

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

SVILUPPO DI ELETTRODI FLESSIBILI BASATI SU FILM DI POLIPIRROLO

Relatore: Prof. Marco Frasconi

Laureando: Giorgio Morson  
mat. 2000317

Anno Accademico 2022/2023

## Indice:

1. Introduzione ai polimeri conduttori.....	1
1.1 Trans poliacetilene.....	1
1.2 Politiofene.....	2
1.3 Polifenileni.....	3
1.3 Polianilina.....	3
2. Le proprietà conduttive dei polimeri conduttori.....	4
3. Film di polipirrolo.....	8
3.2 Aspetti generali.....	8
3.2 Sintesi del polipirrolo.....	8
3.3 Elettropolimerizzazione del polipirrolo.....	9
3.3.1 Oligomerizzazione.....	9
3.3.2 Deposizione.....	13
3.4 Applicazione di elettrodi flessibili basati su film di polipirrolo per la produzione di supercapacitori.....	13
3.4.1 I materiali di supporto.....	14
3.4.2 Elettrodi compositi PPy/carbonio nanostrutturato.....	14
3.4.3 Elettrodi compositi PPy/ossidi metallici.....	16
4. Conclusioni.....	17
5. Bibliografia.....	18



# 1. Introduzione ai polimeri conduttori

Negli ultimi venti anni gli elettrodi prodotti tramite la polimerizzazione di molecole organiche sono stati notevole oggetto di studio da parte della comunità scientifica poiché permettono la produzione di elettrodi flessibili in grado di mantenere le loro proprietà conduttive anche in seguito al loro piegamento o estensione. Inoltre essendo formati da polimeri organici conduttori possono essere prodotti senza l'utilizzo di metalli costosi e difficili da reperire come litio, oro o argento, oppure tossici per l'organismo come rame e cobalto.

I polimeri conduttori sono una classe di materiali organici che, se opportunamente drogati, possono sviluppare proprietà conduttive simili a quelle dei semiconduttori inorganici grazie ad una serie di orbitali molecolari  $\pi$  coniugati che permettono una delocalizzazione degli elettroni lungo tutta la catena principale del polimero. Grazie a questa loro somiglianza è possibile applicare la teoria delle bande per spiegare le proprietà conduttive dei polimeri conduttori <sup>1</sup>.

I polimeri conduttori più comuni sono ottenuti tramite polimerizzazione chimica o elettrochimica di molecole che presentano uno o più legami  $\pi$  come l'acetilene o gli anelli aromatici. Nello specifico in questa tesi saranno trattati i polimeri conduttori prodotti tramite polimerizzazione di acetilene, tiofene, derivati benzenici e pirrolo, prestando particolare attenzione anche ai metodi di polimerizzazione elettrochimici. L'elettropolimerizzazione, infatti, è una tecnica di sintesi molto interessante in quanto permette di partire da una soluzione di monomero e di un elettrolita e imporre un potenziale, tipicamente anodico, per far avvenire la reazione sulla superficie dell'elettrodo. Per produrre il polimero, quindi, non è necessario l'utilizzo di catalizzatori, le sue dimensioni sono facilmente modificabili modulando i parametri elettrochimici della reazione e può essere recuperato facilmente staccandolo dall'elettrodo.

## 1.1 Trans poliacetilene

Il trans poliacetilene è una molecola molto importante perché è un poliene lineare  $[-(\text{HC}=\text{CH})_n-]$  e ciò ne permette una facile funzionalizzazione sostituendo gli idrogeni dell'acetilene con delle catene alchiliche prima di far decorrere la polimerizzazione (fig.1)<sup>2</sup>. Nonostante il trans poliacetilene abbia un sistema  $\pi$  coniugato lungo tutto lo scheletro del polimero ha una conduttività molto bassa, di circa  $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ma aumentando il livello di doping, ossia la carica presente sul polimero, è possibile raggiungere valori anche molto elevati, come  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  <sup>1</sup>.

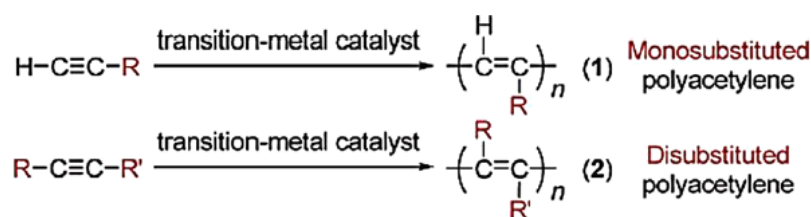


Figura 1: Reazione di funzionalizzazione del poliacetilene con una (sopra) oppure due (sotto) catene alchiliche. <sup>2</sup>

Il poliacetilene può essere sintetizzato tramite diversi processi. Il metodo più semplice è detto "Catalisi di Ziegler-Natta" e prevede di utilizzare l'acetilene in fase gassosa con catalisi omogenea. Il catalizzatore in questione è formato da trietilalluminio e tetracoloro di titanio disciolti in esano o toluene e permette di controllare facilmente la struttura del prodotto agendo sulla temperatura e la quantità di catalizzatore <sup>2</sup>. Facendo gorgogliare l'acetilene gassoso all'interno di una soluzione molto concentrata di catalizzatore di Ziegler-Natta in modo da ottenere un film sottile di poliacetilene che si presenta come intreccio di microfibrille di polimero insolubili nel solvente organico <sup>3</sup>.

Un metodo alternativo prevede di utilizzare un catalizzatore di Luttinger formato da un complesso di un metallo del gruppo VIII, come  $\text{NiCl}_2$ , in un solvente idrofilico come una miscela acqua/etanolo. Questo metodo permette di utilizzare solventi meno pericolosi per ottenere del poliacetilene con proprietà chimico-fisiche molto simili a quello ottenuto con il catalizzatore di Ziegler-Natta, tuttavia i catalizzatori di Luttinger hanno attività catalitica nettamente inferiore <sup>1</sup>.

Per quanto riguarda l'elettropolimerizzazione del poliacetilene essa può essere condotta utilizzando diverse tecniche come la ciclovoltammetria, processi potenziostatici o galvanostatici. Queste tecniche hanno notevoli vantaggi come la possibilità di evitare l'utilizzo di catalizzatori, di depositare il film polimerico direttamente sul metallo e di controllare lo spessore del film regolando dei parametri elettrochimici.

## 1.2 Politiofene

Il politiofene è un polimero molto importante in quanto dotato di una conduttività stabile ed elevata, pari a  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , che può essere variata facilmente agendo sul processo di polimerizzazione o di doping <sup>2</sup>. Sperimentalmente si è notato che la conduttività del politiofene aumenta significativamente all'aumentare della coniugazione solo fino all'esamero, ulteriori aggiunte di monomero aumentano la conduttività della catena sempre di meno: il polimero formato da undici unità di tiofene, ad esempio, mostra una conduttività simile a quella di polimeri a peso molecolare maggiore <sup>2</sup>.

Un'altra proprietà importante del tiofene è, nonostante l'elevata coniugazione, la possibilità di formare polimeri conduttori trasparenti molto importanti in diverse applicazioni tecnologiche. Per poter ottenere questi materiali è necessario aumentare la diluizione del tiofene in modo da ridurre la coniugazione del polimero finale tuttavia ciò porta anche ad una diminuzione della conduttività. Un metodo per ottenere questi polimeri trasparenti è la produzione di copolimeri flessibili ricchi di reticolazioni, per esempio formati da una matrice di poli(metilacrilato-co-acido acrilico) con tetraetil ortosilicato come agente reticolante, che vengono poi esposti a vapori di tiofene di modo da incorporarlo nella matrice e permetterne la polimerizzazione ottenendo dei domini di politiofene. Il copolimero a blocchi così ottenuto risulta avere una buona conduttività ed essere resistente sia al piegamento che alla trazione <sup>4</sup>.

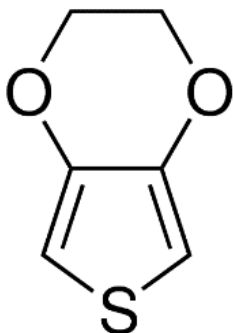


Figura 2:  
(etilendiossi)tiofene.

Anche il politiofene può essere polimerizzato per via chimica ed elettrochimica. La polimerizzazione chimica è molto versatile in quanto ottimizzabile agendo sul monomero o sul catalizzatore. Per esempio è possibile ottenere un film sottile di politiofene utilizzando come fonte di monomero una soluzione metastabile di bitiofene e come agente ossidante l'acido fosfomolibdico; in maniera molto simile è possibile produrre il poli(etilendiossi)tiofene (PEDOT) utilizzando come substrato una soluzione di EDOT e come agente ossidante del p-toluensolfonato di ferro (III) <sup>5</sup>.

L'elettropolimerizzazione è, invece, un metodo molto interessante perché permette di ottenere film sottili all'anodo senza l'utilizzo di catalizzatori ma imponendo una differenza di potenziale per ossidare il monomero e iniziare la reazione. Prendendo come esempio il PEDOT si ha che tramite elettropolimerizzazione è possibile depositare un film conduttivo di PEDOT all'anodo partendo da una soluzione di EDOT e di un elettrolita che renda la soluzione conduttiva. Durante il processo di elettropolimerizzazione l'elettrolita è molto importante anche perché è responsabile del doping del PEDOT prodotto, infatti durante l'accrescimento il polimero viene ossidato, sviluppa una carica positiva e quindi attira l'anione dell'elettrolita, che resta intrappolato all'interno delle fibre di PEDOT anche al termine della reazione. Questo fenomeno permette di modificare la conduttività del polimero cambiando l'elettrolita in soluzione e ottenere così

film semiconduttori. Il doping può inoltre conferire nuove proprietà al film prodotto, per esempio utilizzando come agenti di doping il polistirensolfonato (PSS) o l'anione tosilato (TOS) si è notato un aumento di flessibilità del film unito ad un notevole aumento della biocompatibilità dovuto all'elevata idrofilicità del dopante, permettendo un'ottima adesione alle cellule. Tale proprietà è stata ulteriormente migliorata tramite PEGilazione del PEDOT:PSS con delle proteine RGD, ossia proteine che contengono il motivo peptidico dell'acido arginilglicilaspartico, permettendo l'utilizzo di questi materiali per favorire la proliferazione di cellule cardiache senza ridurre la conduttività del tessuto rigenerato<sup>2</sup>.

