



Università degli Studi di Cagliari

**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA
INDUSTRIALE**

Ciclo XXX

**FUNZIONALIZZAZIONE ELETTROCHIMICA
DI SUBSTRATI PER APPLICAZIONI DI
INTERESSE INDUSTRIALE**

Settore scientifico disciplinare di afferenza

ING-IND/27

Presentata da:

Simona Corgiolu

Coordinatore Dottorato

Prof. Francesco Aymerich

Tutor

Prof.Ssa Simonetta Palmas

Esame finale anno accademico 2017 – 2018

Tesi discussa nella sessione d'esame Gennaio-Febbraio 2019



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale

XXX Ciclo – 2017/2018

Dottorando: SIMONA CORGIOLU

Tutor: Prof. SIMONETTA PALMAS



Questa tesi può essere utilizzata, nei limiti stabiliti dalla normativa vigente sul Diritto d'Autore (Legge 22 aprile 1941 n.633 e succ. modificazioni e articoli da 2575 a 2583 del Codice civile) ed esclusivamente per scopi didattici e di ricerca; è vietato qualsiasi utilizzo per fini commerciali. In ogni caso tutti gli utilizzi devono riportare la corretta citazione delle fonti. La traduzione, l'adattamento totale e parziale, sono riservati per tutti i Paesi. I documenti depositati sono sottoposti alla legislazione italiana in vigore nel rispetto del Diritto di Autore, da qualunque luogo essi siano fruiti.

La presente tesi di dottorato è stata principalmente sviluppata presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università di Cagliari in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Elettrica ed Elettronica e con il Dipartimento di Fisica (Università di Cagliari).

Simona Corgiolu ringrazia la regione Sardegna che ha, in parte, finanziato la sua borsa di Dottorato di Ricerca.

SOMMARIO

Abstract	2
Capitolo 1 - Introduzione.....	4
1.1 Sommario.....	5
1.2 Presentazione del problema e scopo del lavoro.....	6
1.3 Richiami teorici e stato dell'arte.....	7
1.3.1. L'uso di sali di diazonio per la modifica superficiale	7
1.3.2. I modificatori di superficie	12
1.3.3. PANI come polimero conduttore	13
1.3.4. Melanina come polimero conduttore.....	16
1.3.5 Il silicio poroso	19
PSi/PANI	20
Eumelanina/PSi	21
Capitolo 2 – Parte Sperimentale	24
2.1. Materiali e Metodi.....	25
Composti chimici	25
Elettrodo di Lavoro di oro policristallino.....	26
Elettrodo di Lavoro di PSi.....	26
Sistema Elettrochimico.....	27
2.2. Modifiche elettrochimiche degli elettrodi d'oro	28
Modifiche chimiche dell'oro	30
2.3. Modifiche elettrochimiche di PSi.....	30
2.4. Caratterizzazioni elettrochimiche.....	32
Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS)	32
Voltammetria Ciclica	33
Cronocoulometria e quantificazione del DNA	33
Riflettività ottica.....	37
Misure di fotocorrente	38
Capitolo 3- Risultati: Funzionalizzazione elettrochimica di oro per l'attacco di DNA.....	39
3.1. Deposizione di 4-Nitrobenzendiazonio.....	40
3.2. Deposizione di 4-Bromobenzendiazonio	41

3.3. Attacco delle sequenze di DNA sugli elettrodi d'oro	53
3.4. Conclusioni	59
Capitolo 4 – Risultati: Funzionalizzazione di PSi per applicazioni fotovoltaiche	60
4.1. Deposizione di 4-NB	61
4.2. Riduzione elettrochimica di NO ₂ in NH ₂	63
4.3. Polimerizzazione elettrochimica dell'anilina	64
Misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica	67
Misure di riflettività ottica.....	70
Misure di fotocorrente	72
4.4. Polimerizzazione elettrochimica della melanina.....	76
Misure di riflettività ottica.....	77
Misure di fotocorrente	78
4.5. Conclusioni	80
Capitolo 5 – Conclusioni Generali	82
Bibliografia	87
Indice delle figure	105
Indice delle tabelle	108
Pubblicazioni.....	109

Abstract

In uno scenario in cui lo sviluppo di strutture ibride organiche/inorganiche per applicazioni nella realizzazione di sensori, biosensori, strumentazione diagnostica e dispositivi per l'accumulo e la conversione di energia, ricopre un ruolo sempre più importante, la funzionalizzazione di materiali conduttori e semiconduttori attraverso molecole organiche sta conquistando una crescente attenzione.

Il presente progetto di dottorato, focalizzato nella funzionalizzazione di materiali utili per applicazioni industriali, si divide in due parti principali: la prima parte riguarda la funzionalizzazione elettrochimica di oro per l'immobilizzazione del DNA in applicazioni sensoristiche; mentre la seconda tratta la modifica di silicio nano poroso utilizzato come substrato per la polimerizzazione elettrochimica di polianilina e melanina per applicazioni fotovoltaiche.

Il tema che accomuna questi due macroargomenti è la riduzione elettrochimica di sali di diazonio su elettrodi metallici o polimerici, immediatamente prima rispettivamente dell'attacco del DNA e delle modifiche con polianilina o melanina.

Tutte le funzionalizzazioni, e le caratterizzazioni superficiali, che verranno trattate nel dettaglio nei capitoli seguenti, sono state realizzate principalmente con tecniche elettrochimiche: in particolare la tecnica di voltammetria ciclica è stata utilizzata per realizzare il processo di *grafting* delle molecole organiche sulla superficie dell'elettrodo, e con la stessa tecnica si è proceduto per la polimerizzazione di anilina e melanina.

Tutte le fasi di modifica e di funzionalizzazione sono state caratterizzate impiegando la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), la quale fornisce rapide e importanti informazioni circa lo strato superficiale.

Nella presente tesi vengono mostrati e discussi i risultati delle funzionalizzazioni elettrochimiche e le prestazioni degli elettrodi modificati che variano al variare delle condizioni di preparazione e dei parametri elettrochimici impostati.

Capitolo 1- Introduzione

1.1 Sommario

La tesi è strutturata in 5 capitoli suddivisi a loro volta in paragrafi, in modo da permettere una più facile lettura e comprensione del progetto di ricerca. Di seguito è riportato un breve sommario della tesi con una breve descrizione dei capitoli.

Capitolo 1: Sono riportate le motivazioni e gli obiettivi della presente tesi di dottorato.

Capitolo 2: È mostrata tutta la procedura sperimentale che è stata seguita per la realizzazione e la caratterizzazione dei dispositivi, con descrizione del sistema e delle tecniche utilizzate. Sono presenti in questa sezione le condizioni parametriche utilizzate per la riduzione elettrochimica di diazonio e per le polimerizzazioni di polianilina e melanina.

