soluzione. Risultò così che sperimentalmente il vero coefficiente di trasferimento ionico era costante ed uguale a 0.5, dal quale Samec dedusse che lo ione doveva superare una barriera di energia potenziale simmetrica per attraversare l'interfase. Egli pubblicò in seguito altri lavori relativi a cinetiche di trasferimento ionico attraverso la medesima interfase studiate con tecniche di impedenza ac^{33,34} a potenziali di equilibrio ed i risultati furono simili anche se con valori molto più alti di velocità di reazione, in particolare anche qui il vero coefficiente di trasferimento di carica era costante ed uguale a 0.5. Fino al 1990 gli esperimenti si limitarono a pochi tipi di interfasi (acqua/nitrobenzene ed acqua/1,2 dicloroetano) ed i risultati si possono riassumere in quattro punti: (i) i trasferimenti ionici sono relativamente veloci e difficili da misurare; (ii) la dipendenza della costante di velocità apparente dal potenziale segue la relazione di Butler-Volmer, con un coefficiente apparente di trasferimento; (iii) il vero coefficiente di trasferimento di carica è costante per una serie di ioni simili, mostrando che l'energia di attivazione standard è proporzionale all'energia libera di Gibbs; (iv) le costanti di velocità misurate con tecnica di impedenza ac sono molto più grandi di quelle ottenute da tecniche basate sul passaggio diretto di corrente attraverso l'interfase.

Nel 1990 Shao e Girault iniziarono una serie di studi sul trasferimento dello ione acetilcolina^{36,37} variando la viscosità dei solventi. Vennero misurati il coefficiente di diffusione dello ione studiando la dipendenza della corrente di picco di voltammetrie cicliche dalla velocità di scansione; il potenziale standard di trasferimento, e quindi l'energia libera di Gibbs, dal potenziale di mezza onda di voltammetrie cicliche, ed infine la costante standard di velocità apparente da misure di cronocoulombometria. I risultati dimostrarono che il coefficiente di diffusione era inversamente proporzionale alla viscosità e obbediva all'equazione di Stokes-Einstein ($D = kT/6\pi\eta r$); che la costante standard di velocità del trasferimento era proporzionale anch'essa alla viscosità ma, a seconda del sistema

studiato, poteva essere direttamente o inversamente proporzionale; che il logaritmo naturale del coefficiente di diffusione ($\ln D$) ed il logaritmo della costante di velocità ($\ln k^0$) erano proporzionali all'energia libera di Gibbs del trasferimento. Quest'ultimo punto riflette l'effetto della variazione dell'energia di idratazione dello ione sui processi di diffusione e di trasferimento interfase.

Durante gli ultimi vent'anni sono state utilizzate misure di voltammetria ad elettrodi costituiti da micropipette in vetro per studiare la dinamica dei trasferimenti ionici ad interfacce liquide³⁸⁻⁴⁰. Questi tipi di elettrodi di dimensioni ridotte hanno consentito di diminuire molto i problemi derivanti dall'uso di interfacce macroscopiche, come la caduta ohmica difficilmente compensata in solventi organici apolari. L'uso di interfacce microscopiche consente inoltre di misurare processi molto veloci grazie all'efficace trasferimento di massa. L'accoppiamento di questi elettrodi con la SECM ha consentito di sondare trasferimenti ionici localizzati alla superficie di substrati morbidi come una seconda interfaccia liquida⁴¹, un mono-strato lipidico o una membrana⁴², avvicinando sempre più gli esperimenti elettrochimici al mondo biologico.

1.6.3 Trasferimenti elettronici

Lo studio dei trasferimenti elettronici (TE) attraverso interfasi liquide rappresenta un'area di ricerca di interesse crescente soprattutto alla luce della rilevanza che tali processi hanno in settori disparati. Le reazioni di TE eterogeneo ad interfacce liquide sono coinvolte in molti sistemi chimici come la catalisi di trasferimenti di fase, molti sistemi biologici di conversione energetica se si considera il doppio strato lipidico come una membrana liquida, negli elettrodi ione-selettivi, nei processi fotoindotti, ecc.¹ Nell'ambito delle teorie del TE, lo studio del meccanismo di tali reazioni riveste un ruolo particolarmente interessante anche perché questo tipo di interfaccia fornisce una sorta di connessione tra ciò che avviene nei TE eterogenei (ad elettrodi) ed in quelli omogenei (tra specie libere di diffondere in soluzione). Anche se di recente sono stati proposti alcuni modelli teorici per descrivere il TE all'interfaccia liquido/liquido,⁴³⁻⁵¹ gli studi sperimentali correlabili a tali teorie restano ancora limitati. Le limitazioni del confronto teoria-esperimento sono in parte dovute alle difficoltà associate alla progettazione di sistemi che permettano una chiara discriminazione tra TE e TI nonché alla limitata finestra di potenziale disponibile

per lo studio dei TE in assenza di correnti controllate dal trasferimento ionico. Inoltre poiché uno dei due solventi è solitamente l'acqua, risulta spesso difficile eliminare il contributo resistivo nella seconda fase che, per essere immiscibile, deve avere una bassa polarità ed essere quindi poco pronò a dissolvere elettroliti.

I primi lavori pubblicati in quest'area si devono a Guainazzi ed a Samec durante gli anni '70. Il primo studiò il trasferimento elettronico tra Cu(II) in acqua ed esacarbonilvanadato in 1,2 dicloroetano,⁵² mentre il secondo⁵³ riportò la reazione tra ferrocene in nitrobenzene ed esacianoferrito in acqua. Da allora furono pubblicati una serie di lavori variando i mediatori elettrochimici presenti nelle due fasi. Vennero riportati inoltre studi di TE per molecole di interesse biologico, tra cui l'acido L-ascorbico, la flavin mononucleotide (FMN) e la β -nicotinammide adeninadine nucleotide (NADH).⁵⁴⁻⁵⁶ Questi ultimi esempi di TE sono molto importanti dal punto di vista biologico ma spesso il loro meccanismo di reazione è complicato dalla presenza, contemporanea al TE, di trasferimenti ionici o protonici.

L'introduzione della microscopia elettrochimica a scansione (SECM) in questo campo ha dato nuovo impulso allo studio delle interfacce liquide. Con questa strumentazione è infatti possibile risolvere o almeno diminuire molte delle complicazioni associate agli studi elettrochimici delle ITIES. L'uso di ultramicroelettrodi consente di eliminare il contributo di corrente dovuto alla alta resistività dei solventi non acquosi e di separare efficacemente il trasferimento ionico da quello elettronico. In un tipico esperimento SECM ad interfacce liquide un ultramicroelettrodo sonda (UME) è posizionato nella fase liquida superiore, nella quale è disciolto un mediatore redox, per esempio R_1 . La punta è polarizzata positivamente in modo da produrre la specie O_1 per ossidazione alla superficie metallica. La punta viene mossa in direzione dell'interfaccia liquida dove il mediatore O_1 può essere rigenerato secondo la reazione elettrochimica bimolecolare con la specie redox R_2 presente nella fase inferiore:



Durante questa reazione si ha il trasferimento di un elettrone dalla fase inferiore a quella superiore. L'elettroneutralità viene mantenuta dal passaggio di uno ione di carica adeguata da una fase all'altra. L'esperimento SECM consiste nella registrazione della corrente alla punta in funzione del suo avvicinamento progressivo all'interfaccia liquida. La stabilità meccanica dell'interfaccia e la riproducibilità delle misure è stata comprovata da numerosi esperimenti, i quali hanno avuto prevalentemente lo scopo di indagare la relazione tra velocità di reazione interfase ed energia libera del processo.⁵⁷⁻⁶³ Alcune delle conclusioni di questi lavori riguardo le reazioni di TE all'interfaccia liquida sono qui di seguito riassunte:

(i) La velocità di reazione del TE interfase dipende dal potenziale di Galvani tra le due fasi.

(ii) La dipendenza del logaritmo della costante di velocità del TE dalla *driving force* è di tipo lineare con un coefficiente di trasferimento elettronico α vicino a 0.5, ad indicare che le classiche teorie per cinetiche di TE, come quella di Butler-Volmer, sono applicabili quando la *driving force* non è troppo elevata.

(iii) Le specie coinvolte nella reazione di TE interfase sono separate da uno strato interfase sottile che non viene penetrato in maniera significativa. Questa conclusione è suggerita dal fatto che una maggiore penetrazione dell'interfaccia da parte dei mediatori redox darebbe luogo ad una minore dipendenza della velocità dal potenziale di Galvani e quindi ad un coefficiente α minore di 0.5. È importante notare però che la carica elettrica presente nelle specie redox influisce sull'energia di solvatazione e quindi sul grado di penetrazione dell'interfaccia liquida. La struttura della zona interfase che meglio si accorda con i dati sperimentali è quella di uno strato sottile con basso grado di penetrazione piuttosto che il modello di uno strato di solvente misto.³

È stato inoltre studiato il TE ad interfacce liquide ricoperte da un monostrato fosfolipidico, che mima una membrana biologica.⁶¹ La presenza del monostrato completo porta ad una diminuzione della velocità di reazione e questo ha consentito di studiare mediatori che fornissero al TE una *driving force* molto elevata e quindi di investigare e comprovare la presenza della cosiddetta regione inversa di Marcus.

1.7 Scopo della tesi

Lo scopo del lavoro di ricerca svolto durante il dottorato concerne la creazione e messa a punto di un laboratorio di microscopia elettrochimica nei locali del Dipartimento di Scienze Chimiche per lo studio dei trasferimenti di carica attraverso interfasi di varia natura. In questa tesi saranno illustrati i problemi di natura sperimentale che sono stati affrontati per creare un ambiente che consentisse di effettuare accurate misure elettrochimiche con il microscopio a scansione elettrochimica (SECM). A questo scopo, per esempio, è stata progettata ed assemblata una gabbia di Faraday su misura per diminuire i rumori elettrici e messo a punto un sistema di isolamento delle vibrazioni.

Una seconda fase importante del lavoro è rappresentata dalla fabbricazione e messa a punto di una serie di sonde SECM. La buona riuscita degli esperimenti con questa strumentazione è infatti in gran parte dovuta alla perizia con cui vengono costruite le punte, con le quali è possibile studiare sia molecole elettroattive che specie redox inattive. Nel corso di tutto il lavoro di ricerca sono state sviluppate metodologie originali per la fabbricazione sia di ultramicroelettrodi adatti alla rilevazione di trasferimenti elettronici che di micropipette per lo studio dei trasferimenti ionici. La caratterizzazione di queste sonde, effettuata preliminarmente alle misure di trasferimento di carica, ha consentito di ottenere le informazioni fondamentali sulla geometria della punta per poterle sfruttare in analisi quantitative nelle diverse applicazioni a cui sono state sottoposte e qui di seguito illustrate.

In primo luogo, il lavoro di ricerca intendeva studiare in dettaglio le reazioni di trasferimento di carica all'interfaccia liquido/liquido, che sono di considerevole interesse poiché presentano forti similitudini con le reazioni redox biologiche. In particolare sono state indagate interfasi sia di tipo polarizzabile che non polarizzabile. Nel primo caso lo scopo è quello di chiarire la relazione esistente tra velocità del trasferimento elettronico bimolecolare, che avviene tra due mediatori redox confinati nelle due fasi, ed energia libera di reazione. In questo contesto l'energia verrà variata applicando un potenziale ad un quarto elettrodo di cella, immerso unicamente in una delle due soluzioni. Sempre nel campo delle interfacce polarizzabili si sono impiegate le micropipette come punte SECM nello studio delle reazioni di trasferimento ionico e caratterizzarne il responso voltammetrico, al fine di utilizzarle come sonde.

Nel secondo caso lo scopo è stato quello di studiare il comportamento ad interfacce liquide di un mediatore organico particolarmente interessante, come una nanoparticella di oro ricoperta da monostrato tiolico. La misurazione di curve di approccio con UME ha consentito infatti di verificare la possibilità di utilizzo delle nanoparticelle d'oro come mediatori redox ad interfacce liquide, di misurare la costante di velocità di reazioni interfasali tra le nanoparticelle e mediatori in fase acquosa aventi diverso potenziale di ossidazione, e di conseguenza, di analizzare la dipendenza della costante di velocità del TE dalla *driving force* della reazione.

Oltre alle interfacce liquido/liquido sono state anche studiate interfacce liquido/solido e liquido/polimero rigonfiato. Per quanto riguarda le prime, è stato utilizzato come substrato un campione costituito da vetro ricoperto da un film di silice, depositato con metodo sol-gel, contenente una molecola elettroattiva. Nel secondo caso un polimero rigonfiato costituito da un disco di polivinilpirrolidone contenente un agente reticolante ha costituito il substrato interfacciato con una soluzione elettrolitica. Questo particolare ambiente chimico, in cui le molecole sono confinate da una bassa mobilità, è stato caratterizzato tramite profili di coefficiente di diffusione di una molecola elettroattiva che diffonde all'interno del polimero.

- 1) Girault, H. H. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Bockris, J. O'M., Conway, B. E., White, R. E., Eds.; Plenum Press: New York, **1993**; Vol 25, p 1.
- 2) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, **2001**.
- 3) Bard, A. J.; Mirkin, M. V. *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- 4) Bard, A.J.; Fan, F-RF.; Kwak, J.; Lev, O. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 132; Bard.A. J.; Fan, F-RF.; Mirkin, M. V. in *Electroanalytical Chemistry*, Vol18 (A. J. Bard, ed.), Marcel Dekker, NewYork, **1995**, p243.
- 5) Nagahara, L.A.; Thundat, T.; Lindsay, S. M. *Rev Sci Instrum* **1989**, *60*, 3128; Mirkin, M. V.; Fan, F-RF.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *328*, 47.
- 6) Shao, Y.; Mirkin, M.V.; Fish, G.; Kokotov, S.; Bard, A.J. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1627.
- 7) Demaille, C.; Brust, M.; Tsionsky, M.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2323.
- 8) Horrocks, B. R.; Schmidtke, D.; Heller, A.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3605.
- 9) Wei C, Bard AJ, Nagy G, Toth K, *Anal Chem*, 1995, 67, 1346
- 10) Horrocks, B. R.; Mirkin, M. V.; Pierce, D. T.; Bard, A. J.; Nagy, G.; Toth, K. *Anal. Chem.* ,**1993**, *65*, 1213.
- 11) ((a) Casillas, N.; James, P.; Smyrl, W. H. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L16. (b) James, P.; Casillas, N.; Smyrl, W. H. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3853. (c) Garfias-Mesias, L.; Alodan, M.; Smyrl, W. H. in *First International Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy*, ISE, Freiburg, 1997, p.L7.
- 12) Solomon, T.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2787.
- 13) Shao, Y.; Mirkin, M. V. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *439*, 137.
- 14) Rodgers, P.; Amemiya, S. *Anal. Chem.* **2007**, *69*, 9276.
- 15) Macpherson, J. V.; Unwin, P. R. *Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1704.
- 16) Solomon, T. R.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2787.
- 17) Shao, Y.; Mirkin, M. V. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3155.
- 18) Gavach, C.; Mlodnicka, T.; Guastalla, J. *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C* **1968**, *266*, 1196.
- 19) Samec, Z.; Marecek, V.; Koryta, J.; Khalil, M. W. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *83*, 393.

- 20) Kakiuchi, T.; Senda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1322.
- 21) Kakiuchi, T.; Senda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1753.
- 22) Girault, H. H.; Shiffrin, D. J.; Smith, B. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 101, 257.
- 23) Samec, Z.; Marecek, V.; Homolka, D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1984**, 77, 277.
- 24) Samec, Z.; Marecek, V.; Homolka, D. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 126, 121.
- 25) Samec, Z.; Marecek, V.; Homolka, D. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 187, 31; **1983**, 159, 233.
- 26) Samec, Z.; Marecek, V.; Holub, K.; Racinsky, S.; Hajkova, P. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 255, 65; **1983**, 151, 277.
- 27) Gavach, C.; Henry, F. *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 54, 361.
- 28) Gavach, C.; D'Epenoux, B. *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 55, 59.
- 29) Koryta, J.; Vanysek, P.; Brezian, M. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 67, 263.
- 30) Koryta, J. *Electrochim. Acta* **1979**, 24, 293.
- 31) Samec, Z.; Marecek, V.; Weber, J. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 100, 841.
- 32) Homolka, D.; Marecek, V. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 112, 91.
- 33) Wandlowski, T.; Marecek, V.; Samec, Z. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 242, 291.
- 34) Wandlowski, T.; Marecek, V.; Samec, Z. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8204.
- 35) Samec, Z.; Marecek, V.; Weber, J.; Homolka, D. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 126, 105.
- 36) Shao, Y.; Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 282, 59.
- 37) Shao, Y.; Campbell, A.; Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 300, 415.
- 38) Taylor, G.; Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 208, 179.
- 39) Liu, B.; Mirkin, M. V. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 670A.
- 40) Shao, Y.; Mirkin, M. V. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3155.
- 41) Shao, Y.; Mirkin, M. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9915.
- 42) Amemiya, S.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4940.
- 43) Kharkats, Yu. I.; Volkov, A. G. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 184, 435.
- 44) Girault, H. H.; Shiffrin, D. J. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 15, 58.
- 45) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1050.
- 46) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4152; Addendum. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7742.

- 47) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2010; Addendum. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5742.
- 48) Kharkats, Yu. I.; Ulstrup, J. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *308*, 71.
- 49) Katano, H.; Maeda, K.; Senda, M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 391.
- 50) Schmickler, W. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *428*, 123.
- 51) Hariniprya, S.; Sangaranarayanan, M.V. *J Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1660.
- 52) Guainazzi, M.; Silvestry, G.; Survalle, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 200.
- 53) Samec, Z.; Marecek, V.; Weber, J. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *96*, 245.
- 54) Suzuki, M.; Umetani, S.; Matsui, M.; Kihara, S. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 119.
- 55) Suzuki, M.; Matsui, M.; Kihara, S. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 147.
- 56) Ohde, H.; Maeda, K.; Yoshida, Y.; Kihara, S. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 23.
- 57) Wei, C.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V. *J Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16033.
- 58) Shao, Y.; Mirkin, M. V.; Rusling, J. F. *J Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3202.
- 59) Selzer, Y.; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 15.
- 60) Tsionsky, M.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V. *J Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17881.
- 61) Tsionsky, M.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10785.
- 62) Delville, M-H.; Tsionsky, M.; Bard, A. J. *Langmuir*, **1998**, *14*, 2774.
- 63) Solomon, T. R.; Bard, A. J. *J Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17487.

Capitolo 2

ASPETTI BASE DI REAZIONI DI TRASFERIMENTO ELETTRONICO E TRASFERIMENTO IONICO AD ITIES

2.1 Termodinamica delle ITIES

2.1.1 Condizioni di equilibrio e potenziale di Nernst

Quando due soluzioni elettrolitiche immiscibili α e β sono messe a contatto si genera una regione interfasele nella quale si ha una progressiva variazione delle caratteristiche chimico-fisiche che passano da quelle proprie di una fase a quelle dell'altra. A causa della diversa energia libera di solvatazione dei sali presenti si ha una loro partizione che crea un campo elettrico locale diverso da zero, chiamato differenza di potenziale di Galvani. Questo gradino di potenziale si distribuisce su tutta la regione interfasele ed è descritto dalla differenza del potenziale delle due fasi:

$$\Delta \phi^{\alpha}_{\beta} = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta} \quad (2.1)$$

dove con ϕ si intende il potenziale interno di ciascuna fase. Si formano quindi due regioni di spazio elettricamente cariche ed affacciate l'una all'altra conosciute come doppio strato elettrico, una contenente un eccesso di carica negativa e l'altra un eccesso di carica positiva, in modo che l'intera regione interfasele risulti elettricamente neutra.

Nella condizione di equilibrio termodinamico, i potenziali elettrochimici di una specie i nelle due fasi adiacenti sono uguali:

$$\tilde{\mu}_i^{\beta} = \tilde{\mu}_i^{\alpha} \quad (2.2)$$

dove il potenziale elettrochimico si può separare in una componente chimica ed una elettrica:

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i F \phi^{\alpha} \quad (2.3)$$

Capitolo 2

Con z_i si intende la carica dello ione, con F la costante di Faraday e con μ_i^α il potenziale chimico della fase α , definito come:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{o,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (2.4)$$

$\mu_i^{o,\alpha}$ rappresenta il potenziale chimico in condizioni standard e a_i^α l'attività dello ione i nella fase α . La stessa espressione può essere scritta per la fase β . Viene definita quindi l'energia libera di Gibbs in condizioni standard per il trasferimento dello ione i come:

$$\Delta G_{tr,i}^{o,\alpha \rightarrow \beta} = \mu_i^{o,\beta} - \mu_i^{o,\alpha} \quad (2.5)$$

Dall'uguaglianza dei potenziali elettrochimici tra le due fasi all'equilibrio, è possibile descrivere la differenza di potenziale di Galvani come:

$$\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} = \Delta G_{tr,i}^{o,\alpha \rightarrow \beta} / z_i F + (RT / z_i F) \ln (a_i^{\beta} / a_i^{\alpha}) \quad (2.6)$$

E' possibile inoltre descrivere il potenziale standard di trasferimento per lo ione i come:

$$\Delta \phi_{\beta}^{\alpha o} = -\Delta G_{tr,i}^{o,\alpha \rightarrow \beta} / z_i F \quad (2.7)$$

Sostituendo l'eq. 2.7 nella 2.6 si ottiene l'equazione di Nernst per la reazione di trasferimento ionico attraverso un'interfaccia liquida, analoga all'equazione per la reazione di trasferimento elettronico all'interfaccia metallo/soluzione elettrolitica:

$$\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} = \Delta \phi_{\beta}^{\alpha o} + (RT / z_i F) \ln (a_i^{\beta} / a_i^{\alpha}) \quad (2.8)$$

Molto spesso risulta più comodo esprimere l'equazione di Nernst in termini della concentrazione dello ione i piuttosto che tramite l'attività (a_i). In questo caso il potenziale standard di trasferimento viene rimpiazzato dal potenziale formale ($\Delta \phi_{\beta}^{\alpha o'}$) nel quale sono inclusi i coefficienti di attività (γ_i), risultando così:

$$\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} = \Delta \phi_{\beta}^{\alpha o'} + (RT/z_i F) \ln (c_i^{\beta} / c_i^{\alpha}) \quad (2.9)$$

Dove il potenziale formale è espresso da:

$$\Delta \phi_{\beta}^{\alpha o'} = \Delta \phi_{\beta}^{\alpha o} + (RT/z_i F) \ln (\gamma_i^{\beta} / \gamma_i^{\alpha}) \quad (2.10)$$

2.1.2 Energia libera per una reazione di trasferimento elettronico

La reazione di trasferimento elettronico da una fase all'altra è indotta da un'energia libera negativa presente tra le due soluzioni immiscibili. Questa "spinta" energetica è l'energia libera di Gibbs, chiamata anche *driving force* e può essere data da più componenti. Ad esempio, per il trasferimento elettronico tra due mediatori redox, uno idrofilico ed uno idrofobico, confinati nelle due fasi la reazione interfase bimolecolare è data da:



e la *driving force* da:

$$\Delta G^o = -nF(\Delta E^o + \Delta E + \Delta \phi_{\beta}^{\alpha}) \quad (2.12)$$

dove n in questo caso è il numero di elettroni scambiati, ΔE^o è la differenza di potenziale formale tra i mediatori organico ed acquoso e ΔE è un termine che corrisponde alla differenza tra le due scale redox nei due solventi ed è uguale alla somma delle energie libere di trasferimento delle specie O_2 ed R_2 da una fase all'altra:

$$\Delta E = -(\Delta G_{tr, O_2}^{o, \beta \rightarrow \alpha} + \Delta G_{tr, R_2}^{o, \beta \rightarrow \alpha}) / nF \quad (2.13)$$

Poiché quest'ultimo termine è spesso difficilmente calcolabile, non è facile separare questo contributo dal $\Delta \phi_{\beta}^{\alpha}$. Se trascuriamo questa differenza o meglio se inglobiamo il termine ΔE in $\Delta \phi_{\beta}^{\alpha}$, risulta che la *driving force* è esprimibile come:

$$\Delta G^o = - n F (\Delta E^o + \Delta \phi^{\alpha}_{\beta}) \quad (2.14)$$

Se consideriamo che solitamente il coefficiente di diffusione della specie ossidata e della specie ridotta dei mediatori redox è simile, si può assumere che la differenza di potenziale formale è approssimativamente uguale alla differenza del potenziale a metà onda ($E_{1/2}$) dalle voltammetrie dei due mediatori. Una misura di tale potenziale effettuata rispetto allo stesso riferimento immerso in una sola delle due fasi consente di stimare in maniera assoluta la *driving force* della reazione:

$$\Delta E_{1/2} = \Delta E^o + \Delta \phi^{\alpha}_{\beta} \quad (2.15)$$

2.1.3 Scala assoluta per l'energia libera di Gibbs di trasferimento ionico

In un sistema di interfacce liquide il potenziale interno di ciascuna fase e l'energia libera di Gibbs standard per il trasferimento ionico non sono direttamente accessibili sperimentalmente a causa di limitazioni termodinamiche. È necessaria un'assunzione extra termodinamica per stimare l'energia libera di Gibbs per il trasferimento di una singola specie ionica ($\Delta G_{tr, i}^{o, \alpha \rightarrow \beta}$). L'energia libera standard per il trasferimento di un sale MX dalla fase α a quella β , dove MX è completamente dissociato in M^+ ed X^- entrambi solvatati, è data da:

$$\Delta G_{tr, MX}^{o, \alpha \rightarrow \beta} = (\mu_{M^+}^{o, \beta} - \mu_{X^-}^{o, \beta}) - (\mu_{M^+}^{o, \alpha} - \mu_{X^-}^{o, \alpha}) \quad (2.16)$$

Questa quantità può essere espressa anche come somma delle energia libere di trasferimento dei singoli ioni:

$$\Delta G_{tr, MX}^{o, \alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{tr, M^+}^{o, \alpha \rightarrow \beta} + \Delta G_{tr, X^-}^{o, \alpha \rightarrow \beta} \quad (2.17)$$

$\Delta G_{tr, MX}^{o, \alpha \rightarrow \beta}$ corrisponde all'energia libera standard del trasferimento del sale MX e, a differenza di $\Delta G_{tr, i}^{o, \alpha \rightarrow \beta}$, è una quantità misurabile. I dati di questo genere sono però inutili in assenza di una scala assoluta di energia standard per il trasferimento ionico. A questo scopo sono state proposte molte assunzioni di cui la più semplice e comunemente usata è quella di *Grunwald* o 'TATB'.¹ Essa è basata sull'assunzione che l'energia di Gibbs standard per il trasferimento del catione tetrafenilarsonio (TPAs⁺) e dell'anione tetrafenilborato (TPB⁻), in una

coppia arbitraria di solventi, siano uguali. Questa affermazione è basata sul fatto che sia il catione che l'anione sono specie simmetriche, della stessa forma, circa delle stesse dimensioni e con la carica schermata dai gruppi fenilici. Questo fa presumere che le rispettive energie di solvatazione siano simili anche se le distanze di legame As-C e B-C differiscono (rispettivamente 1.92 Å e 1.63 Å).² L'origine di questa scala in misure di voltammetria corrisponde al centro di simmetria della curva corrente-distanza ottenuta con TPAsTPB come elettrolita in fase organica.

Un altro approccio per definire una scala di potenziale assoluta è stato proposto da Girault e Shiffrin.³ Essi proposero che il potenziale di carica zero (pzc) potesse essere usato come zero assoluto della scala di energia, dato che il contributo dipolare alla differenza di potenziale di Galvani di quel punto è trascurabile. Usando questo approccio, è stato osservato come l'energia di Gibbs per il trasferimento di TPAs⁺ sia diversa da quella per il TPB⁻. Questo conferma che l'assunzione di Girault è molto più accurata della precedente ma necessita della misura del pzc ad ogni esperimento. Dato che l'assunzione di Grunwald è relativamente buona in prima approssimazione, essa è la più comunemente usata.

È importante notare che l'energia di Gibbs standard si riferisce al trasferimento di ioni tra i due solventi α e β puri e non tra solventi mutualmente saturati, come avverrà nelle applicazioni descritte in seguito. Comunque, nel caso di solventi a bassa miscibilità, come nel caso di acqua/1,2 dicloroetano, lo ione trasferito è praticamente non idratato dall'acqua presente nella fase organica e quindi il termine verrà utilizzato tranquillamente.

2.1.4 Interfacce liquide idealmente polarizzabili e non polarizzabili

Quando una differenza di potenziale è applicata tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili è possibile distinguere due tipi di interfacce limite, chiamate idealmente polarizzabili ed idealmente non polarizzabili. Questa classificazione è in analogia con l'interfaccia tra metallo e soluzione elettrolitica. Nelle interfacce idealmente polarizzabili il passaggio di una piccola quantità di corrente attraverso di essa da luogo ad una elevata variazione della differenza di potenziale e viceversa. Al contrario, un'interfaccia idealmente non polarizzabile (o impolarizzabile) è caratterizzata dal fatto che applicando una piccola differenza di potenziale si ha il passaggio di una corrente relativamente grande. La

polarizzabilità di un'interfase dipende dall'energia libera di Gibbs per il trasferimento ionico degli elettroliti disciolti nelle due fasi. Per esempio, se nella fase organica è disciolto un sale fortemente idrofobico ed in quella acquosa uno fortemente idrofilico, le energie libere di trasferimento dei singoli ioni nella fase opposta saranno positive. In questo caso applicare una differenza di potenziale tra le due fasi anche relativamente grande darà luogo ad una piccola corrente perché il trasferimento ionico è sfavorito. Un'interfaccia di questo tipo è detta idealmente polarizzabile e si comporterà quindi come un condensatore entro certi valori di potenziale.

Al contrario, se è presente almeno uno ione comune tra le due soluzioni a contatto, la distribuzione della specie comune instaura un equilibrio che induce una polarizzazione dell'interfase. Il potenziale di equilibrio è descritto dall'equazione di Nernst e la differenza di potenziale tra le due fasi è determinato praticamente solo dall'attività dello ione comune, come descritto nell'eq. 2.9. Questa situazione è caratteristica delle interfacce idealmente non polarizzabili.

2.1.5 Interfacce polarizzabili e finestra di potenziale

Come descritto sopra, la situazione di un'interfaccia idealmente polarizzabile è paragonabile ad un equilibrio elettrostatico dove non è osservato il passaggio di corrente se una differenza di potenziale tra le due soluzioni viene applicata. Questo significa, in linea teorica, che le particelle cariche presenti nelle due fasi hanno un'energia libera di trasferimento pari ad infinito. Questo non è ovviamente possibile in quanto un'interfaccia polarizzabile reale si riferisce sempre ad un equilibrio. L'applicazione di una differenza di potenziale necessita di un flusso di carica tra le due fasi per stabilire un equilibrio chimico. Così, la regione di potenziale nella quale si ha un passaggio di carica sufficientemente piccolo da essere considerato trascurabile è chiamata "finestra di potenziale" o "range di polarizzazione". In pratica, un'interfaccia liquida è detta polarizzabile se contiene un elettrolita idrofobico in fase organica ed uno idrofilico in fase acquosa così che la finestra di potenziale è limitata dal trasferimento degli ioni presenti. Prendiamo ad esempio una cella contenente le seguenti soluzioni elettrolitiche immiscibili:

Ag / AgCl / 10 mM TBACl (Riferimento) / 10 mM TBATPB (1,2 dicloroetano) //
10 mM LiCl (acqua) / AgCl (Riferimento) / Ag

Ione i	$\Delta \phi_{DCE}^{acqua\ o}$ [mV]
Li^{+a}	+500
Cl^{-a}	-481
TBA^{+b}	-228
TPB^{-a}	+363

Tabella 2.1. Potenziali standard di trasferimento per alcuni ioni dall'acqua all'1,2 dicloroetano. a) Girault, H. H.; Shiffrin, D. J. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *15*, 58.
b) M. Yizhak, *Ion properties*, Marcel Dekker, **1997**; pp.216-217.

Nella condizione di equilibrio, la concentrazione degli ioni presenti è legata alla differenza di potenziale di Galvani dall'equazione di Nernst (2.9). Se il potenziale è reso più positivo ($\phi^{acqua} - \phi^{DCE}$) allora la perturbazione dell'equilibrio tende a spingere lo ione Li^+ dalla fase acquosa a quella organica o lo ione TPB^- nella direzione opposta. Dal potenziale di trasferimento in Tabella 2.1 si vede che il TPB^- ha bisogno di una minore energia per attraversare l'interfase e sarà quindi lui il responsabile del limite positivo alla finestra di potenziale. Viceversa lo ione TBA^+ limita la finestra a potenziali negativi. In conclusione si avrà quindi un range di polarizzabilità di 500 mV in cui il potenziale può essere variato senza sostanziali modifiche nella distribuzione degli ioni tra le due fasi e generando una corrente trascurabile. L'uso di elettroliti ancora più idrofobici, come il bis(trifenilfosforanilidene)ammonio tetrakis(4-clorofenil)borato, porta ad un allargamento della finestra di potenziale di quasi 1 Volt.