### 1.3 Polifenileni

La classe dei polifenileni racchiude tutti i polimeri che hanno come monomero degli anelli aromatici bisostituiti, come per esempio il 2,6 dimetilfenolo che ha come sito di polimerizzazione il gruppo alcolico e quindi il polimero che ne deriva è il polifenilene ossido (PPO).

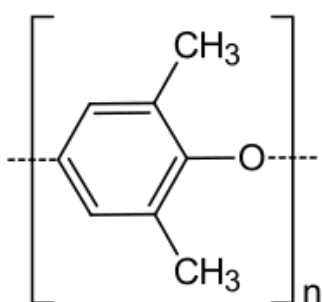


figura 3: polifenilene ossido.

I polifenileni sono molecole di grande interesse tecnologico in quanto hanno elevata resistenza termica e chimica e buone proprietà conduttive ulteriormente migliorabili tramite i processi di doping.

I polifenileni possono essere prodotti per via chimica, per esempio la polimerizzazione del PPO può essere condotta utilizzando come catalizzatore un complesso di rame(I) e N,N' di-terbutiletilen diammina in un solvente apolare e ottenere polimeri ad elevato peso molecolare<sup>6</sup>.

Un interessante esempio di applicazione dei polifenileni è la produzione di un materiale nanocomposito formato da una matrice di un derivato del solfuro di polifenilene (PPS-NH<sub>2</sub>) con delle nanoparticelle di ZnO. Queste nanoparticelle, infatti, possono fare da centro di nucleazione per il PSS-NH<sub>2</sub> e il materiale ottenuto si è dimostrato termicamente molto più stabile rispetto alla sola matrice avendo una temperatura di inizio degradazione maggiore di circa 80°C e proprietà quali rigidità, resistenza e temperatura di transizione vetrosa notevolmente maggiori a fronte di un'introduzione di nanoparticelle di ZnO pari al 8.0 wt%.

Un altro interessante polifenilene è il poli(p-fenilenvinilene) (PPV), ossia il primo materiale elettroluminescente utilizzato per la produzione di organic light-emitting diodes (OLED). Il PPV è un ottimo isolante, tuttavia la sua conduttività può essere aumentata tramite doping fino a 10<sup>3</sup> S·cm<sup>-1</sup>. Il PPV può essere sintetizzato per via chimica tramite reazione di coupling di Suzuki Pd catalizzata utilizzando come agente alchilante un acido arilboronico con il gruppo arilico dibromurato<sup>1</sup>. Il PPV può essere sintetizzato anche per via elettrochimica tramite elettropolimerizzazione potenziostatica utilizzando come fonte di monomero una soluzione di α,α,α',α' tetrabromo-p-xilene e un elettrodo di oro. Questo processo è preferibile rispetto alla sintesi chimica per tutti i motivi elencati per gli altri polimeri e per il fatto che non richiede alte temperature di lavoro<sup>17</sup>.

### 1.4 Polianilina

Fra i polimeri conduttori coniugati uno dei più promettenti è la polianilina (PANI) in quanto facile da preparare e con ottime proprietà conduttive, infatti è l'unico polimero per il quale è possibile effettuare il doping tramite protonazione acida e per pH<3 sviluppa una conduttività paragonabile a quella dei metalli. Ciò accade perché la PANI nella sua forma conduttiva presenta già un'alternanza di zone ossidate e ridotte, perciò durante il doping gli agenti dopanti non alterano la struttura del polimero ma semplicemente si avvicinano alla catena. La PANI, infatti, può essere presente in tre diversi stati

di ossidazione: la forma più ossidata è chiamata pernigranilina, quella più ridotta leucoemeraldina (fig.4) e la forma intermedia emeraldina (Fig.5) <sup>2</sup>.

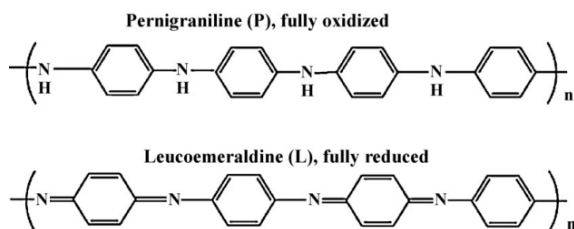


Figura 4: Pernigranilina e leucoemeraldina. Immagine tratta da rif. 7

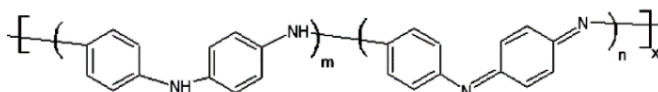


Figura 5: Emeraldina. Immagine tratta da rif. 8

Di queste l'emeraldina con domini m e n in rapporto 1:1 si è dimostrata la più interessante in quanto, in seguito a doping tramite trattamento acido, diventa un ottimo conduttore stabile a temperatura ambiente; pernigranilina e leucoemeraldina al contrario non hanno buone proprietà conduttive anche in seguito al trattamento acido <sup>2</sup>.

La produzione di PANI per via chimica è molto semplice, per esempio è possibile ottenere un polimero di emeraldina solubile in acqua già drogato con HCl partendo da un sale di emeraldina e trattandolo con acido clorosolfonico in solvente apolare a 80°C. Questo passaggio permette di far avvenire la clorosolfonazione del sale di emeraldina e trattando il prodotto con acqua a 100°C è possibile idrolizzare il gruppo clorosolfonato e produrre un anione cloruro che fa coppia ionica con i gruppi amminici protonati della catena principale. Questo metodo permette di controllare facilmente il grado di solfonazione del polimero e calcolarlo come il rapporto fra zolfo e azoto (S/N) nella catena, parametro molto importante perché all'aumentare di S/N si ha un aumento della solubilità ma una diminuzione della conduttività del polimero causata dall'effetto di undoping dei gruppi solfonici <sup>9</sup>.

L'elettropolimerizzazione della PANI è più complessa rispetto al metodo chimico tuttavia può portare diversi vantaggi, come per i polimeri precedentemente visti. Per esempio è possibile condurre la polimerizzazione utilizzando una soluzione 0.1M di cloridrato di anilina e 1.0M di HCl e un elettrodo sul quale è stato precedentemente depositato sotto vuoto un film di PANI. L'elettropolimerizzazione può essere sia potenziostatica, con un potenziale di 0.7 V vs Ag/AgCl, sia galvanostatica, con una corrente di 17 A·cm<sup>-2</sup>, e in entrambi i casi è possibile modulare lo spessore dei film depositati variando il tempo di polimerizzazione <sup>10</sup>.

Un particolare metodo di sintesi per la PANI prevede di utilizzare come supporto una fibra di iuta, come fonte di monomero una soluzione acquosa acida di anilina, come ossidante il perossodisolfato di ammonio e come terminatore della polimerizzazione la 1,4 fenilendiammina. Le fibre di iuta, sulle quali si sono formati dei polimeri a catena corta, sono poi state trattate con NaOH 1.0 M per deprotonare completamente la catena. I polimeri così ottenuti sono poi stati utilizzati come colonna cromatografica a letto fisso per la rimozione di ioni di cromo esavalente, presente principalmente come cromato monoacido (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>), da una soluzione acquosa<sup>11</sup>.

## 2. Le proprietà conduttive dei polimeri conduttori

Le proprietà conduttive dei polimeri conduttori possono essere spiegate in maniera analoga ai metalli utilizzando la teoria delle bande. Le bande in questione sono insiemi fitti di orbitali molecolari, tanto che è possibile considerare l'intervallo energetico ricoperto dalla banda continuo. Nel caso dei polimeri conduttori, infatti, i livelli energetici delle bande di valenza e di conduzione sono formati da combinazioni lineari di tutti gli orbitali molecolari, rispettivamente, π e π\* coniugati fra loro. Secondo

questa teoria, quindi, l'HOMO della molecola corrisponde al limite superiore della banda di valenza mentre il LUMO al limite inferiore della banda di conduzione ed è, quindi, possibile calcolare la differenza energetica fra le due bande, o Energy gap (Eg). Così è possibile determinare il comportamento di un polimero e, nello specifico, si ha che nel caso di un Eg piccolo il materiale si comporta da conduttore e all'aumentare dell'Eg ne aumenta il carattere isolante <sup>1</sup>.

Nel caso dei polimeri conduttori, però, la teoria delle bande non è sufficiente a descrivere il fenomeno di conduzione in quanto, a differenza dei metalli, sono caratterizzati da una serie di legami  $\pi$  coniugati che permettono uno spostamento degli elettroni lungo tutta la catena principale del polimero. I carboni fra i quali si instaurano questi legami sono, infatti, ibridizzati  $sp^2$  e hanno tre orbitali  $sp$  planari e un orbitale  $p$  perpendicolare ad essi che, interagendo con gli orbitali  $p$  dei carboni  $sp^2$  adiacenti, può formare un legame  $\pi$ . Quindi questo legame può essere visto come un'interazione fra il primo e il secondo carbonio, fra il terzo e il quarto e così via ma siccome tutti questi atomi sono ugualmente ibridizzati una relazione uguale può crearsi fra il secondo e il terzo, fra il quarto e il quinto eccetera, permettendo ai doppi legami di spostarsi e agli elettroni che li formano di essere delocalizzati lungo tutta la catena <sup>1</sup>.