Capitolo 3: Vengono presentati in questo capitolo i risultati ottenuti per l'oro policristallino e le sue caratterizzazioni. Si focalizza l'attenzione sul grafting elettrochimico di due diversi sali di diazonio (4-nitrobenzodiazonio e 4-bromobenzodiazonio) e si mostrano i risultati ottenuti al variare dei parametri elettrochimici. I risultati sono divisi in 2 principali sezioni relative alle fasi più importanti dell'intero processo di modifica (formazione del coating organico e attacco del DNA).

Capitolo 4: Vengono presentati e discussi i risultati relativi al secondo substrato oggetto di studio nella tesi: il silicio. È messa a fuoco la riduzione elettrochimica di diazonio su silicio poroso e i meccanismi di polimerizzazione elettrochimica di due promettenti polimeri (polianilina e melanina). I risultati sono divisi in 3 principali sezioni relative a ogni fase di preparazione del materiale ibrido. Sono ampiamente discussi la preparazione e le prestazioni dei dispositivi.

Capitolo 5: è il capitolo conclusivo in cui sono riportate le considerazioni finali e i possibili futuri sviluppi.

A chiudere il lavoro una lista dei lavori scientifici dei quali la sottoscritta è coautore, che sono stati pubblicati in riviste scientifiche, e/o presentati a Conferenze Nazionali ed internazionali

1.2 Presentazione del problema e scopo del lavoro

Nell'ultimo decennio sono stati riportati numerosi tentativi di fabbricazione di strutture ibride organiche/inorganiche al fine di ottenere materiali con ottime proprietà ottiche e optoelettroniche, utilizzabili in diversi tipi di dispositivi, quali celle solari, sensori e biosensori o in dispositivi luce-emittenti [1].

La realizzazione di tali dispositivi coinvolge generalmente l'immobilizzazione di molecole organiche o inorganiche su differenti substrati, che devono avere tra le altre caratteristiche, una buona resistenza e stabilità nel tempo. A tale proposito, il tipo di supporto, la reattività della molecola legata, e le specifiche interazioni esistenti tra essi, giocano, ovviamente, un ruolo fondamentale.

Così ad esempio, questo problema è molto sentito nell'ambito dei sensori bioelettrochimici. Questi dispositivi, usati per la diagnosi di malattie genetiche e per altre analisi biologiche, devono presentare capacità di risposta rapida e selettiva [2]. Nonostante i recenti sviluppi nel campo di nanomateriali e nanotecnologie, che hanno migliorato di gran lunga la sensibilità e la selettività dei biosensori elettrochimici [3] [4], la loro breve stabilità temporale rappresenta ancora un problema.

Altro caso d'interesse è rappresentato dai dispositivi realizzati su supporto di Silicio poroso (PSi) per applicazioni di tipo fotovoltaico. Tra i materiali porosi, gli elettrodi di silicio poroso sono stati tra i più studiati per molte applicazioni. Grazie principalmente alla loro struttura porosa, elevata area specifica, elevata biocompatibilità e proprietà di

elettroluminescenza e fotoluminescenza, essi trovano applicazione come sensori per gas o bio-sensori, oppure per dispositivi fotonici e fotovoltaici [5], [6]. In caso di applicazioni fotovoltaiche, il substrato viene generalmente modificato per aggiunta di polimeri più o meno conduttivi, o sensibili all'azione della radiazione luminosa. Anche in questo caso il legame tra substrato e polimero è ovviamente un punto chiave per la prestazione e la stabilità dell'intero dispositivo.

In questo lavoro di tesi si prende in considerazione la funzionalizzazione superficiale di supporti elettrodi, tramite reazione di sali di diazonio, al fine di realizzare dispositivi stabili. Si riportano i risultati dello studio delle modifiche superficiali di oro e di silicio poroso, quali esempi di supporti generalmente utilizzati per applicazioni in sensoristica o per dispositivi fotovoltaici. In particolare, è posta l'attenzione sul processo di funzionalizzazione del substrato e si è studiato il comportamento di tale reazione al variare delle condizioni operative e del supporto.

La funzionalizzazione è stata realizzata con due diversi sali di diazonio (4-nitrobenzendiazonio (4-NBD) e 4-bromobenzendiazonio (4-BBD) in diversi rapporti), ed in diverse condizioni sperimentali, per l'immobilizzazione di sonde di DNA su supporti di oro cristallino, e per il ricoprimento di PSi con polimeri conducenti.

1.3. Richiami teorici e stato dell'arte

1.3.1. L'uso di sali di diazonio per la modifica superficiale

Le modifiche delle superfici con sali di diazonio sono da tempo oggetto di studio. Già nel 1992, Pinson e i collaboratori descrivevano il meccanismo di reazione che su elettrodi di carbonio portava alla generazione di radicali arilici e successiva formazione di legami covalenti tra la superficie e i gruppi arilici [7].

La funzionalizzazione elettrochimica di superfici con sali di diazonio può rappresentare nel campo dei biosensori una valida alternativa ai tioli

tradizionali utilizzati nelle tecniche monostrato autoassemblate (self-assembled monolayers (SAMs): il gruppo di ricerca di Gooding dimostra che la modifica elettrochimica degli elettrodi d'oro con i sali di 4-carbossifenil-diazonio, produce strati più stabili rispetto ai SAMs [3]. Oltre alla stabilità del legame tra il gruppo arilico e la superficie, l'ampia varietà di gruppi para-sostituenti di sali di aril-diazonio consente di ottenere una terminazione funzionale che è sfruttabile per ulteriori modifiche con biomacromolecole.

Il rivestimento dell'elettrodo può essere realizzato applicando tecniche diverse (quali CV, potenziostatica, galvanostatica) e la concentrazione del layer risultante può essere controllata modificando i diversi parametri elettrochimici (velocità di scansione, tempo, numero di cicli) [8], [9]). Tuttavia, il processo di formazione del multilayer è stato recentemente oggetto di numerose ricerche a causa delle difficoltà di controllare esattamente la quantità di materiale graftato sulla superficie [10].

Il controllo delle superfici su cui avviene l'immobilizzazione ha stimolato la ricerca a trovare una strategia che potesse garantire la stabilità nel tempo di tali dispositivi. Tra le tecniche proposte a riguardo, i metodi elettrochimici stanno suscitando sempre maggiore interesse [11]. In particolare, la riduzione elettrochimica di sali di diazonio sembra essere una delle strade più promettenti per la realizzazione di strutture ibride stabili nel tempo.

La modifica di superfici conduttive con layers arilici, infatti, sta ricevendo una crescente attenzione poiché permette di ottenere un rivestimento superficiale controllato e un legame stabile tra il layer organico e superfici metalliche e non.

La letteratura riporta diversi lavori che hanno come obiettivo quello di comprendere gli aspetti fondamentali della chimica superficiale dei sali di aril-diazonio. Su questo argomento, Chehimi [2] riassume le conoscenze esistenti sull'uso di questi sali come nuova generazione di

modificatori di superficie e agenti di accoppiamento, per legare polimeri sintetici, biomacromolecole e nanoparticelle alle superfici.