2.2 Trasporto di massa e cinetiche di reazioni di trasferimento di carica ad interfacce liquide

2.2.1 Il problema della diffusione

Così come per l'interfaccia tra un elettrodo metallico ed una soluzione elettrolitica, il trasporto di massa all'interfaccia tra due soluzioni elettrolitiche immiscibili è dovuta al gradiente di potenziale elettrochimico μ (ovvero ai

Capitolo 2

fenomeni di migrazione e diffusione) ed alla convezione. La variazione del potenziale elettrochimico nel tempo e nello spazio è dovuta quindi ad una differenza di attività, approssimabile con la concentrazione, di una specie (il gradiente di concentrazione) o ad una differenza di potenziale (un campo elettrico applicato o un gradiente di potenziale). In generale, quando è applicata una perturbazione chimica o elettrica, si crea un flusso (J) di una specie i che cerca di minimizzare le variazioni nel potenziale elettrochimico. Il flusso J_i è infatti proporzionale al gradiente di potenziale elettrochimico secondo l'equazione:

$$J_i = - c_i D_i / RT \nabla \mu_i \quad (2.18)$$

Dove con D_i e c_i si intendono il coefficiente di diffusione e la concentrazione della specie i , ed il segno meno indica la direzione del flusso contraria alla variazione di potenziale elettrochimico. Se è presente anche il moto della soluzione per convezione, si avrà un termine aggiuntivo di carattere idrodinamico pari a

$$J_i = - c_i D_i / RT \nabla \mu_i + c_i \mathbf{u} \quad (2.19)$$

Se l'attività della specie i è approssimabile alla concentrazione, allora l'espressione generale per il flusso, chiamata equazione di Nernst-Planck, è ottenuta sostituendo il potenziale elettrochimico con le eq. 2.3 e 2.4:

$$J_i = - D_i \nabla c_i - z_i F / RT D_i c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{u} \quad (2.20)$$

Che per una sola dimensione (x) diventa:

$$J_i(x,t) = - D_i \partial c_i(x,t) / \partial x - z_i F / RT D_i c_i(x,t) \partial \phi / \partial x + c_i(x,t) \mathbf{u} \quad (2.21)$$

Il fenomeno della migrazione consente il movimento della carica elettrica all'interno della soluzione per chiudere il circuito elettrico e la presenza di un elettrolita di supporto, in eccesso rispetto all'analita, consente di trascurare questo contributo. Infine se la soluzione non è agitata durante la misura elettrochimica anche il contributo di convezione sarà trascurabile. Sotto queste condizioni il

movimento della specie i è limitato alla diffusione, di modo che l'equazione del flusso si riduca alla prima legge di Fick:

$$J_i = -D_i \nabla c_i \quad (2.22)$$

La corrente registrata è direttamente proporzionale al flusso ed è data da:

$$I = -z_i F A J_i \quad (2.23)$$

dove A è l'area dell'elettrodo.

2.2.2 Influenza della geometria interfase (macroITIES, microITIES e asimmetria in micropipette)

Il flusso di una specie carica all'interfaccia liquida dipende fortemente dalla geometria dell'interfaccia stessa. Per ITIES “grandi”, considerate generalmente maggiori di $50 \mu\text{m}$ di diametro per geometria a disco, l'interfase può essere considerata come una superficie piana semi-infinita. In questo caso la diffusione attraverso l'interfaccia è di tipo lineare o planare, come in Figura 2.1, e l'espressione del flusso si riduce ad una sola dimensione:

$$J_i(x,t) = -D_i \partial c_i(x,t) / \partial x \quad (2.24)$$

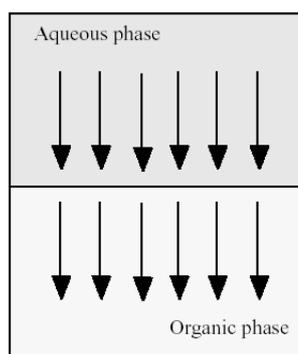


Figura 2.1. Rappresentazione schematica di un flusso lineare attraverso una ITIES planare

Capitolo 2

La seconda legge di Fick per la diffusione descrive la variazione di concentrazione di una specie (i) in funzione della posizione (x) e del tempo (t):

$$\partial c_i(x,t) / \partial t = D_i \partial^2 c_i(x,t) / \partial x^2 \quad (2.25)$$

La risposta del sistema consiste nella soluzione delle equazioni di diffusione nelle due fasi adiacenti (w e o):

$$\partial c_i^w / \partial t = D_i^w \partial^2 c_i^w / \partial x^2 \quad \text{e} \quad \partial c_i^o / \partial t = D_i^o \partial^2 c_i^o / \partial x^2 \quad (2.26)$$

L'interfaccia è considerata per comodità l'origine, la corrente è data dall'eq. 2.23 in $x = 0$ e le condizioni al contorno sono l'equazione di Nernst 2.8 e l'uguaglianza dei flussi tra le due fasi:

$$D_i^w (\partial c_i^w / \partial t)_{x=0} + D_i^o (\partial c_i^o / \partial t)_{x=0} = 0 \quad (2.27)$$

Nel caso di voltammetrie cicliche, la corrente di picco (I_p) per la scansione di andata di un processo limitato dalla diffusione è data dall'equazione di Randles-Sevcik,⁴ proprio come nel caso di una reazione di trasferimento elettronico all'interfaccia elettrodo metallico/soluzione elettrolitica:

$$I_p = 0.4463 z_i F A c_i^b (z_i F / RT)^{1/2} D_i^{1/2} v^{1/2} \quad (2.28)$$

Dove con A si intende l'area superficiale in (cm^2), con v la velocità di scansione (in V s^{-1}), con c_i^b la concentrazione nel bulk dello ione i , e con D_i il coefficiente di diffusione (in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Se la dimensione dell'interfaccia viene ridotta a dimensioni micrometriche (Figura 2.2 A e B) le caratteristiche di diffusione vengono significativamente alterate a causa degli effetti di bordo. In questo caso la diffusione è chiamata di tipo radiale o sferico e può essere descritta in coordinate sferiche:

$$J_i(x,t) = - D_i \partial c_i(r,t) / \partial r \quad (2.29)$$

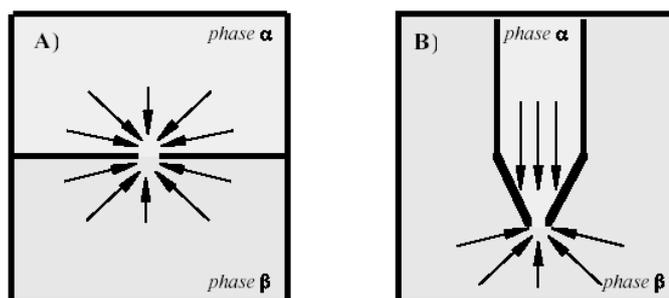


Figura 2.2. Rappresentazione schematica di diffusione radiale ad una micro-ITIES: A) interfaccia sferica (costituita da un microbuco); B) interfaccia emisferica (costituita da una micropipetta).

Per semplicità anche la seconda legge di Fick verrà risolta in coordinate sferiche:

$$\partial c_i(r,t) / \partial t = D_i \partial^2 c_i(r,t) / \partial r^2 + 2 \quad D_i / r \partial c_i(r,t) / \partial r \quad (2.30)$$

con le necessarie condizioni iniziali ed al contorno, dove r è la distanza a partire dal centro dell'interfaccia sferica. La soluzione di questo problema è effettuata usando le trasformate di Laplace e, per un elettrodo sferico di dimensioni micrometriche (Figura 2.2 A), la corrente risultante è data da:

$$I = [z_i F A D_i^{1/2} c_i^b / \pi^{1/2} t^{1/2}] + 2 \pi z_i F D_i c_i^b r_h \quad (2.31)$$

Dove con r_h si intende il raggio dell'interfase emisferica. Per tempi sufficientemente lunghi, la corrente è determinata dalla transizione dal regime di diffusione lineare a quello radiale di stato stazionario. Per un microdisco inserito in una superficie isolante idealmente infinita, la corrente è data da:

$$I^{w \rightarrow \infty} = 4 z_i F D_i^w c_i^b r_d \quad (2.32)$$

Dove con r_d si intende il raggio del microdisco. Anche qui l'equazione che descrive la corrente dovuta al passaggio di uno ione attraverso un'interfaccia microscopica è identica a quella per il passaggio di una carica elettrica attraverso un ultramicroelettrodo.

Capitolo 2

La transizione tra i due regimi diffusivi, radiale e lineare, in un ultramicroelettrodo costituisce un problema di competizione cinetica: i due contributi sono infatti fortemente dipendenti dal tempo e cioè dalla velocità di scansione v durante esperimenti di voltammetria. Alle alte velocità il contributo di diffusione radiale diventa trascurabile mentre a basse velocità la corrente dipende fortemente dal raggio elettrodo e non da v (contributo radiale predominante). Esiste un'equazione precisa elaborata da Aoki e collaboratori che è valida per voltammogrammi di processi reversibili ad elettrodi a disco.⁵ La corrente massima, I , è data dall'eq. 2.33:

$$I = 4 n F D C r [0.34 \exp(-0.66 p) + 0.66 - 0.13 \exp(-11/p) + 0.351 p] \quad (2.33)$$

Dove con n si intende il numero di elettroni coinvolti nel TE ed il parametro adimensionale p è dato da $p = (n F v r^2 / R T D)^{1/2}$. Questo è il fattore che determina il carattere del regime diffusivo, per $p = 0$ l'equazione si riduce essenzialmente alla 2.32 mentre per p grandi la corrente risultante è confrontabile con quella ottenuta dall'equazione 2.28 (per esempio con $p = 150$, il contributo non lineare di corrente è pari all'1% del totale; con $p = 0.076$ il voltammogramma devia dallo stato stazionario solo dell'1%).

La differenza più grande tra i due regimi diffusivi è che con una diffusione radiale si ha un aumento del flusso di specie cariche all'interfase. Grazie alle similitudini esistenti nella diffusione tra interfacce liquide e solide è possibile trattare il problema delle micro-ITIES come quello di un ultramicroelettrodo a disco metallico, per il quale è stato studiato il responso di corrente, che è di tipo stazionario. Nel caso particolare di una interfaccia liquida supportata alla punta di una micropipetta (Figura 2.2 B), il regime di diffusione diventa asimmetrico. Il trasferimento di uno ione dall'interno all'esterno della pipetta è controllato da un regime diffusivo lineare mentre il flusso dall'esterno all'interno è sotto regime radiale. I due processi sono facilmente distinguibili durante un esperimento di voltammetria ciclica visto che l'ingresso di uno ione è accompagnato da una curva a sigmoide mentre la sua uscita da una curva a picco.

2.2.3 Teoria di Butler-Volmer per i trasferimenti di carica ad interfacce liquide

Un trasferimento di carica ad una superficie è trattato classicamente con la teoria cinetica di Butler-Volmer. Questa teoria è stata sviluppata per predire in maniera quantitativa il rapporto esistente tra la velocità di reazione di trasferimento elettronico ed il potenziale ad un elettrodo metallico. Come si è detto nel capitolo precedente, risultati sperimentali hanno dimostrato che tale teoria è applicabile anche nel caso di trasferimenti ionici ad interfacce liquide, portando alla luce sempre maggiori analogie tra i due fenomeni interfacciali. La reazione modello per il trasferimento elettronico all'interfaccia elettrodo metallico/soluzione è del tipo:



Mentre per un trasferimento ionico è:



In entrambe i casi la doppia freccia indica una reazione di equilibrio, ovvero con un certo grado di reversibilità chimica, una costante di velocità per la reazione di andata (k_f) ed una per la reazione di ritorno (k_b). Un processo è detto chimicamente reversibile se passa costantemente attraverso stati di equilibrio. Questo è verificato se la trasformazione avviene in un tempo infinitamente lungo. Un processo reale procede invece con una velocità finita, quindi non è mai reversibile dal punto di vista strettamente termodinamico. È possibile comunque ricavare delle equazioni che descrivono il comportamento di una trasformazione ideale e se il sistema le segue allora è considerato reversibile. Da un punto di vista elettrochimico una cella è detta reversibile se segue l'equazione di Nernst. In tali sistemi la cinetica di reazione è estremamente rapida ed il processo elettrochimico non è mai controllato dalla velocità di reazione, bensì dalla diffusione delle specie reagenti. Non tutte le trasformazioni elettrochimiche sono però di tipo Nernstiano ed in questi casi la cinetica di reazione deve essere tenuta in considerazione. Lo stadio limitante della reazione avviene in una qualche zona della regione

Capitolo 2

interfasale e per una reazione di trasferimento ionico con cinetica di primo ordine la corrente risultante è data da:

$$I = z_i F A (k_f c_i^{\alpha, s} - k_b c_i^{\beta, s}) \quad (2.36)$$

dove l'apice della concentrazione "s" indica la concentrazione superficiale all'interfase, A è l'area interfase, k_f e k_b sono la costante di velocità apparente per il trasferimento ionico dalla fase α a quella β e viceversa. Le costanti di velocità sono funzione del potenziale interfase $\Delta \phi_{\beta}^{\alpha}$ e, nel formalismo di Butler-Volmer, possono essere espresse come:

$$k_f = k^0 \exp [-\alpha z_i F/RT (\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} - \Delta \phi_{\beta}^{\alpha, o'})] \quad (2.37)$$

$$k_b = k^0 \exp [(1 - \alpha) z_i F/RT (\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} - \Delta \phi_{\beta}^{\alpha, o'})] \quad (2.38)$$

dove viene definita k^0 come la costante di velocità standard, ovvero la costante di velocità quando $\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} = \Delta \phi_{\beta}^{\alpha, o'}$, ed α come il coefficiente del trasferimento di carica, espresso da:

$$\alpha = RT/z_i F (\partial \ln k_f / \partial \Delta \phi_{\beta}^{\alpha}) \quad (2.39)$$

In questa maniera, l'espressione per la corrente totale derivante dal processo di carica è data da:

$$I = z_i F A k^0 [c_i^{\alpha, s} \exp (-\alpha z_i F/RT (\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} - \Delta \phi_{\beta}^{\alpha, o'}) - c_i^{\beta, s} \exp((1 - \alpha) z_i F/RT (\Delta \phi_{\beta}^{\alpha} - \Delta \phi_{\beta}^{\alpha, o'}))] \quad (2.40)$$

Questo modello non è sufficiente ad interpretare la cinetica di tutte le reazioni di trasferimento di carica in quanto la *driving force* non sempre corrisponde all'intera differenza di potenziale di Galvani così come la concentrazione delle specie coinvolte alla superficie interfase, che sia essa un elettrodo metallico o una interfaccia liquida, differisce da quella nel bulk della soluzione. È necessario quindi effettuare delle correzioni al potenziale ed alla concentrazione: la *driving*

force reale è data dalla differenza di potenziale tra i due piani esterni di Helmholtz (Outer Helmholtz Plane, OHP) per il trasferimento ionico e tra OHP e superficie metallica per un trasferimento elettronico. La concentrazione superficiale della specie coinvolta nel trasferimento di carica al OHP è invece data dalla distribuzione di popolazione di Poisson-Boltzmann:

$$\begin{aligned} c_i^{\alpha, OHP} &= c_i^{\alpha, bulk} \exp [-z_i F/RT (\phi^\alpha - \phi^{\alpha, OHP})] = \\ &= c_i^{\alpha, bulk} \exp [-(z_i F/RT) \Delta \phi_{\alpha, OHP}^\alpha] \end{aligned} \quad (2.41)$$

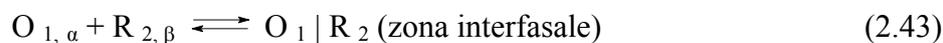
dove con $\Delta \phi_{\alpha, OHP}^\alpha$ si intende il salto di potenziale tra il bulk della fase α e l'OHP nella medesima fase. Queste correzioni implicano l'esistenza del modello di Verwey-Niessen per la struttura interfasciale e l'assenza di adsorbimenti specifici all'interfase (detta correzione di Frumkin). Entrambe queste ipotesi sono tutt'oggi un argomento di dibattito scientifico nell'ambito dei trasferimenti ionici.

2.2.4 Teoria di Marcus per i trasferimenti elettronici ad interfacce liquide

Il trasferimento elettronico tra un donatore (D) ed un accettore (A) è la reazione più semplice e trasversale che si possa avere in chimica e nei sistemi biologici. La teoria del TE è stata descritta in modo semplice ed efficace da Marcus⁶ ed è stata poi implementata per tener conto di aspetti quantomeccanici.⁷ Nei primi anni '90 Marcus presentò un adattamento della sua teoria allo studio di cinetiche di reazione di trasferimenti elettronici bimolecolari attraverso le interfacce liquide.⁸ La reazione studiata è del tipo generale:



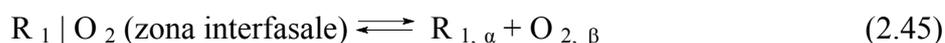
Come tutti i TE, la reazione è convenientemente descritta in termini di più stadi successivi: la formazione di un complesso precursore (in cui O_1 nella fase α ed R_2 nella fase β raggiungono il punto di massimo avvicinamento nella zona interfasciale)



il TE vero e proprio, con formazione del complesso successore



e la diffusione dei prodotti di reazione dalla zona interfase.



L'avvicinamento dei due reagenti e la distanza di reazione può essere descritta graficamente in maniera semplificata dalla Figura 2.3.

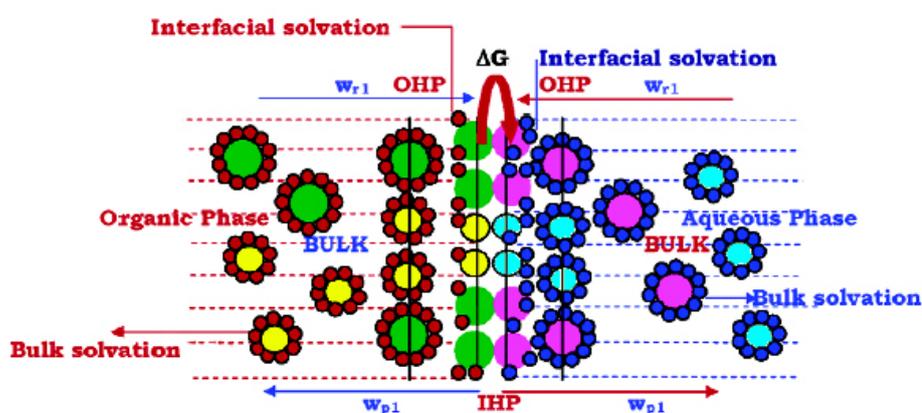


Figura 2.3. Processi di trasporto in una reazione di TE all'interfase liquido/liquido tra una specie O_1 in fase acquosa (O_1 , rosa; R_1 , celeste) ed una R_2 in fase organica (O_2 , verde; R_2 , giallo).

Come descritto dalla teoria di Guy-Chapman-Stern per l'interfaccia elettrodo metallico/soluzione,⁴ gli ioni solvatati in entrambe le fasi raggiungono il piano esterno di Helmholtz (OHP) e, essendo insolubili nella seconda fase, tendono a desolvatarsi nella zona interfase, posizionandosi a livello di un piano di massimo avvicinamento all'altra soluzione detto piano interno di Helmholtz (Inner Helmholtz Plane, IHP). Quando consideriamo il TE, dobbiamo quindi figurarci una reazione che avviene, con una certa energia libera, tra due molecole o ioni che sono localizzati in una zona che si trova grossomodo tra i due OHP. Sfortunatamente non si conosce con precisione il grado di desolvatazione degli ioni nella zona interfase e del punto esatto a cui si trovano le due specie redox all'atto del TE.

La teoria di Marcus parte dal presupposto che si possa descrivere il moto nucleare delle molecole reagenti con una funzione parabolica. Quando il sistema

dei reagenti nello stato attivato (complesso precursore) si trova in una configurazione adatta ad ospitare il trasferimento elettronico, allora avverrà lo scambio che porta alla formazione del complesso successore. Il processo di trasferimento, che avviene nel punto di incontro delle parabole che descrivono i complessi attivati precursore e successore, possiede una energia di attivazione (definita come ΔG^\ddagger) ed avrà una probabilità di successo determinata dalla difficoltà del trasferimento elettronico stesso. Nella sua formulazione più semplice, la teoria di Marcus prevede una relazione quadratica tra energia libera di attivazione ed energia libera di reazione, secondo la formula:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_0 (1 + \Delta G^0/4\Delta G^\ddagger_0)^2 \quad (2.46)$$

Una grandezza fondamentale è la barriera intrinseca della reazione ΔG^\ddagger_0 , definita come l'energia libera di attivazione in condizioni di equilibrio, quando $\Delta G^0 = 0$. ΔG^\ddagger_0 contiene due contributi: uno legato all'energia di riorganizzazione del solvente ($\Delta G^\ddagger_{0,s} = \lambda_s/4$) ed il secondo relativo alla riorganizzazione interna ($\Delta G^\ddagger_{0,i} = \lambda_i/4$), dove con λ si identificano appunto i due termini energetici. I due contributi alla barriera intrinseca descrivono il meccanismo di attivazione termica della reazione di TE: il solvente deve infatti riorientarsi attorno al sistema reagente in modo da arricchirne l'energia, tendendo all'orientazione del sistema prodotto; nel contempo il sistema stesso deve distorcersi (a livello di angoli e lunghezze di legame) in modo da raggiungere la struttura del complesso attivato (precursore) e cioè la geometria ideale per avere il TE vero e proprio. A questo punto della coordinata di reazione si hanno due stati degeneri (uno nella curva del complesso precursore ed uno in quella del complesso successore) che vanno in risonanza, permettendo il tunneling elettronico. Il sistema si rilassa poi a raggiungere la situazione finale di equilibrio tipica dei prodotti. La Figura 2.4 riassume in modo grafico le principali grandezze appena descritte.

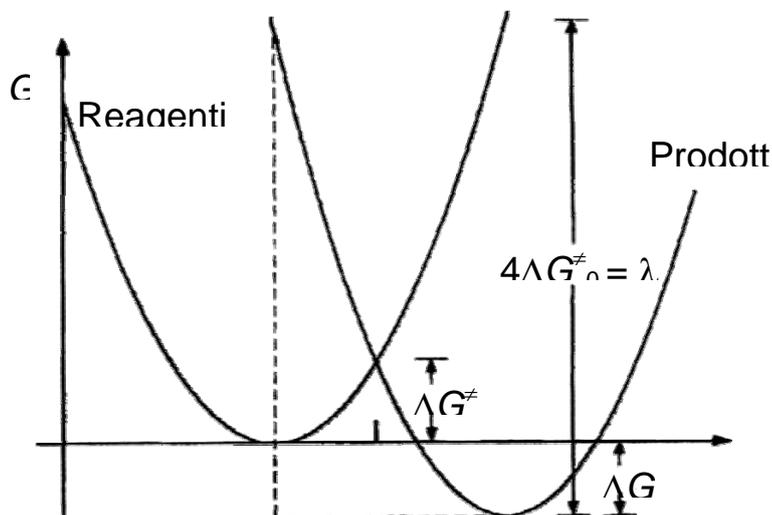


Figura 2.4. Rappresentazione grafica dell'equazione di Marcus.

L'energia di riorganizzazione λ è assunta essere una grandezza additiva: l'energia totale è data dalla somma della riorganizzazione interna delle molecole reagenti e del solvente. È possibile calcolare teoricamente i termini, considerando l'energia totale come la media tra i valori di TE omogeneo relativi alle due coppie redox nei due solventi:⁸

$$\lambda = \frac{1}{2} (\lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta}) \quad (2.47)$$

Se consideriamo a livello più dettagliato le energie in gioco nella reazione di TE è necessario tenere in considerazione il lavoro svolto per portare sia i reagenti che i prodotti nella zona interfase di reazione. Questa energia può non essere trascurabile nel caso di specie altamente cariche ed influisce sul valore dell'energia di attivazione

$$\Delta G^{\ddagger} = w_r + \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^{\circ} + w_p - w_r}{\lambda} \right)^2 \quad (2.48)$$

dove con w_p e w_r sono indicati il lavoro per portare i prodotti ed i reagenti dall'interfaccia al bulk delle rispettive fasi e viceversa (vedi figura 2.3).

La dipendenza esistente tra costante di velocità di reazione ed energia di attivazione è di tipo esponenziale:

$$k = Z \exp(-\Delta G^\ddagger / k_B T) \quad (2.49)$$

con un contributo esponenziale chiamato fattore nucleare ed uno pre-esponenziale che, per TE adiabatici, dipende semplicemente dal fattore di frequenza Z , come descritto nell'eq. 2.49. Conoscendo ΔG^\ddagger_0 e ΔG^0 è possibile ottenere ΔG^\ddagger e quindi il fattore nucleare dell'espressione della costante di velocità, $\exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$. Non è invece altrettanto semplice descrivere il fattore pre-esponenziale Z . Questo termine prende in considerazione il tipo di interfase ed il modello di avvicinamento per le due specie coinvolte. Il TE può avvenire ad un'interfaccia liquida netta (*sharp interface*) o ad una che consenta un certo grado di penetrazione (*thick interface*), dove si avranno dei meccanismi per la formazione dei complessi attivati differenti. Quando si considera un contorno netto della zona interfase, si ricava una espressione per Z di:

$$Z = 2 \pi (r_1 + r_2) \kappa v (\Delta R)^3 \quad (2.50)$$

con r_1 ed r_2 i raggi delle specie reagenti solvate, κ il fattore di adiabaticità di Landau-Zener ($\kappa = 1$ per una adiabaticità perfetta del processo), v una tipica frequenza per il moto nucleare lungo la coordinata di reazione (tipicamente 10^{12} s^{-1}) e ΔR un parametro di dipendenza del TE dalla distanza tra i reagenti. Con un modello di interfaccia più sfumata (*thick interface*), l'interfase è più spessa e consente una maggiore libertà di movimento e quindi la possibilità ai reagenti di avvicinarsi maggiormente tra loro. Le specie cariche elettricamente possono, almeno in parte, penetrare l'interfase dando come risultato una velocità di TE maggiore. la formula ricavata per Z in questo caso è del tipo:

$$Z = \pi (r_1 + r_2)^3 \kappa v (\Delta R) \quad (2.51)$$

Capitolo 2

Il parametro ΔR indica la proporzionalità della costante di velocità di reazione dalla distanza tra le specie, ed è ricavato dall'equazione empirica

$$k = k_0 \exp [-\beta (r - r_0)] \quad (2.52)$$

dove k è la velocità del TE quando il donatore e l'accettore si trovano alla distanza r e k_0 è il valore che avrebbe la costante di velocità se i due reagenti fossero alla distanza di Van der Waals ($r = r_0$) senza modificare la loro orientazione reciproca. β è una grandezza molto importante essendo il fattore di attenuazione del termine esponenziale (definendo r in Å, β risulta espresso in Å⁻¹) e ΔR è definito come β^{-1} .

E' possibile infine esprimere la formula per la costante di velocità di reazione interfase nelle condizioni standard, ovvero quando $\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_0$, o $\Delta G = 0$. Questa è la "vera" costante di reazione del processo interfase e Marcus ha proposto⁸ di esprimerla in funzione delle costanti di velocità, in condizioni standard, per la reazione di TE delle singole specie O_1 ed R_2 ad un elettrodo. Per il modello di reazione ad interfaccia netta (*sharp interface*)

$$k^o = [2 \pi (a_1 + a_2) \Delta R / \kappa v] k_1^{el} k_2^{el} \quad (2.53)$$

dove con k_1^{el} e k_2^{el} si intendono rispettivamente la costante di velocità della specie O_1 ed R_2 per la reazione di TE eterogenea all'interfase elettrodo metallico/soluzione. Reazione che segue anch'essa la teoria di Marcus e può essere espressa, per esempio, come $k_1^{el} = Z^{el} \exp (-\Delta G_0^{\ddagger, el} / k_B T)$, con Z^{el} e $\Delta G_0^{\ddagger, el}$ il fattore di frequenza e l'energia di attivazione in condizioni di equilibrio per la reazione ad un elettrodo $O_1 + e^- \rightleftharpoons R_1$.

Per il modello di reazione ad un'interfaccia spessa è stato ricavato invece

$$k^o = [4 \pi (a_1 + a_2)^2 L / \Delta R \kappa v] k_1^{el} k_2^{el} \quad (2.54)$$

con L pari allo spessore della regione interfase.

- 1) Grunwald, E.; Baughman, G.; Kohnstam, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 82, 5801.
- 2) Shao, Y.; Stewart, A. A.; Girault, H. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2593; Couldwell, M. C. *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, 8, 469; Hoffman, K.; Weiss, C. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 67, 221.
- 3) Girault, H. H.; Schiffrin, D. J. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 170, 127.
- 4) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, J. Wiley and Sons, Inc.: New York, **1980**.
- 5) Aoki, K.; Akimoto, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H.; Osteryoung, J. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 171, 219.
- 6) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- 7) *Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules*; Jortner, J., Bixon, M., Eds.; Wiley: New York, 1999; Part 1.
- 8) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1050; **1990**, 64, 4152; **1990**, 94, 7742 corrections; **1991**, 95, 2010; **1995**, 99, 5742 corrections.

Capitolo 3

TEORIA DEL FEEDBACK MODE

3.1 Ultramicroelettrodi

La comprensione delle modalità operative della SECM dipende in buona misura dalla conoscenza dell'elettrochimica condotta con ultramicroelettrodi. I *microelettrodi* comunemente usati in elettrochimica per scopi analitici o applicazioni cinetiche hanno aree tipiche dell'ordine di 0.005-0.3 cm² e quindi, se si considerano ad esempio gli elettrodi a disco, diametri compresi tra 0.4 e 3 mm. Col termine *ultramicroelettrodi* (UME) si considerano invece quegli elettrodi in cui almeno una dimensione è dell'ordine dei micrometri: i diametri degli ultramicroelettrodi a disco sono tipicamente compresi tra 0.1 e 50 μm. Gli elettrodi di queste dimensioni mantengono alcune proprietà in comune con gli elettrodi convenzionali ma ne posseggono anche altre molto diverse.¹⁻³ Date le dimensioni ridotte, una caratteristica immediata degli UME è quella di dare origine a correnti che sono più piccole di vari ordini di grandezza rispetto a quelle osservate coi microelettrodi convenzionali. Anche se ciò comporta l'uso di strumenti di misura molto sensibili, esistono tuttavia delle conseguenze molto utili che favoriscono l'uso degli UME in vari tipi di applicazione.

Consideriamo una generica riduzione eterogenea *n*-elettronica che trasformi O in R:



Al procedere della reazione 3.1, la soluzione adiacente all'elettrodo comincia ad impoverirsi nella specie O e ad arricchirsi in R. In presenza di un elettrolita di supporto, il tipo di trasporto di massa che interessa le specie O ed R è solamente la diffusione. Generalmente, nella maggior parte dei problemi elettrochimici si considera la diffusione come lineare semi-infinita, intendendo in tal modo che i flussi sono perpendicolari all'elettrodo e non dipendenti dalla dimensione della cella; in altre parole le dimensioni dell'elettrodo sono di gran lunga superiori a quelle dello strato diffusivo. Date le loro dimensioni, ciò non è

Capitolo 3

più necessariamente vero nel caso degli UME. Consideriamo ad esempio un esperimento cronoamperometrico di riduzione di O eseguito ad un elettrodo sferico.⁵³ Per valutare la corrente faradica i si deve risolvere l'equazione

$$\frac{i}{nFA} = D \left[\frac{\partial C(r_o, t)}{\partial r} \right] \quad (3.2)$$

che è espressa in coordinate sferiche; r indica la distanza radiale dal centro dell'elettrodo, r_o il raggio della sfera, A l'area dell'elettrodo, F la costante di Faraday, n il numero di elettroni scambiati e D il coefficiente di diffusione di O. Si arriva ad una forma esplicita della 3.2 risolvendo la seconda legge di Fick, in modo da ottenere il profilo di concentrazione della specie O, differenziando $C(r, t)$ rispetto a r ed integrando il risultato sull'area dell'elettrodo:

$$i = nFADC \left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r_o} \right] \quad (3.3)$$

dove C è la concentrazione analitica di O. Nell'eq. 3.3 sono evidenti due componenti, una dipendente ed una indipendente dal tempo. Per tempi brevi le dimensioni dello strato diffusivo sono di gran lunga inferiori rispetto a quelle dell'elettrodo e la superficie dell'elettrodo viene vista dalla molecola come quella di un piano infinito; la corrente ad un elettrodo sferico è dunque identica a quella che si trova quando si considera la sola diffusione lineare (eq. di Cottrell). Quando invece le dimensioni dello strato diffusivo diventano superiori a quelle dell'elettrodo, le caratteristiche sferiche dell'esperimento diventano predominanti e la corrente tende ad un valore costante. Se ad esempio l'elettrodo è semi-sferico (caso più comune di quello sferico) la corrente limite diventa (l'area di una semi-sfera è $2\pi r_o^2$)

$$(i_{\text{lim}})_{\text{semi-sfera}} = 2nFDC\pi r_o \quad (3.4)$$

È importante osservare che in tali condizioni la relazione che lega la corrente al potenziale non dipende più dalla natura dell'esperimento elettrochimico.

Mentre nel caso di un elettrodo avente geometria sferica o semi-sferica esistono delle soluzioni esatte per la seconda legge di Fick, ciò non è altrettanto vero nel caso degli elettrodi a disco poiché il disco non è un elettrodo uniformemente accessibile ed il flusso di materiale reagente è distribuito in maniera ineguale sulla superficie stessa. Saito arrivò alla relazione che descrive la corrente limite in condizioni di stato stazionario,⁴ e cioè:

$$(i_{\text{lim}})_{\text{disco}} = i_{U,\infty} = 4nFDCr \quad (3.5)$$

dove r è il raggio del disco. Come si può vedere, l'espressione della corrente limite è di forma simile all'eq. 3.4; infatti, se si descrive la superficie del disco e della semi-sfera in termini di diametro superficiale, che per una emisfera vale πr_0 mentre per un disco vale $2r$, si vede che le corrispondenti correnti diffusive, in condizioni stazionarie, sono identiche se i diametri superficiali sono uguali.

L'analogia dei risultati tra un disco ed una semi-sfera può essere applicata anche al caso della voltammetria ciclica: infatti, mentre ad elevate velocità di scansione v (e cioè per tempi brevi) il voltammogramma ottenuto non è diverso da quello ricavato usando un elettrodo di grande dimensione dove la diffusione può essere considerata lineare, a basse velocità di scansione (e cioè per tempi lunghi) si tende a raggiungere subito la corrente limite i_{lim} e cioè si tende allo stato stazionario descritto dall'eq. 3.5.

Un voltammogramma tipico generato da un UME ha la forma di una sigmoide, come mostrato in Figura 3.1. La tipica curva sigmoidale mostra come il limite superiore della corrente sia un *plateau*, completamente controllato dalla velocità del trasferimento di massa, ovvero dalla diffusione della specie redox dal *bulk* (soluzione non perturbata) alla superficie dell'elettrodo.

Per un elettrodo a disco conduttivo circondato da un'isolante, la corrente di stato stazionario controllata dalla diffusione, lontano da una qualsiasi superficie, è data dall'eq. 3.5. Per gli scopi del presente studio la corrente limite verrà identificata in seguito con la grandezza $i_{U,\infty}$, che rappresenta la corrente di stato stazionario all'UME ad una distanza infinita o meglio ad una distanza tale che la corrente non sia disturbata dalla presenza di ostacoli. In genere è sufficiente che questa sia dell'ordine di qualche diametro della superficie elettrodica.