Nonostante la possibilità di delocalizzare gli elettroni, però, questi polimeri si comportano da isolanti e per poterli rendere dei semiconduttori è necessario sottoporli ad un processo di doping che ha come risultato lo sviluppo di una carica sul polimero. Il processo di doping può essere di tipo  $p$  se il polimero viene ossidato, quindi vengono tolti uno o più elettroni dall'HOMO, oppure di tipo  $n$  se viene ridotto, quindi uno o più elettroni vengono messi nel LUMO <sup>1</sup>. Il processo di doping può avvenire utilizzando dei composti elettronaccettori come  $FeCl_3$  o elettrondonatori come il radicale anione del naftalene, oppure può essere realizzato tramite un processo elettrochimico; in entrambi i casi il processo porta allo sviluppo di una carica sul polimero conduttore e, per mantenere l'elettroneutralità, si ha una diffusione di controioni nel film <sup>12</sup>. D'ora in poi si tratterà il caso del  $p$ -doping in quanto è il più comune, infatti anche se a livello teorico il voltammogramma di un processo di  $n$ -doping dovrebbe essere speculare al voltammogramma di  $p$ -doping, i casi in cui è possibile sottoporre un polimero conduttore a  $n$ -doping sono molto rari e questo accade per due motivi. Anzitutto il primo picco di ossidazione per la maggior parte dei polimeri cade a potenziali inferiori a +0.5 V vs Ag/AgCl e siccome solitamente l'energy gap è maggiore di 2.5 eV il picco di riduzione cadrebbe a potenziali minori di -2.0 V vs Ag/AgCl. Da questo primo problema deriva il secondo, ossia l'impossibilità di utilizzare molti solventi che a potenziali così negativi verrebbero ridotti prima del polimero.

Grazie al processo di doping, quindi, è possibile accumulare della carica sul polimero e renderlo un buon semiconduttore, con valori di conduttività che variano solitamente fra i 100 e i 300  $S \cdot cm^{-1}$  ma possono superare anche i 1000  $S \cdot cm^{-1}$  <sup>12</sup>.

La tecnica più utilizzata per monitorare questi fenomeni di doping è la voltammetria ciclica essendo note e consolidate le equazioni che regolano la carica e la scarica di film sottili <sup>13-14</sup>. Nel caso ideale di una voltammetria ciclica reversibile con trasferimento semplice di un elettrone il voltammogramma dovrebbe essere formato da due curve uguali e speculari con i picchi delle correnti di ossidazione e di riduzione allo stesso potenziale (fig. 6) e il fenomeno dovrebbe essere regolato dalla seguente equazione:

$$i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_T v \exp \theta}{RT(1 + \exp \theta)^2}$$

dove  $\Gamma_T$  corrisponde alla superficie totale ricoperta nella forma ridotta ed ossidata dal polimero e  $\theta = (nF/RT)(E - E^0)$ . Caratteristica molto interessante di questa equazione è la dipendenza lineare della corrente misurata con la velocità di scansione  $v$ , tuttavia è valida soltanto per strati monomolecolari.



Nel caso dei film di polimeri conduttori si nota che la corrente è proporzionale a  $\sqrt{v}$  e le curve di ossidazione e riduzione non sono più simmetriche ma i loro picchi cadono a potenziali diversi. Inoltre si nota che la curva in ossidazione, dopo un picco di corrente molto ripido, presenta un largo plateau mentre la curva in riduzione presenta un picco meno intenso e più largo al potenziale al quale il plateau inizia (fig. 6) <sup>12</sup>.

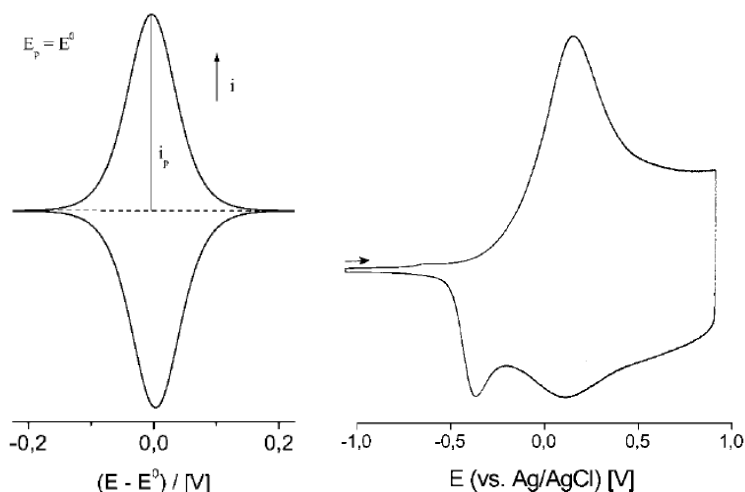


Figura 6: A sinistra voltammogramma ideale nel caso di scambio semplice e reversibile di un elettrone. A destra voltammogramma di poli(4,4'-dimetossi bitiofene). Immagine tratta da rif. 12.

Osservando la curva di riduzione del poli(4,4'-dimetossi bitiofene) è possibile notare la presenza di due picchi di riduzione, il che implica la presenza di più stati redox per i polimeri conduttori e il loro numero aumenta all'aumentare della lunghezza del polimero assieme alla differenza energetica fra lo stato ad energia maggiore e quello ad energia inferiore. Questa osservazione permette di capire che gli stati di ossidazione del polimero sono tutti molto simili in energia e durante la scansione in ossidazione si sovrappongono producendo un unico picco molto ripido mentre il successivo plateau è dovuto a processi faradici che decorrono sull'elettrodo. Tale modello è stato verificato eseguendo delle voltammetrie cicliche su film polimerici con una bassa polidispersione e grazie a ciò è stato possibile capire che il modello a bande non è in grado di descrivere la conduzione nel caso di singoli polimeri o miscele a bassa polidispersione poiché gli stati di ossidazione sono pochi e a livelli energetici discreti, tuttavia nel caso di una miscela di polimeri con lunghezze molto varie il modello a bande riacquisisce validità in quanto i livelli redox sono molti e ad energie simili fra loro, perciò possono formare una banda <sup>12</sup>.

L'altra differenza fondamentale fra il voltammogramma ideale e quello del film polimerico è la differenza fra il potenziale di ossidazione e quello di riduzione. Questo fenomeno si sviluppa perché un'unità di un polimero ossidato può formare un legame  $\sigma$  con un'unità di un altro polimero ossidato creando dei  $\sigma$ -dimeri carbocationici intermolecolari, che sono molto stabili e perciò durante la scansione di riduzione è necessario un potenziale più negativo rispetto a quello di ossidazione per ridurli. Lo stesso fenomeno si può verificare anche in caso di scansione opposta ma i  $\sigma$ -dimeri intermolecolari prodotti saranno carboanionici <sup>12</sup>. Ciò accade soltanto fra oligomeri a catena corta con al massimo una decina di unità perché per catene più lunghe la reattività del polimero aumenta notevolmente per gli stati redox più energetici e perciò la formazione di  $\sigma$ -dimeri intermolecolari diventa una reazione secondaria, soprattutto se le scansioni vengono fatte in soluzione <sup>15</sup>.

Per poter spiegare perché si ha un'asimmetria nelle due scansioni anche nel caso di polimeri a catena lunga è necessario ricorrere al modello del bipolarone. In chimica i bipolaroni sono degli stati

diionici di un sistema prodotti in seguito ad un'ossidazione o una riduzione, sono stati di singoletto ( $S=0$ ) e durante la transizione da stato neutro a bipolarone si ha il passaggio per uno stato intermedio monocationico di tripletto ( $S=1$ ) detto polarone. La formazione del polarone porta ad un rilassamento strutturale dovuto al riarrangiamento elettronico indotto dalla ionizzazione che porta ad una distorsione localizzata attorno alla carica della catena. Questa distorsione consiste in un accorciamento dei due legami  $\sigma$  che uniscono un monomero al resto della catena e che ora assumono carattere di doppio legame. La rimozione di un altro elettrone non induce la formazione di un altro polarone ma di un bipolarone in quanto la distorsione strutturale risulta essere minore e, quindi, energeticamente favorita (fig. 7).

Simulando un polimero infinito si è calcolato che la differenza di guadagno energetico dovuto alla formazione di un bipolarone o di due polaroni distinti è di 0.4 eV e ciò implica che il potenziale redox necessario per il primo step ( $E_1^0$ ) è significativamente maggiore rispetto al potenziale necessario per il secondo ( $E_2^0$ )<sup>12</sup>.

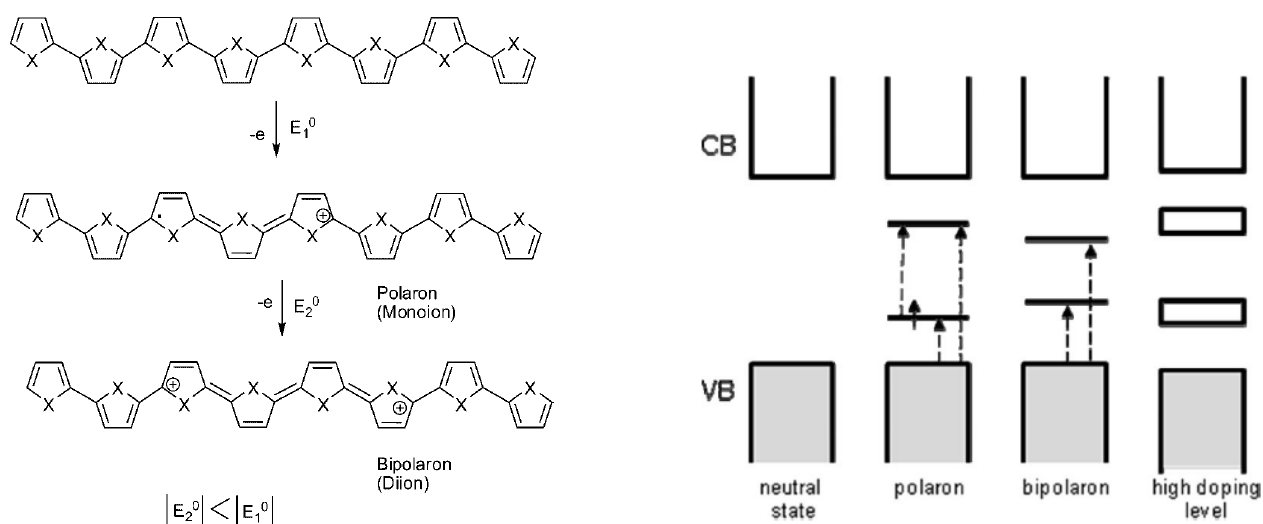


Figura 7: A sinistra formazione dello stato di bipolarone nel polipirrolo ( $X$  è un atomo di azoto) o nel politiofene ( $X$  è un atomo di zolfo). A destra struttura a bande di un polimero conduttore in seguito a doping secondo il modello bipolarone. Immagine tratta da rif. 12.