Come proposto nel 1992 da Jean Pinson e coautori [12], l'elettroriduzione di sali di diazonio è una promettente strada per ottenere grafting covalente su superfici conduttive. Tale metodo favorisce infatti la formazione di legami covalenti tra gruppi arilici con differenti sostituenti e diversi substrati come oro, glassy carbon e silicio [13], [14].

Ci sono quattro sali di diazonio commercialmente disponibili: 4-nitrobenzodiazonio tetrafluoroborato, 4-bromobenzodiazonio tetrafluoroborato, 4-formilbenzodiazonioesafluoroborato e 4-amminodifenilamminodiazoniosolfato.

Il sale di diazonio maggiormente impiegato è senza dubbio il 4-nitrobenzodiazonio (4-NBD) il quale presenta il gruppo NO_2 che può essere elettrochimicamente ridotto in NH_2 . La presenza dei gruppi ammino dà conferma dell'avvenuta reazione di grafting e permette di quantificare i gruppi elettroattivi effettivamente legati alla superficie.

Per far avvenire questa reazione sono state testate diverse soluzioni, anche se tipicamente la riduzione elettrochimica di sali di diazonio è eseguita in acetonitrile (ACN) o soluzioni acquose a pH acido come solvente protico. Recentemente è stato anche proposto l'utilizzo di liquido ionico per la riduzione elettrochimica di 4-NBD su fogli di grafene [15] o elettrodi in glassy carbon [16], [17].

La riduzione elettrochimica dei sali di diazonio in ACN o in un mezzo acquoso acido permette l'attacco di gruppi arilici su diversi substrati. La specie responsabile del legame con la superficie è il radicale arile ottenuto dalla riduzione del sale di diazonio. Poiché la riduzione del diazonio avviene a bassi potenziali entro pochi secondi o minuti, questa reazione offre un metodo semplice e versatile per la modifica di superfici di materiali conduttivi [18]. La riduzione di sali di diazonio è stata realizzata su carbone [19], [20], silicio [21], e superfici ferrose [22]. Il

layer del gruppo arilico è fortemente legato alla superficie e può essere rimosso solo tramite tecniche meccaniche o corrosione della superficie [18]. Questo è dovuto al fatto che il film formato durante l'elettrografting, o grafting spontaneo di sali di arildiazonio su metalli, evidenzia una elevata stabilità dovuta alla formazione dei legami covalenti tra atomi di C dell'anello aromatico e la superficie dei metalli [23], [13].

Il grafting può essere realizzato tramite tecniche chimiche, elettrochimiche, o fisiche. In accordo con quanto presente in letteratura, questo innesto consiste nel trasferimento di un elettrone dalla superficie conduttiva o semiconduttiva al sale di diazonio con la contestuale scissione della molecola biatomica dell'azoto. L'immobilizzazione di arildiazonio permette di ottenere un layer organico producendo un ampio range di gruppi funzionali [24].

Utilizzando la tecnica di riduzione elettrochimica il sale di diazonio viene ridotto, in un mezzo aprotico contenente un elettrolita di supporto (nel nostro caso ACN +0,1 M tetrabuttilammonio esafluorofosfato (TBAPF6) [13]. Tale meccanismo porta alla generazione di due radicali arilici, i quali reagiscono successivamente con la superficie [25]. L'elettrografting di sali di diazonio permette la formazione di legami covalenti carbone-superficie dando vita a un ricoprimento il cui spessore può variare da circa 1 nm (spessore del monolayer) a 5 nm di spessore di multilayers [26]. I radicali arilici possono inoltre legarsi agli anelli aromatici già legati alla superficie conduttiva (Figura 1) [18]. È stata inoltre dimostrata la formazione di radicali azofenilici e il loro legame diretto con la superficie conduttiva [27] o con un anello aromatico già attaccato alla superficie conduttiva [28], [20].

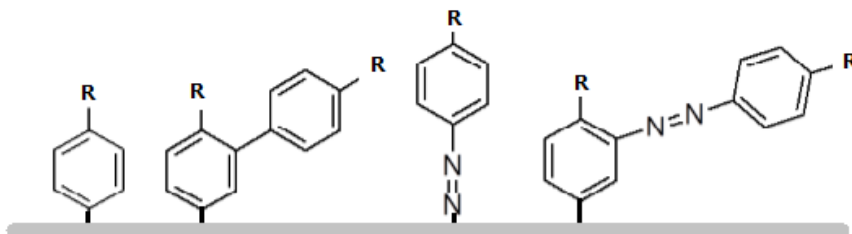


Figura 1 Differenti processi di grafting su superfici conduttive

Le condizioni elettrochimiche adottate nel processo di funzionalizzazione degli elettrodi sono i fattori che influenzano la formazione del layer organico e, dunque, le performance dei dispositivi realizzati.

A tal fine possono essere impostati diversi parametri elettrochimici quali velocità di scansione e tempo di riduzione, e possono essere applicate diverse tecniche (voltammetria ciclica, polarizzazione potenziostatica, polarizzazione galvanostatica) in modo da poter controllare il ricoprimento superficiale e la densità del layer organico risultante, passando dal sub-monolayer al multilayer [29], [9].

La presenza dei gruppi arilici sulla superficie può essere controllata tramite tecniche quali voltammetria ciclica e spettroscopia vibrazionale [30].

Il processo di grafting covalente su substrati di Si per deposizione elettrochimica di sali di diazonio è stata proposta in un lavoro del 1997 [31] nel quale sali 4-nitro e 4-bromobenzenediazonio venivano elettrochimicamente ridotti su substrati di silicio H-terminati (111) in soluzione acquosa acida di HF.

In figura 2 è mostrato il meccanismo di reazione proposto per la riduzione elettrochimica di sali di diazonio su elettrodi di silicio [13]. È noto che il grafting elettrochimico inizia con la scissione di N_2 , la formazione del radical fenile con sottrazione di un atomo di idrogeno dalla superficie per produrre il radical silile. Quest'ultimo reagisce con un altro radical fenile, permettendo la formazione del legame Si-C [13].

Più recentemente, la riduzione di differenti sali di diazonio su Si è stata eseguita senza l'applicazione di potenziale grazie alla reazione spontanea di trasferimento di elettroni al suo potenziale di circuito aperto (OCP) che porta alla generazione locale di radicali arilici [32]. Il tempo di contatto necessario per far avvenire la reazione spontanea di grafting varia da 30 a 60 minuti, mentre, con l'applicazione di un potenziale esterno, la reazione è decisamente più veloce e la superficie del silicio è protetta contro la formazione di SiO_2 . È importante notare che il silicio con terminale H non è strettamente necessario per la riduzione elettrochimica di sali di diazonio: K. Roodenko e coautori depositarono su superfici di Si il nitrobenzodiazonio e il 4-metossidifene attraverso crescita elettrochimica del layer di ossido di silicio SiO_2 [33].