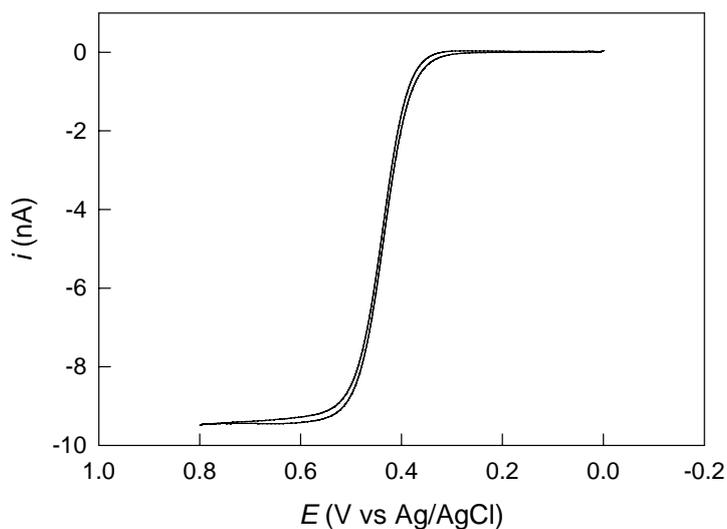


Figura 3.1. Voltammetro ciclica di FC 1mM in DCE/0.1 M THAB su UME di Pt ($r = 5 \mu\text{m}$), velocità di scansione $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

La maggior parte degli esperimenti SECM sono condotti con UME a disco. La corrente $i_{U,\infty}$ è relativamente indipendente dal raggio dell'isolante. In più, dato che il flusso della specie che subisce il TE verso la superficie micrometrica è abbastanza grande ($\cong DC/r$), la corrente è praticamente immune da effetti convettivi come agitazione in soluzione. La corrente ad un piccolo disco raggiunge inoltre lo stato stazionario in un tempo relativamente corto ($\cong r^2/D$). Per esempio un elettrodo di $10 \mu\text{m}$ di raggio raggiunge lo stato stazionario in una frazione di secondo. Queste caratteristiche mostrano che un UME, se usato come sonda per una scansione e mosso all'interno di una soluzione, può essere trattato come un sistema a stato stazionario. Inoltre, a causa delle basse correnti che caratterizzano molti esperimenti con UME, generalmente tra i pA e i nA, cadute resistive in soluzione durante il passaggio di corrente sono solitamente trascurabili.

3.2 Curve di approccio

Come schematizzato in Figura 3.2, la corrente $i_{U,\infty}$ è generata dal flusso radiale di una specie O dal *bulk* all'UME (Figura 3.2a). Quando quest'ultimo viene avvicinato ad un substrato elettricamente isolante, come un pezzo di vetro o di plastica (Figura 3.2b), il substrato blocca in parte la diffusione di O e l'UME registrerà una corrente (i_U) più bassa rispetto a $i_{U,\infty}$. Più vicino si trova il *tip* (sonda) al substrato, più piccola diviene i_U . Al limite in cui la distanza, d , tende a zero, anche i_U diventa nulla. Questa diminuzione di corrente in funzione della distanza prende il nome di *feedback negativo*.

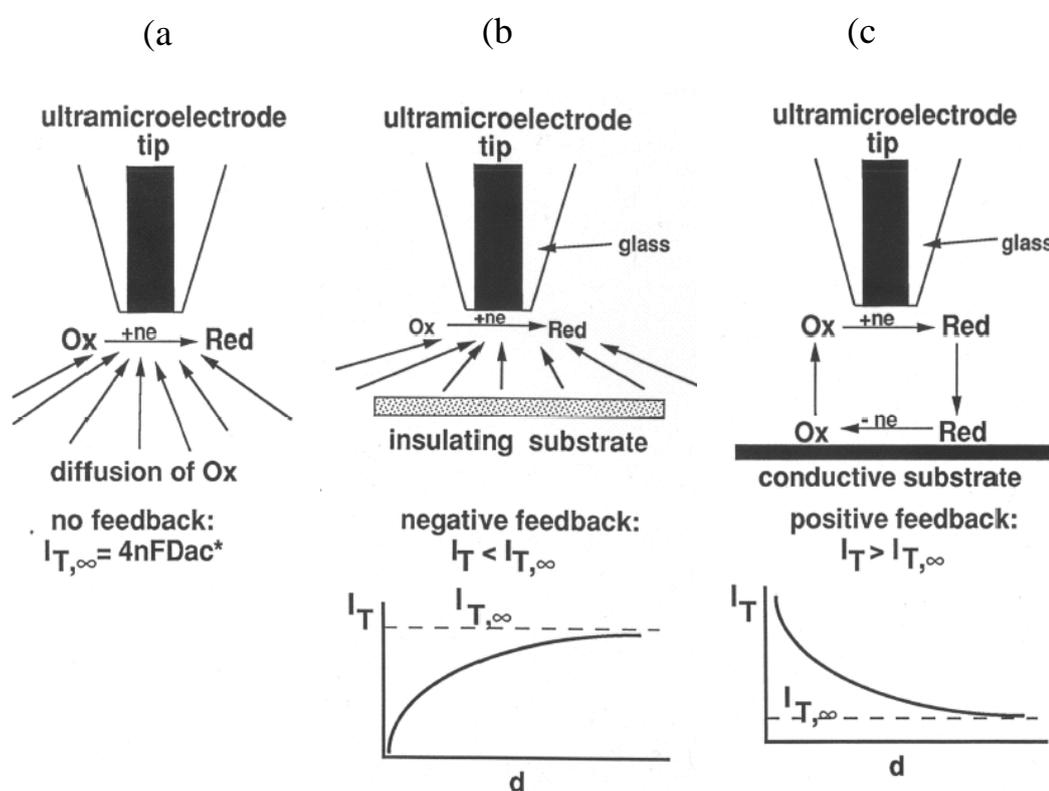


Figura 3.2. Principi base SECM: (a) lontano dal substrato, diffusione radiale; (b) vicino ad un substrato isolante, la diffusione impedita porta a $i_U < i_{U,\infty}$. (c) vicino ad un substrato conduttivo, il feedback porta a $i_U > i_{U,\infty}$;

Se invece l'elettrodo è portato vicino ad un substrato elettricamente conduttivo, persiste il blocco della diffusione di nuova specie O al puntale, ma allo stesso tempo avviene l'ossidazione del prodotto R al substrato stesso, rigenerando O (Figura 3.2c). La specie O rigenerata diffonde dunque al puntale e provoca un incremento rispetto a $i_{U,\infty}$, così che $i_U > i_{U,\infty}$. Al limite in cui d diventa

zero, la punta è entrata in una regione dove il tunneling elettronico è predominante e la corrente si fa molto grande. L'incremento di corrente con la distanza è chiamato *feedback positivo* mentre un grafico di i_U contro d , se il puntale è mosso lungo l'asse z , prende il nome di *curva di approccio*.

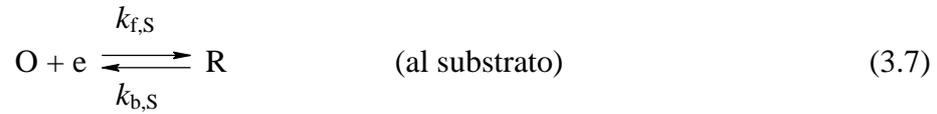
Le curve di approccio vengono poi convertite in forma adimensionale: sull'asse delle ordinate si riporta $I_U = i_U/i_{U,\infty}$ (la corrente all'elettrodo normalizzata dalla corrente lontano dal substrato), sull'asse delle ascisse $L = d/r$ (la separazione tra puntale e substrato normalizzata rispetto al raggio del disco conduttivo). In questo modo il grafico non dipende dalle specifiche condizioni sperimentali come la concentrazione o il coefficiente di diffusione di O, o il diametro del disco conduttivo, ma dalla cinetica del processo in esame. L'unico fattore da valutare volta per volta è il raggio dell'elettrodo, compreso della porzione d'isolante attorno al disco conduttivo, le cui dimensioni possono influenzare la diffusione della specie O.

Se il feedback negativo e quello positivo rappresentano i casi limite di una cinetica di TE al substrato nulla o diffusiva, esistono molte situazioni intermedie in cui la costante di velocità del TE al substrato diventa l'unico fattore ad influenzare la forma delle curve di approccio; tali situazioni risultano quindi molto utili per la determinazione di dati cinetici. Una descrizione quantitativa delle curve di approccio può essere ottenuta risolvendo le equazioni di diffusione relative ad un elettrodo a disco ed un substrato planare, come sarà discusso nei prossimi paragrafi.

3.3 Teoria del feedback in SECM per una reazione eterogenea di primo ordine

La teoria per il feedback è la base di molte applicazioni quantitative ottenute con la SECM. Il primo trattamento teorico di tale fenomeno è stato la simulazione di un processo controllato dalla diffusione ad opera di Kwak e Bard.⁵ In questa sezione si riporta, però, una formulazione più generale per una reazione quasi reversibile non in condizione di stato stazionario.

In un esperimento di feedback sia la punta che il substrato sono immersi in una soluzione contenente un elettrolita ed una specie redox (per esempio una specie riducibile O). Questa specie è ridotta (per semplicità si assume un TE monoelettronico) all'UME ed il prodotto R può essere riossidato al substrato:



Il problema della diffusione dipendente dal tempo è sviluppato in coordinate cilindriche e quindi risulta essere

$$\frac{\partial C_i}{\partial T} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} \quad 0 < T, 0 \leq R, 0 < Z < L \quad (3.8)$$

dove vengono utilizzate variabili adimensionali come $R = r/r$; $Z = z/r$; $C_i = c_i/c_o^\circ$; $T = tD_o/r^2$. Le varie grandezze non ancora definite sono (vedere Figura 3.3): r = coordinata nelle direzioni radiale; z = coordinata nella direzione normale alla superficie dell'elettrodo; D_i = coefficiente di diffusione della specie i -esima ($i = \text{O}, \text{R}$); c_i = concentrazione della specie i -esima; c_o° = concentrazione di O nel bulk; t = tempo.

Conviene ora assumere l'uguaglianza dei coefficienti di diffusione ($D_o = D_R = D$) in modo da descrivere il problema in termini della sola specie O. Le condizioni al contorno sono come segue:

i) superficie elettrodica del puntale, $T > 0, 0 \leq R < 1, Z = 0$:

$$\frac{\partial C_o}{\partial Z} = K_{f,U} C_o - K_{b,U} (1 - C_o) = J_U \quad (3.9)$$

ii) isolante in vetro, $T > 0, 1 \leq R \leq \text{RG}, Z = 0$:

$$\frac{\partial C_o}{\partial Z} = 0 \quad (3.10)$$

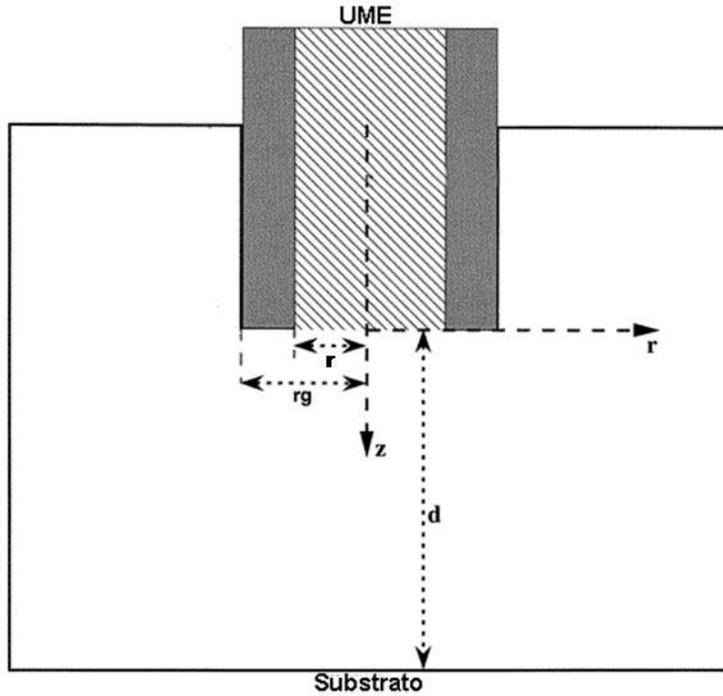


Figura 3.3. Geometria del sistema e parametri che definiscono il problema diffusivo per la SECM.

iii) superficie del substrato, $T > 0$, $0 \leq R \leq h$, $Z = L$:

$$\frac{\partial C_o}{\partial Z} = K_{f,S} C_o - K_{b,S} (1 - C_o) = J_S \quad (3.11)$$

Nella regione $R > RG$, $0 \leq Z \leq L$ si ha:

$$C_o = 1 \quad (3.12)$$

J_U e J_S sono i flussi normalizzati delle specie al puntale e al substrato; i vari parametri normalizzati sono:

$$K_{f/b,S} = k_{f/b,S} r / D \quad (3.13)$$

$$K_{f/b,U} = k_{f/b,U} r / D \quad (3.14)$$

$$RG = r_g / r \quad (3.15)$$

$$h = r_s / r \quad (3.16)$$

in cui r_g è il raggio della corona circolare (l'isolante) e r_s è il raggio del substrato. Le condizioni iniziali che completano la definizione del problema sono:

$$C_o = 1 \quad T = 0, R \geq 0, 0 \leq Z \leq L \quad (3.17)$$

Se il substrato è un isolante, $J_s = 0$. Se invece il substrato è un conduttore, le costanti di velocità per l'ossidazione (k_b) e la riduzione (k_f) sono esprimibili, sia per l'UME che per il substrato, nell'ambito della cinetica di Butler-Volmer:

$$k_f = k^\circ \exp[-\alpha F(E - E^\circ)/RT] \quad (3.18)$$

$$k_b = k^\circ \exp[(1 - \alpha)F(E - E^\circ)/RT] \quad (3.19)$$

dove k° è la costante standard di velocità del TE, E è il potenziale elettrodico, E° è il potenziale standard e α è il coefficiente di TE. La soluzione del problema può essere ottenuta in termini della corrente adimensionale $I_U(T)$ e $I_S(T)$ (si ricorda che $T, T = tD_o/r^2$, indica il tempo in forma adimensionale):

$$I_U(T) = -\frac{\pi}{2} \int_0^1 J_U(T, R) R dR \quad (3.20)$$

$$I_S(T) = \frac{\pi}{2} \int_0^h J_S(T, R) R dR \quad (3.21)$$

dove I_U e I_S corrispondono alle correnti misurate, normalizzate rispetto alla corrente limite diffusiva all'UME, $I = i/i_{U,\infty}$.

Tale formulazione è in realtà molto generale in quanto include la possibilità di un controllo misto diffusione/cinetica elettrodica sia per il processo all'UME che al substrato. In realtà, almeno uno dei due processi è solitamente sotto controllo diffusivo per cui l'eq. 3.9 viene sostituita da:

$$C_o = 0 \quad (3.22)$$

e/o l'eq. 3.11 da:

$$C_o = 1 \quad (3.23)$$

3.4 Processi in stato stazionario

La formulazione del problema in condizioni di stato stazionario semplifica notevolmente l'eq. 3.8, che è ora esprimibile per la specie O o R nella forma:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial R} = 0 \quad (3.24)$$

Le condizioni al contorno diventano ora le equazioni 3.10, 3.11, 3.12 e 3.22, valide per una reazione all'UME sotto controllo diffusivo ed una cinetica quasi reversibile al substrato. Per una reazione controllata dalla diffusione al substrato ed una cinetica finita all'UME, le condizioni al contorno si trasformano nelle equazioni 3.9, 3.10, 3.12 e 3.23. Tutte le variabili di queste equazioni sono ora indipendenti dal tempo.

Le equazioni che descrivono un processo SECM in condizioni di controllo diffusivo rappresentano due casi limite del problema generale di stato stazionario discusso sopra e cioè il *feedback* positivo e quello negativo.⁵ I dati per costruire curve di lavoro corrente-distanza sono stati tabulati sia per un substrato conduttivo che uno isolante. In seguito, sono state ottenute approssimazioni analitiche per entrambe le curve di lavoro per valori di $RG > 10$.⁶ Del resto i puntali aventi una parte isolante più sottile sono spesso utilizzati perché permettono una maggior risoluzione nella determinazione della distanza. Per valori di RG compresi tra 1.1 e 10 è stato pubblicato un ulteriore trattamento analitico, che prende in considerazione la diffusione di O anche dal retro del corpo dell'elettrodo.⁷

In Figura 3.4 è riportata una serie di dati simulati di corrente contro distanza per un *feedback* positivo (A) e negativo (B) ed a diversi valori di RG . Nel caso del *feedback* positivo, l'effetto di RG sulla pendenza delle curve di approccio è relativamente piccolo. Quando invece il substrato è un isolante, si osserva che un minor valore di RG porta ad una corrente significativamente più grande per ogni valore di L . Le approssimazioni analitiche relative ad entrambi i tipi di *feedback* sono rappresentate in Figura 3.4 come linee continue. L'eq. 3.25 (coi

relativi parametri riportati in Tabella 3.1) interpola i dati simulati I_U-L ottenuti con un substrato conduttivo entro l'1% per valori di L compresi tra 0.04 e 10 e per RG compreso tra 1.1 e 10:

$$I_U(L) = A + B/L + C \exp(D/L) \quad (3.25)$$

Per un substrato isolante vale invece l'eq. 3.26 (coi parametri riportati in Tabella 3.2), che ha la stessa accuratezza ed è relativa allo stesso intervallo di L ed RG dell'eq. 3.25:

$$I_U(L) = 1/[A + B/L + C \exp(D/L)] + E \times L/(F + L) \quad (3.26)$$

Sono state ottenute elaborazioni analoghe, sia per feedback positivo che negativo, da Amphlett e Denuault.⁸

Tabella 3.1. Parametri relativi all'eq. 3.25.⁷

RG	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1.1	0.5882629	0.6007009	0.3872741	-0.869822
1.5	0.6368360	0.6677381	0.3581836	-1.496865
2.0	0.6686604	0.6973984	0.3218171	-1.744691
10	0.7449932	0.7582943	0.2353042	-1.683087

Tabella 3.2. Parametri relativi all'eq. 29

RG	A	B	C	D	E	F
1.1	1.1675164	1.0309985	0.3800855	-1.701797	0.3463761	0.0367416
1.5	1.0035959	0.9294275	0.4022603	-1.788572	0.2832628	0.1401598
2.0	0.7838573	0.877792	0.424816	-1.743799	0.1638432	0.1993907
10	0.4571825	1.4604238	0.4312735	-2.350667	-0.145437	5.5768952

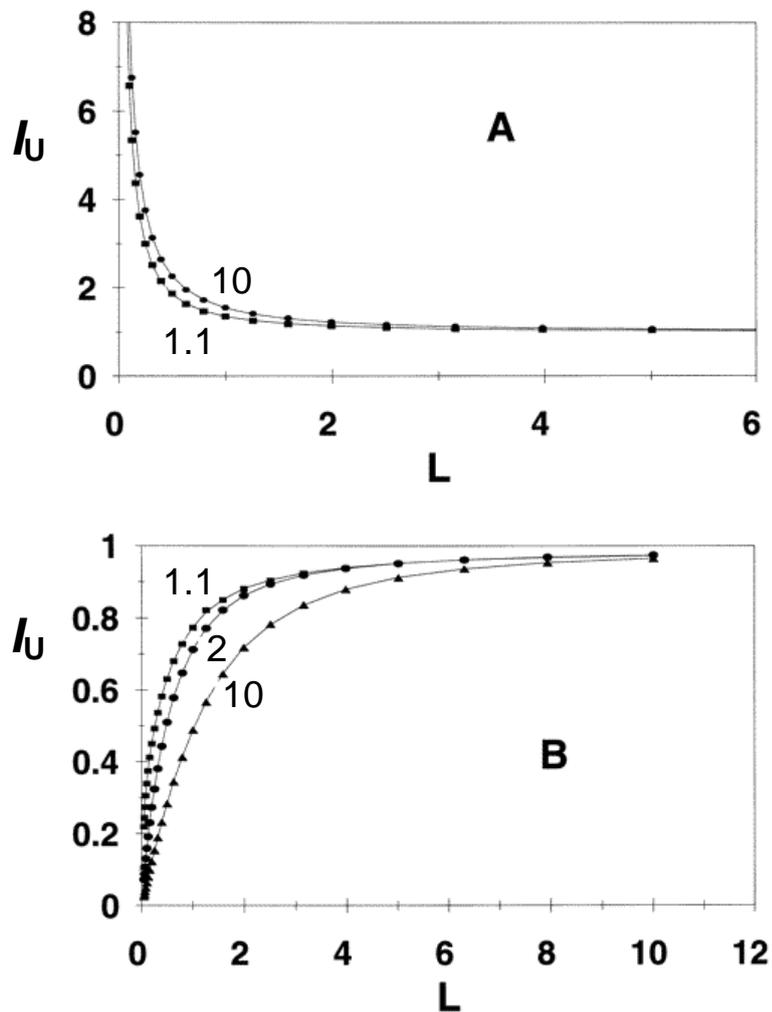


Figura 3.4. Curve di approccio per feedback positivo (A) e negativo (B) a differenti valori di RG (come indicato nei grafici). Simboli = simulazioni. Le linee continue in (A) corrispondono all'eq. 3.25, quelle in (B) all'eq. 3.26.⁷

3.5 Teoria del feedback in SECM per una reazione eterogenea bimolecolare all'interfaccia liquido/liquido

In un tipico esperimento SECM ad interfacce liquide (ITIES), un UME di raggio r è immerso nella fase liquida superiore, in cui è disciolta una specie redox, per esempio R_1 . La punta è polarizzata positivamente ed R_1 reagisce alla superficie elettrodica per produrre la forma ossidata O_1 . Quando la punta si avvicina all'ITIES, il mediatore può essere rigenerato all'interfaccia dalla reazione bimolecolare tra O_1 e la specie R_2 , presente nella fase sottostante:



Durante questa reazione un elettrone viene trasferito dalla fase inferiore a quella superiore. Per mantenere l'elettroneutralità in entrambe le fasi, il trasferimento di uno ione di carica adeguata deve avvenire simultaneamente. Così la reazione di trasferimento di carica totale consiste in più stadi:

- (i) la diffusione del mediatore nella fase superiore nella zona compresa tra UME/ITIES,
- (ii) la diffusione del mediatore nella fase inferiore da e verso l'interfaccia liquida,
- (iii) la reazione di trasferimento elettronico (TE) all'ITIES,
- (iv) la reazione di trasferimento ionico (TI) per mantenere l'elettroneutralità.

Teoricamente ognuno degli stadi descritti può determinare la velocità di reazione interfase. La SECM è però in grado di distinguere tra TE, TI e processi controllati dalla diffusione. La corrente elettrica attraverso la ITIES (i_s) è data dalla somma di una serie di processi e può essere espressa come:

$$I/i_s = I/i_U^c + I/i_{TE} + I/i_d + I/i_{TI} \quad (3.29)$$

dove i_U^c , i_{TE} , i_d e i_{TI} sono le correnti limite caratteristiche dei quattro passaggi sopra descritti. Quando la diffusione del mediatore nella fase inferiore ed il trasferimento ionico non sono processi limitanti, per esempio se presenti in elevata concentrazione rispetto al mediatore nella fase superiore, le equazioni

Capitolo 3

seguenti possono essere usate per ricavare la costante di velocità di primo ordine del TE eterogeneo da una curva di approccio:⁹

$$I_U^k = I_S^k (1 - I_U^{ins} / I_U^c) + I_U^{ins} \quad (3.30)$$

$$I_S^k = 0.78377/L(1 + 1/A) + [0.68 + 0.3315 \exp(-1.0672/L)]/[1 + F(L, A)] \quad (3.31)$$

Dove I_U^c , I_U^k e I_U^{ins} rappresentano rispettivamente la corrente normalizzata per la rigenerazione del mediatore controllata dalla diffusione, per la reazione al substrato controllata dalla cinetica e per un substrato isolante. I_S^k è la corrente al substrato controllata dalla cinetica di reazione e A è definito come $k_f d / D_R$, dove k_f è la costante di velocità apparente eterogenea (in cm/s) e D_R è il coefficiente di diffusione del mediatore in concentrazione limitante nel suo stato ridotto. $F(L, A)$ è una funzione definita come $F(L, A) = (11 + 2.3 A) / [A (110 - 40L)]$. Queste correnti sono normalizzate dalla corrente limite all'UME ad una distanza infinita dall'interfaccia liquida ($i_{U,\infty}$). Le espressioni analitiche per I_U^c e I_U^{ins} sono quelle descritte nel paragrafo precedente (eq. 3.25 e 3.26).

- 1) Wightman, R. M.; Wipf, D. O. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1988**, Vol. 15, p 267.
- 2) Daniele, S. In *Moderni Metodi Elettrochimici*, Musiani, M., Eds.; CNR: Padova, **1997**, 163.
- 3) Maran, F. In *Moderni Metodi Elettrochimici*, Musiani, M., Eds.; CNR: Padova, **1997**, 179.
- 4) Saito, Y. *Rev. Polarogr. Jpn.* **1968**, *15*, 177.
- 5) Kwak, J.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1221.
- 6) Mirkin, M. V.; Fan, F.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *328*, 47.
- 7) Shao, Y.; Mirkin, M. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9915.
- 8) Amphlett, J. L.; Denault, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9946.
- 9) Wei, C.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *99*, 16033.

Capitolo 4

PARTE SPERIMENTALE

4.1 Reagenti e solventi

I seguenti reagenti e solventi sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni, tranne dove specificato. Aldrich: clorotrimetil silano, potassio esacianorutenato (II) idrato, ferrocenemetanolo 97%, 7,7,8,8-tetracianochinodimetano 98%, 2,2,6,6-tetrametil-4-osso-1-ossipiperidina (TEMPONE), tris(4-nitrofenil)ammina, 1 vinilpirrolidin-2-one. J.T Baker: litio cloruro. Carlo Erba: N,N' dimetilformammide (trattata per qualche giorno con Na₂CO₃ e distillata a pressione ridotta sotto flusso di azoto), etanolo, potassio cloruro 99.5%, potassio esacianoferrato (III) anidro, potassio perclorato 99.9% (ricristallizzato da acqua bollente), sodio cloruro 99.5%. Fluka: 1,2 dicloroetano, N,N-metilene bisacrilammide ≥98%, tetraesilammonio perclorato ≥99% (ricristallizzato da una soluzione 2:1 etanolo-acqua), tetrabuttilammonio cloruro (TBACl) ≥99%, tris(2,2'-bipiridil) rutenio(II) cloruro esaidrato. EGA CHEMIE: ferrocene. Il tetraesilammonio tetrafenilborato (THATPB) è stato ottenuto per reazione di tetrafenilborato di sodio (99.5+%, Aldrich), sciolto in acqua, e tetraesilammonio bromuro (99%, Aldrich), in etanolo. Il precipitato bianco ottenuto nel mescolamento delle due soluzioni è stato filtrato e poi ricristallizzato da acetone, ottenendo cristalli lunghi e bianchi. Allo stesso modo è stato ottenuto il tetraesilammonio tetrakis(4-clorofenil)-borato (THATPBCl) a partire da tetraesilammonio bromuro, sciolto in etanolo, e potassio tetrakis(4-clorofenil)-borato (98%, Aldrich) in acqua. Il precipitato è stato lavato e ricristallizzato da acetone. Il tetraetilammonio perclorato (TEAP) è stato ottenuto per reazione di scambio tra tetraetilammonio bromuro (Acros) e sodio perclorato (Acros) e ricristallizzato più volte in acqua bidistillata. Sodio esacloro iridato(III) diidrato per gentile concessione dei laboratori del prof. Marco Zecca, docente di questo dipartimento. Cluster d'oro Au₃₈(PhC₂S)₂₄ ricoperto da un monostrato feniletantiolico è stato preparato con procedura di letteratura²⁴. Rutenio (II) tris bipiridile con funzione ossidrilica terminale, per gentile concessione della Dott.ssa L. Armelao dell'Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del CNR di Padova.

4.2 Controelettrodi e riferimenti

Durante tutti gli esperimenti effettuati è stata usata una cella elettrochimica con contro elettrodo, elettrodo di riferimento, elettrodo lavorante (sonda SECM) ed in alcuni casi anche un quarto elettrodo. Come contro elettrodo è sempre stato utilizzato un filo di platino dal diametro di 0.5 mm. Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un filo di argento (con funzione di quasi-riferimento) e, alternativamente, un filo di argento (Ag) ricoperto da uno strato di sale d'argento tetrafenilborato (AgTPB). Questo è stato ottenuto per anodizzazione di un filo di argento in una soluzione di sodio tetrafenilborato (Aldrich) 0.1 M con densità di corrente di 0.9 mA/cm^2 per circa 12 ore.

4.3 Accorgimenti

Tutte le misure elettriche sono affette da rumore. Nel corso del lavoro di Tesi si è affrontato il problema di isolare il più possibile il sistema da qualsiasi interferenza esterna. A questo scopo è stata progettata e fatta costruire una gabbia di Faraday su misura all'interno della quale è stato posto lo strumento (Figura 4.1). La componente di rumore elettrico a 50 Hz della corrente alternata è stata minimizzata usando un trasformatore di linea (500 V/A doppia schermatura), ponendolo dalla parte opposta del banco di lavoro.

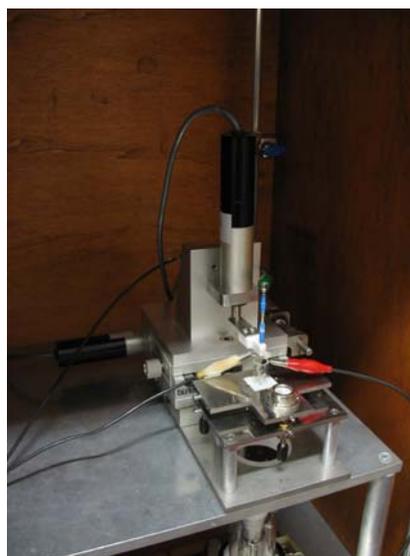


Figura 4.1. Gabbia di Faraday con SECM

Le vibrazioni meccaniche sono state attenuate ponendo la gabbia di Faraday sopra ad un supporto di gomma utilizzato per l'isolamento dalle vibrazioni di macchinari pesanti. Il computer di supporto e il monitor sono stati posti alla massima distanza consentita dai cavi. In questo modo si è riusciti ad isolare la strumentazione elettrochimica sia dai rumori elettrici che dalle vibrazioni dovute all'ambiente metropolitano. Tutte le misure sono state fatte a temperatura ambiente (circa 22°C) senza però un controllo effettivo dell'ambiente a contatto con la soluzione di lavoro essendo la cella aperta.

Per le misure dei trasferimenti elettronici ad interfacce impolarizzabili è stata utilizzata come cella elettrochimica un piccolo contenitore cilindrico in vetro (diametro 1 cm ed altezza 1.5 cm) che veniva riempito dalle due soluzioni elettrolitiche immiscibili. Solitamente il volume di una delle due fasi era molto piccolo rispetto all'altro, ad esempio un volume di 5 μ l di DCE contro 0.5 ml di acqua, e quindi la forma della goccia di soluzione organica adagiata sul fondo della cella era determinata dall'angolo di contatto formato da questa con il vetro. Allo scopo di rendere più agevoli le misure di curve di approccio è stato ricoperto il fondo della cella di un silano idrofobico (cloro-trimetilsilano) in modo da aumentare la "bagnabilità" del vetro nei confronti di un solvente organico come il DCE. Questa operazione è stata compiuta riempiendo la celletta elettrochimica con circa 0.5 ml di cloro-trimetilsilano e lasciando reagire le pareti di silice per 30 minuti.

Capitolo 5

FABBRICAZIONE E PREPARAZIONE DI SONDE SECM

5.1 Procedura di fabbricazione di ultramicroelettrodi (UME) schermati a base di platino

Nei nostri laboratori di ricerca è stata sviluppata una procedura per la costruzione di ultramicroelettrodi (UME) schermati utilizzabili come sonde nella strumentazione SECM. Le dimensioni richieste dal sistema sperimentale ha imposto l'utilizzo di capillari di vetro come scheletro di partenza per la costruzione degli elettrodi. La procedura di costruzione consiste in quattro passaggi fondamentali: la preparazione dei materiali, il fissaggio del microfilo metallico con il corpo elettrodico, la fusione della punta del capillare e la chiusura dell'elettrodo. Per prima cosa vengono preparati i componenti e materiali necessari: un capillare di vetro morbido (ϕ_{esterno} : 2.2mm - ϕ_{interno} : 1.8mm), lavato abbondantemente con etanolo in sonicatore e di seguito con acetone; un cavo conduttivo (RS, RG178), costituito da sette fili d'argento intrecciati e racchiusi da una guaina in plastica che viene spellata alle due estremità e che costituisce il "corpo elettrodico"; un microfilo metallico (*Goodfellow, Pt wire* di dimensioni comprese tra 80 μm e 1 μm di diametro); una vernice conduttiva a base d'argento (*Dynaloy*); colla; un foglietto di alluminio, da avvolgere sopra alla guaina del cavo conduttivo con lo scopo di schermare l'elettrodo da rumori elettrici. Il secondo passaggio è quello di avvolgere il cavo con il foglio d'alluminio, fissare il microfilo ad una estremità del "corpo elettrodico" grazie ad una goccia di vernice conduttiva ed inserire il tutto all'interno del capillare pulito. La terza operazione, la più delicata, consiste nel fissare il "corpo elettrodico" all'interno del capillare con una goccia di colla, inserire il retro del capillare in un tubicino di gomma ed assicurare il tutto alla strumentazione per la fusione dell'estremità di vetro. Quest'ultima è costituita da un sistema di movimento manuale per il tubicino di vetro nelle tre dimensioni e da una spirale incandescente all'interno della quale avviene la fusione. Il capillare viene posizionato verticalmente e fatto scendere all'interno della spirale a circa 800° C, dove il vetro viene fuso e il microfilo sigillato insieme a parte del collegamento elettrico. Durante questa operazione, grazie al tubo di gomma precedentemente fissato, viene imposto un leggero vuoto

dal retro dell'elettrodo per facilitare l'operazione di chiusura della punta del capillare. Se il microfilo ha diametro inferiore ai 10 μm è necessario fissarlo alla parete interna del capillare rammollendo il vetro in posizione orizzontale prima della fusione, così da impedire al microfilo stesso di aggrovigliarsi sotto l'influsso dei moti termici di riscaldamento. Infine l'elettrodo deve essere chiuso: una volta tolto il tubo di gomma, si blocca il "corpo elettrodico" con della colla mentre la schermatura di alluminio che fuoriesce dal retro del capillare deve essere avvolta da un conduttore più solido, ricavato da un pezzo di calza metallica fissato con degli anelli di un polimero termoretraibile.