La distorsione prodotta dal passaggio del polimero a stato di bipolarone coinvolge quattro unità e porta allo sviluppo di due livelli energetici situati fra la banda di valenza e quella di conduzione. Supponendo, quindi, di ossidare un polimero formato da 60 monomeri si avrebbe lo sviluppo di 16 bipolaroni energeticamente equivalenti che formano due piccole bande fra quelle di valenza e di conduzione permettendo, quindi, di abbassare l'energia ( $E_g$ ) fra la banda di valenza e la prima banda vuota disponibile e conferendo una maggiore conduttività al polimero.

Per spiegare come avviene il trasferimento elettronico all'interno di un polimero conduttore si utilizza un modello di conduzione a valenza mista, per il quale gli elettroni si spostano fra siti ossidati e ridotti presenti lungo la catena. Secondo questo modello la conduttività massima si avrebbe, quindi, per un polimero con lo stesso numero di siti ossidati e ridotti e ciò può essere confermato eseguendo delle voltammetrie cicliche sui polimeri conduttori. Nello specifico questo esperimento è stato condotto utilizzando un copolimero formato da una struttura di polifenilene funzionalizzato alle estremità con sequenze di tritiofene. Durante la ciclovoltammetria si è notato che la conduttività del polimero aumenta fino a quando le estremità tiofeniche sono cariche circa per metà ma a potenziali ancora maggiori cala drasticamente. Questo fenomeno è in disaccordo con il modello del bipolarone, secondo il quale la conduttività dovrebbe sempre aumentare all'aumentare del doping del polimero,

ma può essere spiegato ammettendo che il trasporto elettronico nei polimeri conduttori segua un meccanismo simile a quello dei sali con ioni radicali organici, secondo il quale la conduttività massima si raggiunge quando solo metà degli stati redox sono carichi in quanto è facilitato il trasferimento intermolecolare dei trasportatori di carica che si spostano fra stati redox isoenergetici (fig. 8). La differenza intuitiva fra i sali con ioni radicali organici e i polimeri conduttori è che i primi sono organizzati in sistemi cristallini ordinati mentre gli altri in strutture amorfe, perciò il trasporto di carica nei polimeri conduttori è tridimensionale <sup>16</sup>.

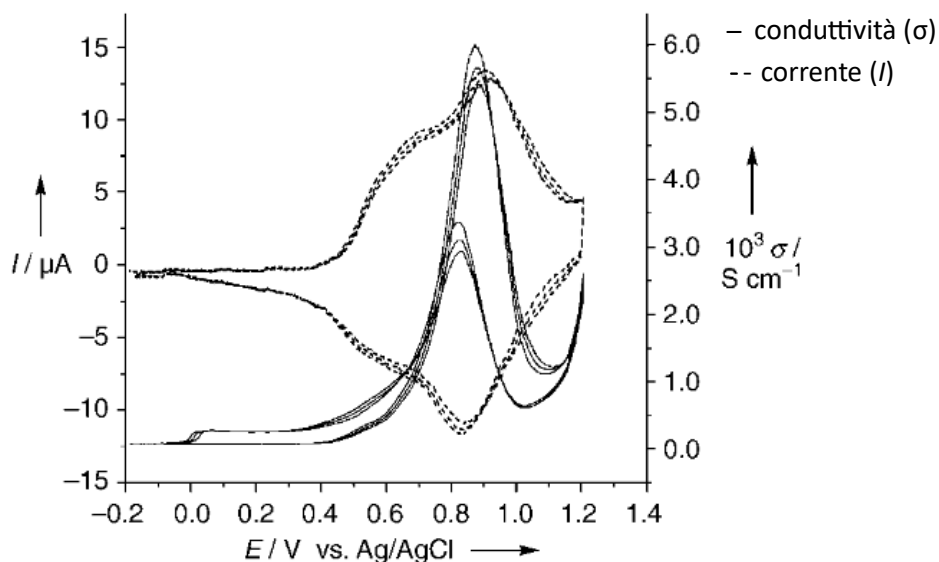


Figura 8: Voltammetria ciclica su elettrodo formato da una struttura di polifenilene funzionalizzato alle estremità con unità di tritiofene. Immagine tratta da rif. 16

### 3. Film di polipirrolo

#### 3.1 Aspetti generali

Il polipirrolo (PPy) è probabilmente il più interessante fra i polimeri conduttori trattati in questa tesi. Nonostante sia un isolante, con una conduttività di  $10^{-5}\ S\cdot cm^{-1}$ , tramite il processo di doping può sviluppare notevoli conducibilità e capacità di carica, inoltre è caratterizzato da un'elevata biocompatibilità e stabilità ambientale e perciò può trovare applicazione in ambiti differenti anche molto diversi fra loro, dalla produzione di biosensori ed impianti neurali allo sviluppo di strumenti di produzione e accumulo dell'energia elettrica <sup>2</sup>.

#### 3.2 Sintesi del polipirrolo

Il PPy può essere sintetizzato sia per via chimica che per via elettrochimica, anche se la seconda è nettamente preferita. La sintesi per via chimica prevede di trattare una soluzione di monomero con un ossidante come  $H_2O_2$  o un acido di Lewis  $FeCl_3$  in ambiente acido. La conduttività del polimero che si ottiene varia a seconda di tre fattori: tipologia di solvente e ossidante, rapporto monomero/ossidante, combinazione di tempo e temperatura. Il PPy ottenuto tramite questo processo si presenta in forma di polvere nera dalla struttura amorfa, detto *pyrrole black*, e ha una conduttività molto bassa, che varia fra i  $10^{-10}$  e  $10^{-11}\ S\cdot cm^{-1}$ . Per poterne aumentare la conduttività è necessario sottoporlo a processi di doping anche se in alcuni casi, come l'ossidazione tramite

FeCl<sub>3</sub> il pyrrole black ottenuto contiene già degli anioni cloruro al suo interno e quindi non necessita di ulteriore doping <sup>1</sup>.

### 3.3 Elettropolimerizzazione del polipirrolo

La sintesi per via elettrochimica del PPy viene fatta tramite elettropolimerizzazione anodica e, oltre ai vantaggi già presentati per gli altri polimeri, permette di ottenere polimeri ad elevata conduttività e di utilizzare come fonte di Py una sua soluzione acquosa dato che l'ossidazione inizia a potenziali abbastanza bassi <sup>18</sup>.

Il processo di elettropolimerizzazione del PPy è molto complesso e può essere diviso in due step: oligomerizzazione e deposizione.

#### 3.3.1 Oligomerizzazione

La prima fase può essere vista in maniera semplicistica secondo un modello di polimerizzazione ionica o radicalica poiché quando due monomeri nella soluzione raggiungono l'anodo si ossidano e formano un legame  $\sigma$  in posizione  $\alpha$ . Il  $\sigma$ -dimero così ottenuto ha una doppia carica positiva e per ritornare ad essere neutro va in contro ad una doppia deprotonazione. Secondo questo modello, quindi, il dimero dovrebbe iniziare una fase di propagazione in cui si ossida e reagisce con un altro monomero radical catione formando un  $\sigma$ -trimero, poi un  $\sigma$ -tetramero e così via e il processo dovrebbe essere favorito dalla coniugazione via via crescente che permette di stabilizzare meglio gli intermedi bicarichi, tuttavia diverse evidenze sperimentali dimostrano che tale meccanismo non è corretto <sup>12</sup>. Tramite ciclovoltammetria si è infatti notato che la formazione del radicale catione è reversibile <sup>20</sup> e il rate determining step (RDS) è la deprotonazione finale, mentre tramite HPLC/UV-Vis e HPLC/ESI/MS è stato possibile notare che i prodotti iniziali più abbondanti sono il dimero e, soprattutto, il tetramero <sup>19</sup>.

Per poter spiegare più nel dettaglio cosa accade durante l'oligomerizzazione è necessario utilizzare il cosiddetto approccio oligomerico che tiene conto della variazione di proprietà degli oligomeri all'aumentare della lunghezza della catena e propone due diversi motivi per cui è favorita la formazione di molti  $\sigma$ -dimeri rispetto all'aggiunta di un monomero ad essi. Il primo motivo è l'elevata costante di dimerizzazione, pari a  $4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , dei radicali cationici di Py prodotti all'anodo dovuta al cambio di ibridazione da  $sp^2$  a  $sp^3$  conseguente all'ossidazione di due carboni. Questo cambio in un monomero provoca alterazioni strutturali limitate, mentre se avvenisse sull'unità terminale di un oligomero comporterebbe un significativo riarrangiamento della struttura di tutta la catena, perciò l'ossidazione di un oligomero è molto più lenta e la reazione di dimerizzazione è favorita rispetto all'allungamento di un oligomero <sup>21</sup>. Il secondo motivo è che in un oligomero i protoni dell'intermedio " $\sigma$ -dimero" sono meno acidi dato che la doppia carica positiva può essere stabilizzata per risonanza e quindi la deprotonazione è sfavorita rispetto al dimero <sup>12</sup>. Questo modello permette di razionalizzare anche alcuni fenomeni altrimenti difficili da spiegare, il più importante dei quali è detto *effetto acqua*. Sperimentalmente si è notato che utilizzando come fonte di monomero una soluzione di Py in acetonitrile la velocità di polimerizzazione aumenta notevolmente se viene aggiunto l'1 wt % di acqua perché è una base più forte del solvente e facilita la deprotonazione degli intermedi: un effetto analogo si è notato utilizzando basi ingombrate come la 2,6 di-ter-butilpiridina.