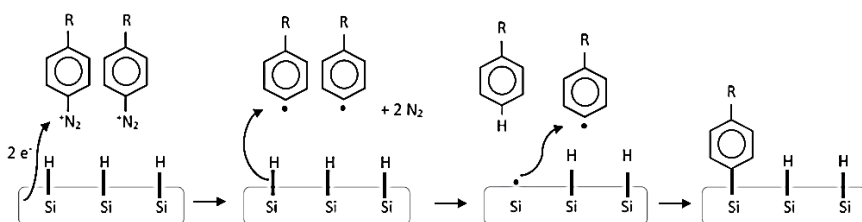


Figura 2 Meccanismo di attacco elettrochimico del sale di diazonio su un elettrodo di silicio [56]

1.3.2. I modificatori di superficie

In questo studio, gli elettrodi di PSi funzionalizzati, sono stati ulteriormente modificati al fine di ottenere dispositivi ibridi di PANI/PSi e PSi/Eumelanina.

Il principale limite presente in questo tipo di sistemi ibridi è come già accennato, la mancanza di forti legami interfacciali tra le molecole organiche e la superficie del materiale. La formazione di legami stabili tra componente organica e superficie conduttiva rappresenta pertanto la strada risolutiva di tale limite. In tale contesto è stato ampiamente

studiato il grafting chimico o elettrochimico di molecole organiche o polimeri poiché esso permette di ottenere un layer denso e ordinato capace di proteggere la superficie e conferirle interessanti proprietà. [34].

E' proposto nella tesi un approccio layer-by-layer, in cui un layer di fenilamina è stato depositato elettrochimicamente sulla superficie di *PSi* e usato come underlayer per lo step successivo di polimerizzazione elettrochimica di anilina e melanina. Questa tecnica multistep è stata usata recentemente per ottenere un legame covalente stabile tra oro e poly (para-phenylene) [35], *PANI* e oro [36], *PANI* e TiO_2 nanotubulare [37] ed è inoltre stata applicata per realizzare gli ibridi *PSi/PANI*. L'underlayer è stato ottenuto attraverso elettrografting di 4-NBD dal corrispondente sale di diazonio seguito da riduzione elettrochimica di gruppi nitro in ammine.

1.3.3. PANI come polimero conduttore

I polimeri conduttori hanno recentemente attirato l'attenzione e sono stati necessari numerosi studi per comprenderne le proprietà e il meccanismo di conduzione. Sono stati studiati numerosi polimeri conduttori con diverse strutture e composizioni: poliacetilene (PA), polianiline (*PANI*), polithiofene (PT) e polipirrolo (PPy) [38]. I polimeri conduttori mostrano buona conduttività, anche se più bassa dei metalli, e hanno le proprietà meccaniche dei polimeri. Inoltre i polimeri conduttori cambiano spesso la loro conduttività e da conduttori tipo-*p* (accettore di elettroni) diventano conduttori tipo-*n* (donatori di elettroni) e viceversa [39].

La polianilina (*PANI*) è, in questo contesto, un polimero meritevole di attenzioni: ha un grande potenziale di applicazioni grazie alle sue proprietà ottiche ed elettroniche, bassi costi, stabilità ambientale e controllo reversibile di conduttività. Combinando un substrato di silicio tipo *n* (Si) e la *PANI* nella sua forma conduttiva è possibile creare un'etero giunzione *p-n*. Tale configurazione potrebbe per esempio

essere utilizzata per massimizzare la radiazione solare adsorbita dai dispositivi solari: potrebbe essere possibile migliorare l'efficienza della fotocorrente del silicio sfruttando una superficie più ampia e allo stesso tempo le caratteristiche del rivestimento organico della PANI.

In particolare, la *PANI* manifesta eccellenti proprietà: si presenta in diverse forme conduttive (dalla forma isolante, al regime metallico), possiede una buona stabilità ambientale, bassi costi e facilità di sintesi, ma anche conduttività elettrica maggiore dei polimeri standard. La *PANI* ha trovato in genere applicazioni nelle celle solari, capacitori e supercapacitori, sensori di ioni e gas, in generale [14], [40], [41]. La *PANI* può essere ottenuta dalla polimerizzazione dell'anilina per ossidazione chimica o elettrochimica [42], [43]. Inoltre, recenti studi hanno mostrato la realizzazione della polimerizzazione catalizzata da un enzima [44].

Numerose sono le ricerche in cui si è studiata la crescita elettrochimica e il meccanismo redox della *PANI* [45], [46].

La polimerizzazione elettrochimica di anilina è tipicamente eseguita in una soluzione acquosa acida, come acido nitrico o acido cloridrico, che stabilizza il radicale cationico primario richiesto per l'inizio della polimerizzazione (Figura 3) [47].

È stato dimostrato che tale processo è auto-catalizzato, [47] e i fattori sperimentali che influenzano la riuscita del processo sono: il materiale dell'elettrodo, la composizione della soluzione, gli anioni dopanti, il pH dell'elettrolita etc [48], [49].

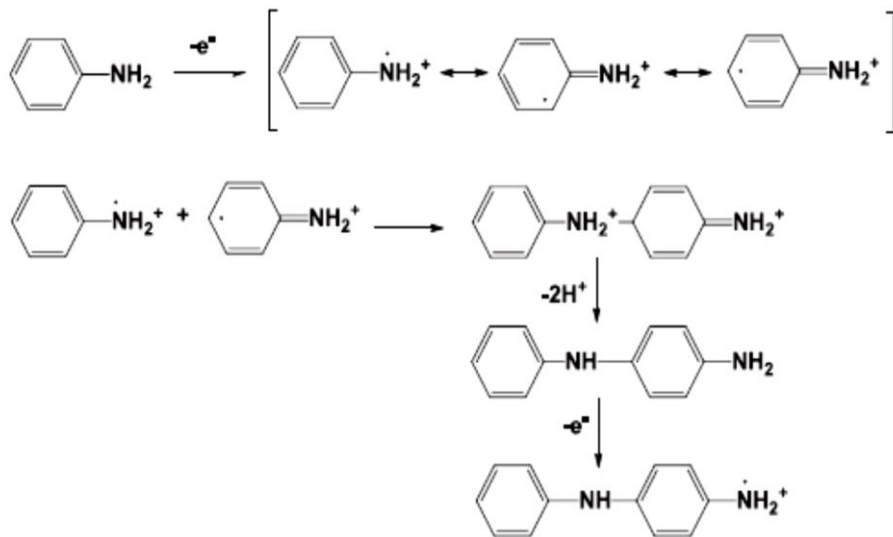


Figura 3 PANI in soluzione acida

Riguardo le tecniche elettrochimiche per sintetizzare la *PANI*, sono stati impiegati con successo diversi metodi quali voltammetria ciclica, [50], potenziostatica [51], [52] e galvanostatica [53], [54] .

Dipendentemente dal suo stato redox, la *PANI* può mostrarsi sotto diverse forme: leucoemeraldina (LE), emeraldina (E), nigranilina (NA) e pernigranilina (PNA) [42] (Figura 4). L'unica forma conduttiva della *PANI* è il sale di emeraldina, ottenuto dal doping o protonazione della emeraldina base con immino azoto protonate da acidi [55], [56].