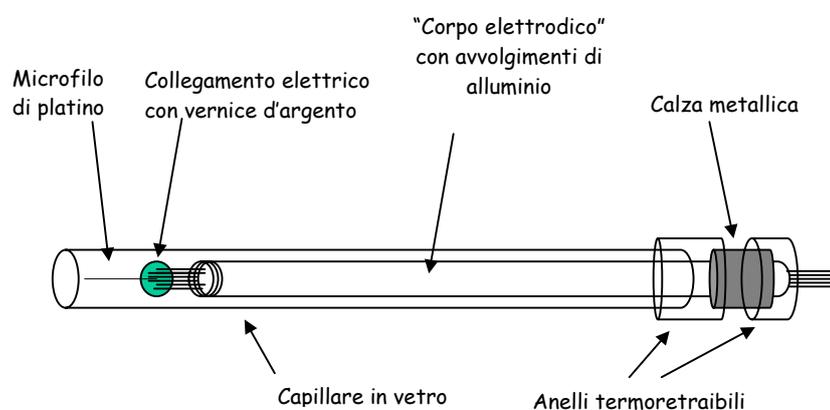


Figura 5.1. Schema delle parti assemblate in un UME per SECM prima della fusione del capillare.

L'elettrodo così preparato ha bisogno di un'ultima manipolazione per esporre la superficie del microfilo inglobato nel vetro ed appuntire i bordi del capillare. Per farlo si effettua una pulitura grattando la punta delicatamente con carta abrasiva di carburo di silicio (grana in sequenza 1000, 2400 e 4000) e di seguito si effettua una micropulitura con la macchina aguzzatrice, progettata e sviluppata nel nostro laboratorio di ricerca (vedi paragrafo 5.4), e a mano fino ad ottenere una punta ottimale con geometria a tronco di cono. Una volta raggiunto l'obiettivo si passa ad abraderne la superficie dell'elettrodo con paste diamantate (da 3, 1 e 0.25 μm) ed poi con allumina in polvere sospesa in acqua (0.075 e 0.015 μm) per la lavorazione fine. Con questa procedura sono stati preparati UME di platino dal diametro di 80, 25, 10, 5 ed 1 μm .

5.2 Procedura di fabbricazione di ultramicroelettrodi di carbone vetroso

La costruzione di una sonda di carbone vetroso non procede attraverso la fusione di un capillare di vetro in quanto il carbone non sopporta le alte temperature. La micropunta è stata ricavata a partire da una barra di carbone vetroso (GC-20S, *Tokai Carbon Ltd.*). Per prima cosa, per mezzo della carta abrasiva è stata ridotta la dimensione del carbone vetroso ad una geometria conica con la punta di qualche micron di diametro. Questo cono è stato spinto all'interno di un capillare di vetro, il quale era stato riempito ad una estremità di resina epossidica isolante (Torr Seal, *Varian Vacuum Technologies*) ancora morbida. Il cono così fissato alla punta del capillare è stato collegato elettricamente ad un cavo di rame tramite vernice conduttiva d'argento (*Dynaloy*). È stata infine grattata la resina indurita con della carta abrasiva fino a scoprire la punta del cono conduttivo. Gli elettrodi così ottenuti non erano perfettamente rotondi ma leggermente ellissoidali con un raggio di circa 30 μm . Per ultima è stata lavorata la punta con pasta diamantata ed allumina ed il bordo del capillare per diminuire il rapporto RG.

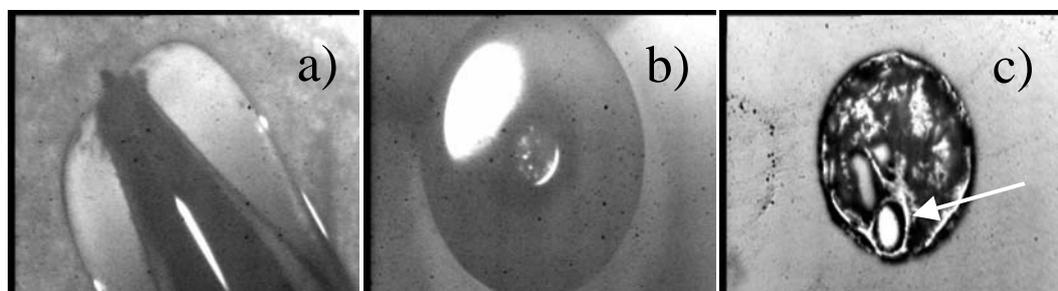


Figura 5.2. Immagini al microscopio della punta di UME di carbone vetroso: a) prima della pulitura con carta abrasiva (225 X); b) dopo la pulitura con carta abrasiva, con al centro la zona riempita di resina epossidica (225 X); c) ingrandimento della zona centrale con evidenziata la superficie conduttiva di carbone vetroso (550 X).

5.3 Fabbricazione di micropipette in vetro

L'operazione fondamentale nella costruzione di un elettrodo a micropipetta è la realizzazione di un'apertura dalle dimensioni micrometriche che funzionerà in seguito da supporto per un'interfaccia liquida. Questo è stato ottenuto mediante una tecnica di fusione con un adeguato dispositivo riscaldante ed utilizzando

inizialmente come materiale di partenza una pipetta in vetro lavata più volte con acetone ed etanolo e seccata in stufa una notte. Questa viene posizionata dall'alto all'interno di un supporto in grado di muoversi verticalmente ed orizzontalmente. La parte terminale della pipetta di vetro viene inserita nel centro di una spira, di circa 1 cm di diametro, che costituisce l'elemento riscaldante, costruito con due fili intrecciati di Ni-Cr. Un secondo filo di Ni-Cr viene infilato verticalmente dal basso all'interno della pipetta per circa 2 mm e posizionato nel centro della cavità stessa. A questo punto la spira viene resa incandescente tramite l'applicazione di una differenza di potenziale alle sue estremità. Con una temperatura di $\sim 800^{\circ}\text{C}$ per 6-7 minuti si ottiene la fusione della punta ed il suo collasso attorno al filo metallico centrale. Lentamente ed in maniera costante si alza la pipetta ottenendo l'allungamento della parte terminale all'interno della spira con il conseguente restringimento della cavità interna. Ad operazione conclusa, con il vetro raffreddato lentamente per evitare stress meccanici, si taglia la parte terminale e si pulisce la superficie con carta abrasiva di carburo di silicio di grana 2400 e 4000. Con questa tecnica sono stati ottenuti tubicini di vetro con la punta dal diametro di circa 60, 70, 100 e 160 μm ; la percentuale di successo di questa procedura è circa del 60%. In realtà l'operazione più delicata è risultata essere la pulizia della punta con carta abrasiva, passaggio durante il quale è molto facile tappare l'estremità della pipetta con la polvere di vetro raschiata o spezzare la punta stessa.

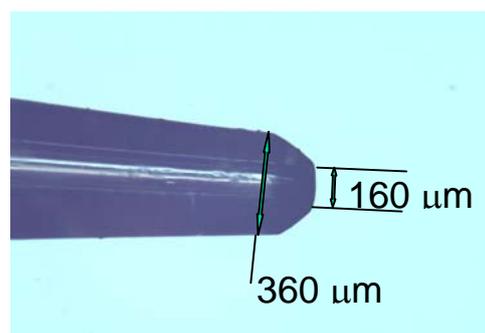


Figura 5.3. Immagine al microscopio di una micropipetta dal diametro di 160 μm , ottenuta a 10 ingrandimenti (10 X).

Allo scopo di ottenere micropipette dal diametro inferiore e più comode da usare nella strumentazione SECM, sono stati impiegati capillari di vetro al posto delle pipette come materiali di partenza. È stata variata anche la tecnica di fusione

della punta del capillare per diminuire ancor più le dimensioni elettrodiche. Con questa procedura siamo stati in grado di ottenere micropipette dal diametro compreso tra 20 e 70 μm . Il capillare viene inserito verticalmente all'interno dell'elemento riscaldante (costituito dalla spirale incandescente) e preventivamente bloccato con delle pinze ad entrambe le estremità. Una di queste pinze è in grado di muoversi verticalmente così che, mantenendo una leggera tensione verso l'alto, quando il vetro inizia a rammollirsi il capillare si allunga e la cavità centrale si assottiglia. Il tubo di vetro è ora ridotto ad un filo nella parte centrale, dove viene tagliato con una forbice in modo da ottenere così, da ogni capillare, due micropipette.

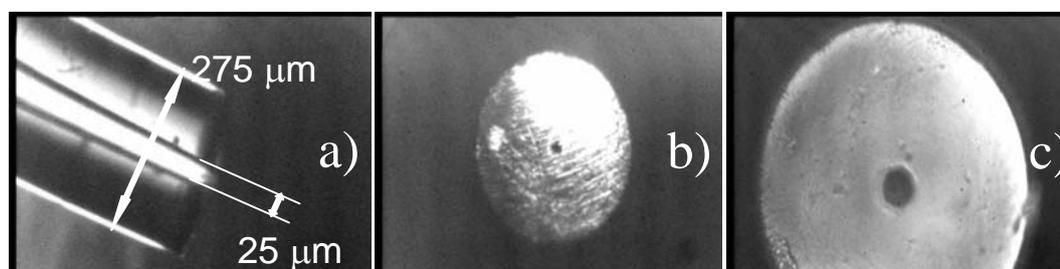


Figura 5.4. Immagini fotografiche della punta di una micropipetta: a) immagine laterale (550 X); b) immagine frontale (550 X); c) ingrandimento della superficie della micropipetta (1100 X).

La punta delle micropipette, così come quella degli UME metallici, deve essere sottoposta ad un trattamento di pulizia con carte abrasive ed in seguito paste diamantate, per levigare la superficie e diminuire lo spessore laterale del vetro. Per farlo senza che la cavità si riempia di polvere e si tappi è sufficiente usare un leggero flusso di gas dal retro della pipetta durante le operazioni di manipolazione e lavarla spesso con etanolo in sonificatore.

Le micropipette così costruite sono in grado di supportare alla loro estremità un'interfaccia tra due soluzioni immiscibili. Per poter applicare una differenza di potenziale tra le due fasi c'è bisogno di un filo metallico rivestito da un suo sale insolubile che, quando polarizzato, sia in grado di imporre una perturbazione di carica in soluzione. Per questo motivo è stato preparato un filo di argento ricoperto di AgCl mediante anodizzazione. Un filo di argento dal

diametro di 1 cm è stato tagliato per 5 cm di lunghezza ed è stato eseguito un collegamento elettrico a stagno su di un filo di rame della lunghezza opportuna. Si è pulito l'argento immergendolo in una soluzione 1:1 di HNO_3 per 30 minuti in modo da esporre una superficie di argento completamente pulita. Lavato il filo con acqua bidistillata lo si è immerso in una soluzione di ammoniaca al 10% per circa 1 minuto allo scopo di eliminare eventuali tracce di complessanti e successivamente si è sciacquato di nuovo con acqua bidistillata. Il filo di argento è stato inserito in una cella elettrolitica contenente acqua, HCl 0.1N ed un controlettrodo a piastra di platino di fronte ad esso. L'anodizzazione è stata eseguita con una densità di corrente pari a 0.4 mA cm^{-2} per circa 3 ore, periodo nel quale si nota una variazione di colore nel filo (da bianco a grigio ed in seguito rosso bruno) e la continua formazione di piccole bolle al controlettrodo. Dopo lavaggio in acqua bidistillata il filo è pronto all'uso. La micropipetta viene infine riempita con una soluzione acquosa di KCl o LiCl : per le pipette più grandi è stata usata una pipetta Pasteur iniettando la soluzione dal retro del corpo elettrodo, per quelle più piccole la soluzione è stata aspirata con l'ausilio di una pompa da vuoto. Una volta fissato il filo di Ag/AgCl all'interno della micropipetta si è passati all'osservazione della punta al microscopio prima di ogni misura, allo scopo di notare che il menisco della soluzione fosse nella giusta posizione sull'orlo della punta.

L'ultimo passaggio nella fabbricazione di micropipette da utilizzare in misure quantitative è quello di aumentare la stabilità dell'interfaccia liquida. Il vetro che costituisce la pipetta è per natura idrofilico, avendo le pareti esterne rivestite di gruppi ossidrilici. Il nostro scopo è quello di effettuare esperimenti elettrochimici in solventi organici riempiendo l'interno della pipetta con una soluzione acquosa. Il modo migliore per impedire la fuoriuscita di soluzione e quindi una continua variazione della superficie elettrodica è di rivestire le pareti esterne con silani idrofobici. Allo scopo la punta (~3 cm) della pipetta è stata immersa in una soluzione di cloro-trimetilsilano per circa 1 ora e 20 minuti mentre un flusso minimo di azoto fuoriusciva dal pertugio microscopico per impedire l'entrata del silano nella cavità interna. Tale operazione produce un rivestimento idrofobico.

5.4 Preparazione dell'UME

Gli UME usati come puntali negli esperimenti SECM sono molto delicati ed il semplice contatto della superficie elettrodica con un qualsiasi substrato ne può provocare il deterioramento. In questi casi, l'uso di un microscopio ottico permette di individuare eventuali danni. Se presenti, lo sperimentatore deve intervenire per ricostruire la geometria ottimale dell'elettrodo. A questo scopo è stata costruita un'aguzzatrice e cioè un apparato capace di controllare la forma del puntale SECM. Il principio di funzionamento è basato su un elemento rotante al quale viene fissato il capillare di vetro componente il corpo dell'elettrodo. Quest'ultimo viene fatto incidere, con angolo regolabile, su una superficie perfettamente piana ed abrasiva, messa anch'essa in rotazione; in questo modo, proprio come succede in un semplice tempera matite, la punta viene lavorata fino ad ottenere una geometria conica.

L'aguzzatrice (Figura 5.5) è costruita a partire da due rotaie tubolari cilindriche in alluminio (*Newport*, modello X95, lunghezza 50cm) perpendicolari tra loro e fissate ad una base di alluminio. Il primo sostegno, posto orizzontalmente, è la sede su cui è alloggiata la superficie abrasiva mentre il secondo, in posizione verticale, è il supporto su cui viene movimentato l'elettrodo. Sopra le due rotaie scorrono dei carrelli a coda di rondine (*Newport*, modello CXL95-80), dotati di blocco. Oltre che lungo il binario stesso, il carrello che sostiene il sistema di abrasione ha la possibilità di muoversi in direzione orizzontale e perpendicolare alla rotaia. Questo movimento è garantito da un elemento traslatore avente regolazione fine (*Newport*, modello TSX-1D, sensibilità 4 μm). In Figura 5.5a, i movimenti a regolazione fine sono indicati in rosso, mentre quelli più semplici sono in blu; il giallo indica quelle rotazioni che sono direttamente collegate al puntale. La superficie su cui incide la punta dell'elettrodo è costituita dal disco rigido di un personal computer (Figura 5.5b). Il disco è collegato ad un trasformatore a 12 Volt che ne consente l'alimentazione. La scelta di usare un disco rigido di un PC è stata dettata dalla sua grande regolarità di superficie nonché di azimut. Sopra questo disco è fissato, con del nastro biadesivo, un ritaglio di carta abrasiva (grana 4000 nel caso di lavorazione energica del vetro) per completare questa parte di strumentazione. Per un diverso trattamento del puntale è possibile cambiare il substrato abrasivo semplicemente sostituendo il disco. Il carrello posto sul secondo sostegno si muove verticalmente

senza sbalzi grazie ad una carrucola con contappeso posta in cima alla rotaia. Una regolazione fine della posizione (sempre sull'asse verticale) è consentita da un traslatore di precisione (*Newport*, modello 423) con una vite di aggiustamento fine (*Newport*, modello AJS-2, risoluzione $<1\mu\text{m}$). Questi accorgimenti per realizzare movimenti così raffinati sono essenziali durante la lavorazione a causa delle dimensioni micrometriche del puntale. Il dispositivo di rotazione è costituito dal corpo rotante di quelli usati per gli elettrodi a disco rotante (*Tacussel*) entro cui l'UME viene assicurato con un mandrino (diametro interno 1.8 mm, per i capillari da noi utilizzati). Il corpo rotante è inserito in una montatura per laser (*Newport*, modello ULM) e bloccato con una vite. Tale guida è agganciata ad una base di rotazione con regolazione grossolana e fine (*Newport*, modello 481-A, risoluzione 30arcsec) per mezzo della quale è possibile gestire l'angolo di incidenza del puntale. Questo sistema di guide è legato al carrello sottostante con il quale si muove come un unico corpo. Un cavo coassiale collega il corpo rotante ad un alimentatore (*Tacussel*) grazie al quale si può gestire la velocità di rotazione fino a 10000 giri/min. Il grado di lavorazione del puntale può essere seguito con un microscopio posizionato a fianco del disco rigido e dotato di luce orientabile. Lo scopo di questa macchina è di sagomare la punta di un UME fino ad ottenere una geometria conica con al centro il filo di platino. Se il filo non è perfettamente coassiale nel cono occorre sfregare principalmente un fianco del capillare. Si ottiene in questo modo una punta conica non in asse con il corpo dell'elettrodo ma pur sempre col filo conduttivo nel centro del disco isolante. A questo punto l'elettrodo viene posto in posizione perpendicolare alla carta abrasiva in modo da modellare la punta, molto delicatamente, a formare un tronco di cono. Affinché questa operazione porti ad avere una superficie elettrodica perpendicolare all'asse del capillare, la montatura per il corpo rotante ed il disco rigido devono essere paralleli. Ciò è stato verificato usando una livella da piano ottico.

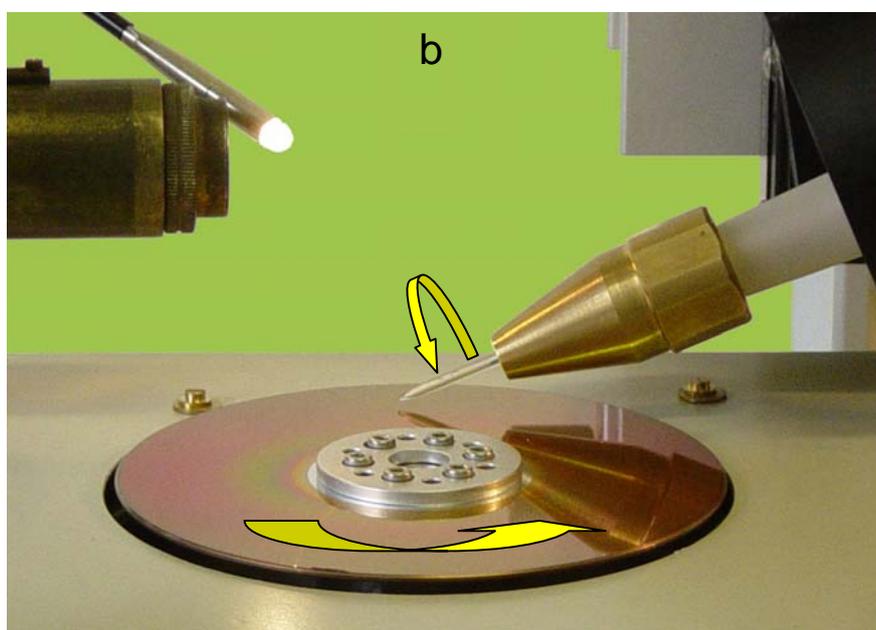
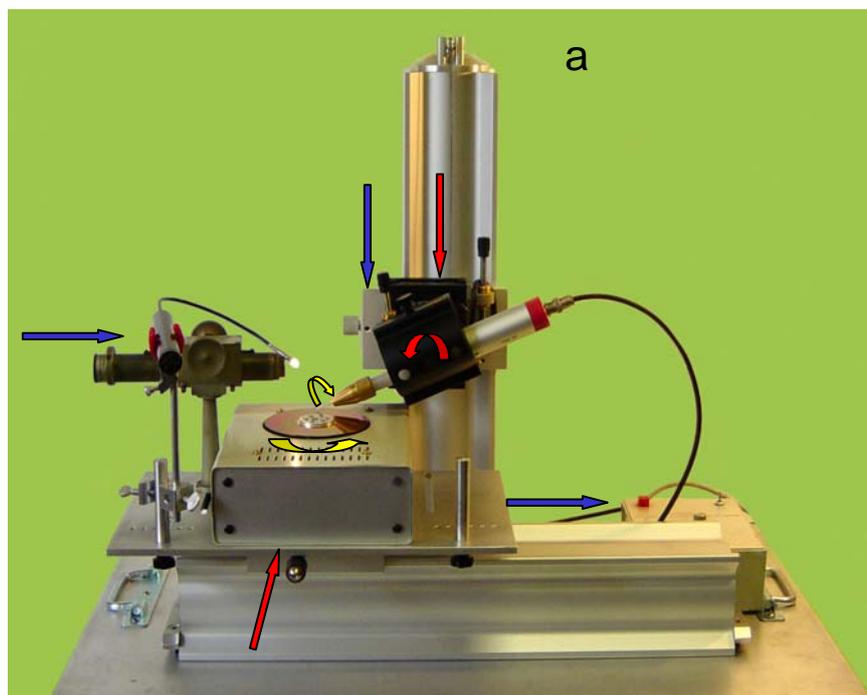


Figura 5.6. Visione generale (foto a) e dettaglio (foto b) dell'aguzzatrice.

Capitolo 6

APPLICAZIONI SPERIMENTALI

6.1 Caratterizzazione di ultramicroelettrodi

Una delle applicazioni della SECM è di consentire la caratterizzazione delle grandezze fondamentali di ultramicroelettrodi. Essi vengono impiegati come sonde per lo studio di reazioni che avvengono in soluzione o alla superficie di substrati; sfruttando gli stessi principi è perciò possibile determinare le caratteristiche della sonda dallo studio di cinetiche di reazione con specie redox già studiate o con substrati il cui comportamento è noto. Così, una volta fabbricata una nuova punta SECM con geometria a disco, vengono effettuate delle misure per ricavare il raggio effettivo dell'elettrodo ed il suo rapporto RG. L'ausilio del microscopio ottico è fondamentale sia durante le operazioni di assemblaggio della punta che durante la sua caratterizzazione. Nel laboratorio dove si è svolto il lavoro di ricerca un microscopio *Jenavert*, fino a 1100 ingrandimenti, è stato usato per determinare il raggio nominale del disco conduttivo per UME metallici. Una verifica di questa misura è stata effettuata con l'ausilio della tecnica di voltammetria ciclica, misurando la corrente limite di ossidazione per il mediatore ferrocene (Fc) a concentrazione nota in dimetilformammide (DMF), in presenza di tetrabuttilammonio perclorato. Questo sistema redox è stato studiato esaurientemente negli anni ed il coefficiente di diffusione misurato nei nostri laboratori di ricerca è pari a $1.13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tramite le eq.2.32 o 3.5 ($i = 4 n F D c r$) per una reazione in condizioni di stato stazionario, che vale sia nel caso di TE che di TI ad interfacce microscopiche, è facile ricavare il raggio effettivo dell'elettrodo usato. E' utile ricordare che questa tecnica può essere usata in maniera analoga per misurare il coefficiente di diffusione ancora sconosciuto di specie attive una volta noto il raggio elettrodico (r), il numero di cariche trasportate (n) e la concentrazione del mediatore in soluzione (c).

Il fattore RG, ovvero il rapporto tra il raggio della superficie a disco dell'elettrodo compreso l'anello isolante ed il raggio del solo disco conduttivo, è ricavato sperimentalmente da misure di curve di approccio (di corrente limite contro distanza) su un materiale isolante, cioè per un *feedback* completamente

negativo. Questo parametro è fondamentale nell'analisi di curve di approccio perché determinante nella costruzione delle curve teoriche. Quando viene registrata la corrente alla punta SECM mentre si avvicina ad un substrato completamente isolante o conduttivo, RG è l'unico parametro che determina la forma della curva (vedi eq. 3.25 e 3.26). Una curva di approccio con *feedback negativo* consente una discriminazione maggiore del fattore RG rispetto ad un *feedback positivo* (vedi Figura 3.4); è per questo motivo, oltre che per ragioni di semplicità nel trovare un substrato elettrochimicamente isolante, che si usa questa tecnica nella determinazione del rapporto RG per le sonde SECM.

Nei paragrafi seguenti queste due tecniche verranno impiegate sia nella caratterizzazione delle sonde utilizzate che per dimostrare la possibilità di impiego di specie chimiche particolari (come le nanoparticelle protette da monostrato) come mediatori utili nelle indagini di microscopia elettrochimica.

6.2 Studio di trasferimenti di carica ad interfacce liquide

6.2.1 Studio SECM del comportamento di nanocluster di Au₃₈ ricoperto da monostrato come mediatore elettrochimico in reazioni di trasferimento elettronico all'interfaccia liquido/liquido

Lo studio delle proprietà di nanoparticelle metalliche ricoperte da monostrato (*Monolayer-Protected-Cluster: MPC*) è un'area di enorme interesse scientifico sia nell'ambito della ricerca di base che in quella applicata in quanto la conoscenza di tali proprietà è fondamentale nella modellizzazione e creazione di nuove nanotecnologie. Uno degli aspetti più interessanti della caratterizzazione di queste nanoparticelle consiste nella comprensione delle sue proprietà ossidoriduttive. In particolare lo studio delle proprietà di trasferimento elettronico (TE) degli MPC è un campo di ricerca che genera grande attenzione e a volte dibattito scientifico.

Per questo motivo nel gruppo di ricerca in cui opero è stata affrontata la sfida della caratterizzazione della reazione di TE all'MPC nella maniera più esauriente possibile. Di seguito saranno quindi illustrati i risultati più salienti riguardo il TE eterogeneo (elettrodo solido/soluzione) ed omogeneo a Au₃₈(SR)₂₄ (Au₃₈ per semplicità) via voltammetria ciclica¹ e con più dettaglio ci

soffermeremo nella descrizione dei risultati ottenuti riguardo il TE all'interfaccia liquido/liquido per mezzo dell'SECM.

6.2.1.1 Trasferimento elettronico eterogeneo ed omogeneo a $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$

Per gli MPC di dimensioni inferiori ad alcuni nanometri, l'energia della banda elettronica manifesta un effetto di confinamento quantistico, e si osserva il passaggio da un comportamento di tipo massivo ad uno di tipo quasi-molecolare. Le voltammetrie cicliche (CV) o le voltammetrie differenziali impulsive (DPV) di MPC sono quindi caratterizzate da un numero di picchi di ossidazione e riduzione dipendenti dalle dimensioni. Il cluster di Au_{38} , che ha un diametro del nucleo di ~ 1.1 nm, è l'esempio più rappresentativo di questa classe di MPC.²⁻⁵ I cluster di Au_{38} sono opportunamente preparati in presenza di feniletantiolo ed hanno come formula media $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ ($\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{Ph}$).⁶ La separazione tra i potenziali dei picchi +1/0 e 0/-1 è correlata alla differenza di energia tra l'orbitale molecolare occupato ad energia maggiore (HOMO) e l'orbitale molecolare vuoto ad energia minore (LUMO).^{2a-d} Molti aspetti del comportamento elettrochimico dei cluster di Au_{38} , comunque, non sono ancora stati esplorati.

La reazione di TE per l' Au_{38} è stata studiata sia su elettrodi di carbone vetroso (GC) sia su platino, in N, N-dimetilformammide (DMF) e diclorometano (DCM), con elettrolita di supporto Bu_4NPF_6 0.1 M.⁷ Le CV delle prime due ossidazioni (O1, +1/0; O2, +2/+1) e della prima riduzione (R1, 0/-1) sono mostrate in Figura 6.1. Passando da DCM a DMF, si nota un significativo spostamento dei picchi a potenziali più positivi e la separazione tra O1 e O2 diminuisce da 303 a 200 mV. Questo comportamento è in accordo con l'effetto esercitato da un ambiente di reazione più polare.^{2b} Il coefficiente di diffusione (D) di $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ è stato calcolato dalla corrente di picco (i_p)⁸ e da misure di analisi di convoluzione del picco O1, ottenendo come valori medi $1.92 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in DMF e $3.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in DCM.⁹ Tramite l'utilizzo dell'equazione di Stokes-Einstein ($D = k_B T / 6\pi\eta r$, dove k_B è la costante di Boltzmann, η è la viscosità del solvente ed r il raggio molecolare) sono stati ottenuti valori del raggio r pari a 14.2 Å in DMF e 15.3 Å in DCM, in buon accordo con il valore di 13.7 Å, stimato dal diametro del nucleo di Au_{38} e lo spessore del monostrato.

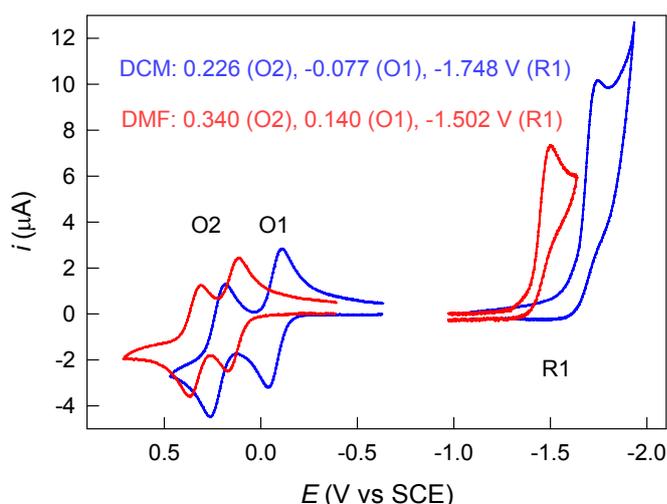


Figura 6.1. CV dopo sottrazione del bianco di 1 mM Au_{38} in DMF (in rosso) o DCM (in blu) con 0.1 M Bu_4NPF_6 . I potenziali si riferiscono agli E° (per i picchi O1 e O2) o a E_p (per R1). Gli E° sono uguali (<2 mV) a quelli ottenuti su platino o da DPV. $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, elettrodo GC, 25°C .

Il picco R1 è irreversibile. Le analisi voltammetriche condotte a differenti velocità di scansione e temperature permettono di concludere che il meccanismo di riduzione avviene con una sequenza di stadi di trasferimenti elettronici dissociativi,¹⁰ nei quali i trasferimenti elettronici sono seguiti dalla rottura del legame Au-S e dalla perdita del gruppo RS-

Tabella 6.1. Costanti di velocità standard (cm s^{-1}) e barriere di energia (kcal mol^{-1}) per l'ossidazione e la riduzione di cluster di $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ su GC a 25°C .

solv	$\log k^\circ_{\text{O1}}$	$\log k^\circ_{\text{R1}}$	$\Delta G_{0,i}^\ddagger_{\text{O1}}$	$\Delta G_{0,i}^\ddagger_{\text{O1}}$	$\Delta G_{0,i}^\ddagger_{\text{R1}}$	$\Delta G_{0,i}^\ddagger_{\text{R1}}$
DMF	-0.89 ^{a,b}	-1.19 ^{c,d}	5.0	4.0	5.4	4.4
DCM	-1.00 ^{a,b}	-1.52 ^{c,e}	5.2	4.4	5.9	5.1

^a Metodo ΔE_p . ^b Incertezza pari a 15%. ^c Simulazione digitale. ^d Incertezza pari a 20%. ^e Incertezza pari a 25%.

Le costanti di velocità standard (k°) sono state calcolate considerando la dipendenza di E_p da v ,¹¹ ottenendo per O1 valori di k° tipici dei comuni donatori o accettori di tipo *outer-sphere*. I valori di k diminuiscono leggermente per O2 e in DCM. Utilizzando il valore di k° e un'equazione del tipo di Eyring ($k^\circ = Z \exp(-\Delta G_0^\ddagger/RT)$), è stata calcolata la barriera intrinseca (in Tabella 1) usando come valore di Z 605 cm^{-1} , calcolato da $Z = (RT/2M)^{1/2}$, dove M è la massa molare. Le

energie di riorganizzazione interne ($\Delta G_{0,i}^\ddagger$) sono state ottenute sottraendo il termine di riorganizzazione del solvente ($\Delta G_{0,s}^\ddagger$) da ΔG_0^\ddagger . I $\Delta G_{0,s}^\ddagger$ sono stati calcolati dall'equazione di Hush.¹²

Lo stadio R1 è accompagnato da un $\Delta G_{0,i}^\ddagger$ leggermente più grande di quello osservato nel caso dello stadio O1 (e O2), ma la barriera di energia totale rimane comunque piccola. I risultati delle analisi CV ottenuti per R1 permettono di affermare che $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ potrebbe essere usato come mediatore di TE in esperimenti di catalisi redox in fase omogenea.¹³ Per assicurarci che nella scala di tempi del TE omogeneo la rottura del legame Au-S nell'anione $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}^-$ (tempo di vita di ~ 4 ms) sia sufficientemente lenta sono stati utilizzati come accettori reattivi difenil disolfuro e benzil bromuro. Le costanti di velocità del TE (k_{hom}) sono state ottenute con simulazione digitale.

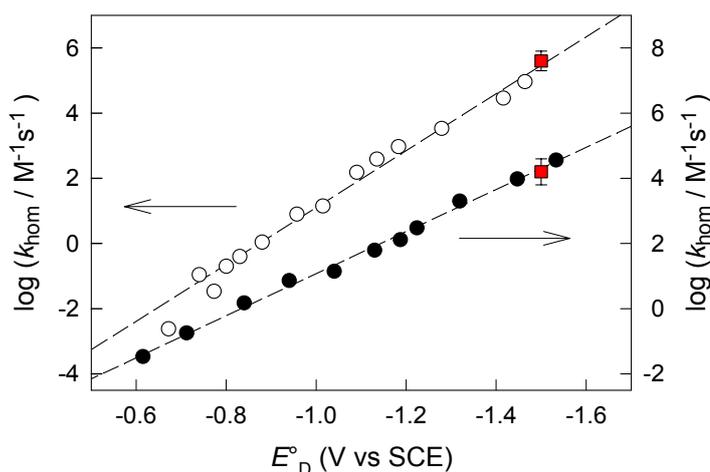


Figura 6.2. Dati sperimentali di TE omogeneo per PhSSPh (\circ , scala di sinistra) e PhCH₂Br (\bullet , scala di destra) in DMF, diagrammati vs E° del donatore. I dati per Au₃₈ (\blacksquare) sono mostrati con le loro barre di errore. Le linee rappresentano la migliore interpolazione dei dati nella regione di attivazione.