La formazione degli oligomeri non può, quindi, avvenire tramite l'aggiunta del monomero ad una catena già presente ma solo per ossidazione e coupling di due oligomeri, perciò durante il processo si avrà la formazione dimeri, tetrameri, ottameri e così via (fig. 9).

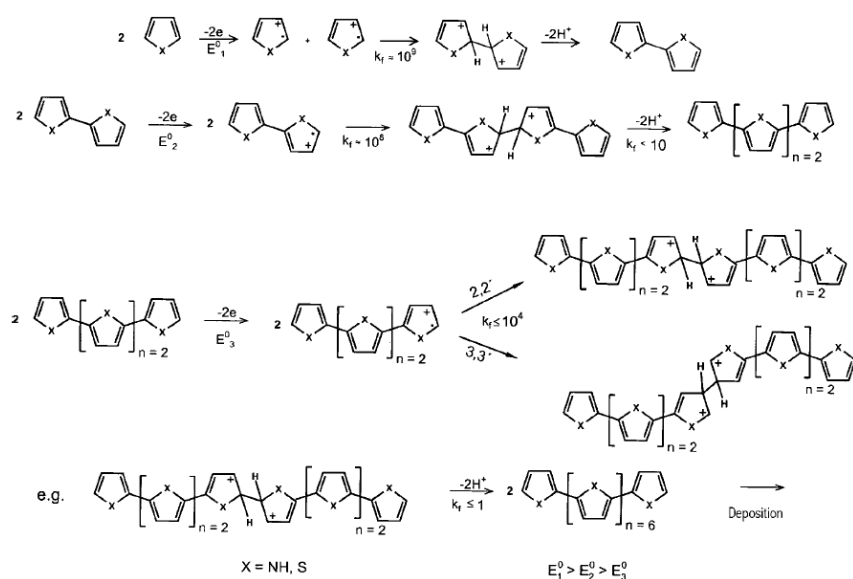


Figura 9: Schema di formazione degli oligomeri. Immagine tratta da rif. 12.

L'efficienza dell'oligomerizzazione dipende da parametri differenti come il potenziale di reazione, la concentrazione iniziale del monomero e il tempo di elettrolisi. Un altro importante fattore è la natura del composto iniziale, che può essere modificato per migliorare il processo. Per esempio partendo da una soluzione di oligomeri a catena corta, tipicamente di una lunghezza che varia fra le 2 e le 6 unità, si ha un abbassamento dei potenziali di riduzione e delle costanti (tab. 1).

compound	$E_{1,ox}^0$ (V)	$E_{2,ox}^0$ (V)	$k_{dim}$ ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ ) <sup>a</sup>
Py	1.35		$4 \times 10^9$
$\alpha$ 2Py	0.64		$1.2 \times 10^9$
$\alpha$ 3Py	0.32		$5 \times 10^8$
$\alpha$ 4Py	0.20	0.47	$<10^4$
$\alpha$ 5Py	0.16	0.36	$<10^2$

Tabella 1: Potenziali di riduzione del monomero (E) e del dimero (E) e costanti di dimerizzazione per il PPy e i primi 4 oligomeri.

Tabella tratta da rif. 12.

L'abbassamento dei potenziali di ossidazione è un fenomeno utile perché permette di limitare la reattività degli oligomeri con il solvente e quindi facilita l'ottenimento di polimeri privi di difetti, tuttavia il cambiamento più significativo è quello relativo alla cinetica. Aumentando la lunghezza delle catene, infatti, si ha un abbassamento della velocità di coupling degli oligomeri di partenza e un aumento della stabilità cinetica che limita la formazione di oligomeri a catena lunga. A supporto di ciò sono stati fatti degli studi sull'elettropolimerizzazione potenziodinamica di tiofene, bitiofene e tetratiofene confrontando i rispettivi voltammogrammi di polimerizzazione e si è osservato che all'aumentare delle dimensioni del substrato diminuiva la quantità di polimeri a catena lunga ottenuti (fig. 10). Osservando la scansione di ritorno delle ciclovoltammogrammi si nota che all'aumentare delle dimensioni del monomero iniziale aumenta notevolmente il picco di riduzione dell'ottatiofene mentre la zona a potenziali maggiori, nella quale avviene la riduzione di polimeri a catena più lunga, diminuisce di intensità. Da queste osservazioni è possibile determinare che l'aumento delle dimensioni del substrato comporta un aumento della sua stabilità cinetica dovuto alla crescente coniugazione e perciò i processi di coupling in seguito all'ossidazione diventano sempre meno favoriti, tanto che già per il bitiofene il prodotto prevalente dell'elettropolimerizzazione è l'ottamero <sup>12</sup>.

Questo fenomeno può essere attribuito, in maniera più generale, al potere elettrondonatore delle unità di tiofene della catena iniziale, perciò è possibile espandere il ragionamento e dire che i

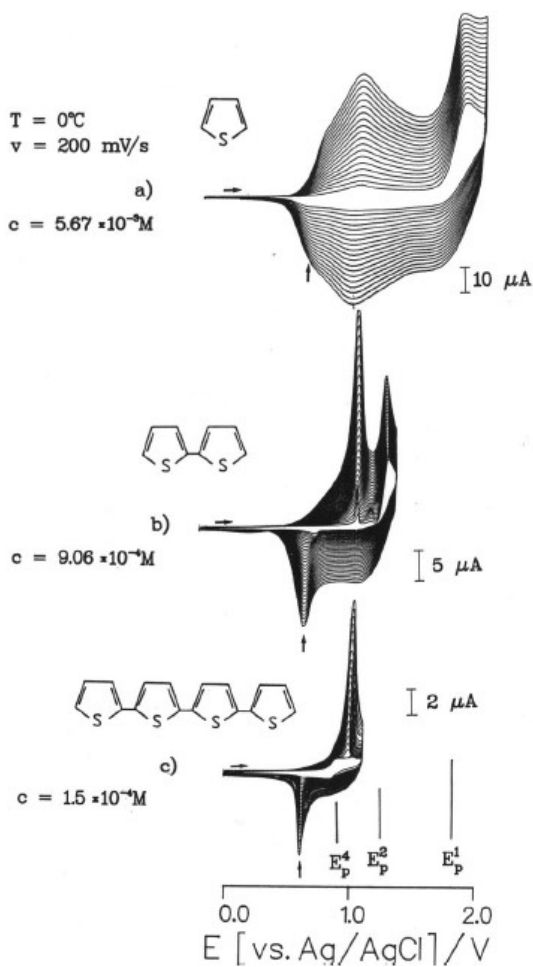


Figura 10: Elettropolimerizzazione potenziodinamica di tiofene, bitiofene e tetratiofene. Il picco di riduzione dell'ottatiofene è indicato dalla freccia. Immagine tratta da rif. 12.

riduzione si sviluppa una corrente che incrocia la curva della scansione di andata formando, appunto, un anello (fig. 12) <sup>12</sup>.

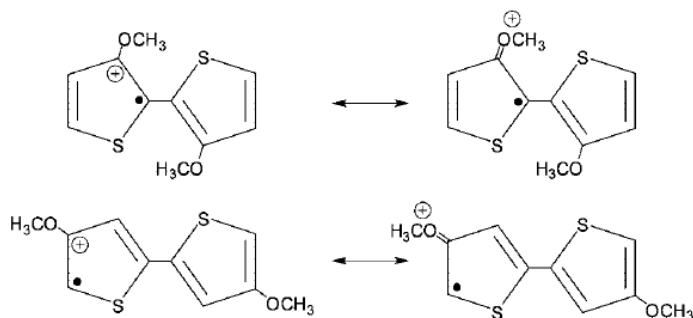


Figura 11: Formule di risonanza per lo ione radicale del 3,3' (dimetossi)bitiofene e del 4,4' (dimetossi)bitiofene. Immagine tratta da rif. 12.

Per capire il perché dello sviluppo di questa corrente è necessario osservare più nel dettaglio ciò che avviene a livello molecolare. Il modello sviluppato per descrivere questo fenomeno prevede che all'inizio del picco di ossidazione si abbia la produzione di una grande quantità di oligomeri, i quali sono cineticamente più stabili ma hanno potenziali di ossidazione più bassi rispetto al monomero.

sostituenti elettrondonatori stabilizzano i monomeri e ne rallentano la cinetica mentre i sostituenti elettroattrattori hanno l'effetto opposto <sup>22</sup>.

Altro elemento molto importante nella polimerizzazione di dimeri è il sito di sostituzione. Prendendo come esempio i due isomeri 3,3' e 4,4' del (dimetossi)bitiofene si nota sperimentalmente che il primo ha una costante di dimerizzazione molto bassa, inferiore a  $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , e il prodotto principale è l'ottamero, mentre il secondo ha una costante cinetica pari a  $5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  e dalla sua polimerizzazione si può ottenere un polimero con ottime proprietà conduttive. Osservando le formule di risonanza per i due cationi radicali prodotti in seguito all'ossidazione, infatti, si può notare che nonostante entrambi siano sostituiti con due gruppi elettrondonatori solo l'isomero 3,3' risente del suo effetto stabilizzante perché il radicale catione prodotto durante l'ossidazione ha un'elevata densità di spin sul carbonio terziario in posizione  $\alpha$ , che non può formare un legame  $\sigma$  con un'altra unità di bitiofene. Al contrario l'isomero 4,4' ha elevata densità di spin nel carbonio secondario in posizione  $\alpha$  per il quale, quindi, la formazione di un "σ-dimero" è favorita (fig. 11) <sup>23</sup>.