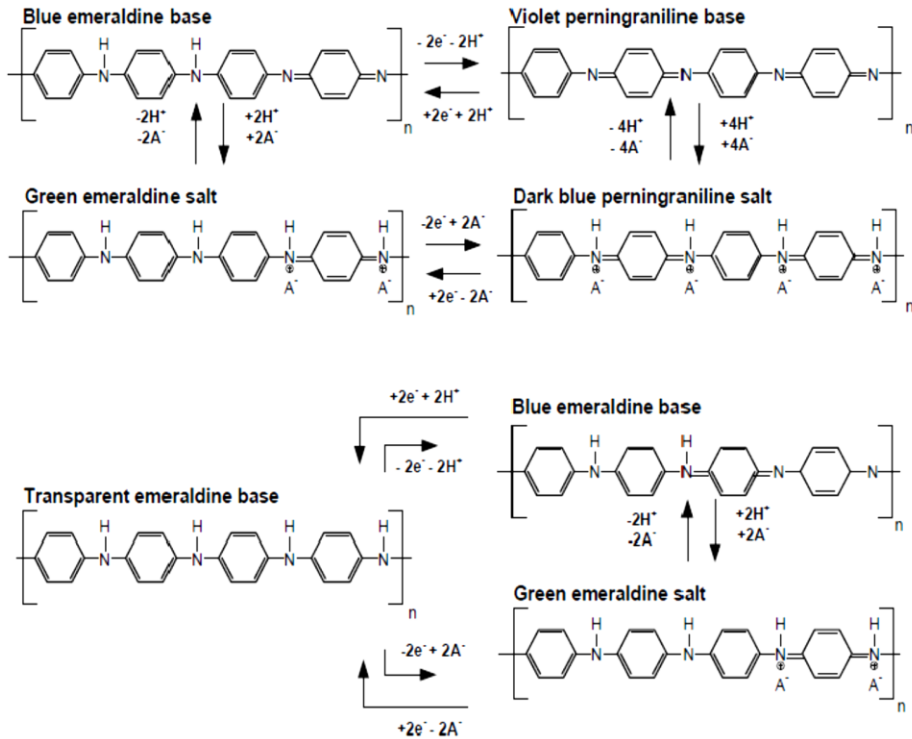


Figura 4 Forme della PANI

1.3.4. Melanina come polimero conduttore

La melanina è un pigmento naturale che si trova in molti sistemi biologici ed è responsabile di diverse funzioni, come la pigmentazione e la foto protezione. Nel corpo umano la melanina è presente nella pelle, negli occhi, nei capelli, nelle ghiandole surrenali e all'interno dell'orecchio. La si trova inoltre nelle piante, negli animali e nei microrganismi con delle piccole differenze.

L'ampio assorbimento UV-visibile, termico, la fotostabilità e la risposta elettrica legata alla melanina, insieme alla sua biocompatibilità e biodegradabilità hanno reso questo pigmento un candidato interessante per le tecnologie emergenti nel campo della bioelettronica e dell'elettronica sostenibile [57].

Le forme più frequenti di melanina sono tre: *Eumelanina*, *Feomelanina*, *Neuromelanina*. La principale differenza tra l'eumelanina scura e la feomelanina risiede nell'assenza (eu) o presenza (pheo) di zolfo. Nella feomelanina, lo zolfo deriva dalla coniugazione dell'amminoacido cisteina o di alcuni suoi derivati, come il glutatione, con i precursori fenolici [58].

In questo progetto di dottorato è stata utilizzata l'eumelanina sintetica.

Ad oggi ancora non è nota l'esatta struttura molecolare dell'eumelanina. La comunità scientifica infatti non ha ancora un quadro completo della struttura macromolecolare del pigmento, sia esso naturale o sintetico. Pare certo però che l'eumelanina sia una macromolecola nata dall'ossidazione dell'amminoacido tirosina, formata da 5,6-diidrossiindolo (DHI) e il suo acido 5,6-diidrossiindolo-2-carbossilico di forma 2-carbossilata (DHICA) [59].

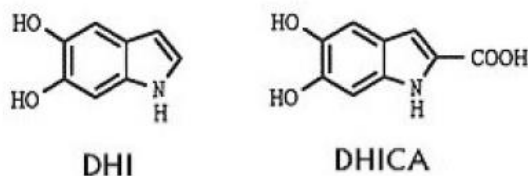


Figura 5 Struttura molecolare dei due monomeri: DHI e DHICA

Le proporzioni di questi due monomeri variano nella molecola finale a seconda del tipo di eumelanina, naturale o sintetica.

Nel 1986 fu evidenziata l'importanza del monomero DHICA nella macromolecola naturale: la melanina naturale può contenere fino al 50% della forma carbossilata mentre la melanina di origine sintetica ne contiene fino al 10%.

L'incertezza sulla struttura molecolare di tale macromolecola non è del tutto ingiustificata se si considerano le numerose configurazioni che essa

può assumere a seconda dei legami che si instaurano e la relativa difficoltà nell'analisi chimica della struttura assemblata.

Per diversi decenni, il modello eteropolimerico della struttura secondaria dell'eumelanina è stato quello predominante. Secondo questo modello la melanina è un grande eteropolimero formato dal legame casuale dei monomeri. Inoltre tale modello era ritenuto l'unico in grado di spiegare le proprietà ottiche ed elettriche dell'eumelanina.

Tuttavia, a partire dal 1994, inizia a prendere forma una nuova visione: attraverso la microscopia a scansione e precedenti misure di scattering a raggi X, si è ipotizzato che l'eumelanina sia composta da "proto-molecole" oligomeriche costituite da non più di 10 unità di monomeri tenuti insieme da legami covalenti.

A lungo si pensava che l'oligomerizzazione avvenisse principalmente nella posizione 2 e 4 nel DHI. Questo porterebbe alla formazione di macromolecole lineari, legate l'una all'altra da legami singoli, con profonde implicazioni per le proprietà elettriche e ottiche. Successivi studi sperimentali hanno invece evidenziato la possibilità di formazione di legami nelle posizioni 3,4,7 che generano forme dimeriche e trimeriche

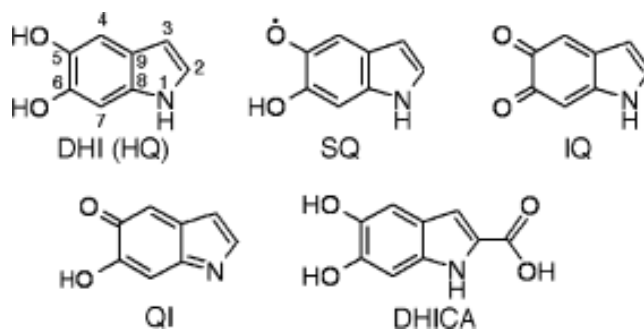


Figura 6 DHI e DHICA e loro ossidazione

A causa della sua scarsa solubilità nei solventi più comuni, la melanina può essere sintetizzata attraverso sintesi chimica ed elettrochimica. Uno dei metodi più efficaci per la produzione di un film di melanina di elevata qualità su un substrato di silicio è la deposizione elettrochimica, il cui

componente chiave è la soluzione tampone che funge da elettrolita di supporto e garantisce un pH costante [60].