La Figura 6.2 mostra il confronto tra questi valori di k_{hom} e i valori presenti in letteratura ottenuti utilizzando donatori monoelettronici convenzionali.¹⁴⁻¹⁵ La Figura 6.2 evidenzia inequivocabilmente che anche dal punto di vista dei TE omogenei, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ si comporta come una semplice molecola e, quando è carica, come un donatore monoelettronico efficiente. Con entrambi gli accettori, il valore di k_{hom} correla bene con gli altri dati di TE, indicando inoltre come il

contributo di $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ al valore di ΔG_0^\ddagger sia indistinguibile da quello di altri donatori.

Le conclusioni principali di questo lavoro sono le seguenti: (i) I risultati sulle cinetiche di TE omogeneo ed eterogeneo mostrano un comportamento di TE veloce tipico delle molecole delocalizzate. (ii) Sia per il processo di riduzione che per quello di ossidazione il basso valore di ΔG_0^\ddagger è dovuto principalmente alla riorganizzazione interna. (iii) Il processo di riduzione di $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ avviene attraverso un TE dissociativo *multistep*. (iv) Quando carichi e in una scala di tempi del TE adeguata, i cluster si comportano come efficienti mediatori redox. (v) $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ è quindi una normale molecola redox; la principale differenza, comunque, è la possibilità di funzionalizzare la superficie dei MPC attraverso lo scambio dei leganti,^{2d,5} che potrebbe espandere il campo delle applicazioni di queste specie elettroattive.

6.2.1.2 Trasferimento elettronico all'interfaccia liquido/liquido di $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$

Se la caratterizzazione del TE omogeneo dei cluster sotto indagine è di per sé molto importante, anche alla luce delle applicazioni catalitiche che spesso gli MPC trovano, l'utilizzo di un mediatore instabile come si è rivelato l' Au_{38} nello stato ridotto, riduce l'interesse sul sistema. A differenza della specie ridotta, il cluster nello stato ossidato è invece particolarmente stabile e quindi "utile". Per questo motivo abbiamo ritenuto opportuno ampliare le indagini sul suo comportamento potendo sfruttare le opportunità che uno strumento quale l'SECM ci fornisce. Come introdotto nei capitoli precedenti l'utilizzo della tecnica di *Feedback mode* consente infatti di ricavare la costante di velocità per una reazione elettrochimica tra un mediatore disciolto in soluzione ed un qualsiasi substrato; se esso è costituito da una seconda soluzione elettroattiva immiscibile con la prima, quella che si viene a studiare è la reazione all'interfaccia liquida tra i due mediatori disciolti nelle rispettive fasi. Esiste quindi una discreta gamma di specie chimiche che sono state caratterizzate e descritte in letteratura nella funzione di mediatore di TE all'interfaccia liquido/liquido per mezzo di esperimenti con SECM. Con questo lavoro ci si prefigge quindi, prima di tutto, di confrontare se il comportamento di una nanoparticella come l' Au_{38} si differenzi ed in che modo da quella di mediatori "standard", e in secondo luogo di cercare di analizzare la dipendenza della velocità del TE interfasciale dalla *driving force* della reazione,

quest'ultima variata cambiando la natura del mediatore in fase acquosa e cioè la controparte del TE all'interfaccia essendo l'MPC segregato nella fase organica. Quest'ultimo proposito è risultato, per diversi motivi, ostico per molti ricercatori tanto che limitati e a volte contraddittori sono i tentativi di correlare i risultati sperimentali alle previsioni teoriche.

Come detto le prime misure effettuate avevano lo scopo di testare la bontà delle nanoparticelle come mediatori in misure SECM e per ricavare la quantità di Au_{38} presente in soluzioni nello stato di carica zero. Sono state quindi eseguite voltammetrie cicliche ad ultramicroelettrodo (UME) e curve di approccio su parete isolante.

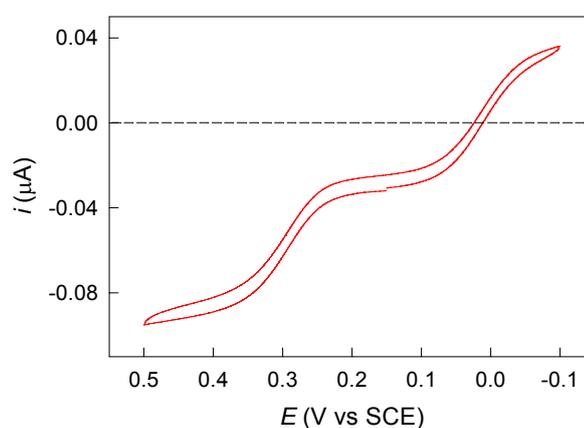


Figura 6.3. Voltammetria ciclica di Au_{38} su UME di Platino di diametro $10\ \mu\text{m}$ per le prime due ossidazioni dell'oro.

Dalla voltammetria di Figura 6.3 si evince che nella soluzione di partenza è presente una certa quantità di nanoparticelle nella forma di Au_{38}^+ in quanto la prima ossidazione non parte da un valore di corrente di base pari a zero ma da un valore positivo, sintomo di uno stato di carica preesistente e stimabile nel 66% del totale. In prima approssimazione possiamo comunque ritenere che il principale responsabile della velocità nel TE interfase che studieremo sia la forma Au_{38}^0 , in quanto è presente in quantità apprezzabile e nella reazione di TE interfase possiede un potere riducente ben maggiore di Au_{38}^+ . Il diverso rapporto di concentrazione tra specie neutra e specie carica rende difficile poi il confronto dei risultati ottenuti in questo studio con quelli ricavati da Mirkin¹⁶ utilizzando gli stessi cluster ma con rapporto di concentrazione di Au_{38}^+ rispetto Au_{38}^0 10 a 1.

La prova successiva a cui sono state sottoposte le nanoparticelle di Au_{38} è la misura di un feedback negativo e cioè l'acquisizione di una curva d'approccio ad un substrato isolante polarizzando l'UME sia al potenziale di prima ossidazione (+0.15 V) che a quello di formazione del dicatione (+0.45 V).

Le curve di approccio ottenute, una delle quali è riportata in Figura 6.4, sono state di ottima qualità e sono state fittate perfettamente dalle curve teoriche valide per descrivere il comportamento di specie redox più convenzionali.

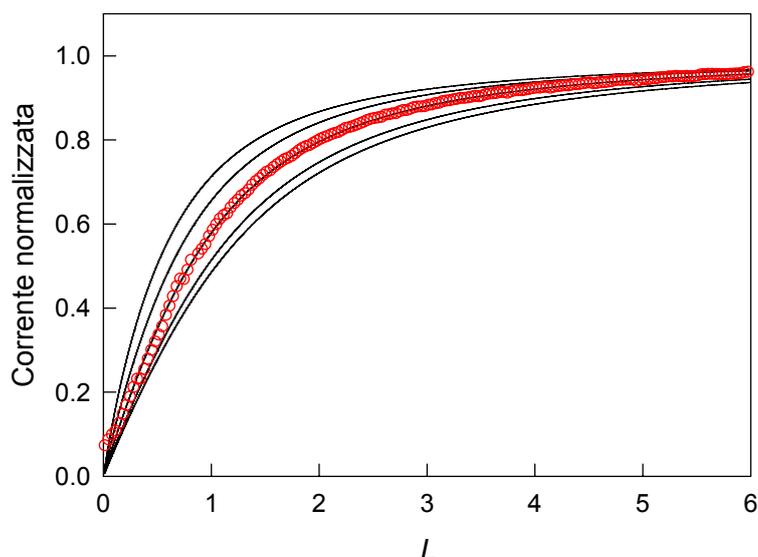


Figura 6.4. Curva di approccio in soluzione di DCE contenente Au_{38} su substrato isolante. Le linee nere sono le curve teoriche per un *feedback* negativo a vari rapporti RG. Fitting migliore per rapporto RG pari a 5.

Il comportamento del cluster, nonostante le sue notevoli dimensioni ed il fatto di possedere un monostrato che isola il core metallico e in qualche modo lo allontana dall'elettrodo, sembra poter essere descritto in maniera analoga a quella di mediatori di dimensioni e struttura consueta. Questo risultato conforta riguardo la possibilità di ricavare delle costanti di velocità di TE all'interfaccia per l' Au_{38} che siano significative. Nel set-up sperimentale utilizzato a tale scopo, in maniera analoga a quanto fatto in uno studio simile di letteratura¹⁶, sono state messe a contatto una soluzione elettrolitica organica di DCE, contenente la nanoparticella di Au_{38} , ed una soluzione acquosa contenente una seconda specie elettroattiva. Gli elettroliti utilizzati sono stati LiCl 0.1 M in acqua e TBACl 0.01 M in DCE. Lo schema sperimentale e la reazione di TE studiata sono illustrate in Figura 6.5.

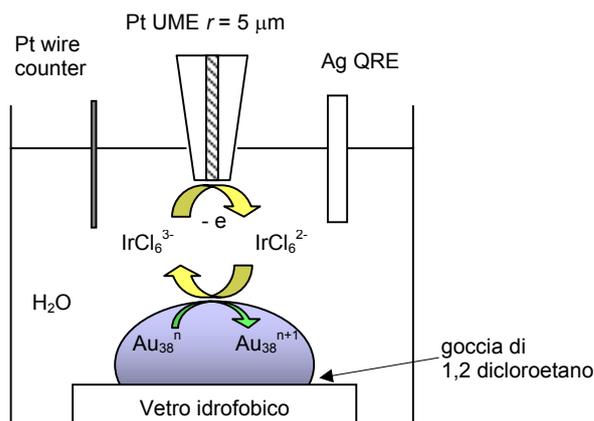


Figura 6.5. Schema del sistema sperimentale per lo studio SECM di TE ad interfacce liquide impolarizzabili. Nel caso illustrato il mediatore in fase acquosa è IrCl_6^{3-} . La goccia di DCE è adagiata sul fondo idrofobico della cella.

La reazione che ha luogo all'interfaccia liquido/liquido è quindi:



Con $\text{A}^n(\text{W})$ si intende uno dei quattro mediatori acquosi utilizzati: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$, Na_3IrCl_6 e $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$.

La procedura sperimentale utilizzata per la determinazioni delle costanti di velocità consiste nella registrazione di una serie di curve di approccio (corrente alla punta SECM contro distanza) per ogni coppia di mediatori utilizzati (acquoso ed organico) variando di volta in volta la concentrazione del mediatore acquoso disciolto nella soluzione a contatto con l'ultramicroelettrodo "sonda". Le curve di approccio sperimentali sono state fittate con le curve teoriche pertinenti e il valore della costante di velocità della reazione interfasale determinato. In realtà ogni curva teorica è data da un'equazione parametrica che possiede come unica variabile la costante di velocità apparente di primo ordine (k_f [cm s^{-1}]) per la rigenerazione del mediatore, nel nostro caso:



Questa equazione descrive con buona approssimazione la reazione bimolecolare solo se è soddisfatta la condizione di "pseudo-primo ordine", ovvero se il rapporto di concentrazione tra i due mediatori è sufficientemente alto da rendere

trascurabili gli effetti di diffusione del mediatore presente nella fase inferiore. Se tale approssimazione è veritiera allora la costante di reazione di secondo ordine può essere espressa in $[\text{cm M}^{-1} \text{s}^{-1}]$ dall'eq. 6.3:

$$k_{12} = k_f / C_{\text{MPC}} \quad (6.3)$$

Per verificare questa approssimazione la costante di velocità k_f è stata misurata utilizzando rapporti di concentrazione $K_p = C_o/C_w = [\text{Au}_{38}]/[\text{A}^n]$ crescenti (Figura 6.6) e si è notato come al di sopra di valori di K_p di circa 100 la costante di velocità non subisca più variazioni (Figura 6.7). Oltre questo rapporto infatti la concentrazione di nanoparticelle in DCE è sufficientemente alta rispetto a quella del mediatore acquoso.

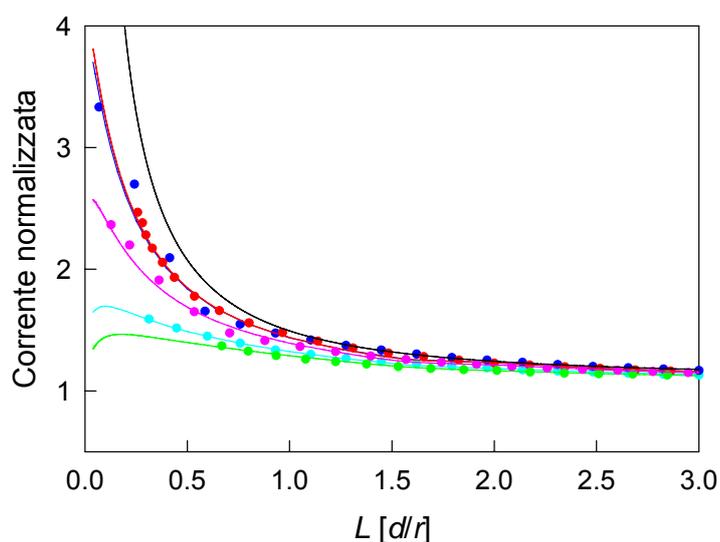


Figura 6.6. Curve di approccio per la coppia di mediatori Au_{38} 3 mM // $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, dall'alto in basso, $K_p = 143, 95, 71, 50, 33$. La linea continua nera è relativa ad un approccio ad un substrato completamente conduttivo.

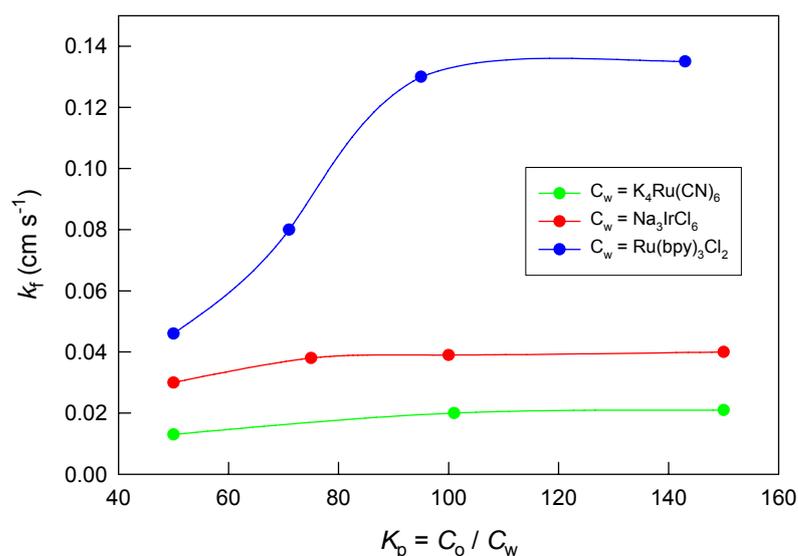


Figura 6.7. Dipendenza della costante di velocità apparente k_f per tre dei mediatori utilizzati in funzione del rapporto di concentrazione tra i due mediatori redox coinvolti; $K_p = C_o / C_w = [Au_{38}] / [A^n]$.

Le costanti di velocità misurate per un rapporto di concentrazione K_p pari a 150 sono quindi da considerarsi affidabili nell'ambito dell'approssimazione di pseudo-primo ordine. Un esempio delle curve di approccio ricavate per tre mediatori acquosi in condizioni di pseudo-primo ordine è riportato in Figura 6.8.

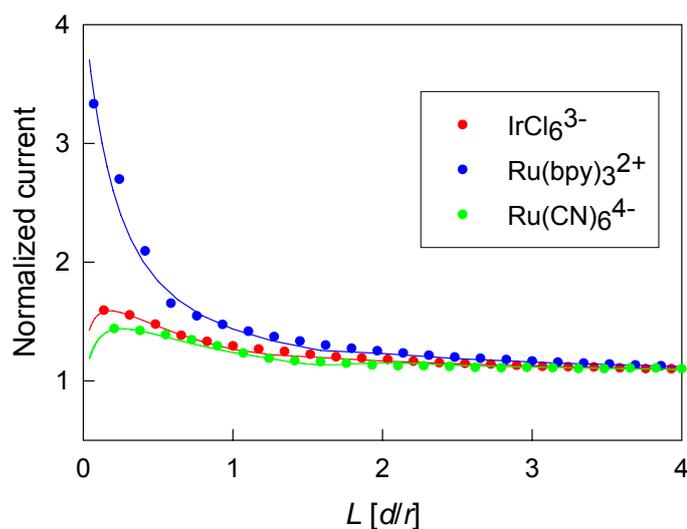


Figura 6.8. Curve di approccio all'interfaccia liquida per diversi mediatori acquosi con K_p pari a 100.

Dalla figura è evidente la diversa velocità di rigenerazione della specie redox per reazione con l' Au₃₈ all'interfaccia. Essendo le condizioni sperimentali identiche a parte per la natura della specie acquosa implicata, la costante di velocità del TE varia esclusivamente a causa del diverso ΔG° della reazione e quindi del potenziale standard di riduzione del complesso in fase acquosa.

A questo punto si incontra il primo problema: che concentrazione di MPC utilizzare per il calcolo, per mezzo dell'eq.(6.3) della costante di secondo ordine? Quella analitica o quella calcolata dalla voltammetria ciclica pari ad un terzo della totale? I valori k_{12} che riteniamo più corretti sono quelli calcolati con il secondo e approccio e i dati ottenuti sono riportati in Tabella 6.2.

Per interpretare in maniera corretta la dipendenza tra energia di attivazione e l'energia libera della reazione in esame, come ci siamo prefissati, per prima cosa va definito il ΔG° che, come abbiamo visto nel Capito 2 è dato da

$$\Delta G^\circ = -nF(\Delta E^\circ + \Delta\phi_{\beta}^{\alpha}) = -nF\Delta E_{1/2} \quad (2.15) \text{ e } (2.16)$$

dove i valori di $E_{1/2}$ sono misurati entrambi rispetto il riferimento posto nella stessa fase, nel caso presente quella acquosa. Il calcolo della *driving force* può quindi essere fatto tramite misure di voltammetria ciclica delle specie redox presenti nelle due soluzioni. I dati di E° , ΔG° , k_f ricavati sono raccolti in Tabella 6.2.

Tabella 6.2. Potenziali di ossidazione, energie libere di reazione e costanti di velocità di primo e secondo ordine sperimentali per la reazione di TE interfasele (6.1)

Mediatore Acquoso	E° (V vs SCE)	ΔG° (eV)	k_f (cm s ⁻¹)	K_{12} (M ⁻¹ cm s ⁻¹)
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.12	-0.12	4.8×10 ⁻³	4.8
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	0.65	-0.65	2.1×10 ⁻²	21
IrCl ₆ ³⁻	0.70	-0.70	4.0×10 ⁻²	40
Ru(bpy) ₃ ²⁺	1.01	-1.01	1.35×10 ⁻¹	135

L'intervallo di energie libere investigato in questa indagine è troppo esteso perché il modello di Butler-Volmer possa essere applicato ed il coefficiente di

trasferimento elettronico α possa essere considerato costante. Molto più appropriato risulta prendere in considerazione la teoria di Marcus.

In primo luogo può essere interessante confrontare le costanti ottenute con quelle calcolabili dalle equazioni ricavate da Marcus e verificare quale modello teorico corrisponde meglio ai dati ricavati in questo studio. Utilizzando i valori tipici per i parametri che definiscono il fattore pre-esponenziale, cioè $k_V = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $\Delta R = 1 \text{ \AA}$, si ottiene per Z un valore di $310 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$, assumendo valido il modello dell'interfaccia *sharp*. Consideriamo ora le altre grandezze in gioco a partire dall'energia libera di attivazione del TE calcolabile dall'eq. 2.48.

$$\Delta G^\ddagger = w_r + \lambda/4 (1 + (\Delta G^o + w_p - w_r)/\lambda)^2 \quad (2.48)$$

I valori di w_r , di w_p sono i termini di lavoro per portare rispettivamente i reagenti ed i prodotti da ∞ alla distanza di reazione e viceversa, e sono stati calcolati dalla eq. 20 del rif. 17 utilizzando le costanti statiche e ottiche del DCE (10 e 2.09) e dell'acqua (78.36 e 1.78). λ è l'energia di riorganizzazione ed è stimabile dalla somma dei contributi di sfera interna (λ_i) e sfera esterna (λ_o). Inserendo nella eq. 2.48 i valori di w_r e w_p , di λ_o calcolati dalla eq. 21 del rif. 17, $\lambda_i(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})^{18}$, $\lambda_i(\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-})^{18}$, $\lambda_i(\text{IrCl}_6^{3-})^{19}$, e $\lambda_i(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+})^{20}$ sono stati calcolati i valori di ΔG^\ddagger e le corrispondenti costanti di velocità del TE assumendo il modello *sharp interface* riportati in Tabella 6.3.

Tabella 6.3. Componenti di lavoro per reagenti e prodotti, energia di riorganizzazione del solvente, barriere di energia e costanti di velocità calcolate nell'ambito della teoria di Marcus per la reazione di TE (6.1) ad interfacce liquide sottili (*sharp interfaces*).

Mediatore	w_r	w_p	λ_s	ΔG^\ddagger	k_{teo}
Acquoso	(kcal mol ⁻¹)	(M ⁻¹ cm s ⁻¹)			
Fe(CN) ₆ ³⁻	2.1	1.5	20.4	8.0	8.9×10 ⁻⁴
Ru(CN) ₆ ³⁻	2.1	1.5	20.5	3.9	0.9
IrCl ₆ ²⁻	1.0	0.4	21.9	3.3	2.7
Ru(bpy) ₃ ³⁺	1.4	0.9	12.8	1.5	59

I dati ottenuti sono mediamente più bassi di quelli sperimentali ma comunque simili per ordine di grandezza e andamento. La sottostima delle costanti potrebbe essere dovuta al fatto di avere trascurato una reazione che in

alcuni casi potrebbe non essere trascurabile, quella che coinvolge la forma monoossidata del cluster d'oro che può venire anch'esso ossidato a di catione dal mediatore acquoso. La *driving force* di quest'ultima reazione è 0.28 V meno elevata della reazione del cluster neutro ma può comunque contribuire ad aumentare la velocità globale della reazione. Sono stati quindi rifatti i calcoli precedentemente applicati ad Au_{38}^0 alla reazione



e ricavate le costanti anche per quest'ultima (Tabella 6.4).

Tabella 6.4 Componenti di lavoro per reagenti e prodotti, energia di riorganizzazione del solvente, barriere di energia e costanti di velocità calcolate nell'ambito della teoria di Marcus per la reazione di TE (6.4) ad interfacce liquide sottili (*sharp interfaces*). Ultima colonna a destra: costante di velocità di pseudo-primo ordine globale per la somma delle reazioni (6.1) e (6.4)

Mediatore Acquoso	w_r (kcal mol ⁻¹)	w_p (kcal mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	k_{teo} (M ⁻¹ cm s ⁻¹)	$k_{f,\text{teo}}$ (cm s ⁻¹)
Fe(CN) ₆ ³⁻	0.3	-1.7	8.8	2.3×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁶
Ru(CN) ₆ ³⁻	0.3	-1.7	3.5	0.5	2.0×10 ⁻³
IrCl ₆ ²⁻	-0.4	-2.4	4.2	1.8	6.4×10 ⁻³
Ru(bpy) ₃ ³⁺	2.1	0.3	2.8	6.5	7.2×10 ⁻²

Sapendo che nella soluzione organica di partenza dovrebbero essere presenti 1/3 di Au_{38}^0 e 2/3 di Au_{38}^+ , è possibile stimare la costante di pseudo-primo ordine ($k_{f,\text{teo}}$) che dovrebbe risultare. I valori ottenuti sono riportati nell'ultima colonna della Tabella 6.4 e nel grafico in Figura 6.9 insieme ai dati sperimentali.

In Figura 6.9 è possibile osservare che, a parte il risultato ottenuto per la specie Fe(CN)₆³⁻ che è stato ricavato in un tempo successivo rispetto agli altri e per qualche motivo da approfondire estremamente distante dalle previsioni, i dati calcolati non si discostano molto da quelli sperimentali ed il modello di Marcus per interfacce nette sembra descrivere adeguatamente il caso in esame. Questo è un risultato molto buono tenendo conto della quantità di parametri da cui dipendono i valori teorici, che possono essere affetti da errore, e della disomogeneità dei mediatori presi in considerazione. Questi ultimi infatti hanno

dimensioni e cariche diverse ma d'altro canto non risulta semplice trovare delle specie stabili con E° appropriato alle necessità.

Applicando al sistema il modello della *thick interface* le costanti di velocità risultano 2.5 ordini di grandezza più elevate e quindi meno rispondenti al risultato sperimentale. Dalla curvatura della parabola interpolante i dati teorici si ricava un valore di barriera intrinseca relativa alla reazione di TE all' Au_{38} pari a $7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Un valore in linea con la relativamente elevata componente interna alla barriera intrinseca della nanoparticella ricavato dalle misure elettrochimiche eterogenee all'elettrodo.

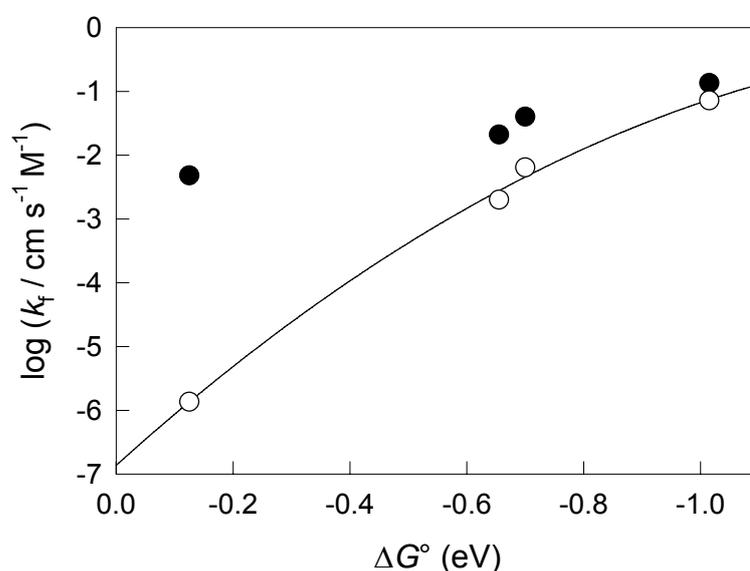


Figura 6.9. Grafico del logaritmo della costante di velocità sperimentale (●) e calcolata (○) contro l'energia libera di reazione; linea continua: fitting quadratico dei punti teorici.

In una ulteriore analisi, per evidenziare le differenze nel comportamento dell'MPC rispetto un mediatore di dimensioni ridotte, è stata messa a confronto la velocità del TE all'interfaccia liquida di IrCl_6^{3-} e Au_{38} con quella di IrCl_6^{3-} ed un mediatore organico di tipo classico come il decametilferrocene (DMFc). Le due specie redox disciolte in DCE hanno potenziali di riduzione molto simili (il DMFc ha un potenziale leggermente più negativo della prima ossidazione di Au_{38}) e questo ci consente di evidenziare se effetti diversi dalla *driving force* entrano in gioco nel caratterizzare il TE al cluster. Le curve di approccio ottenute nelle stesse

condizioni sperimentali sembrano dire che la velocità di TE per Au_{38} è sensibilmente più alta.

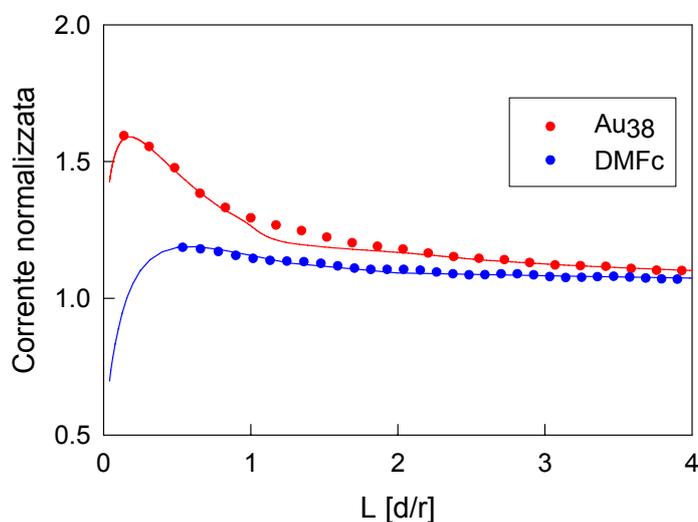


Figura 6.10. Curve di approccio all'interfaccia liquida per il sistema $\text{Au}_{38} / \text{IrCl}_6^{3-}$ (pallini rossi) e per il sistema $\text{DMFc} / \text{IrCl}_6^{3-}$ (pallini blu). Le linee continue sono le rispettive curve teoriche interpolanti.

Questo risultato è giustificabile richiamando l'equazione derivante dalla teoria di Marcus per la costante di velocità del TE tra due specie elettrochimiche che prevede una proporzionalità rispetto i raggi delle specie coinvolte. Se una delle due molecole coinvolte ha una dimensione notevole, come nel caso delle nanoparticelle di Au_{38} , che posseggono un raggio stimato in 1.37 nm^1 , si avrà un proporzionale incremento nella costante di velocità standard.

In conclusione si può affermare che: le nanoparticelle di Au_{38} utilizzate in esperimenti SECM ad interfacce liquide hanno mostrato un comportamento in linea con quello di classici mediatori elettrochimici; le nanoparticelle di Au_{38} posseggono però una velocità di TE maggiore rispetto, per esempio, al DMFc sebbene le energie libere di reazione siano confrontabili, ciò può essere dovuto alle elevate dimensioni delle nanoparticelle. Dall'analisi della cinetica del TE interfasale in funzione dell'energia libera si sono ottenuti valori che supportano l'ipotesi di un interfaccia *sharp* nonostante la dipendenza attivazione-*driving force* sia minore di quella prevista teoricamente. Quest'ultimo aspetto va

sicuramente approfondito alla luce anche del fatto che altri gruppi di ricerca hanno ottenuto risultati simili.²¹

6.2.2 Studio di TE ad interfaccia liquida polarizzabile

Nello studio di TE ad interfacce liquide è importante determinare la costante di velocità di TE in funzione dell'energia libera di reazione. E' stato quindi progettato un sistema sperimentale in cui due soluzioni elettrolitiche erano a contatto tra loro e contenenti un sale molto idrofilico l'una (litio cloruro) ed uno fortemente idrofobico l'altra (tetraesilammonio tetrafenilborato).^{22,23} Non vi erano ioni comuni alle due soluzioni in modo che non si instaurasse nessun equilibrio dinamico di scambio tra le due fasi. Questo tipo di interfaccia è detta idealmente polarizzabile in quanto in linea teorica l'equilibrio che si forma non è di tipo chimico ma puramente elettrostatico.²⁴ L'applicazione di un potenziale ad un elettrodo di platino immerso nella fase acquosa cambiava il potenziale interfasele e, di conseguenza, l'energia libera di Gibbs per la reazione di TE tra due mediatori confinati nelle rispettive fasi (Fig. 6.11).

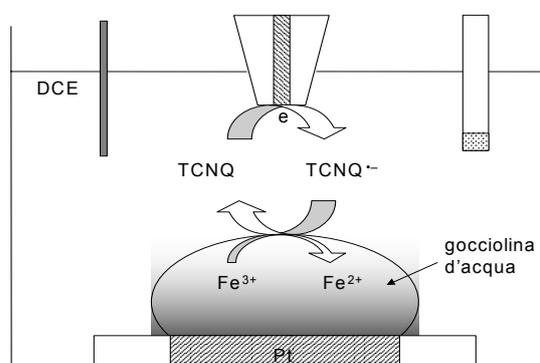


Figura 6.11. Studio di TE interfasele tra
 $\text{TCNQ}^{\bullet-}_{(\text{DCE})} + \text{Fe (III)}_{(\text{w})} \rightarrow \text{TCNQ}_{(\text{DCE})} + \text{Fe (II)}_{(\text{w})}$

L'analisi di una serie di curve d'approccio per differenti potenziali applicati ha permesso di verificare una dipendenza della costante di velocità per la rigenerazione all'interfase del mediatore organico (tetracianochinodimetano, TCNQ) dal potenziale imposto. Questa dipendenza è di tipo sostanzialmente

lineare per lievi aumenti dell'esoergonicità della reazione mentre un ulteriore aumento di potenziale mostra dapprima un plateau ed in seguito una diminuzione di velocità (Figura 6.12). Da osservazioni della goccia al microscopio risulta che la sua altezza è dell'ordine di 1 mm.

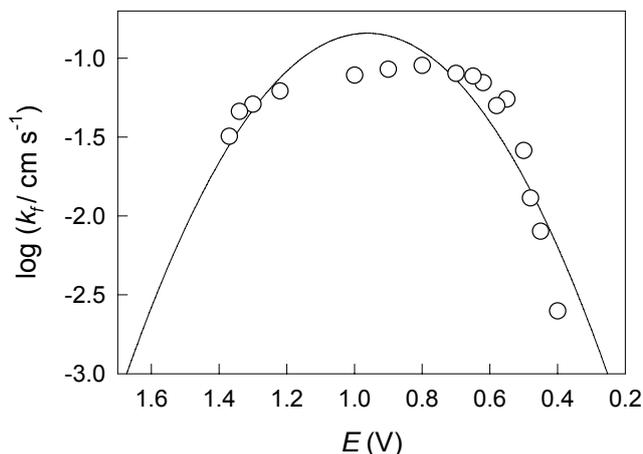


Figura 6.12. logaritmo di k_f vs $E_{\text{applicato}}$ per il TE all'interfaccia DCE/w per il sistema TCNQ/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, con interpolazione parabolica dei dati (—).