Un fenomeno particolare osservabile durante il primo ciclo di potenziale è il cosiddetto anello di nucleazione e comporta che il primo picco di corrente di ossidazione sia particolarmente intenso e cada a potenziali più alti rispetto i successivi, mentre all'inizio della scansione di

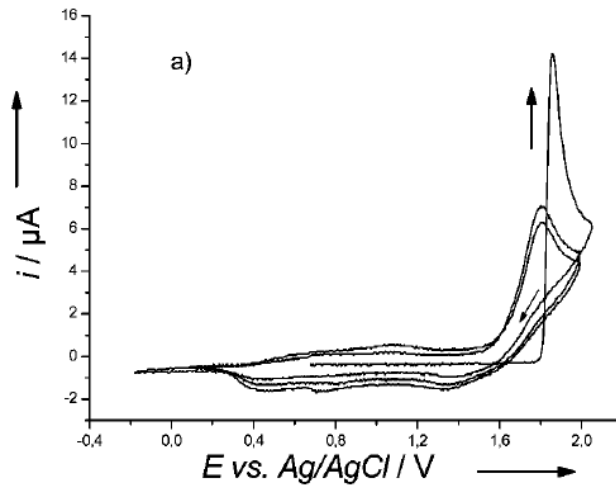


Figura 12: Fenomeno di nucleazione osservato durante ciclovoltammetria del tiofene. Immagine tratta da rif. 12.

Eseguendo una serie di ciclovoltammetrie si è notato che, durante il processo di ossidazione, gli oligomeri più lunghi sono in stati di ossidazione molto alti e perciò hanno potenziale di riduzione standard tale da permettere una reazione di comproporzione con il rispettivo monomero. Contemporaneamente i monomeri ossidati cominciano a polimerizzare producendo velocemente nuovi oligomeri ad alto stato di ossidazione, rendendo il processo autocatalitico. Durante la scansione in ossidazione questo fenomeno non si nota perché l'ossidazione anodica del pirrolo è nettamente prevalente, tuttavia all'inizio della scansione di ritorno l'ossidazione ad opera dell'elettrodo termina ma i monomeri nel bulk della soluzione continuano a diffondere verso l'elettrodo dove possono reagire con gli oligomeri e venire ossidati, producendo una corrente che viene rilevata dall'elettrodo <sup>23</sup>.

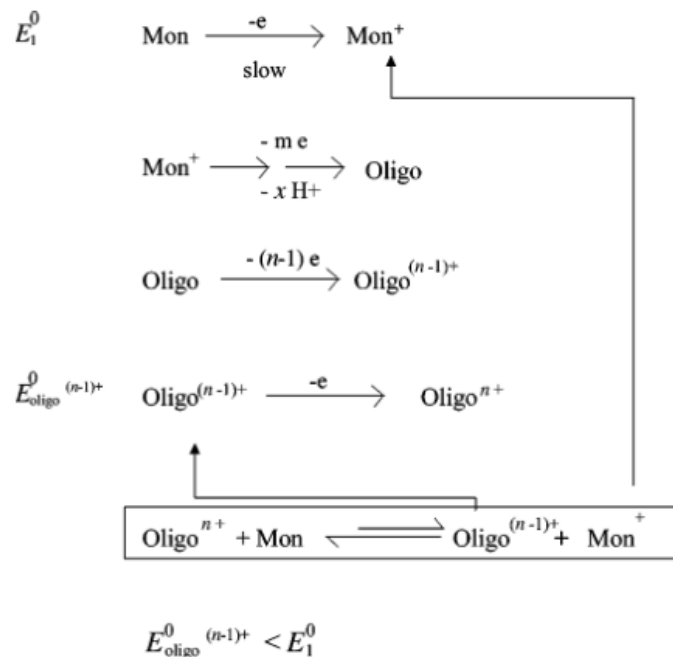


Figura 14: Schema del processo autocatalitico che porta al loop di nucleazione. Immagine tratta da rif. 23.

Durante il secondo ciclo voltammetrico, però, sono già presenti diversi oligomeri all'interfase dell'elettrodo oppure come film depositato che hanno potenziali di riduzione standard più bassi del monomero e quindi possono iniziare il processo a potenziali più bassi rispetto al primo ciclo <sup>23</sup>.

### 3.3.2 Deposizione

Il secondo step dell'elettropolimerizzazione del PPy è la deposizione, la quale è divisa in nucleazione, crescita e processi in stato solido.

Crescita e nucleazione sono fenomeni spesso studiati assieme poiché è possibile utilizzare per entrambi delle tecniche potenziodinamiche nonostante queste non siano in grado di dare informazioni dirette sui meccanismi di questi processi dato che tra una scansione e l'altra la reazione viene interrotta. Per descrivere nucleazione e crescita esiste un modello nello sviluppo del quale si sono fatte tre ipotesi a priori: la nucleazione può essere istantanea se il numero di nuclei è costante o progressiva se durante la crescita il numero di nuclei aumenta; la crescita può svilupparsi in una dimensione se avviene solo perpendicolarmente al piano dell'elettrodo, in due dimensioni se gli è parallela oppure in tre dimensioni; la crescita del polimero è lineare e la sua velocità di crescita ( $v_g$ ) può essere razionalizzata dalla seguente equazione:

$$v_g = k \frac{i_{pa}^{pol}}{(n - 1)}$$

dove  $k$  è una costante di proporzionalità,  $n$  è il numero di cicli effettuati e l'ultimo fattore è la corrente di picco anodica del polimero. Date queste premesse il modello più verosimile per il PPy prevede che gli oligomeri prodotti durante la prima fase si sciolgano nel solvente e restino all'interfase elettrodo-soluzione fino a quando non raggiunge la saturazione, a questo punto si ha la nucleazione istantanea degli oligomeri e successivamente la propagazione avviene in tre dimensioni <sup>12</sup>.

L'ultimo passaggio della deposizione racchiude tutti i processi in stato solido che, quindi, si verificano in seguito alla saturazione dell'interfase elettrodo-soluzione e alla precipitazione degli oligomeri. Questi processi sono in realtà riconducibili ad un solo fenomeno, ossia l'ossidazione degli oligomeri in fase solida e la formazione di nuovi legami fra di loro che hanno come risultato la "dimerizzazione" di questi oligomeri e la formazione di reticolazioni che permettono la produzione di un unico film polimerico altamente coniugato <sup>12</sup>.

### 3.4 Applicazione di elettrodi flessibili basati su film di polipirrolo per la produzione di supercapacitori

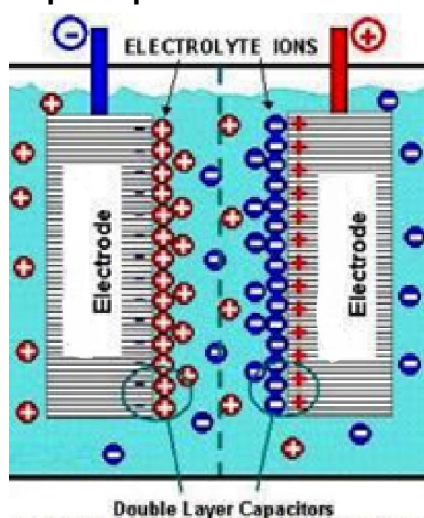


Figura 15: schema di supercapacitore.

I supercapacitori sono dispositivi utilizzati per accumulare energia elettrica e sono formati da una soluzione di elettrolita nella quale è immersa una coppia di elettrodi (fig. 14). All'interno di un supercapacitore i polimeri conduttori possono essere utilizzati per la produzione degli elettrodi, altrimenti fatti di un metallo ricoperto da nanostrutture di carbonio, e per questo scopo si sono rivelati materiali molto promettenti grazie al loro basso costo, peso ridotto, buona flessibilità e buone proprietà conduttive e capacitive <sup>24</sup>. Fra i polimeri conduttori il PPy risalta in quanto facile ed economico da sintetizzare, presenta buone proprietà capacitive e, in seguito a p-doping, è in grado di sviluppare ottime proprietà conduttive.

All'interno del supercapacitore l'energia viene accumulata come carica depositata sui due elettrodi e la capacità di carica è calcolabile tramite la seguente equazione:

$$C=i\Delta t/\Delta V$$



dove  $i$  è la corrente di scarica,  $\Delta t$  il tempo necessario alla scarica completa e  $\Delta V$  la differenza di potenziale applicata durante il processo. Il processo di carica di un supercapacitore che utilizza elettrodi di PPy corrisponde, sostanzialmente, al p-doping del polimero e quindi è indispensabile che esso sia in grado di sopportare bene diversi cicli di ossidazione e riduzione senza subire deformazioni strutturali significative che ne compromettano l'efficienza. Per poter creare degli elettrodi che abbiano anche buone proprietà meccaniche, quindi, il PPy viene utilizzato per creare dei materiali compositi, ossia formati da due o più materiali che una volta combinati mantengono le rispettive proprietà e le trasferiscono all'oggetto finale <sup>24</sup>.

### 3.4.1 I materiali di supporto

I materiali tipicamente utilizzati per formare elettrodi compositi assieme al PPy sono derivati nanostrutturati del carbonio oppure ossidi di metalli di transizione. Di questi i primi sono sicuramente più interessanti, in particolare spiccano i nanotubi di carbonio e il grafene anche nella sua forma ossidata perché, essendo molto flessibili e conduttivi, permettono al polimero di mantenere le sue proprietà; tuttavia il loro utilizzo riduce l'efficienza del condensatore perché, a fronte di un aumento di massa, non si ha un aumento di capacità.

Anche gli ossidi metallici sono materiali molto promettenti grazie alla loro elevata capacità teorica, tuttavia il loro utilizzo è limitato dalla scarsa conduttività ed elevata densità, motivo per cui sono spesso usati assieme a nanostrutture di carbonio. Nonostante questi limiti anche i compositi polimero/ossidi metallici sono molto utilizzati perché dotati di elevata superficie di contatto e stabilità elettrochimica <sup>24</sup>.