In questo lavoro di tesi il metodo utilizzato per la produzione del film di melanina sul silicio poroso è la tecnica elettrochimica tramite CV in una soluzione in cui è stata solubilizzata la melanina.

1.3.5 Il silicio poroso

Come accennato sopra, il silicio poroso è tra i materiali più studiati per molte applicazioni. La sua elevata area specifica, la biocompatibilità e le sue proprietà elettroniche lo rendono materiale ideale per molte applicazioni sia in campo dell'elettronica, sensoristica e nel fotovoltaico [61] [62]. La letteratura riporta tantissimi studi sulla sua modifica superficiale in gran parte legati alle sue applicazioni in litografia. La fotolitografia è un comune metodo che richiede alla superficie una forte resistenza all'incisione: è difficile eseguirla su *PSi* per diverse ragioni, prima fra tutte l'alta reattività del layer poroso e il riempimento indesiderato dei pori [63]. Il modellamento di *PSi* è generalmente eseguito attraverso processi di litografia su silicio (Si) prima dell'etching elettrochimico di *PSi* [64] o direttamente sulla superficie porosa se si utilizzano metodi olografici [65], [66]. La litografia ottica su *PSi* è ostacolata dall'alta reattività del materiale essendo trattato con soluzioni alcaline [67]. In letteratura sono riportati diversi metodi per la stabilizzazione di superfici di *PSi*, per esempio, carbonizzazione termale, idrossilazione, modifiche elettrochimiche, o alte temperature di ossidazione [68], [69], [70], [71]. Un altro metodo è l'impregnazione polimerica di *PSi* la quale è stata proposta qualche anno fa da L. De Stefano [72] con interessanti risultati che riguardano la stabilità del layer. In quel caso, l'impregnazione è stata eseguita attraverso spin coating.

In letteratura sono stati proposti anche altri approcci utili per creare un layer organico ordinato: l'idrossilazione di alcheni su superfici Si H-terminate e la silanizzazione di superfici di Si idrossil-terminate, sono solo alcuni esempi di modifica del silicio con composti organici, attuate

per promuovere la formazione di legami covalenti Si-C da reazioni chimiche o fotochimiche.

PSi/PANI

Un metodo flessibile per produrre materiali nanocompositi ibridi con migliori proprietà elettriche e optoelettroniche, consiste nell'accoppiare una matrice porosa con un polimero coniugato organico con elevata conduttività [73], [74].

È stato sviluppato elettrochimicamente un immunosensore *PSi/PANI* con l'obiettivo di ottenere l'immobilizzazione stabile di biomolecole con elevate sensibilità e specificità del dispositivo [75].

Sono in genere presenti due principali limiti di questo sistema: l'alta reattività delle superfici di silicio H-terminate [76], e la scarsa adesione tra PANI e substrati di diversa natura, a causa della mancanza di forti legami interfacciali [14]. Per superare questi limiti, Chiboub propose la sintesi chimica di superfici PSi anilina-terminate facendo reagire un layer di *PSi* bromurato con molecole di anilina: le porzioni di anilina ancorate sulla superficie del *PSi* sono state utilizzate come siti reattivi per la polimerizzazione della *PANI* [76].

Come riportato sopra, la funzionalizzazione di superfici tramite elettroriduzione di arildiazonio, è stata proposta come valida strada per realizzare un underlayer, un film organico generalmente isolante, otticamente trasparente e altamente aderente [19], [13]. Dipendentemene dall'applicazione, per la funzionalizzazione possono essere adottati due principali approcci: il primo consiste nella diazotizzazione *in situ* di aril ammine con NaNO_2 , seguita da grafting riduttivo; il secondo consiste invece nell'uso di un sale di diazonio stabile e disponibile commercialmente, come il 4-NBD [77]. Quest'ultimo approccio permette di evitare l'uso di HCl e i problemi derivanti dalla diffusione di NaNO_2 all'interno di strutture porose quali *PSi*.

È stato dimostrato che la presenza di un underlayer permette di migliorare la deposizione di molti polimeri su metalli e semiconduttori [78], [79], [80], [81].

Santos e i suoi collaboratori [82] furono i primi a ottenere deposizione elettrochimica di PANI usando un underlayer ottenuto da elettroriduzione di sali di diazonio. Essi dimostrarono che un layer sottile di difenilammina graftato su glassy carbon migliora la stabilità della struttura ibrida. L'underlayer è stato ottenuto attraverso elettrografting di nitrobenzene dal corrispondente sale di diazonio seguito da riduzione elettrochimica dei gruppi nitro in ammine. La riduzione elettrochimica di derivati di diazonio rappresenta una tecnica versatile per la funzionalizzazione di superfici.

Di recente, Jlassi et al. hanno eseguito la polimerizzazione di anilina in presenza di 4-difenilammina [83], [84], bentonite modificata con diazonio, ottenendo i nanocompositi argilla / polianilina esfoliati al contrario di quelli preparati con argilla non modificata che mostrava una superficie ricca di polianilina ma senza alcun segno di esfoliazione. Inoltre, hanno dimostrato che la presenza del layer organico modifica significativamente l'interfaccia del sistema determinando un miglioramento nelle proprietà dielettriche e meccaniche. Un approccio simile è stato adottato da A. Mekki et al. [85], per sintetizzare nanocompositi di polianilina e carbone a parete multipla, con proprietà conduttive migliori ed elevata area specifica.

Eumelanina/PSi

Nello sviluppo di materiali ibridi organici/inorganici occupa un ruolo di rilievo anche la realizzazione di materiali ibridi basati sull'eumelanina, che offrono opportunità inesplorate e biocompatibili per dispositivi tecnologicamente avanzati. A causa del carattere amorfo e dell'insolubilità completa in tutti i solventi, la struttura delle eumelanine

è ancora in fase di valutazione nonostante siano stati fatti importanti progressi in questi ultimi anni [86], [87], [88]. Inoltre, il ruolo biologico delle eumelanine è ancora oggetto di dibattito, sebbene vi sia un accordo generale sul fatto che questi pigmenti servano principalmente a una funzione fotoprotettiva. La maggior parte delle eumelanine ha funzione biologica grazie alle loro proprietà fisico-chimiche, le quali comprendono l'assorbimento nella regione visibile [89], [90]. Tuttavia, molte questioni insolite ostacolano ancora una comprensione dettagliata delle proprietà strutturali, elettroniche e ottiche delle eumelanine. La risoluzione di tali incomprensioni relative ai meccanismi di accumulo e controllo delle interazioni di interfaccia è quindi priorità centrale per la progettazione di sistemi ibridi innovativi per applicazioni optoelettroniche e bioelettroniche organiche. Recentemente, sono state studiate strutture di ibridi organici/inorganici per applicazioni fotovoltaiche costituite da una grande eterogiunzione di silicio poroso (PSi) ed eumelanina ottenuta mediante polimerizzazione del precursore chiave 5,6-diidrossiindolo (DHI) [91]. Il DHI fu introdotto nei pori di PSi e poi polimerizzato per formare eumelanina [92]. In una variante successiva, la polimerizzazione del DHI in silicio poroso drogato n + (n-PSi) è stata prodotta in situ mediante polimerizzazione allo stato solido indotta da ammoniaca (AISSP) [93] dopo che i pori sono stati riempiti con DHI [94]. Con questo ibrido, è stata registrata una densità di fotocorrente dopo irradiazione con luce visibile fino a 3,8 mA/cm². Tuttavia, nonostante le promettenti caratteristiche dell'interfaccia PSi-eumelanina prodotta dal protocollo AISSP, restano da risolvere diverse questioni tra cui la bassa efficienza, una marcata instabilità e una riproducibilità limitata. Uno degli obiettivi principali è migliorare l'adesione, l'interazione e il trasferimento di elettroni all'interfaccia organica / inorganica al fine di ottimizzare le prestazioni elettroniche per le applicazioni fotovoltaiche.