Sono state effettuate in seguito una serie di misure per verificare l'effettiva ripetibilità dell'esperimento, focalizzando l'analisi nella zona di crescita della velocità di reazione. Si è notato allora che sempre risultava il medesimo trend di crescita nella velocità di reazione, come in Figura 6.12 ma che questo subiva uno spostamento nei potenziali applicati, rendendo i risultati del sistema studiato poco ripetibili. Lo studio si è quindi focalizzato sulla comprensione di come la differenza di potenziale applicata all'elettrodo substrato fosse in grado di variare il potenziale dell'interfaccia liquida e quindi l'energia libera di reazione interfasale. In Figura 6.13 è mostrata una curva voltammetrica in soluzione acquosa ad un UME di Pt che rispecchia il comportamento del substrato.

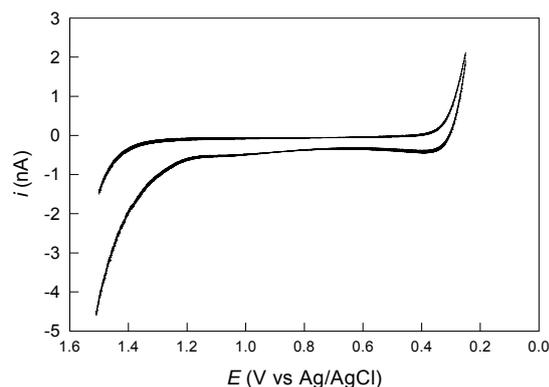


Figura 6.13. Voltammetria ciclica ad UME di Pt in soluzione acquosa di 10mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e 0.1M LiCl

La finestra di potenziale investigata all'aumentare del potenziale del substrato di Pt comprende all'inizio una zona nella quale il platino si polarizza e poi una alla quale iniziano i fenomeni ossidativi tipici del metallo in soluzione acquosa di alogeni²⁵: adsorbimento di cloruri ed in seguito adsorbimento di acqua e formazione di PtO. Queste reazioni elettrodiche hanno una forte ripercussione sulle caratteristiche della fase con cui sono a contatto in quanto sono una sorgente di cariche positive nette in soluzione. Esse accresceranno sempre più la differenza di potenziale interfasele finché non verrà raggiunto un valore pari all'energia libera di trasferimento degli ioni costituenti l'elettrolita. A questo punto un flusso di cariche fluirà da una fase all'altra per stabilire un equilibrio chimico tramite trasferimento ionico. Questa è la differenza fondamentale tra un'interfaccia idealmente polarizzabile ed una reale: la prima ha un'energia libera di trasferimento ionico infinita mentre la seconda ne ha una finita e riconducibile ad un equilibrio chimico. Nel sistema sperimentale da me studiato il modulatore di potenziale interfasele non è costituito da una coppia di elettrodi reversibili, come descritto in vari esempi di letteratura, bensì da un fenomeno di passivazione ad un elettrodo metallico. Potrebbe essere questa reazione a carattere irreversibile la causa della variazione di energia libera per la reazione di TE all'interfaccia liquida ma anche dei problemi di riproducibilità incontrati.

6.2.3 Trasferimento ionico semplice ad interfacce liquide supportate da micropipette

Alla luce delle considerazioni sopra evidenziate, in questo lavoro si è ricercato un metodo che consentisse di monitorare un flusso di cariche, non prettamente elettroniche, attraverso le interfasi. La nostra attenzione si è quindi rivolta alle micropipette, il cui utilizzo è stato riportato in letteratura come strumento efficace nello studio sia di trasferimenti ionici semplici²⁶⁻²⁹ che facilitati da carrier³⁰.

L'uso di micropipette come sonde amperometriche SECM è un campo in piena attività sia nello studio dei trasferimenti di carica localizzati³¹ che in quello del micropatterning³² e ciò dimostra l'enorme versatilità di questi particolari tipi di elettrodi. Poter usufruire di uno strumento che consente di monitorare la presenza ed il comportamento di specie non necessariamente elettroattive ma semplicemente cariche risulta utile in particolare nell'indagine di processi interfasali e di sistemi biologici.

Una parte dell'attività di ricerca è stata quindi spesa nella fabbricazione di micropipette (vedere Capitolo 5) e nella loro caratterizzazione. Il passo successivo è stato quello di impiegare le micropipette come sonde analitiche nello studio del trasferimento di uno ione modello ad un'interfaccia macroscopica polarizzabile, come quella descritta nel paragrafo precedente, e verificare l'effettivo passaggio di ioni sotto l'influsso di un potenziale applicato all'elettrodo di platino substrato.

Il principio di funzionamento di una micropipetta nella rivelazione dei trasferimenti ionici è basato sul fatto che ad un processo faradico (TE) ne sia associato uno non faradico (TI) in soluzione che, in determinate condizioni, assume il ruolo di processo limitante. Ad esempio una pipetta contenente un filo di Ag/AgCl immerso in una soluzione di cloruri consente il trasferimento elettronico $Ag^{0/+}$ sulla superficie del metallo. Quando la pipetta è inserita in una cella elettrochimica contenente una soluzione elettrolitica immiscibile con il solvente interno alla pipetta, se il contro elettrodo si trova in una seconda fase e viene chiuso il circuito elettrico, si crea uno scompensamento di carica tra le due soluzioni. A questo punto l'elettroneutralità può essere mantenuta esclusivamente in due modi: con il passaggio di una carica uguale e di segno opposto dalla soluzione esterna alla pipetta a quella interna o con l'uscita nel verso contrario di una carica uguale e dello stesso segno. Il trasferimento ionico è detto semplice se

è lo ione a passare da una fase ad un'altra unicamente sotto la spinta di un potenziale interfasele; è detto invece facilitato se un carrier (come ad esempio un etere corona presente nella fase organica) lo aiuta nell'impresa. Se la pipetta comunica con la seconda fase immiscibile tramite un'apertura micrometrica, l'area superficiale del filo di Ag/AgCl risulta molto maggiore rispetto all'apertura della punta. La differenza nelle aree superficiali nonché la velocità elevata di TE fanno sì che il processo limitante diventi il trasferimento ionico, che quindi determina l'andamento di corrente registrato in seguito all'applicazione del potenziale.

Le interfacce liquide supportate alla punta di una micropipetta hanno la caratteristica inusuale di mostrare campi di diffusione asimmetrici nelle scansioni voltammetriche di andata e di ritorno.²⁶ Come descritto nel paragrafo 2.2.2, lo ione si trasferisce dall'interno della pipetta all'esterno secondo una diffusione lineare mentre il processo inverso è controllato da una diffusione radiale. Questi due moti di cariche possono essere distinti facilmente durante un esperimento di voltammetria ciclica, in quanto l'espulsione dello ione dall'interno conduce ad un responso di corrente a picco mentre l'immissione di uno ione risulta in uno stato stazionario. La causa di questo comportamento è la dimensione relativa dell'apertura rispetto alla soluzione circostante: all'interno della pipetta il volume di liquido è contenuto in un tubicino dal diametro uguale a quello della superficie interfasele; all'esterno invece gli ioni sono liberi di muoversi in un volume molto maggiore e la diffusione sarà di tipo radiale.

6.2.3.1 Studi sulla finestra di potenziale tramite voltammetrie cicliche ad interfaccia liquida supportata da micropipette

Le micropipette fabbricate durante il lavoro di ricerca sono state caratterizzate con tecnica di voltammetria ciclica. E' stata utilizzata sempre la stessa coppia di solventi, acqua e DCE, ma sono stati cambiati gli elettroliti presenti. Lo scopo era di determinare la finestra di polarizzazione utile e gli ioni che ne limitavano il potenziale. A questo scopo sono stati aggiunti elettroliti con un diverso grado di idrofobicità sia in DCE che in acqua.

Gli esperimenti rivolti allo studio della finestra di potenziale sono stati effettuati con le micropipette fabbricate con il primo metodo descritto, quindi con un raggio della superficie interfasele a disco maggiore, compreso tra 35 e 80 μ m.

Operativamente, la punta di una micropipetta con parete esterna silanizzata, dal raggio di 35 μm , è stata immersa in una soluzione di 1,2 dicloroetano dapprima senza elettrolita [Cella 1] ed in seguito con tetraesilammonio tetrafenilborato (THATPB) in concentrazione 10mM, [Cella2]. Il controlettrodo è costituito da un filo di platino dal diametro di 0.5 mm e come riferimento è stato usato un filo di argento (*Quasi Reference Electrode*), entrambe immersi nella soluzione organica esterna alla micropipetta. Alla fine di ogni esperimento è stato aggiunto nella fase organica del ferrocene ed è stato misurato il potenziale del TE su UME di platino. In questo modo è stato possibile confrontare il potenziale dell'elettrodo di riferimento con uno standard interno.

[Cella 1]: $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl } 3\text{M in H}_2\text{O}$ (soluzione interna alla micropipetta) //
 //1,2DCE (soluzione esterna) / Ag (QRE)

[Cella 2]: $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl } 3\text{M in H}_2\text{O}$ // 1,2DCE, 10mM THATPB / Ag (QRE)

Una voltammetria eseguita nelle condizioni descritte in [Cella 1] è mostrata in Figura 6.14 e mostra una finestra di potenziale di circa 200 mV, compresa fra due trasferimenti ionici. Se si ammette la presenza di ioni disciolti anche in dicloroetano, i processi che potrebbero avvenire sono il trasferimento di $\text{Cl}^-_{\text{w}} \rightarrow \text{Cl}^-_{\text{DCE}}$ e $\text{K}^+_{\text{DCE}} \rightarrow \text{K}^+_{\text{w}}$ in riduzione e $\text{Cl}^-_{\text{DCE}} \rightarrow \text{Cl}^-_{\text{w}}$ e $\text{K}^+_{\text{w}} \rightarrow \text{K}^+_{\text{DCE}}$ in ossidazione. Il verso di queste reazioni è dato dalla direzione con cui si muovono gli elettroni: in riduzione al filo di Ag/AgCl interno alla micropipetta si ha $\text{AgCl}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ag}^0_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ mentre in ossidazione $\text{Ag}^0_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$. Osservando la curva voltammetrica di Figura 6.14 si nota come in ossidazione (limite sinistro della curva, per potenziali meno negativi) la scansione di ritorno non abbia picchi. Questo significa che non vi è alcuno ione che viene trasferito dall'esterno all'interno della pipetta. Il contributo di corrente che limita la finestra a potenziali negativi è quindi attribuito a $\text{K}^+_{\text{w}} \rightarrow \text{K}^+_{\text{DCE}}$ senza difficoltà. La forma della curva nella scansione di ritorno di riduzione è invece a picco, sintomo di una diffusione lineare e spiegabile solamente con la presenza di K^+ in DCE, che nella scansione di ritorno fuoriesce dalla fase acquosa ($\text{K}^+_{\text{w}} \rightarrow \text{K}^+_{\text{DCE}}$).

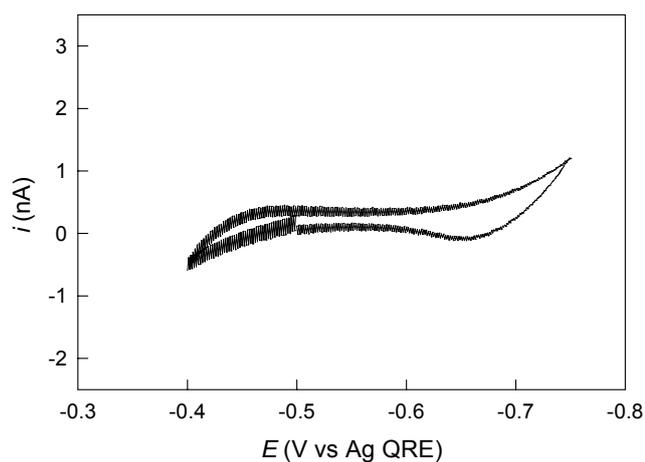


Figura 6.14. Voltammtria ciclica ottenuta con micropipetta in [Cella 1], $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

In seguito è stato aggiunto l'elettrolita di supporto THATPB 10 mM in DCE, [Cella 2]. Si può vedere dalla Figura 6.15 come ora entrambe le code di corrente mostrino un picco. Questo dimostra che la finestra di potenziale è limitata da ambedue i lati dal trasferimento degli ioni idrofobici presenti in DCE: $\text{TPB}^-_{\text{DCE}} \rightarrow \text{TPB}^-_{\text{w}}$ per il limite in ossidazione al posto del trasferimento di K^+ , e $\text{THA}^+_{\text{DCE}} \rightarrow \text{THA}^+_{\text{w}}$ per il limite in riduzione.

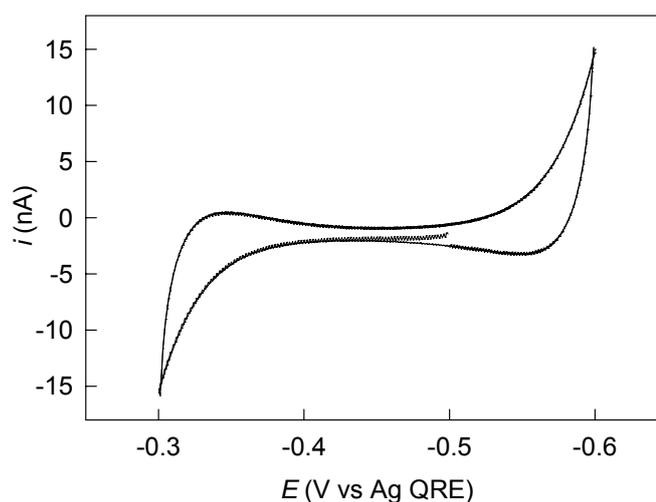


Figura 6.15. Voltammtria ciclica ottenuta con micropipetta in [Cella 2], $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

Una scansione in un range di potenziale maggiore nella regione ossidativa mostra chiaramente un picco a circa -0.1 V (Figura 6.16, riferibile alla [Cella 2]). Questo picco ha la forma classica per un processo limitato dalla diffusione lineare nella prima rampa di potenziale mentre ha una forma sigmoideale in quella di ritorno. Sarebbe quindi intuitivo pensare che il picco ossidativo rappresenti l'uscita di cariche positive dalla fase acquosa della micropipetta $\text{K}^+_{\text{w}} \rightarrow \text{K}^+_{\text{DCE}}$. Anche la scansione di ritorno però contiene sempre un picco, molto meno intenso del precedente, a circa -0.35 V , incompatibile con $\text{K}^+_{\text{DCE}} \rightarrow \text{K}^+_{\text{w}}$ e riferibile piuttosto a $\text{TPB}^-_{\text{w}} \rightarrow \text{TPB}^-_{\text{DCE}}$.

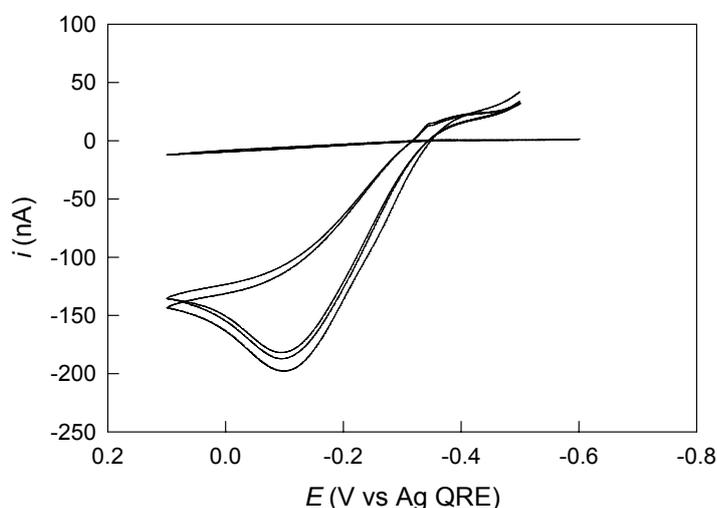


Figura 6.16. Voltammetria ciclica ottenuta con micropipetta in [Cella 2], $\nu = 0.1\text{ V s}^{-1}$.

In conclusione, è ipotizzabile che sia il trasferimento ionico di K^+ che di TPB^- avvengano contemporaneamente nella scansione di ossidazione. Dalle energie espresse in Tabella 6.5 si stima che TPB^- venga spinto per primo in acqua e, in seguito ad un ulteriore aumento di potenziale, anche K^+ inizi a muoversi in senso opposto. La concentrazione di KCl è di due ordini di grandezza maggiore di THATPB e ciò giustifica una corrente di grande intensità ($\sim 200\text{ nA}$) per il picco della scansione di andata (a -0.1 V) rispetto a quello della scansione di ritorno (a -0.35 V). Un'analisi quantitativa della corrente di picco è impossibile perché sarebbe inficiata dal contributo di due trasferimenti ionici ravvicinati.

In [Cella 3] è stato studiato il comportamento voltammetrico di una micropipetta non silanizzata esternamente, dal diametro di 160 μm e contenente una soluzione acquosa di LiCl; in questo modo si è cambiato il catione presente in fase acquosa con uno ancora più idrofilico, il cui potenziale di trasferimento ionico è maggiore rispetto a K^+ .

[Cella 3]: Ag/AgCl/LiCl 0.1M in $\text{H}_2\text{O}/1,2\text{DCE}$, 10mM THATPB/Ag (QRE)

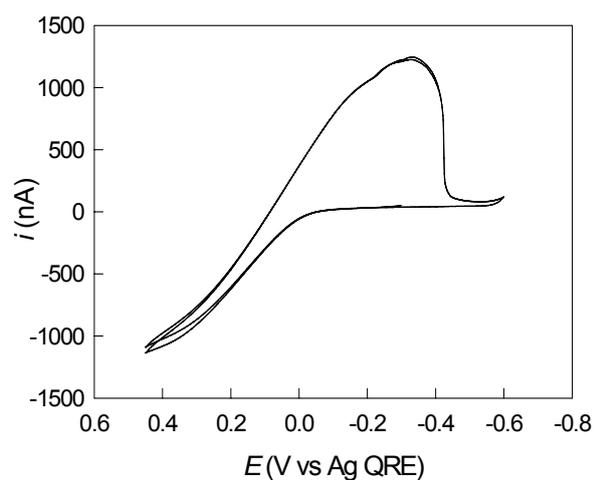


Figura 6.17a. Voltammetria ciclica ottenuta con micropipetta in [Cella 3], $\nu = 0.05 \text{ V s}^{-1}$.

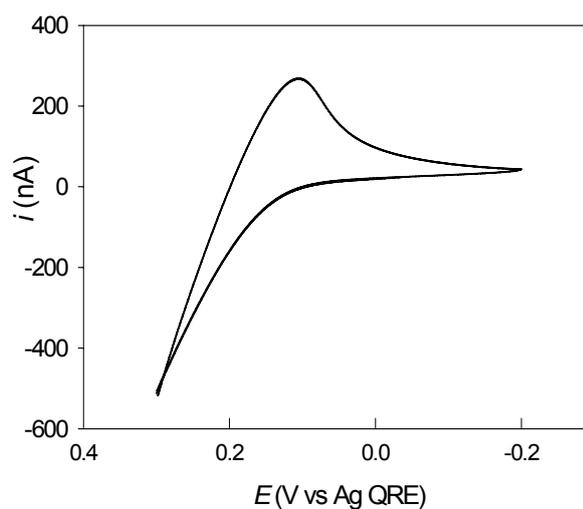


Figura 6.17b. Voltammetria ciclica ottenuta con micropipetta in [Cella 3], $\nu = 0.05 \text{ V s}^{-1}$.

Il responso di corrente (Figura 6.17a e 6.17b) è diverso dal precedente: si nota una curva sigmoidale in ossidazione (Figura 6.17a) ed un picco nella scansione di ritorno. Tale comportamento può essere spiegato con un primo trasferimento di cariche negative dalla fase organica a quella acquosa ($\text{TPB}^-_{\text{DCE}} \rightarrow \text{TPB}^-_{\text{w}}$), fenomeno che segue una diffusione radiale, ed in seguito una fuoriuscita dello stesso ione dalla pipetta al dicloroetano. Si nota altresì (Figura 6.17a) che quando si spinge l'ossidazione allo stato stazionario, la scansione di ritorno presenta una bassa ripetibilità ed un picco molto allargato mentre, se la scansione si interrompe prima, il picco di ritorno è più simmetrico (Figura 6.17b). Questo comportamento è forse dovuto alla formazione di coppie ioniche del tipo Li-TPB alla superficie dell'interfase, in seguito al trasferimento di TPB^- in acqua. Questo sale insolubile crea un film alla superficie interfasale che varia l'area reale della sonda dando come risultato una bassa riproducibilità della voltammetria; inoltre il sale LiTPB richiede una ulteriore energia di separazione e quindi una sovratensione per il trasferimento ionico di ritorno $\text{TPB}^-_{\text{w}} \rightarrow \text{TPB}^-_{\text{DCE}}$. Infine i valori di corrente tipici registrati per questo esperimento sono di un ordine di grandezza maggiori di quelli misurati con la pipetta precedente (diametro 70 μm , parete esterna silanizzata). Questo contributo è dovuto alla maggior area superficiale dell'interfaccia liquida. Ciò non è imputabile esclusivamente al diametro maggiore del foro della pipetta bensì all'assenza del trattamento che rendeva idrofobica la parete esterna: il menisco della soluzione acquosa ha ora la possibilità di espandersi aumentando di molto la superficie interessata al trasferimento ionico.

Confrontiamo ora le energie libere di trasferimento ionico presenti in letteratura per gli ioni in soluzione:

Tabella 6.5. Energie libere di trasferimento di carica per alcuni ioni.

	H^+	K^+	Na^+	ClO_4^-	Cl^-	TPB^-
$\Delta G_{tr}^\circ_{\text{w} \rightarrow \text{DCE}}$ (kJ mol ⁻¹)	2	52	56		52	
$\Delta G_{tr}^\circ_{\text{DCE} \rightarrow \text{w}}$ (kJ mol ⁻¹)				-17		35

(M.Yizhak, "Ion properties", Marcel Dekker, 1997; pp.216-217)

I dati presenti in Tabella 6.5 rappresentano la difficoltà energetica che incontra uno ione nell'attraversare la barriera interfase. Più una specie ha la sua carica schermata da gruppi ingombranti, più risulta solubile in un solvente poco polare. Così il tetrafenilborato ha un'energia libera di trasferimento verso il dicloroetano minore di zero, mentre i cationi metallici hanno tutti una energia positiva. Applicando un potenziale sempre più ossidativo alla cella, con cui si crea uno scompenso di cariche positive nella fase acquosa interna alla micropipetta, si avrà come risposta prima il trasferimento di tetrafenilborato in acqua ed in seguito, a potenziali maggiori, l'uscita di K^+ in dicloroetano. In presenza di litio cloruro si può vedere come sia solo il tetrafenilborato a partecipare al trasferimento ionico nella regione di potenziale investigata.

In ultimo è stato cambiato l'elettrolita disciolto in fase organica: al posto dell'anione tetrafenilborato (TPB^-) nel sale THATPB è stato aggiunto il tetrakis(4-clorofenil)-borato ($TPBCl^-$) come sale THATPBCl, come descritto in [cella 4].

[Cella 4]: $Ag/AgCl/H_2O, LiCl\ 0.1\ M // DCE, THATPBCl\ 10\ mM/Ag\ (QRE)$

Questo anione è ancora più idrofobico e la scansione voltammetrica mostra un aumento della finestra di potenziale in ossidazione, per un totale di circa 550 mV. In figura 6.18 sono mostrate le due curve voltammetriche registrate per la [Cella 3] e per [Cella 4], dove per quest'ultima si vede che il limite in ossidazione è aumentato e, non avendo una forma a picco nella scansione di ritorno, è determinato dal TI di $Li^+_{W \rightarrow DCE}$.

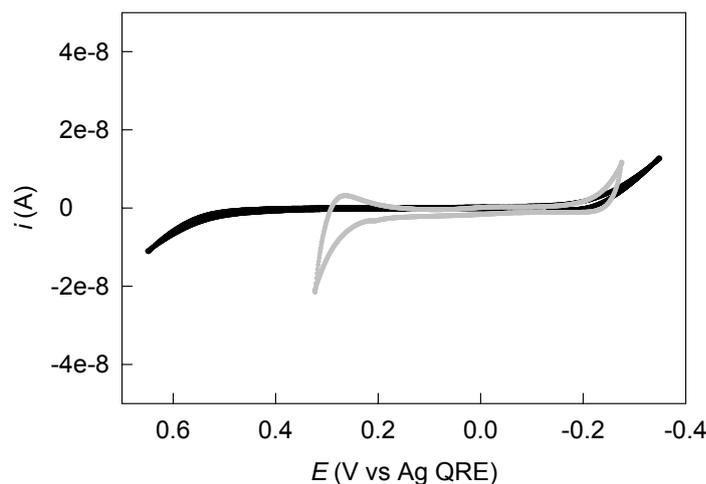


Figura 6.18. Voltammetria ciclica su micropipetta: [Ag/AgCl/H₂O, LiCl 0.1 M // DCE, THATPBCl 10 mM/Ag QRE] (Linea nera); [Ag/AgCl/H₂O, LiCl 0.1 M // DCE, THATPB 10 mM/Ag QRE] (Linea grigia); raggio $r = 50 \mu\text{m}$.

In conclusione, da questi studi sulla finestra di potenziale è possibile osservare come la forma della coda di corrente al limite della finestra sia in grado di fornire informazioni sul tipo di ione che limita la zona di polarizzabilità dell'interfase e su come l'ampiezza della finestra di potenziale dipenda dalla scelta degli elettroliti impiegati e dalla loro idrofobicità.

6.2.3.2 Studio del trasferimento ionico dello ione perclorato (ClO_4^-) ad interfaccia liquida supportata da micropipette

Per utilizzare una micropipetta come sonda SECM nello studio di una seconda interfaccia liquida è necessaria la presenza in soluzione di un mediatore, come nel caso di misure SECM per reazioni di trasferimento elettronico. Questo mediatore non deve però essere una specie elettroattiva, bensì uno ione, il cui potenziale di trasferimento ionico è compreso entro gli estremi della finestra di potenziale del sistema studiato. Come ione modello è stato scelto lo ione perclorato (ClO_4^-). La sua energia libera di Gibbs per il TI, $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}{}_{\text{w} \rightarrow \text{DCE}}$, per la reazione $\text{ClO}_4^-_{\text{w}} \rightarrow \text{ClO}_4^-_{\text{DCE}}$ è stata misurata essere pari a 17 kJ/mol ³³ ed in seguito al suo trasferimento in soluzioni acquose di LiCl forma un sale di litio solubile in acqua. Il sale tetraesilammonio perclorato (THAClO_4) è stato sciolto esclusivamente nella fase organica. Una voltammetria ciclica della reazione di trasferimento ionico di ClO_4^- tra DCE ed acqua alla superficie di una micropipetta dal raggio di $29.5 \mu\text{m}$ è mostrata in Figura 6.19; si nota una curva a sigmoide per

la scansione di andata, con un $E_{1/2}$ di circa 0.11 V ed un picco di ritorno a circa 0.07 V contro Ag (QRE). Avendo disciolto ClO_4^- solo in fase organica, è possibile una sua partizione nella fase acquosa e, per scoprire l'entità di questo fenomeno nelle condizioni sperimentali utilizzate, sono stati eseguiti ulteriori esperimenti voltammetrici. Lo scopo è di mettere a confronto un voltammogramma del bianco (ovvero H_2O , LiCl 0.1 M // DCE, THATPB 10 mM) (curva nera di Figura 6.19), uno della micropipetta riempita di soluzione acquosa pre-equilibrata con quella organica contenente perclorato ed in seguito messa in cella a contatto con la fase organica precedente (curva grigia di Figura 6.19) ed uno con la fase organica contenente perclorato in concentrazione 2 mM (curva blu di Figura 6.19).

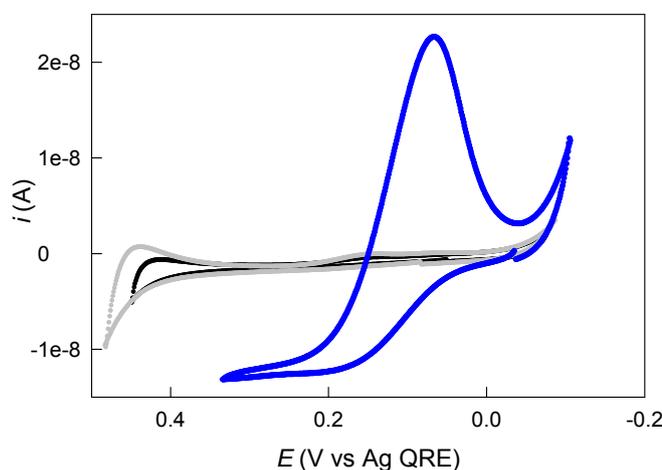


Figura 6.19. Voltammetrie cicliche a micropipetta ($r = 29.5 \mu\text{m}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$); Linea nera: $[\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_2\text{O}, \text{LiCl } 0.1 \text{ M} // \text{DCE}, \text{THATPB } 10 \text{ mM}/\text{Ag QRE}]$; Linea grigia: $[\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_2\text{O}, \text{LiCl } 0.1 \text{ M} \text{ (pre-equilibrata con DCE + THATPB + THAClO}_4) // \text{DCE}, \text{THATPB } 10 \text{ mM}/\text{Ag QRE}]$; Linea blu: $[\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_2\text{O}, \text{LiCl } 0.1 \text{ M} \text{ (pre-equilibrata)} // \text{DCE}, \text{THATPB } 10 \text{ mM}, \text{THAClO}_4 \text{ } 2 \text{ mM}/\text{Ag QRE}]$.

Dalle voltammetrie di Fig. 6.19 si nota come il contributo di corrente nella zona del picco catodico del perclorato (a circa +0.07 V) sia trascurabile sia per il bianco che per la soluzione acquosa pre-equilibrata con quella organica contenente ClO_4^- 2 mM (curve nera e grigia). In conclusione, nella fase acquosa pre-equilibrata vi è una frazione trascurabile di ione perclorato.

Una volta scelte le condizioni sperimentali si è passati allo studio dell'effetto della dimensione della punta e della velocità di scansione sulla forma dei voltammogrammi. A questo scopo sono state utilizzate tre pipette aventi

raggio della micro-ITIES differente e sono state esplorate varie velocità di scansione.

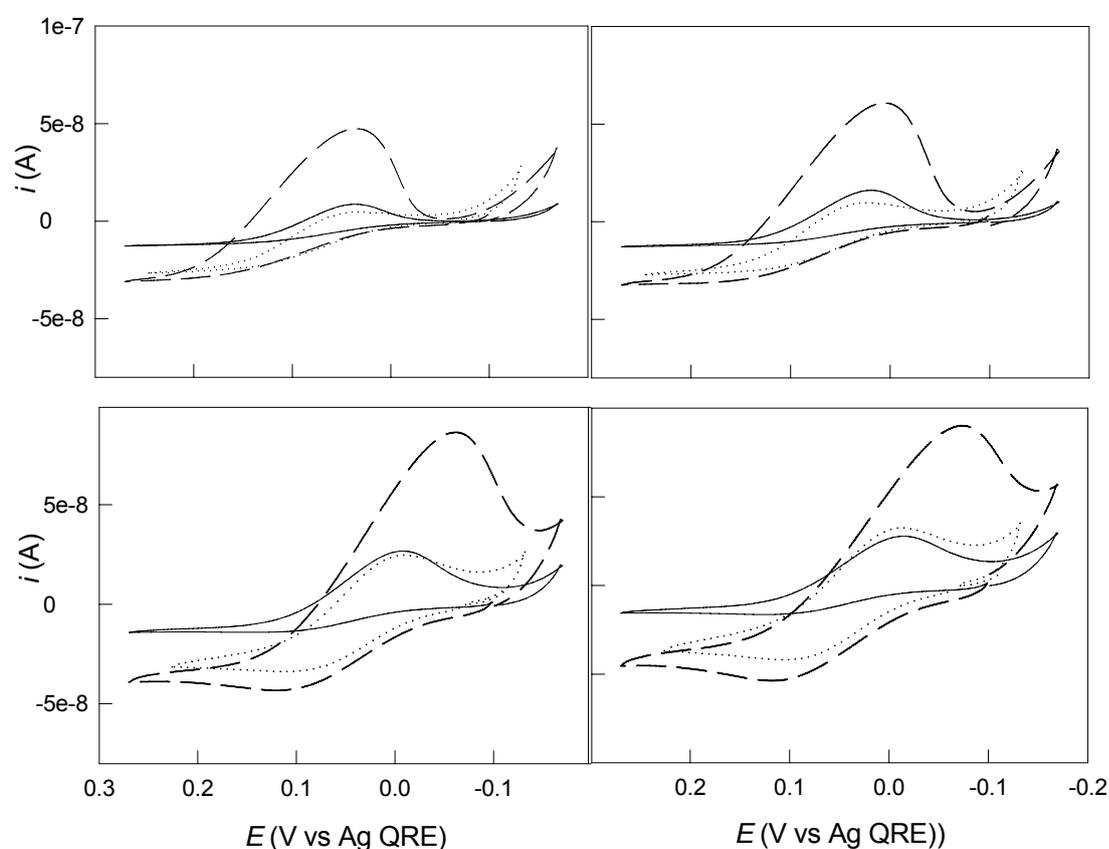


Figura 6.20. Voltammetrie cicliche per tre micropipette differenti nella medesima cella: Ag / AgCl / H₂O, LiCl 0.1 M // DCE, THATPB 10 mM, THAClO₄ 1 mM / AgQRE; Linea continua: $r = 29.5 \mu\text{m}$, Linea punteggiata: $r = 50 \mu\text{m}$, Linea tratteggiata: $r = 61.5 \mu\text{m}$. In alto a sx: $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; in alto a dx: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; in basso a sx: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; in basso a dx: $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Alcuni risultati di questa analisi sono esposti in Figura 6.20 dove è possibile notare come, per esempio, la pipetta con area minore (linea continua) abbia un regime completamente radiale per tutte le velocità di scansione esplorate, ovvero la corrente limite anodica è indipendente dalla velocità e non presenta alcuna deformazione della forma a sigmoide. Viceversa la pipetta più grande (linea tratteggiata) subisce una sensibile variazione sia nella forma che nel contributo di corrente e questo è dovuto all'instaurarsi di un regime di diffusione misto radiale-lineare. In base a queste considerazioni è stato estrapolato il valore del coefficiente di diffusione dello ione perclorato in DCE tramite voltammetria

ciclica dal valore di corrente limite anodica per la pipetta con raggio più piccolo. Infatti, in regime di diffusione radiale la corrente limite è costante e dipende linearmente dal coefficiente di diffusione (vedi eq. 2.33). Il valore ottenuto per $D_{\text{ClO}_4^{(DCE)}}$ è $5.32 \text{ E-6 cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

La successiva analisi del responso voltammetrico delle micropipette costruite ha riguardato la verifica della dipendenza lineare tra la corrente misurata e la concentrazione dello ione. Grazie al trasporto di massa puramente radiale riscontrato per il TI $\text{ClO}_4^-_{\text{W} \rightarrow \text{DCE}}$ a basse velocità di scansione e per micropipette con raggio minore di $30 \text{ }\mu\text{m}$, è stato possibile verificare che la relazione tra corrente limite e concentrazione del perclorato in soluzione fosse quella prevista dall'equazione valida per UME solidi, $i = 4nFD Cr$, con n pari al numero di cariche scambiate durante il trasferimento ionico, F la costante di Faraday, D il coefficiente di diffusione del perclorato in DCE ($D_{\text{ClO}_4^{(DCE)}}$), r il raggio della micropipetta e C la concentrazione dello ione studiato. La calibrazione è stata effettuata per una micropipetta trattata con cloro-trimetilsilano (per rendere la parete esterna idrofobica) e per una non trattata (Figura 6.21) e ha dimostrato per entrambe l'attesa dipendenza lineare.