### 3.4.2 Elettrodi compositi PPy/carbonio nanostrutturato

All'interno dei supercapacitori gli elettrodi compositi contenenti carbonio nanostrutturato possono avere struttura a fibre oppure a strati.

Un elettrodo a fibre può essere, a sua volta, coassiale oppure non coassiale a seconda di come è strutturato. I primi sono formati da una struttura di fibre di materiale elastico che vengono ricoperte da numerosi strati di materiale elettrodico e di elettrolita alternati fra loro mentre quelli non coassiali sono formati da due fibre di materiale elastico ricoperte di materiale elettrodico, intrecciate fra loro ed immerse nell'elettrolita (fig.15).

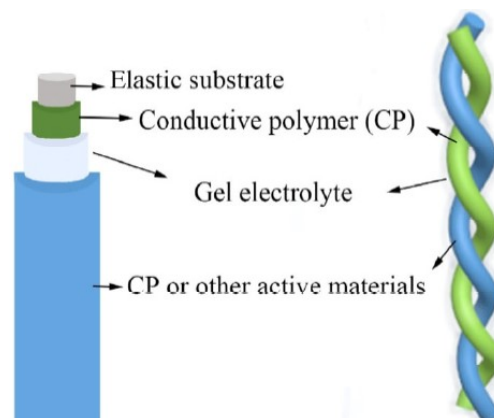


Figura 16: Schema di supercapacitore con struttura a fibre coassiali (a sinistra) e non coassiali (a destra). Immagine tratta da rif. 24.

Le strutture a fibre sono molto interessanti in quanto leggere, con un volume ridotto e dotate di notevole flessibilità tuttavia ci sono ancora molte caratteristiche come la capacità specifica, la densità energetica o il ciclo di vita che possono essere migliorate, soprattutto durante l'estensione o il

piegamento del capacitore. Il metodo più semplice per migliorare queste proprietà è l'aumento della massa percentuale del materiale elettrodico rispetto al totale cercando, quindi, di sviluppare materiali più leggeri e ugualmente flessibili per la produzione delle strutture delle fibre <sup>24</sup>.

Un materiale particolarmente adatto a questo scopo è il grafene (G) che grazie alla sua elevata conduttività e flessibilità è stato utilizzato per produrre degli elettrodi compositi PPy/G con struttura a fibre utilizzando un metodo peculiare detto *wet spinning*. Questo procedimento prevede di preparare una soluzione acquosa di ossido di grafene (GO) e Py che viene poi estrusa in una soluzione di FeCl<sub>3</sub> attraverso un ago rotante; in questo modo avviene immediatamente la polimerizzazione del pirrolo e si produce una fibra di PPy/GO che può essere ridotta a PPy/G. Il diametro delle fibre così ottenute è facilmente controllabile modulando l'ampiezza del foro dell'ago ed è possibile raggiungere diametri di 15-80  $\mu\text{m}$ . Queste fibre sono inoltre dotate di ottima flessibilità ed elasticità, una conduttività di circa  $1.40 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e una capacità fra i  $65 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  e i  $72 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  entrambe stabili anche dopo 1000 cicli di carica e scarica <sup>27</sup>.

Gli elettrodi a strati invece, grazie alla loro forma, permettono lo sviluppo di una superficie di materiale elettrodico molto maggiore rispetto alle strutture a fibre e perciò sono più resistenti alla trazione, tuttavia in caso di stress meccanici molto elevati risultano danneggiarsi più facilmente <sup>24</sup>. Una volta formato l'elettrodo a strati esso viene inserito nel supercapacitore avvolgendolo a formare una spirale, tuttavia questo passaggio può risultare problematico perché la flessibilità degli elettrodi dipende in gran parte dal substrato. I materiali più promettenti per la produzione di un substrato facilmente avvolgibile sono i nanotubi di carbonio oppure il grafene <sup>25-26</sup>.

Per esempio è possibile produrre un elettrodo a strati utilizzando una membrana di supporto di policarbonato, materiale isolante, sulla quale viene poi depositato uno strato di G, conduttivo. Questo elettrodo viene quindi immerso in una soluzione di Py e utilizzato per elettropolimerizzarlo. La sintesi viene fatta tramite una tecnica elettrochimica pulsata con impulsi di 1.05 V della durata di 0.1 s intervallati fra loro da 0.1 s di potenziale nullo. Questo metodo permette al Py nel bulk della soluzione di migrare all'interno degli strati di grafene durante le pause fra gli impulsi evitando che si formi un film di PPy solo superficiale ma che la polimerizzazione avvenga in tutto il volume del G e sia così possibile produrre un materiale composito omogeneo e flessibile (fig. 16). Dopo un tempo di deposizione di soli 120s è stato possibile ottenere un elettrodo con una capacità molto elevata pari a  $237 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  senza alterare l'elasticità e la flessibilità del G <sup>28</sup>.

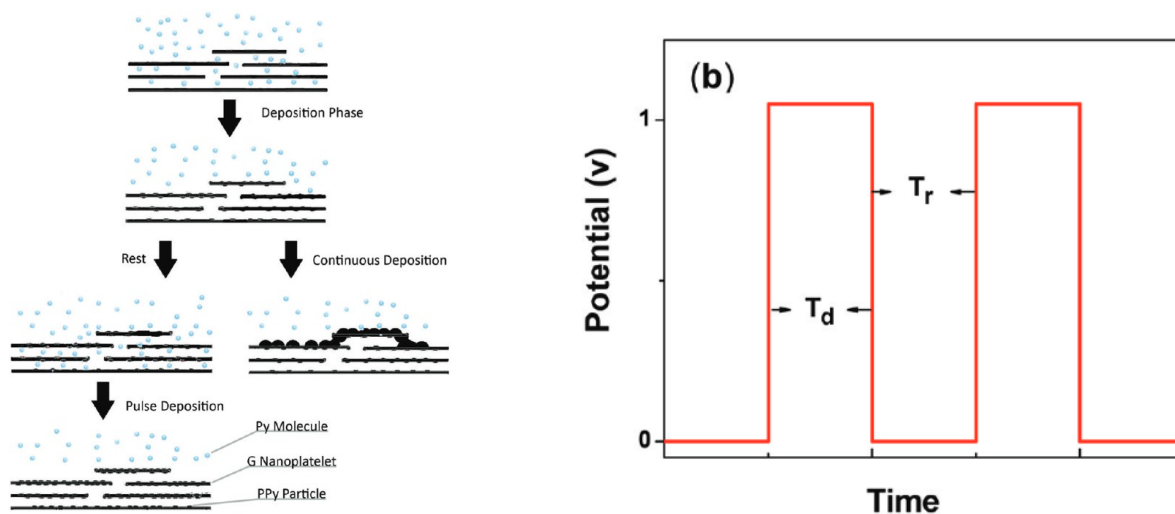


Figura 17: A sinistra differenze fra elettropolimerizzazione impulsata e continua. A destra programma di impulsi utilizzato per l'elettropolimerizzazione del PPy nella formazione dell'elettrodo composito PPy/G. Immagine tratta da rif. 28.

### 3.4.4 Elettrodi compositi PPy/ossidi metallici

Un esempio particolare di questi elettrodi è quello formato da un composito PPy/GO/ossidi di manganese ( $MnO_x$ ) depositato su un supporto di schiuma di nichel che fa da collettore di corrente di modo da migliorare le prestazioni del capacitore. L'elettrodo viene preparato tramite deposizione potenziostatica a +0.8 V Vs Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl di una soluzione equimolare di Py, GO e MnSO<sub>4</sub> utilizzando la schiuma di nichel come elettrodo di lavoro.

Per poter quantificare l'efficacia dell'elettrodo composito come capacitore sono state effettuate delle voltammetrie cicliche a diverse velocità di scansione che hanno messo in evidenza come all'aumentare della velocità di scansione del potenziale la curva del capacitore diventa sempre più squadrata avvicinandosi al comportamento ideale, secondo il quale la densità di corrente in entrata e in uscita dovrebbe essere costante durante tutto il processo (fig. 17). Inoltre si è confrontato il voltammogramma dell'elettrodo composito con i voltammogrammi di elettrodi di PPy, PPy/GO e di carbone attivo (AC) su supporto di schiuma di nichel di modo da verificare l'efficacia dell'introduzione degli ossidi di manganese nell'elettrodo e il loro contributo nell'aumento delle prestazioni (fig. 17)<sup>29</sup>.

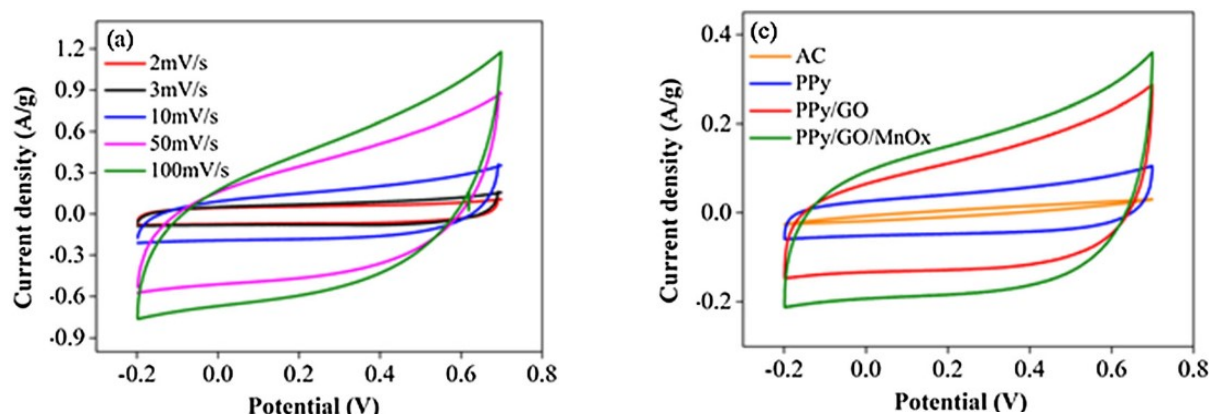


Figura 18: A sinistra voltammogrammi di PPy/GO/MnO<sub>x</sub> a diverse velocità di scansione. A destra voltammogrammi di AC, PPy, PPy/GO e PPy/GO/MnO<sub>x</sub> con velocità di scansione di 10 mV/s. Immagine tratta da rif. 29.