Lo scopo di questa ultima parte del progetto è quello di affrontare i fattori responsabili delle principali problematiche di interfaccia, tra cui l'instabilità temporale [95], [96] della grande eterogiunzione tra PSi ed eumelanina.

Capitolo 2 – Parte Sperimentale

2.1. Materiali e Metodi

Composti chimici

Acetonitrile anidro (ACN, 99.8%), 4-nitrobenzenediazonio tetrafluoroborato, 4 – bromobenzendiazonio tetrafluoroborato e tetrabutylammonio esafluorofosfato (TBAPF₆), Rutenioesammina(III) cloruro (Ru(NH₃)₆Cl₃), N-(3-Dimetilamminopropil)-N'-etilcarbodiimide (EDC) e N-Idrossissucinamide (NHS), anilina (>99.5%) sono stati acquistati da Sigma-Aldrich®. Acido nitrico, acido solforico, ferrocianuro di potassio (K₄Fe(CN)₆), ferricianuro di potassio (K₃Fe(CN)₆), diidrogeno fosfato di potassio (KH₂PO₄), idrogeno fosfato di potassio (K₂HPO₄) cloruro di sodio (NaCl), solfato di potassio (K₂SO₄) nitrato di potassio (KNO₃), acido fluoridrico (HF, 50%) e acido perclorico (HClO₄, > 70%) ci sono stati forniti da Carlo Erba.

Il monomero di melanina sintetica, il 5,6-diidrossiindolo (DHI), è stato sintetizzato presso il Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica dell'Università "Federico II" di Napoli. Il monomero si presenta sotto forma di polvere color caramello, da sciogliere nel solvente. L'etanolo puro è stato ottenuto da VWR. L'anilina appena distillata è stata conservata al buio.

Tutte le soluzioni acquose sono state preparate utilizzando acqua bi-distillata (resistività di 18 MW cm) in uscita da MilliQ system.

Le sonde di DNA sono state acquistate da Sigma-Aldrich e sono rappresentati nella figura sottostante (figura 7).

Il tampone fosfato salino (PBS) ha pH 7 ed è stato preparato con 0.1 M KH₂PO₄, 0.1M K₂HPO₄, 0.1 M NaCl, e 1 mM e acido etilendiammonitetraacetico (EDTA) [97].

La soluzione per la deposizione del DNA (P1) contiene invece 10 mM buffer fosfato/450 mM K₂SO₄.



Figura 7 Sonda di DNA

Elettrodo di Lavoro di oro policristallino

Gli elettrodi di oro policristallino sono stati preparati ritagliando una lamina d'oro (Sigma-Aldrich®, 99.99 %) e inserendo le lamine ritagliate in un supporto in Teflon: gli elettrodi rettangolari avevano un'area geometrica esposta di 0.55 cm² (larghezza 0.82 cm, altezza 0.67 cm).

Precedentemente alle modifiche elettrochimiche, gli elettrodi di oro sono stati manualmente puliti con acqua e acetone su un panno lucidante e, successivamente sono stati sottoposti a 70 cicli voltammetrici (-0.45 / 1.4 V, scan rate 100 mV/s) in una soluzione contenente 0.2 M buffer fosfato a pH 7 per rimuovere qualunque impurità presente. Con la pulizia elettrochimica si è potuto inoltre valutare il fattore di rugosità.

Gli elettrodi sono stati quindi risciacquati con acqua bi-distillata.

Elettrodo di Lavoro di PSi

I campioni *PSi* sono stati realizzati presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Cagliari. L'elettrodo, con geometria circolare, aveva una area geometrica esposta di 0,5 cm² (diametro = 0,8 cm). Gli elettrodi di PSi sono stati preparati a partire da silicio cristallino di tipo *n*+. Il campione di silicio cristallino è stato immerso in una soluzione acquosa al 15% di acido fluoridrico (HF) per 5 minuti. Successivamente, nella stessa soluzione, il campione è stato sottoposto ad una corrente di -45 mA per 25 s, al fine di creare la matrice porosa.

Sistema Elettrochimico

Tutti gli esperimenti elettrochimici sono stati eseguiti utilizzando il potenziostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N (Metrohm, Switzerland) dotato inoltre di un componente aggiuntivo che ha permesso di eseguire l'analisi della risposta in frequenza utilizzando il software NOVA.

Tutte le prove sono state effettuate a temperatura ambiente di 20-25 °C.

Le modifiche superficiali degli elettrodi d'oro sono state realizzate utilizzando una becker-cell convenzionale a tre elettrodi (V=10 ml): un elettrodo a Calomelano Saturo era usato come riferimento, mentre un filo di platino agiva da contro elettrodo. L'elettrodo di lavoro è stato preparato come descritto nel precedente paragrafo.

Data la fragilità dei campioni di PSi e la necessità di schermare precisamente la superficie porosa, maggiore attenzione è stata prestata alla cella utilizzata per le modifiche dei substrati di silicio. A tal proposito è stata utilizzata una cella convenzionale a tre elettrodi dal volume di 5 ml costituita da una camera cilindrica in teflon il cui diametro di base era 2.5 cm e l'altezza 5 cm contenente la soluzione elettrolitica (Figura 8). I campioni *PSi* sono stati usati come elettrodi di lavoro e situati nella parte inferiore della cella. Il contatto elettrico consisteva di un disco di alluminio. Una griglia in titanio platinato posta davanti all'anodo a 1 cm di distanza costituiva il contro elettrodo. Come riferimento è stata utilizzata una punta di platino; pertanto tutti i potenziali riportati che riguardano il PSi si riferiscono al Pt.