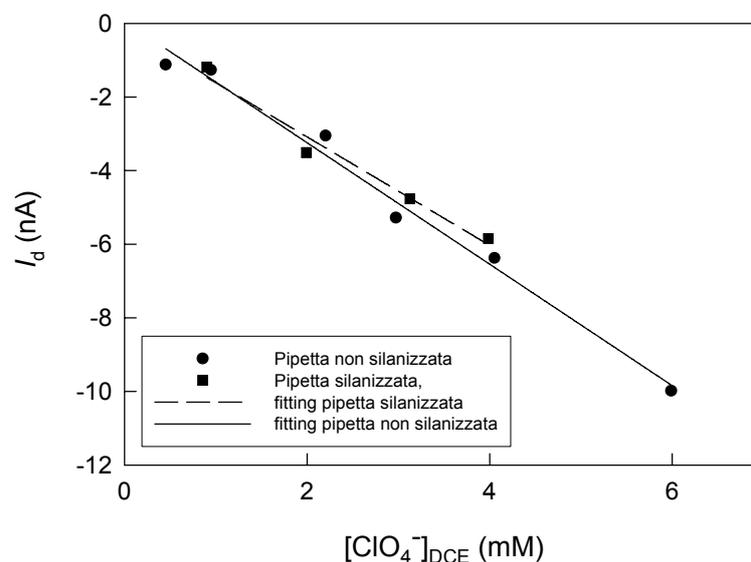


Figura 6.21. Calibrazione micropipette: misura della corrente in stato stazionario per varie concentrazioni di ione perclorato in fase organica (DCE, 0.01 M THATPB). Fase acquosa interna alla micropipetta contenete LiCl 0.1 M. Confronto tra micropipetta con parete esterna idrofobica (■, linea tratteggiata) ed idrofilica (●, linea continua); $r = 14 \text{ }\mu\text{m}$; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

I risultati hanno confermato l'attendibilità del responso di corrente della micropipetta fornendo quindi uno strumento per ricavare il valore di concentrazione dello ione perclorato da una voltammetria ciclica in una soluzione a concentrazione incognita.

6.2.3.3 Studio del TI dello ione perclorato ad interfaccia liquida polarizzata esternamente

Il passo successivo è rappresentato dallo sfruttamento delle proprietà delle micropipette per gli scopi prefissati e cioè per lo studio via SECM del TI dello ione perclorato (ClO_4^-) attraverso un'interfaccia liquida a cui è applicato un potenziale esterno.³⁴ Tale interfaccia è quella creatasi tra una goccia (volume 1 μL) di soluzione elettrolitica acquosa adagiata sulla superficie di un elettrodo di platino (diametro 1 mm) ed una soluzione organica DCE che la ricopre, come mostrato schematicamente in Figura 6.22.

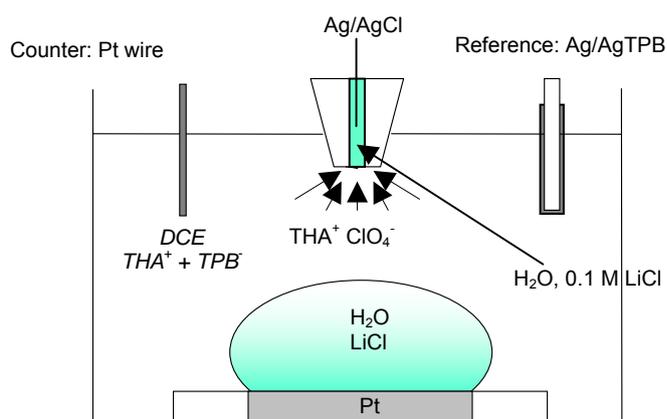


Figura 6.22. Schema del sistema sperimentale utilizzato: la micropipetta è riempita di H_2O , 0.1 M LiCl . La soluzione organica è DCE, 0.01 M THATPB , 0.002 M THAClO_4 .

Gli esperimenti SECM svolti sono stati di due tipi. Una serie di misure in *feedback mode*, in cui la corrente alla micropipetta, polarizzata al potenziale di trasferimento ionico del perclorato in regime di stato stazionario è stata registrata in funzione del suo avvicinamento progressivo alla goccia di acqua. In maniera simile sono state effettuate anche delle scansioni orizzontali della superficie interfase a distanza fissa tra la micropipetta e la goccia di soluzione acquosa. Il secondo tipo di esperimenti consiste invece nella registrazione di voltammetrie

cicliche alla micropipetta ad una distanza costante dall'interfase ma con diversi potenziali applicati all'elettrodo di platino substrato. In questo modo è risultata relativamente semplice la misura quantitativa di concentrazione dello ione perclorato nelle vicinanze della regione interfase. Grazie a questo esperimento siamo stati in grado di evidenziare anche l'effettiva diminuzione della concentrazione di ione dovuta al suo trasferimento in fase acquosa, forzato dall'imposizione di un potenziale di passivazione all'elettrodo di platino substrato.

Il primo esperimento effettuato è stato la registrazione di curve di *feedback* negativo, cioè, curve di approccio su superfici isolanti. Lo scopo di queste misure preliminari era di verificare l'andamento della curva rispetto alle previsioni teoriche e stimare il rapporto RG della micropipetta. Come si può osservare in Figura 6.23 la curva sperimentale, effettuata su di un substrato in teflon, è "fittata" con buona approssimazione dalla curva teorica pertinente, relativa ad un RG pari a 20.

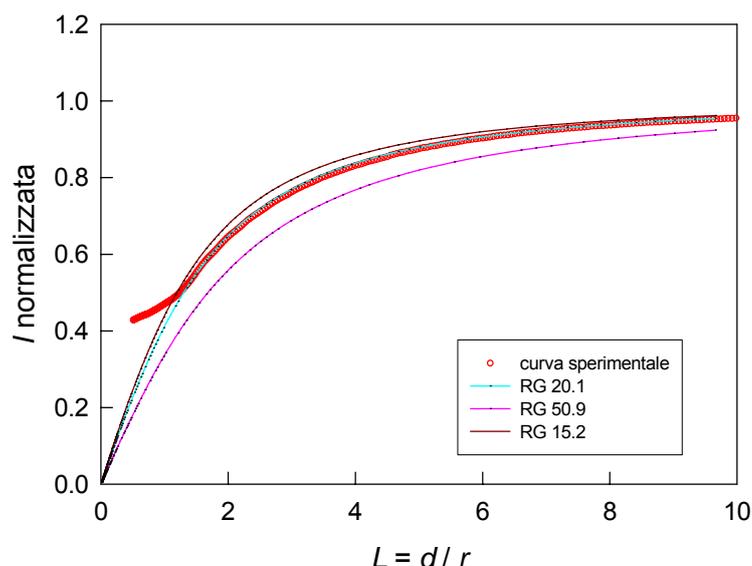


Figura 6.23. Curva di approccio con micropipetta $r = 14 \mu\text{m}$ su teflon, $E_{\text{micropipetta}} = 0.2 \text{ V vs Ag QRE}$, $v = 1 \mu\text{m s}^{-1}$.

È importante notare che la curva di approccio teorica per il *feedback* negativo è stata ricavata dall'equazione risolta per una reazione di trasferimento elettronico (eq. 3.26) e, vista la buona sovrapposizione dimostrata dalla Figura 6.23, è possibile affermare che le misure SECM di *feedback* positivi e negativi, in cui è il

fenomeno della diffusione a limitare la corrente registrata, sono uguali per i due tipi di trasferimento di carica.

Successivamente sono state registrate le curve di approccio sopra l'interfaccia liquida acqua/DCE, applicando contemporaneamente nella goccia di soluzione acquosa una differenza di potenziale tramite l'elettrodo di platino a disco sul fondo della cella. Alcune delle curve ottenute sono riportate in Figura 6.24, per ognuna delle quali è stato applicato all'elettrodo substrato un potenziale positivo, compreso tra +0.2 e +1.0 V (vs Ag/AgTPB).

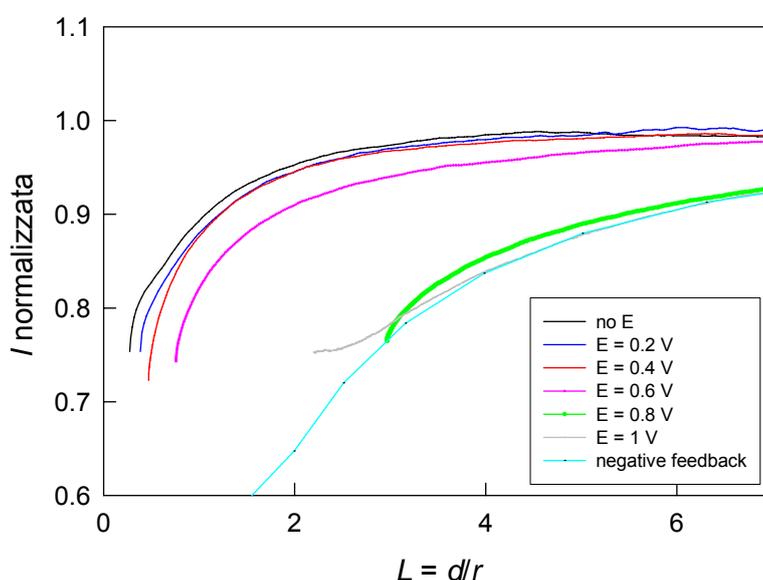


Figura 6.24. Curve di approccio con micropipetta in cella Ag / AgCl / H₂O, 0.1 M LiCl (dentro la pipetta) // 1,2 DCE, 0.01 M THATPB, 0.002 M THAClO₄ / AgTPB / Ag in funzione del potenziale applicato all'elettrodo substrato. Dall'alto verso il basso: Pt non polarizzato; $E_{Pt} = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ V vs Ag/AgTPB; Quiet Time: 30 s.

Nei casi, come questo, di trasferimenti ionici ad interfacce liquide, il *feedback* non è dovuto alla rigenerazione della specie redox di partenza ad opera di un trasferimento elettronico ma alla maggiore quantità di ioni presenti in soluzione apportati dal substrato (l'interfaccia liquida). Per esempio, un *feedback* positivo implica un continuo apporto di ione perclorato nella fase organica prossima alla fase acquosa durante l'avvicinamento della punta SECM mentre un *feedback* negativo significa che il substrato si comporta come una parete solida, che impedisce la diffusione del soluto alla sonda. Un approccio effettuato con una micropipetta sulla goccia di fase acquosa senza applicazione di un potenziale

all'elettrodo di platino substrato porta ad una curva non perfettamente sovrapponibile ad un *feedback* negativo, come ci si aspetterebbe dato che il perclorato è disciolto solo nella fase organica; ciò è probabilmente dovuto alla dissoluzione di una minima quantità di perclorato anche in acqua. Un calcolo quantitativo della concentrazione di perclorato in funzione della distanza implicherebbe la risoluzione delle equazioni del flusso di carica nel sistema sperimentale specifico mentre qualitativamente è possibile affermare che un aumento positivo del potenziale di substrato (nel senso dell'ossidazione del platino) porta ad una diminuzione nel *feedback* misurato dalle curve di approccio. Questo fenomeno è spiegabile solamente con un flusso netto di ioni negativi dalla fase organica a quella acquosa del tipo $\text{ClO}_4^-_{\text{DCE}} \rightarrow \text{W}$. Il richiamo di tali cariche nella fase acquosa è riconducibile alla polarizzazione della superficie di platino substrato che, al di sopra di un certo valore di potenziale, inizia a passivarsi e crea una carica positiva non compensata nella fase con cui è a contatto. Questa non è equilibrabile in altra maniera se non con il trasferimento di carica interfase in quanto il controlettrodo giace in una seconda fase. Tra tutti gli ioni presenti nella cella elettrochimica, quello di carica appropriata più energeticamente disposto a trasferirsi è il perclorato dal DCE all'acqua, come mostrato in Tabella 6.5. È infatti visibile dalla Figura 6.24 come sia avvenuta una progressiva diminuzione del *feedback* con l'aumento del potenziale di substrato e, al di sopra del potenziale di 0.8 V, come le curve di approccio sperimentali si sovrappongano ad una con *feedback* negativo.

Un secondo metodo per visualizzare il gradiente di concentrazione di ione perclorato indotto dalla polarizzazione dell'elettrodo di platino substrato è quello di effettuare una scansione orizzontale a distanza fissa al di sopra dell'interfaccia liquida e registrare la corrente per diversi potenziali applicati al substrato. Questa misura è stata fatta eseguendo preventivamente una curva di approccio sulla goccia di soluzione acquosa fermandola prima del contatto con la stessa. Dal confronto di questa curva con una curva di approccio registrata precedentemente fino al contatto con l'interfaccia liquida si è calcolata la posizione della sonda rispetto alla goccia d'acqua. In Figura 6.25 sono mostrate le curve normalizzate di corrente, divisa per la corrente limite non perturbata, contro la distanza percorsa orizzontalmente divisa per il raggio della micropipetta. È bene ricordare che le differenze di corrente misurate durante una scansione effettuata sopra ad una

superficie avente una uniforme attività elettrochimica sono dovute alla distanza della punta dal substrato.

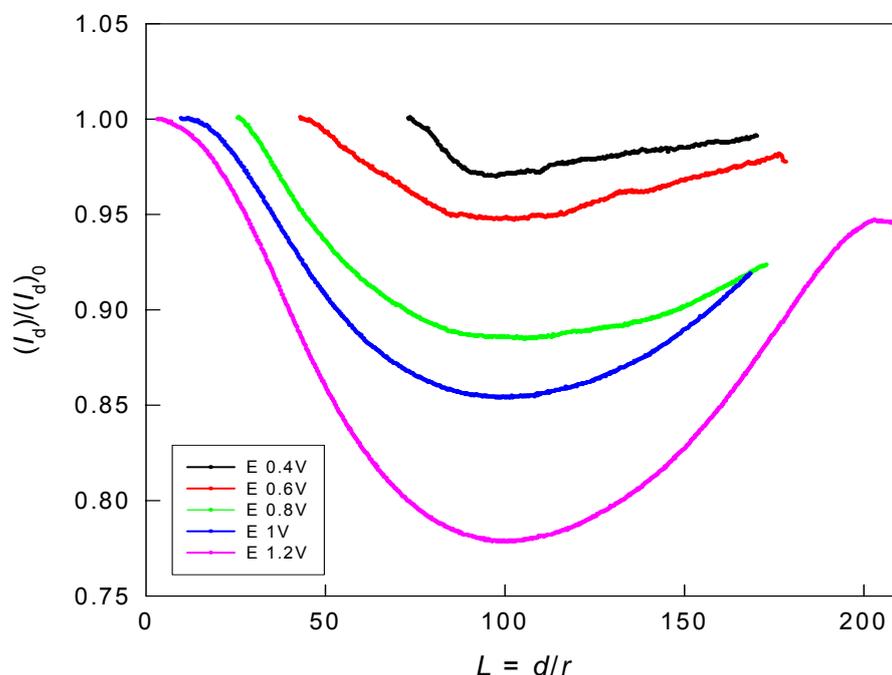


Figura 6.25. Scansione orizzontale della superficie della goccia di acqua, 0.1 M LiCl con micropipetta: $r = 14 \mu\text{m}$; distanza di circa $24 \mu\text{m}$ dalla goccia.

Qui, in maniera simile alle curve di approccio, si può notare come per un aumento del potenziale al platino substrato vi sia una progressiva diminuzione della corrente misurata sebbene la distanza dalla goccia di acqua rimanga sempre la stessa. Questa curva di corrente, facilmente correlabile alla concentrazione, indica come il gradiente di concentrazione per il perclorato in fase organica si espanda sempre più all'interno della soluzione man mano che aumenta lo scompenso di cariche creato in fase acquosa dall'ossidazione dell'elettrodo di platino.

Grazie alla calibrazione delle micropipette precedentemente effettuata ed alle caratteristiche della strumentazione SECM è stato possibile effettuare delle voltammetrie ad una distanza fissa dall'interfase e, dalla corrente limite della scansione di andata di queste, misurare la concentrazione di ione perclorato in quel punto. Una volta applicato un potenziale di ossidazione al platino substrato durante tali voltammetrie è stato possibile vedere la corrente diminuire progressivamente all'aumentare di tale potenziale. Sono stati costruiti una serie di

grafici del logaritmo naturale della concentrazione normalizzata di perclorato contro il potenziale applicato, Figure 6.26 e 6.27, dove è stato possibile osservare come la variazione della funzione interpolante segua un andamento a sigmoide. Questo andamento è tipico per una distribuzione di Boltzmann di un soluto ed indica come la concentrazione di particelle cariche varia, se soggetta ad una perturbazione elettrica esterna. In Figura 6.26 è possibile notare come la concentrazione limite raggiunta per potenziali applicati al platino al di sopra di 1.6 V dipenda esclusivamente dalla distanza della sonda dalla superficie dell'interfaccia liquida, che è la fonte della perturbazione elettrica. Questo è dovuto al fatto che il profilo di concentrazione del perclorato parte da un valore basso in prossimità dell'interfase liquida per poi degradare nella fase organica verso il valore di concentrazione del bulk, quindi se la punta della micropipetta è più lontana dall'interfase allora la diminuzione di concentrazione di perclorato sarà meno vistosa e viceversa.

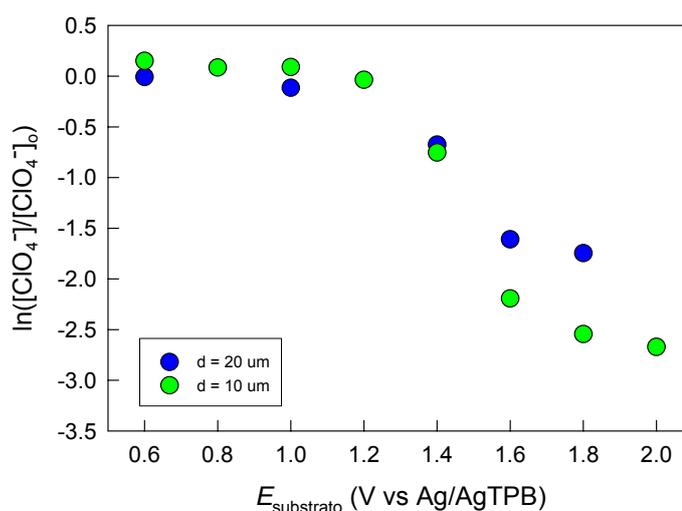


Figura 6.26. Gradiente di concentrazione dello ione perclorato in fase organica a differenti distanze dall'interfase, calcolato da corrente limite alla micropipetta.

In Figura 6.27 è infine riportato come la variazione di pH nella soluzione acquosa influenzi l'energia del trasferimento ionico all'interfaccia liquida. Questo studio è stato pensato per cercare un collegamento fra i fenomeni di passivazione del platino, che coinvolgono specie differenti³⁵ quali ioni Cl^- , OH^- , H^+ e molecole d'acqua, ed il potenziale di trasferimento ionico all'interfaccia liquida. Si è notato che in presenza di acido cloridrico in fase acquosa (pH 2) la curva a sigmoide sia

spostata a valori di potenziale sensibilmente meno positivi, mentre a pH basici (pH 12) essa sia traslata di poco rispetto alla curva a pH neutro.

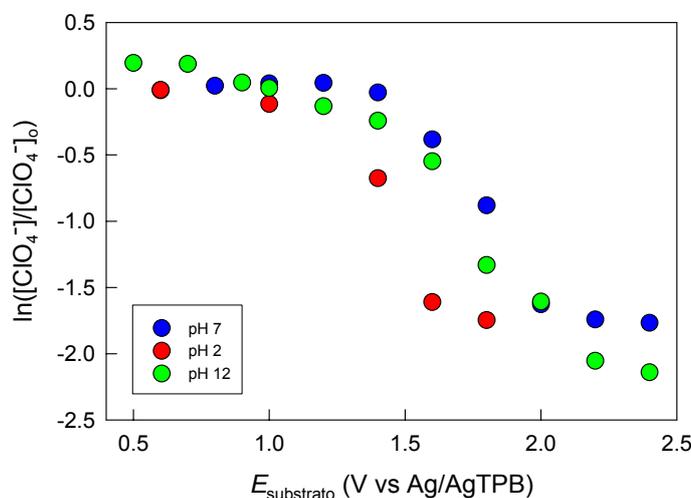


Figura 6.27. Gradiente di concentrazione dello ione perclorato in fase organica in prossimità dell'interfase (circa 20 μm) per diversi valori di pH in fase acquosa.

Il risultato è però inatteso in quanto in prossimità della superficie di platino l'aumento di ioni H^+ dovrebbe traslare la finestra di polarizzazione a valori di potenziale più positivi, dato che il processo di passivazione risulta sfavorito. Allo scopo di ottenere maggiore chiarezza su questo punto è stata misurata la differenza di potenziale (d.d.p.) tra le due fasi nei tre diversi ambienti di pH. Questo è stato fatto semplicemente misurando, tramite $E_{1/2}$ da misure di voltammetria ciclica, il potenziale di ossidazione del mediatore elettrochimico ferrocenemetanolo disciolto in DCE, avendo cura di posizionare il controlettrodo (filo di platino) ed il riferimento (filo d'argento) dapprima in fase acquosa ed in seguito in fase organica. La differenza tra i due valori di potenziale è ascrivibile esclusivamente alla d.d.p. interfasale. Il risultato è una d.d.p. pari a 18 mV per pH = 7 ; -13.5 mV per pH = 12 e - 46 mV per pH = 2. Questi valori sono in buon accordo con le curve di Figura 6.27 ed indicano come il trasferimento ionico in un ambiente acquoso di tipo acido sia favorito dalla differenza di potenziale di Galvani maggiore che in ambiente neutro o basico. Tuttavia il motivo di questa differenza di energia tra i vari ambienti non è ancora stato chiarito.

In conclusione, con questo lavoro è stato per la prima volta studiato il trasferimento ionico ad interfacce liquide indotto dall'ossidazione di un elettrodo di platino immerso in una delle due fasi. E' stato notato come al di sopra del limite di polarizzabilità della superficie di un elettrodo di platino metallico in soluzione acquosa si produca un flusso di ioni di carica appropriata attraverso l'interfaccia liquida stessa per soddisfare le condizioni di elettroneutralità delle fasi e che questo flusso dà luogo ad un gradiente di concentrazione visibile attraverso analisi SECM di tipo voltammetrico, misurate con micropipette in prossimità di tali interfacce.

Un futuro sviluppo di questa ricerca sarà rivolto all'indagine di come questo flusso di cariche influenzi la differenza di potenziale interna dell'interfase e di come si possano studiare gli effetti della variazione di energia libera nei trasferimenti elettronici interfaseali.

6.3 Studio SECM della diffusività di una sonda molecolare all'interfaccia liquido/polimero rigonfiato

I polimeri funzionali ramificati (Cross-linked Functional Polymers: CFPs), anche noti come resine funzionali, sono materiali organici macromolecolari ramificati costituiti da catene interconnesse tra loro covalentemente, dove la ramificazione è stata compiuta utilizzando co-monomeri vinilici durante la reazione di polimerizzazione³⁶. I CFPs tipo gel sono materiali economicamente interessanti in quanto sono usati in svariati campi di cui alcuni esempi di successo sono l'utilizzo come scambiatori ionici³⁷, reagenti in "fase solida" nelle sintesi organiche³⁸, supporti per la catalisi di metalli³⁹ e ultimamente anche come supporti per la crescita di nanoparticelle a dimensione controllata.⁴⁰ I polimeri CFPs tipo gel sono dei substrati "non convenzionali" e possono essere visti come una soluzione di catene polimeriche interconnesse che danno luogo ad un mezzo poroso che consente la diffusione di soluti dalle appropriate dimensioni. Questi polimeri, se immersi in un solvente, hanno la capacità di gonfiarsi assorbendo il liquido, creando così un nuovo ambiente, le cui caratteristiche possono differire anche sensibilmente da quelle della soluzione. Conseguentemente la cinetica e la termodinamica di reazioni di varia natura all'interno della matrice polimerica possono subire variazioni altrimenti impossibili da raggiungere.

Un recente lavoro sviluppato anche nel nostro laboratorio di ricerca⁴¹ ha riguardato lo studio della diffusività all'interno di una serie di CFPs. I polimeri tipo gel sono stati preparati con la stessa procedura di allora, partendo dal monomero 1-vinilpirrolidin-2-one che è stato ramificato per co-polimerizzazione con N, N-metilene bisacrilammide sotto esposizione di raggi γ (sorgente di ⁶⁰Co per un tempo di 18 ore, velocità di dose 0.154 Gy s⁻¹). Le resine sono caratterizzate da diversi gradi di reticolazione: con l'1, 2, 3, 4 e 5 % di agente reticolante N,N-metilene bisacrilammide (chiamati rispettivamente M1, M2, M3, M4 ed M5) e sono state studiate, dal punto di vista elettrochimico, con tecnica di voltammetria ciclica ad un ultramicroelettrodo (UME) per misurare il comportamento di una specie elettroattiva confinata all'interno del polimero rigonfiato, immerso in dimetilformammide⁴¹ (DMF, 0.6 M tetraetilammonio perclorato TEAP). Sono stati così misurati valori del coefficiente di diffusione per una molecola sonda, elettrochimicamente attiva, come il 2,2,6,6-tetrametil-4-oxo-

1-ossipiperidina (TEMPONE) all'esterno e all'interno delle varie matrici polimeriche (vedi Figura 6.28).

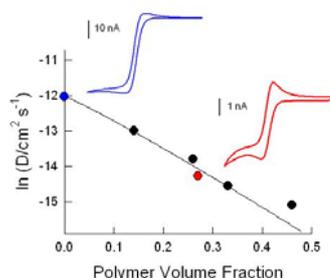


Figura 6.28. Grafico di logaritmo naturale del coefficiente di diffusione di TEMPONE all'interno del polimero rigonfiato (in DMF, 0.6 M TEAP) contro il parametro φ , frazione di volume del polimero, indicatore della “densità” del polimero rigonfiato. Gli esperimenti voltammetrici sono stati effettuati su elettrodo di platino ($r = 11.1 \mu\text{m}$), in DMF, 0.6 M TEAP.⁴¹

La variabile φ , frazione di volume del polimero, è stata ricavata per quantificare la percentuale in peso del polimero secco rispetto al peso totale del polimero rigonfiato a causa dell'immersione in un solvente. φ è stato calcolato dall'eq. 6.5⁴¹:

$$\varphi = (w / d_{PVP}) / [(100-w) / d_{DMF} + w / d_{PVP}] \quad (6.5)$$

Dove con w si intende il peso del polimero rigonfiato dopo un tempo sufficientemente lungo di immersione, d_{PVP} e d_{DMF} rappresentano la densità rispettivamente del polivinilpirrolidone (PVP) e del solvente utilizzato dimetilformammide (DMF). In questa formula, la densità del PVP viene considerata uguale a quella dei campioni di polimero studiati.

E' interessante notare come, passando dall'esterno all'interno del polimero, sia la corrente misurata che la forma delle curve voltammetriche cambino (vedi Figura 6.28 e Figura 6.34). Questi effetti sono dovuti al diverso ambiente che circonda l'elettrodo: non più una soluzione ma un mezzo decisamente più viscoso. La velocità di trasporto di massa di un mediatore redox che reagisce alla superficie di un elettrodo è diminuita e questo si riflette in una diminuzione del coefficiente di diffusione. Se la velocità di trasporto di massa di una specie redox diminuisce allora anche la dinamica di diffusione all'elettrodo

durante una reazione di TE ne risente passando da un regime radiale ad uno lineare. In altre parole la curva voltammetrica cambia forma. Si passa da una tipicamente a sigmoide ad una a picco reversibile, a causa del fatto che la molecola sonda subisce un confinamento all'interno dei pori del polimero. L'equazione qui riportata (eq.6.6) è stata sviluppata da Aoki (vedi paragrafo 2.2.2, eq. 2.33) proprio per prendere in considerazione la corrente ad un elettrodo avente un regime di diffusione misto radiale-lineare, rappresentato dal parametro p (quando p è uguale a zero la corrente risulta indipendente dalla velocità di scansione, caratteristica propria di un regime puramente radiale). Dalla corrente massima della scansione di ossidazione è stato ricavato il coefficiente di diffusione tramite questa equazione:

$$i = 4nFDcr[0.34\exp(-0.66p)+0.66-0.13\exp(-11/p)+0.351p] \quad (6.6)$$

dove con il parametro p si intende $(nFvr^2/RTD)^{1/2}$, n è il numero di elettroni scambiati, F la costante di Faraday, v la velocità di scansione, R la costante dei gas, T la temperatura in Kelvin, c la concentrazione della molecola sonda, r il raggio elettrodico e D il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva nell'ambiente di reazione.

La microscopia elettrochimica a scansione (SECM) applicata a questo sistema sperimentale consente di registrare curve voltammetriche ad UME a differenti distanze dal polimero ed è in grado di studiare nel dettaglio la superficie della matrice polimerica con risoluzione nanometrica. Sono state quindi effettuate voltammetrie cicliche ad UME di platino (raggio r pari a 12.5 μm) per l'ossidazione della molecola sonda TEMPONE a distanze sempre minori tra la punta SECM e la superficie del polimero, allo scopo di studiare il comportamento della regione interfase soluzione/polimero rigonfiato. Per ogni posizione della punta sono state fatte voltammetrie a cinque velocità di scansione (0.02, 0.05, 0.1, 0.2 e 0.4 V/s) ed è stato ricavato il coefficiente di diffusione come una media dei cinque valori calcolati. In seguito la sonda SECM è stata spinta in profondità all'interno del campione per misurare il coefficiente di diffusione del TEMPONE all'interno dell'ambiente polimerico stesso. Una serie di esperimenti successivi su zone diverse del polimero ha mostrato una certa disomogeneità della superficie ovvero la diminuzione di mobilità rilevata non è sempre la stessa. Le cause sono

probabilmente dovute a delle disomogeneità durante la fase di polimerizzazione anche se una media dei risultati preliminari è sufficientemente in accordo con quelli di letteratura. Per esempio, il coefficiente di diffusione D all'interno del polimero M1 misurato via SECM è pari a $2.83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ mentre quello misurato in letteratura⁴¹ è di $1.88 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. I risultati degli esperimenti sui cinque campioni di polimero analizzati sono visibili nelle Figure 6.29, 6.30 e 6.31 in cui sono stati posti in grafico il logaritmo del coefficiente di diffusione della molecola sonda TEMPONE in funzione della distanza. Come origine dell'asse delle ascisse è stato preso il punto in cui il coefficiente di diffusione ha mostrato una diminuzione pari o superiore all'1 % del valore ottenuto a grande profondità all'interno del polimero, circa $2700 \text{ }\mu\text{m}$.

È possibile evidenziare tre zone a diversa mobilità nel nuovo ambiente del polimero rigonfiato. La prima, di dimensioni micrometriche, vede una scarsa diminuzione del coefficiente di diffusione ed è particolarmente estesa, qualche centinaio di μm , nel caso di polimeri con basso grado di reticolazione. Questa zona è il risultato della fusione del polimero con la soluzione a causa del rigonfiamento del campione. La diffusione non subisce una grande variazione perché l'ambiente è costituito per la maggior parte da molecole di solvente e da alcuni filamenti di polimero. I campioni con alto grado di reticolazione, come M4 ed M5, sono più compatti e quindi lo spessore di questa prima zona, che fa da connessione tra polimero e soluzione, è ridotto ad una decina di μm .

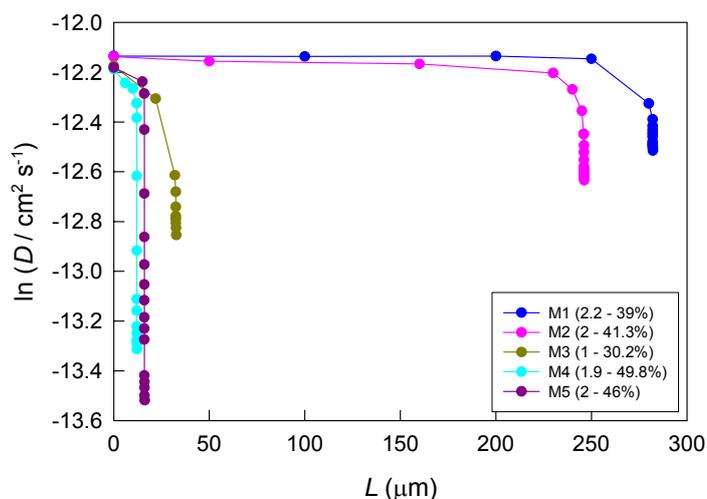


Figura 6.29. Dipendenza del coefficiente di diffusione del TEMPONE nei polimeri rigonfiati M1-5 a distanze differenti in prossimità dell'interfaccia DMF 0.6 M TEAP/polimero rigonfiato da voltammetrie cicliche, UME di Pt $r = 12.5 \text{ }\mu\text{m}$.