Dai voltammogrammi riportati in fig. 17 è possibile notare che la curva più vicina all'andamento ideale è quella del composito contenente MnO<sub>x</sub> in quanto gli ossidi permettono una migliore adesione di PPy e GO alla struttura di nichel consentendo così la formazione di strati più spessi rispetto al composito binario PPy/GO, come evidenziato dalle immagini registrate al SEM (fig. 18)<sup>29</sup>.

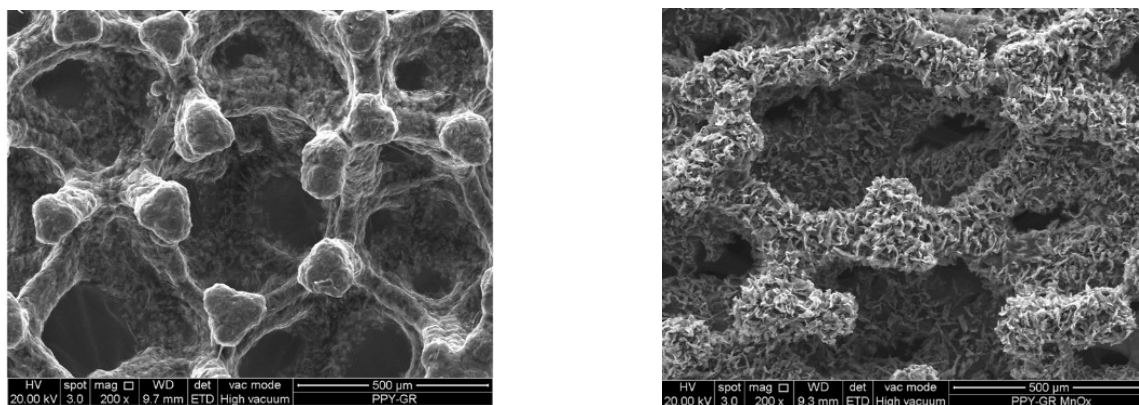


Figura 19: A sinistra immagine al SEM di un composito PPy/GO su supporto di schiuma di Ni. A destra immagine al SEM di composito PPy/GO/MnO<sub>x</sub> su supporto di schiuma di Ni. Immagini tratte da rif. 29.

Infine, sempre tramite ciclovoltammetria, si sono misurate la variazione di capacità dell'elettrodo a diversi angoli di piegamento, notando una capacità quasi costante fra gli 0° e i 180° e le prestazioni migliori per angoli di 0° e 180°; analogamente si è misurata la variazione di capacità quando l'elettrodo viene sottoposto a numerosi cicli di carica e scarica notando che dopo 1000 cicli la capacità era scesa al 96.58% del valore al primo ciclo <sup>29</sup>.

La possibilità di utilizzare elettrodi compositi per costruire dei supercapacitori è, quindi, molto importante perché rende possibile produrre dispositivi sempre più efficienti grazie alla giusta combinazione di materiali che permetta di sfruttare al meglio le proprietà capacitive e la flessibilità del PPy e la conduttività del GO, dei metalli di transizione e dei loro ossidi.

## 4. Conclusioni

I polimeri conduttori sono una classe di polimeri molto ampia e si è visto che, variando il monomero utilizzato, è possibile ottenere materiali con proprietà anche molto diverse fra loro. Questi polimeri possono essere sintetizzati sia per via chimica che per via elettrochimica e il metodo utilizzato permette di modulare le proprietà dei polimeri finali. In particolare si è visto che l'elettropolimerizzazione permette di ottenere film polimerici molto sottili, con caratteristiche dimensionali e proprietà facilmente modulabili variando le condizioni di elettropolimerizzazione e facilmente recuperabili dall'ambiente di reazione.

I polimeri conduttori più studiati sono il poliacetilene, il politiofene, i polifenileni e la polianilina perché le proprietà conduttive che sviluppano in seguito al processo di *p* o *n* doping permettono la produzione di polimeri utilizzabili in molti ambiti diversi, dalla biomedicina allo sviluppo di colonne cromatografiche.

Un polimero particolarmente importante è il polipirrolo in quanto è semplice da sintetizzare, ha ottime proprietà capacitive e una volta sottoposto ad *n* doping sviluppa una conduttività notevole. In particolare si è studiato il processo di elettropolimerizzazione del PPy tramite successive scansioni di potenziale e si è osservato che la polimerizzazione può essere suddiviso in due fasi: una iniziale di oligomerizzazione, durante la quale si formano degli oligomeri a catena corta i quali si accoppiano a formare oligomeri via via più grandi che restano in soluzione all'interfase con l'elettrodo, e una fase di deposizione durante la quale si forma il film vero e proprio ed è a sua volta divisibile in nucleazione, deposizione e processi in stato solido.

Successivamente si è studiato l'utilizzo di elettrodi basati su film di PPy elettropolimerizzato per produrre supercapacitori flessibili sfruttando la capacità del PPy di accumulare grandi quantità di carica. Infine si è visto che è possibile ottimizzare le proprietà capacitive e meccaniche di questi elettrodi utilizzandoli per produrre elettrodi compositi binari (PPy/G) oppure ternari (PPy/GO/MnO<sub>x</sub>) e ottenere così supercapacitori flessibili in grado di mantenere una densità energetica molto elevata anche in seguito a numerosi cicli di carica e scarica.

## Bibliografia

- <sup>1</sup>Namsheer, K.; Chandra Sekhar Rout *RSC Adv.* **2021**, 5659-5697.
- <sup>2</sup>Nezakati, T.; Seifalian, A.; Tan, A.; Seifalian, A. M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6766–6843.
- <sup>3</sup>Shirakawa, H. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 713-718.
- <sup>4</sup>Yin, W.; Li, J.; Gu, T.; Wu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 13–16.
- <sup>5</sup>Lebert, J.; Kratzer, E. M.; Herzig, E. M. *Phys. Status Solidi* **2020**, 217.
- <sup>6</sup>A. S. Hay "Process for the preparation of polyphenylene oxides with hydrolytically stable copper catalysts" U.S. Patent US-4028341-A, 1977.
- <sup>7</sup>Jamadade, V., S.; Dhawale, D., S.; Lokhande, C., D. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 955-960.
- <sup>8</sup>Tallury, S., S.; Smyth, M., B.; Cakmak, E.; Pasquinelli, M., A. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2023–2030.
- <sup>9</sup>Ito, S.; Murata, K.; Teshima, S.; Aizawa, R.; Asako, Y.; Takahashi, K.; Hoffman, B. M. *Synth. Met.*, **1998**, *96*, 161-163.
- <sup>10</sup>Nekrasov, A., A.; Ivanov, V., F.; Gribkova, O., L.; Vannikov, A., V. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *412*, 133-137.
- <sup>11</sup>Kumar, P. A.; Chakraborty, S. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *162*, 1086–1098.
- <sup>12</sup>Heinze, J.; Frontana-Urbe, B., A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724-4771.
- <sup>13</sup>Hubbard, A. T. *J. Electroanal. Chem.* **1969**, *22*, 165.
- <sup>14</sup>Hubbard, A. T.; Anson, F. C. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, (1970).
- <sup>15</sup>Rapta, P.; Lukkari, J.; Tarabek, J.; Salomäki, M.; Jussila, M.; Yohannes, G.; Riekkola, M. L.; Kankare, J.; Dunsch, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 434-441.
- <sup>16</sup>John, H.; Bauer, R.; Espindola, P.; Sonar, P.; Heinze, J.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2447-2451.
- <sup>17</sup>Peres, L., O.; Varela, H.; Garcia, J., R.; Fernandes, M., R. R.; Torresi, M.; Nart, F., C.; Gruber, J. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 65–70.
- <sup>18</sup>Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 283-293.
- <sup>19</sup>Hansen, G.; Henriksen, R. M.; Kumounah, F. S.; Lund, T.; Hammerich, O. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4936-4955.
- <sup>20</sup>Tschuncky, P.; Heinze, J.; Smie, A.; Engelmann, G.; Koßmehl, G. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 223-226.
- <sup>21</sup>Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Save´ant, J.-M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10158-10164.
- <sup>22</sup>Garcia, P.; Pernaut, J.-M.; Hapiot, P.; Wintgens, V.; Valat, P.; Garnier, F.; Delabouglise, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 513.
- <sup>23</sup>Heinze, J.; Rasche, A.; Pagels, M.; Geschke, B. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 989-997.
- <sup>24</sup>Wang, Y.; Ding Y.; Guo, X.; Yu, G. *Nano Res.* **2019**, *12(9)*, 1978-1987.
- <sup>25</sup>Zhu, Y., P.; Li, N.; Lv, T.; Yao, Y.; Peng, H., N.; Shi, J.; Cao, S., K.; Chen, T. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 941–947.
- <sup>26</sup>Wang, X.; Yang, C., Y.; Jin, J.; Li, X., W.; Cheng, Q., L.; Wang, G., C. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 4432–4442.
- <sup>27</sup>Wang, J.; Li, X.; Du, X.; Wang, J.; Ma, H.; Jing, X. *Chem. Pap.* **2017**, *71*, 293–316.
- <sup>28</sup>Davies, A.; Audette, P.; Farrow, B.; Hassan, F.; Chen, Z.; Choi, J., Y.; Yu, A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115(35)*, 17612–17620.
- <sup>29</sup>Ng, C., H.; Lim, H., N.; Lim, Y., S.; Chee, W., K.; Huang, N., M. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 344–355.