La seconda zona che si riscontra sperimentalmente è caratterizzata da una drastica diminuzione del coefficiente di diffusione in una ristretta dimensione spaziale. Durante gli esperimenti SECM in questa regione gli spostamenti della sonda sono stati effettuati con la massima risoluzione spaziale, consentita dai motori piezoelettrici, pari ad 1 nm. Questa è da considerarsi come la superficie del polimero vera e propria e possiede due caratteristiche fondamentali. La prima è che indipendentemente dalla densità del polimero, ovvero dal grado di reticolazione e dal punto in cui è stata effettuata la misura, la dimensione della regione interfasciale è pressoché costante e compresa tra i 15 ed i 20 nm. La seconda proprietà della superficie polimerica è che la diminuzione del coefficiente di diffusione è proporzionale al grado di reticolazione. Ovvero, maggiore è la “compattezza” del polimero, minore è il coefficiente di diffusione al suo interno.

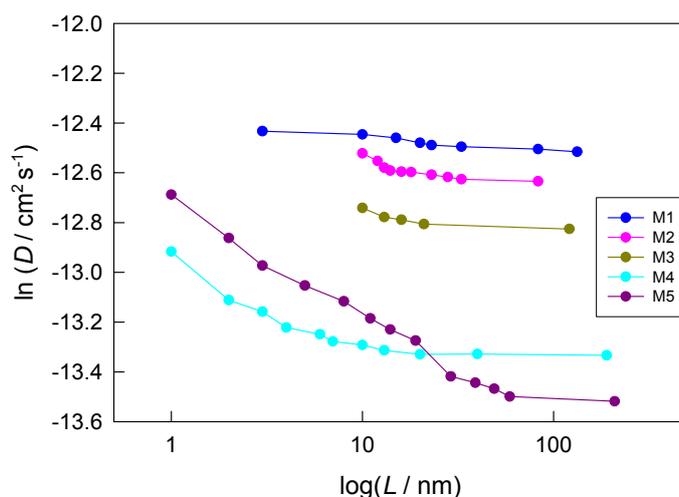


Figura 6.30. Dipendenza del coefficiente di diffusione del TEMPONE nei polimeri rigonfiati M1-5 in funzione della distanza (in nm) all'interfaccia DMF 0.6 M TEAP/polimero rigonfiato in scala logaritmica; da voltammetrie cicliche, UME di Pt $r = 12.5 \mu\text{m}$.

Il terzo risultato, evidenziato dalla Figura 6.31, è dato dal coefficiente di diffusione del TEMPONE misurato all'interno del polimero rigonfiato. Ci saremmo aspettati un coefficiente di valore costante, in accordo con una struttura omogeneamente distribuita della matrice. Invece è stato riscontrato un continuo calo del coefficiente D , con l'aumento della profondità della sonda nel campione.

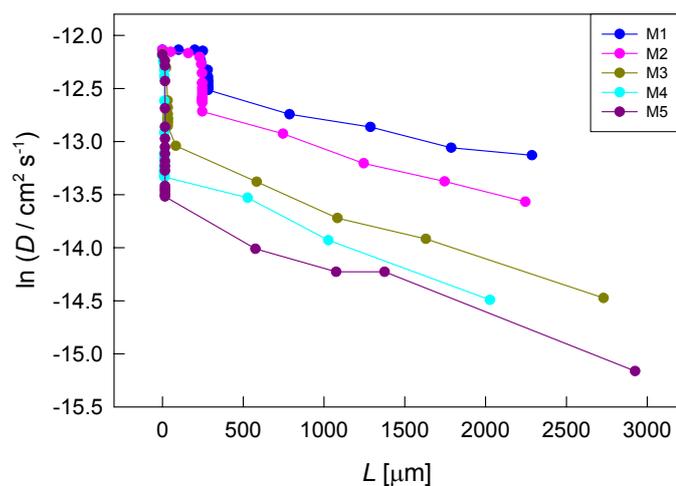


Figura 6.31. Dipendenza del coefficiente di diffusione del TEMPONE a distanze differenti all'interno del polimero rigonfiato di DMF 0.6 M TEAP da voltammetrie cicliche, UME di Pt $r = 12.5 \mu\text{m}$.

Questo effetto è spiegabile in termini di una deformazione del polimero a causa delle dimensioni non trascurabili della sonda stessa. L'UME di platino ha un diametro superficiale di alcune decine di μm , compreso il vetro che circonda il disco conduttivo. Il corpo dell'elettrodo ha però dimensioni millimetriche, perché costruito in un capillare di vetro. Man mano che la sonda penetra nel campione, la parte di polimero sottostante viene perciò schiacciata. Il risultato di questa compressione è un aumento della densità del materiale, in cui i canali presenti nella matassa di polimero diminuiscono di volume, lasciando minore libertà di movimento al solvente e a qualsiasi specie disciolta. Se avessimo usato una punta SECM più aguzza avremmo potuto trascurare questo effetto all'interno del campione. Il lavoro di letteratura da cui ha preso spunto questo studio⁴¹ ha visto l'analisi dei medesimi campioni con un UME dalle dimensioni comparabili ad una sonda SECM. In assenza di un sistema di posizionamento preciso gli esperimenti si sono limitati ad un'analisi del coefficiente di diffusione del TEMPONE all'esterno e all'interno dei polimeri. Per effettuare un confronto tra i dati pubblicati ed i nostri risultati sperimentali è perciò obbligatorio capire quale fosse la profondità a cui erano arrivati gli ultramicroelettrodi nel lavoro precedente. La procedura utilizzata è stata di creare un grafico di logaritmo del coefficiente di diffusione, misurato circa alla medesima profondità all'interno del polimero, per i

cinque campioni analizzati. In Figura 6.32 è mostrato questo risultato per quattro valori di profondità nel campione: circa 670 μm , 1200 μm , 1700 μm e 2600 μm .

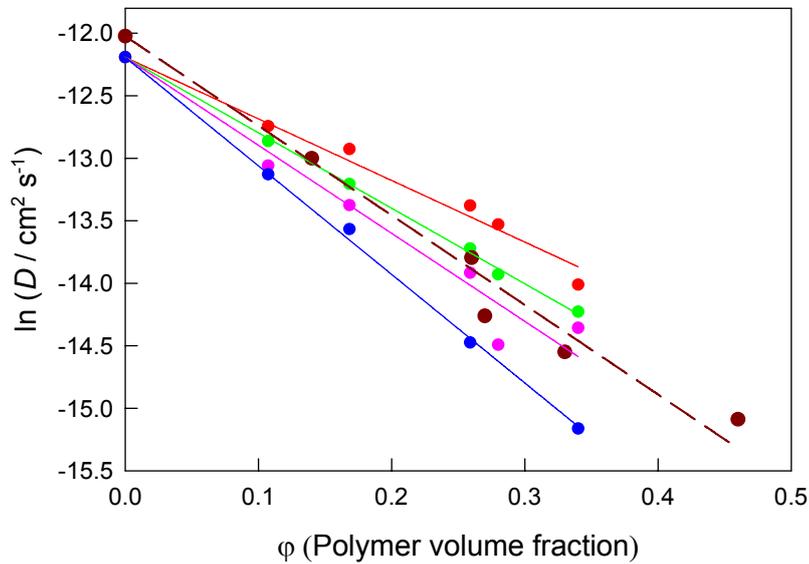


Figura 6.32. Confronto della regressione lineare dei coefficienti di diffusione del TEMPONE in polimeri rigonfiati M 1-5 per diverse distanze. Circa 670 μm (punti rossi), 1200 μm (punti verdi), 1700 μm (punti viola), 2600 μm (punti blu) dentro al polimero. Dati di letteratura (punti marrone).

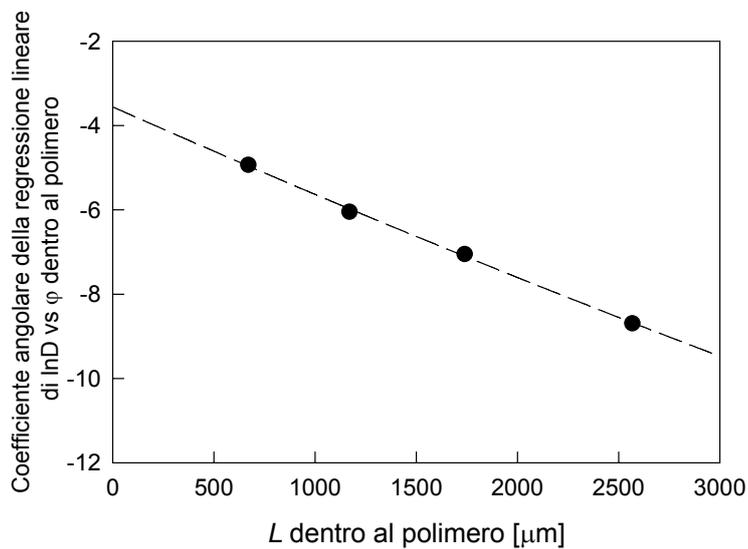


Figura 6.33. Grafico del coefficiente angolare della retta interpolante di $\ln D$ contro ϕ all'interno del polimero per diversi gradi di profondità della sonda.

Inserendo nella funzione della retta interpolante il coefficiente angolare della regressione lineare ricavata dai dati di letteratura è stato possibile stimare la posizione media utilizzata per quelle misure elettrochimiche, pari a circa 1750 μm . In Figura 6.34 sono mostrate delle tipiche voltammetrie cicliche misurate all'interno del polimero, per quattro dei cinque campioni analizzati (curve colorate) e messe a confronto con una voltammeteria in soluzione (curva nera). Si può notare come passando dal “*bulk*” della soluzione al polimero rigonfiato vi sia una significativa diminuzione della corrente voltammetrica. Allo stesso tempo, la forma della curva cambia gradualmente da una quasi a sigmoide (curva nera) per la misura in soluzione ad una curva a picco all'interno dei campioni. I cambiamenti osservati sono dovuti ad una significativa diminuzione della velocità di diffusione mentre l'ambiente cambia da libero ad un solvente confinato. La conclusione è quindi che la diffusione sia significativamente impedita dalla quantità di legami incrociati presenti nella matrice polimerica, conseguenza di un aumentato grado di reticolazione.

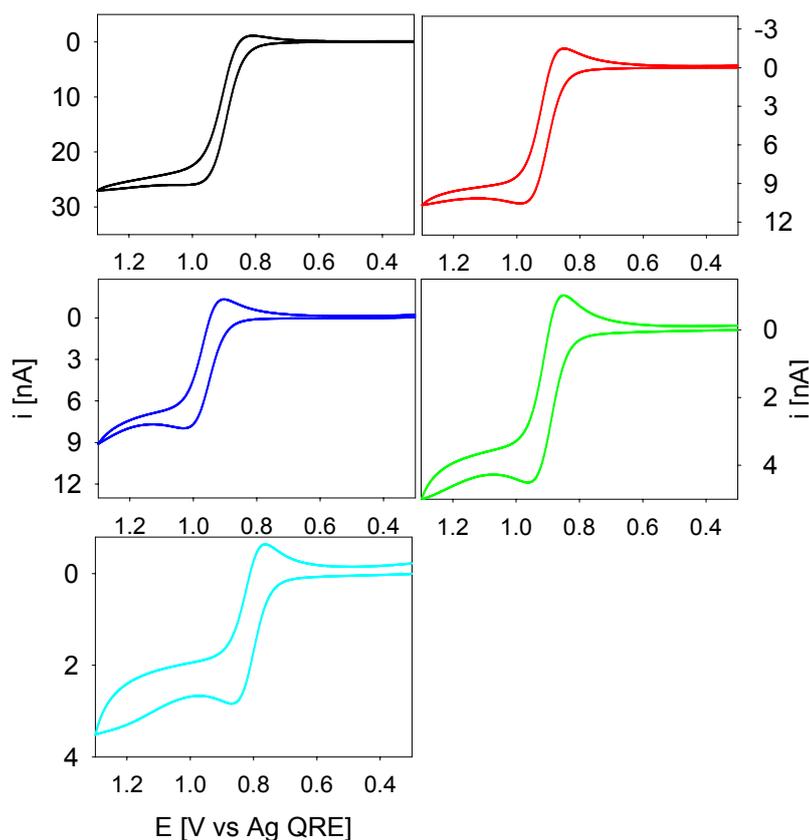


Figura 6.34. Voltammetrie cicliche per l'ossidazione di 10 mM TEMPONE in DMF (curva nera) e in DMF – polimero rigonfiato M1 (curva rossa), M2 (curva blu), M3 (curva verde), ed M5 (curva azzurra). UME di Pt 12.5 μm di raggio, 0.6 M TEAP, alla distanza di ~ 1700 nm all'interno del polimero, $\nu = 0.1$ V/s.

In conclusione, le misure SECM di coefficiente di diffusione di una molecola sonda via voltammetria ciclica a distanza variabile dal substrato, su campioni di polimeri funzionali ramificati a base di polivinilpirrolidone a basso grado di reticolazione, hanno portato alla verifica dei dati precedentemente riportati in letteratura. Hanno consentito di individuare una zona interfasale DMF/polimero rigonfiato dalle dimensioni di circa 15-20 nm, che non dipende dal grado di reticolazione del polimero. Infine hanno permesso di misurare il coefficiente della molecola TEMPONE all'interno del campione stesso, sebbene l'utilizzo di una sonda meno invasiva consentirebbe un esame piú accurato dell'ambiente polimerico.

6.4- Studio di TC ad interfaccia liquido/film di silice

La tecnica SECM è in grado di rivelare l'attività di un film contenente molecole elettroattive.⁴² In particolare, uno dei progetti di ricerca svolti ha visto lo studio di un film realizzato mediante tecnica sol-gel, in cui è stato disperso rutenio tris bipiridile con una funzionalizzazione ad uno dei leganti chelanti, chiamato FISR90, vedi Figura 6.35.

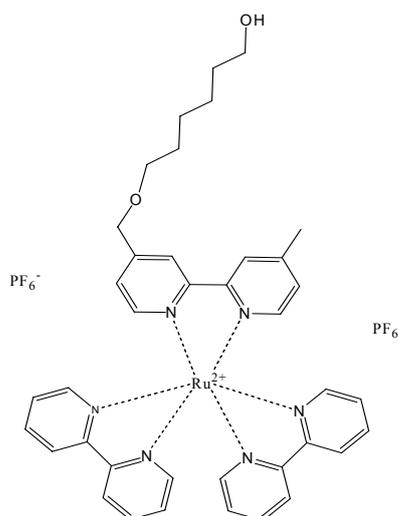


Figura 6.35. Schema della molecola di Rutenio tris-bipiridile funzionalizzato, FISR90.

Il legante possiede un gruppo ossidrilico terminale, che conferisce al complesso la capacità di legarsi chimicamente al reticolo di silice durante la polimerizzazione a bassa temperatura. La SECM consente di studiare l'attività in soluzione del deposito sol-gel e del rutenio intrappolato nella matrice silicica. In assenza di un mediatore redox è infatti possibile rivelare un eventuale rilascio di rutenio a causa dell'immersione del vetrino in soluzione, sintomo che non tutto l'ammontare di complesso si è legato chimicamente al substrato. In presenza di una specie elettroattiva in soluzione invece, consente con il metodo *feedback* di studiare la velocità della reazione di rigenerazione del mediatore disciolto, causata dalle molecole di rutenio sulla superficie del film.

La tecnica sol-gel consiste nella polimerizzazione a basse temperature di una soluzione di silani che, in particolari condizioni, iniziano una serie di reazioni di condensazione per ottenere come risultato un solido a base di silice. La reazione di formazione del solido passa attraverso vari stadi, a partire da una

soluzione liquida ad una più viscosa, definita come gel, ed infine al solido vero e proprio. A seconda dei trattamenti termici subiti dal campione in seguito alla polimerizzazione si instaurano differenti gradi di reticolazione. L'aspetto del deposito sol-gel è quello di un vetro poroso, nel quale si formano pori e canali, che influiscono sulla eventuale diffusione di un liquido all'interno della matrice. Con questa metodologia è possibile sintetizzare solidi massivi così come depositi in strato sottile su campioni substrato. Per ottenere film sottili sono state sviluppate varie tecniche di deposizione, tra cui il *dip-coating* e lo *spin-coating*.⁴³ Nel primo caso il deposito si ottiene per immersione del substrato nel contenitore di sol-gel; nel secondo caso viene invece fatto ruotare il substrato su sé stesso mentre il sol-gel lo ricopre.

I campioni studiati in questa sede furono prodotti con una sintesi sol-gel in cui $5.72 \cdot 10^{-5}$ moli di Ru(II) FISR90 sono state disciolte in 6.9 g di etanolo, in condizioni acide (HCl 0.18M, 0.55g) ed in presenza di 2.1 g di tetraetossi-silano (TEOS), il componente fondamentale nella sintesi sol-gel. La concentrazione di Ru(II) FISR90 approssimativa era di circa 3.5 mM se il complesso fosse stato distribuito uniformemente. La soluzione è stata in seguito depositata per *dip-coating* su vetrini di silice a velocità controllata. Una seconda serie di campioni è stata preparata con le stesse quantità ma variando la procedura di aggiunta dei componenti. I campioni erano poi suddivisi a seconda del loro trattamento termico in quanto da esso dipendono fortemente le caratteristiche fisiche del materiale, in particolare l'invecchiamento del campione ad alte temperature facilita la continuazione della reazione di polimerizzazione e dà come risultato un vetro meno poroso, contenente una minor quantità di buchi e canali. Questi buchi consentono al solvente di penetrare nel reticolo cristallino aumentando così la superficie attiva del film.

Sono state effettuate misure preliminari del comportamento elettrochimico del complesso di rutenio FISR90 in soluzione, tramite voltammetrie cicliche su platino e carbone vetroso (Glassy Carbon, GC) ad elettrodi di dimensioni convenzionali (area 0.07 cm^2). Si sono potuti attribuire un picco di ossidazione Ru (II) \rightarrow Ru (III) al potenziale di 0.84 V (contro l'ossidazione del Ferrocene) e sei picchi di riduzione attribuiti agli anelli piridinici. Le voltammetrie per l'ossidazione sono risultate reversibili su GC ma hanno mostrato un certo carattere di irreversibilità su platino. Lo stesso comportamento si è dimostrato con

UME di platino, dove la reazione di ossidazione del rutenio è risultata sovrapposta alla regione di passivazione del platino, come mostrato in Figura 6.36 a). Sempre all'elettrodo di platino la zona di riduzione ha mostrato un picco di ritorno anomalo, incompatibile con un trasferimento elettronico ad ultramicroelettrodi e causato più probabilmente da un fenomeno di adsorbimento (vedi Figura 6.36 b). È possibile che la funzionalizzazione con -OH terminale del complesso FISR90 abbia dato luogo ad un adsorbimento sulla superficie del platino.

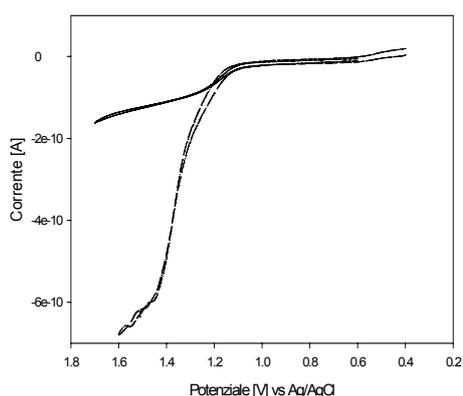


Figura. 6.36 a). Voltammetrie cicliche in CH_3CN su Pt UME in presenza (linea tratteggiata) ed in assenza (linea continua) del complesso di rutenio

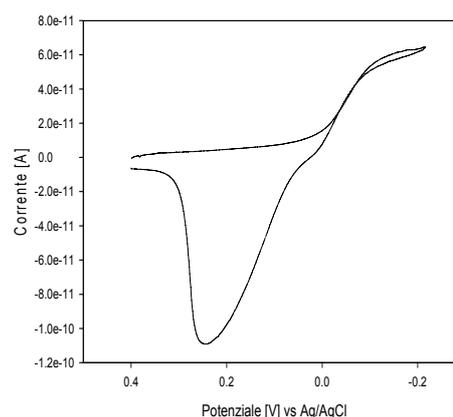


Figura 6.36 b). Voltammetria ciclica in CH_3CN su Pt UME in presenza del complesso di rutenio

Questo ha pregiudicato l'uso di elettrodi di platino come sonda elettrochimica nell'indagine del film. Allo scopo di proseguire lo studio del campione di silice è stato costruito un UME di carbone vetroso (GC) da 30 μm di diametro da usare come punta SECM (vedi Paragrafo 5.2).

Gli esperimenti sono stati condotti immergendo il vetrino in soluzione organica di dimetilformammide (DMF) e misurando voltammetrie cicliche e voltammetrie differenziali impulsive (*Differential Pulse Voltammetry*, DPV) nella regione di ossidazione del rutenio. Sono state effettuate alcune prove su campioni di film depositato ed invecchiato con diverse procedure ma il risultato è stato pressoché identico. Un esempio, mostrato in Figura 6.37, è stato che nell'arco di più di tre ore la sonda non ha registrato un aumento di corrente sensibile rispetto alla stessa misura effettuata in assenza del substrato solido.

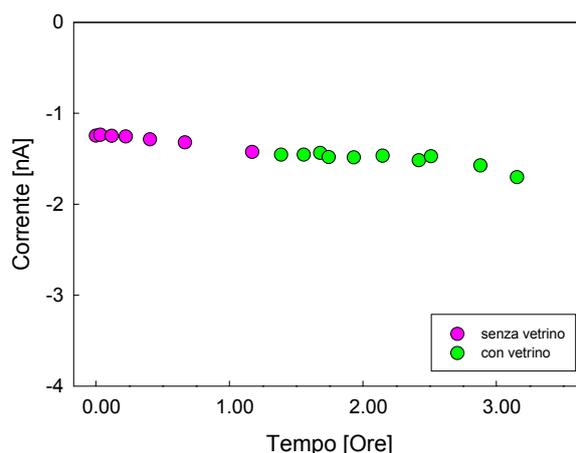
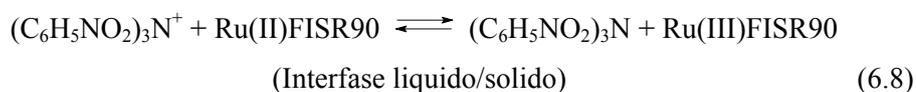
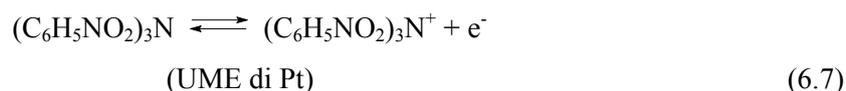


Figura 6.37. Corrente registrata al valore di potenziale di picco anodico per lo studio del rilascio del complesso di rutenio FISR90 dalla matrice silicica via Differential Pulse Voltammetry.

Cella: GC ($r = 15 \mu\text{m}$) / DMF, TBAPF₆ 0.1 M / vetrino su fondo cella / Ag (QRE)

In presenza di una specie elettroattiva in soluzione, il metodo feedback consente di studiare la velocità della reazione di rigenerazione del mediatore causata dalle molecole di rutenio sulla superficie del film. Come mediatore in soluzione di acetonitrile (CH₃CN) è stato usato tris(4-nitrofenil)ammina; un'arilammina che, con la perdita di un elettrone, forma un radicale stabile.



È stato scelto questo composto in quanto il suo potenziale di riduzione (1.27 V contro l'ossidazione del ferrocene in DMF, TBAPF₆) è superiore a quello del rutenio tris-bipiridile funzionalizzato FISR90 (0.84 V vs Ferrocene), per cui termodinamicamente il TE bimolecolare tra i due è favorito.

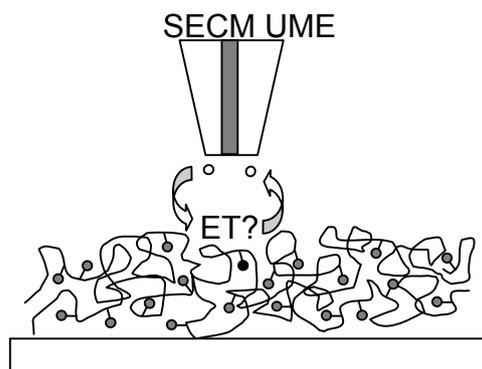


Figura 6.38. Immagine qualitativa della reazione di TE tra un mediatore in soluzione ed il complesso di rutenio legato al film di silice, rilevata da misure SECM.

Da curve di approccio con sonda di platino da 10 μm di diametro, si è notato tuttavia un andamento che si adatta bene ad un *feedback* negativo.

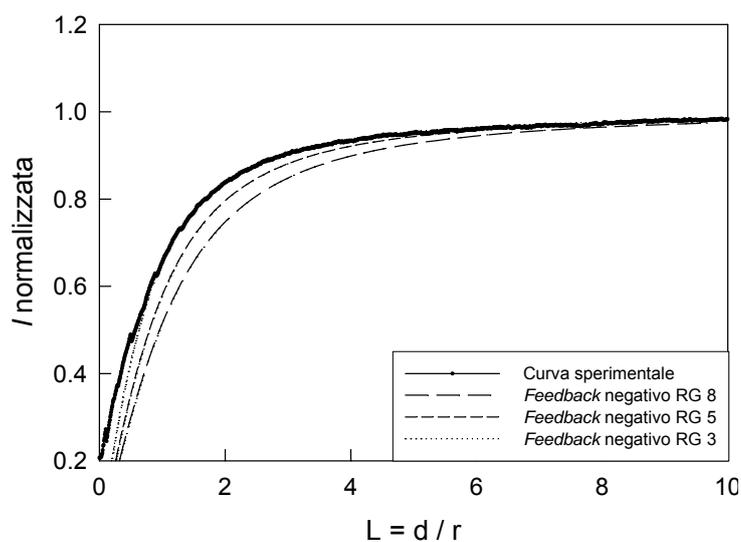


Figura 6.39. Curva di approccio sperimentale (linea continua) con tris(4-nitrofenil)ammina 1mM in soluzione di CH_3CN , TBAPF_6 0.1 M su substrato film di silice contenente Ru(II) FIS90. Sovrapposizione con curve di approccio teoriche per un *feedback* negativo: RG 8 (curva a trattteggio lungo); RG 5 (curva a trattteggio corto); RG 3 (curva a punti).

Due sono le ipotesi per spiegare questo comportamento: la reazione di trasferimento elettronico tra le due specie redox coinvolte non è sufficientemente favorita da un punto di vista cinetico o termodinamico per essere rivelata (per

esempio, la differenza di potenziale tra i due è troppo bassa); oppure la concentrazione di rutenio FISR90 presente nel film campione non è sufficiente per dare luogo ad una cinetica elettrodica rilevabile al substrato. Data la grande differenza di potenziale di ossidazione tra i due mediatori è probabile che il secondo motivo sia più significativo. Cioè che la reazione di TE sul complesso di rutenio legato alla silice avvenga, ma una volta creato il Ru(III) non c'è modo di rigenerare il complesso nello stato ridotto perché la conducibilità all'interno della matrice è troppo bassa, per esempio a causa della elevata distanza tra le molecole di rutenio dovuta alla bassa concentrazione.

Un'ulteriore verifica dell'assenza di interazione tra mediatore amminico in soluzione ed il film è stata ottenuta da misure di voltammetria ciclica a distanza ravvicinata dal substrato (Figura 6.40).

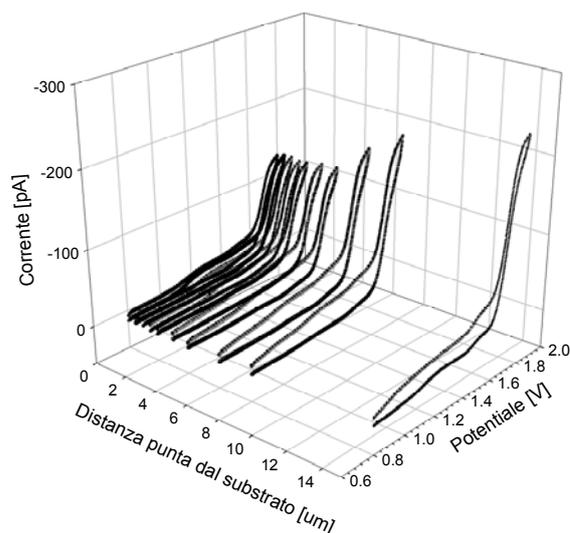


Figura 6.40. Voltammetrie cicliche in prossimità del substrato vetroso con sonda Pt diametro 10 μm , soluzione di acetonitrile, TBAPF₆ 0.1 M

Da questa immagine è possibile notare come la corrente di picco per le voltammetrie di ossidazione del mediatore tris(4-nitrofenil)ammina decresca all'avvicinarsi della sonda al substrato fino ad un valore limite. La corrente delle voltammetrie non raggiunge il valore zero perché la superficie della sonda non è perfettamente parallela a quella del film di silice, ma l'assenza di un incremento di corrente è sufficiente per affermare che la reazione di TE interfase non avviene con una velocità rilevabile.

- 1) Antonello S., Holm A. H., Instuli E., Maran F., *JACS*, **2007**, *129*, 9836-9837
- 2) (a) Lee, D.; Donkers, R. L.; DeSimone, J. M.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1182-1183. (b) Lee, D.; Donkers, R. L.; Wang, G.; Harper, A. S.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6193-6199. (c) Jimenez, V. L.; Georganopoulou, D. G.; White, R. J.; Harper, A. S.; Mills, A. J.; Lee, D.; Murray, R. W. *Langmuir* **2004**, *20*, 6864-6870. (d) Guo, R.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12140-12143. (e) Wang, W.; Murray, R. W. *Langmuir* **2005**, *21*, 7015-7022.
- 3) Georganopoulou, D. G.; Mirkin, M. V.; Murray, R. W. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1763-1767.
- 4) Kim, J.; Lee, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4518-4519.
- 5) Holm, A. H.; Ceccato, M.; Donkers, R. L.; Fabris, L.; Pace, G.; Maran, F. *Langmuir* **2006**, *22*, 10584-10589.
- 6) Donkers, R. L.; Lee, D.; Murray, R. W. *Langmuir* **2004**, *20*, 1945-1952.
- 7) Full experimental details are provided in the Supporting Information.
- 8) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
- 9) A *D* value of 2.1×10^{-6} cm² s⁻¹ was previously determined in 1,2-dichloroethane.³
- 10) (a) Saveant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6788-6795. (b) Maran, F.; Wayner, D. D. M.; Workentin, M. S. *Adv. Phys. Org. Chem.* **2001**, *36*, 85-166.
- 11) Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351-1355.
- 12) Hush, N. S. *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005-1023.
- 13) Andrieux, C. P.; Save'ant, J.-M. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *205*, 43-58.
- 14) Christensen, T. B.; Daasbjerg, K. *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 307-317.
- 15) (a) Lund, H.; Daasbjerg, K. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 597-604. (b) Huang, Y.; Wayner, D. D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2157-2158.
- 16) Georganopoulou, D. G.; Mirkin, M. V.; Murray R. W. *Nanoletters*, **2004**, *4*, 1763.
- 17) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1050.
- 18) Macartny, D. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3337.
- 19) Owens, G.D.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1446-1453.
- 20) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.

- 21) Zhang, J.; Barker, A.; Unwin, P. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 483, 95-107.
- 22) Zhang, Z.; Yuan, Y.; Peng, S.; Su, B.; Guo, J.; Shao, Y.; Girault, H. H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6713.
- 23) Sun, P.; Li, F.; Chen, Y.; Zhang, M.; Zhang, Z.; Gao, Z.; Shao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9600.
- 24) Wightman, R. M.; Wipf, D. O. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1998**; Vol. 15, p. 1, 267.
- 25) Zoski, C. G. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6401; Bard, A., J. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, M. Dekker Ed.; New York, **1976**, Vol VI, pp. 202-219.
- 26) Taylor, G.; Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 208, 179.
- 27) Stewart, A. A.; Shao, Y.; Pereira, C. M.; Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 305, 135.
- 28) Shao, Y.; Mirkin, M. V. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3155.
- 29) Stewart, A. A.; Taylor, G.; Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 296, 491.
- 30) Shao, Y.; Mirkin, M. V. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 439, 137.
- 31) (a) Li, F., Chen, Y., Sun, P., Zhang, M., Gao, Z., Zhan, D., Shao, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 3295-3302; (b) Cai, C., Tong, Y., Mirkin, M.V. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 17872- 17878
- 32) Yatziv, Y., Turyan, I. Mandler, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5618-5619.
- 33) Yizhak, M. *Ion properties*, Marcel Dekker, **1997**; pp.216-217.
- 34) Shao, Y., Mirkin, M.V. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 3155-3161
- 35) Bard A. J., “*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*”, Ed. M. Dekker, Vol VI pp.196-213
- 36) Guyot, A. in *Synthesis and Separations using Functional Polymers*, (Ed.: D. C. Sherrington, P. Hodge), Wiley, New York, **1988**, pp. 1-42.
- 37) *Ion-Exchangers*, (Ed. K. Dorfner), Walter de Gruyter, Berlino, **1991**; C. E. Harland, *Ion Exchange*, Royal Society of Chemistry, **1994**.
- 38) Früchtel, J. S.; Jung, G. *Angew. Chem.Int. Ed.*, **1996**, 35, 17-42.
- 39) Grubbs, R. H. *CHEMTECH*, **1977**, 7, 512-518.
- 40) Per esempio: a) Burato, C.; Centomo, P.; Pace, G.; Favaro, M.; Prati, L.; Corain, B. *J. Mol. Catal.*, **2005**, 238, 26-34. b) Corain, B.; Jeřábek, K.; Centomo, P.; Canton, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 959-962. c) Corain, B.; Centomo, P.; Lora, S.; Kralik, M. *J. Mol. Catal.*, **2003**, 204-205, 755-762.

- 41) Corain, B.; D'archivio, A. A.; Galantini, L.; Lora, S.; A. Isse, A.; Maran, F. *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2392-2401.
- 42) Mirkin, M. V.; Fan, F.-R F.; Bard, A. J. *Science* **1992**, 257, 364.
- 43) Jeffrey Brinker, C.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science* **1990**, Book News, Inc. Portland, Or.