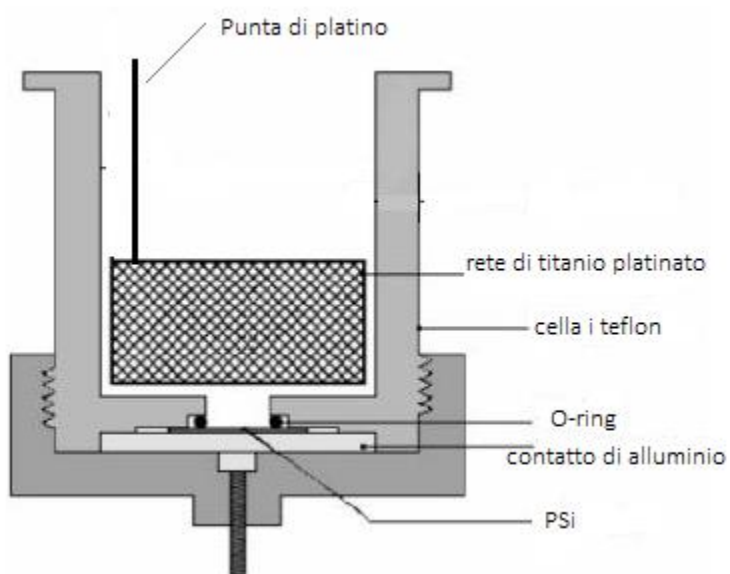


Figura 8 Cella in teflon utilizzata per le modifiche di PSI

Nella Figura 9 è mostrato il sistema elettrochimico utilizzato

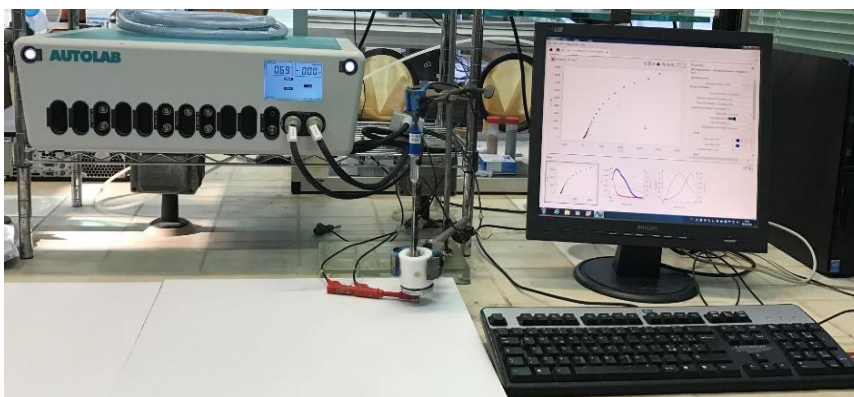


Figura 9 Sistema elettrochimico

2.2. Modifiche elettrochimiche degli elettrodi d'oro

Gli elettrodi di oro, precedentemente alle modifiche elettrochimiche, sono stati manualmente puliti con acqua e acetone su un panno

lucidante e, successivamente, sono stati sottoposti a 70 cicli voltammetrici (-0.45 / 1.4 V, scan rate 100 mV/s) in una soluzione contenente 0.2 M buffer fosfato a pH 7 per rimuovere qualunque impurità presente. Con la pulizia elettrochimica si è potuto inoltre valutare il fattore di rugosità.

Gli elettrodi sono stati quindi risciacquati con acqua bi-distillata.

Appena terminata la pulizia, gli elettrodi sono stati modificati sottoponendoli a voltammetrie cicliche in soluzioni di acetonitrile contenenti 0.1 M di TBAPF₆ come elettrolita di supporto e sali di diazonio (4-NBD e 4-BBD) a diverse concentrazioni. Le voltammetrie cicliche sono state eseguite in un range di potenziale di 0.6 / -0.15 vs SCE a scan rate che abbiamo fatto variare da 1 a 1000 mV/s.

Nella tabella sottostante sono riportati i parametri utilizzati per le deposizioni di sali di diazonio

Sale di Diazonio	C	Velocità di scansione mV/s	n° Cicli
4-NBD	2mM	1	1
		0.2	1
		0.05	1
		0.01	1
	0.2	1	1
		0.01	1
4-BBD	2	1	1
		1	5
	0.02	1	1

Tabella 1 Parametri di deposizione dei sali di diazonio

La riduzione elettrochimica dei gruppi nitro a gruppi ammino è stata eseguita applicando la voltammetria ciclica in una soluzione di acqua/etanolo (90/10 %V) contenente 0.1 M di KCl per aumentare la conducibilità; il potenziale è stato fatto variare dall'OCP a -1.2 V/SCE e indietro fino a 0.2 V/SCE. La velocità di scansione impostata per questa prova era 100 mV/s.

Modifiche chimiche dell'oro

Per poter immobilizzare il DNA sull'oro abbiamo preparato due diverse soluzioni: la prima (soluzione con attivatori), in PBS, contiene 200 mM di EDC e 200 mM di NHS; la seconda soluzione è stata preparata in PBS con 50 mM di acido adipico.

In primo luogo, gli elettrodi ridotti sono stati immersi, 12 ore a 4 °C, in una fiala contenente la soluzione di EDC/NHS e la soluzione di acido adipico in uguali percentuali di volume.

Gli elettrodi modificati come sopra sono stati quindi risciacquati in PBS.

Infine, l'accoppiamento tra DNA e oro è stato ottenuto immergendo, 12 ore a 4 °C, le superficie attivate in una fiala contenente il DNA (2 μ M ssDNA disciolto nella soluzione P1) e la soluzione con gli attivatori.

Per rimuovere il DNA non specificamente legato, gli elettrodi sono stati risciacquati con la soluzione P1.

2.3. Modifiche elettrochimiche di PSi

La funzionalizzazione di PSi, adottata per resistere alle prove in soluzioni alcaline, è stata eseguita in voltammetria ciclica (CV).

Il PSi è stato sottoposto a tre step elettrochimici per ottenere l'eterogiunzione PSi/PANI e PSi/Eumelanina. Il primo step consiste nella funzionalizzazione del PSi con 4-NBD applicando la CV. La soluzione di ACN + 0.1 M TBAPF6 contiene 2 mM di 4-NBD. Sono state eseguite CV consecutive nel range di potenziale $-0.4/-1.2$ V a una velocità di scansione di 10 mV/s.

Nel secondo step i gruppi nitro sono stati ridotti elettrochimicamente in gruppi ammino in soluzione acqua/etanolo (90/10 %) v/v contenente KNO_3 0.1M, come elettrolita di supporto. In questo secondo step sono state eseguiti 3 cicli voltammetrici facendo variare il potenziale da -1.7 V e indietro fino a -0.5 V, allo scan rate di 10 e 100 mV/s, dipendentemente dall'esperimento.

Infine, nel terzo step, è stata eseguita la polimerizzazione, anch'essa elettrochimicamente, sia nel caso della polianilina sia nel caso della melanina. La polimerizzazione della anilina è stata eseguita in soluzione acquosa contenente HClO_4 (0.1 M) e anilina (0.1 M). Il potenziale è fatto variare dall'OCP a -0.8 V e fino a -0.2 V.

Per ottenere la PANI sottoforma di emeraldina, l'ultimo ciclo di polimerizzazione è stato fatto terminare a -0.2 V in direzione anodica.

I campioni ottenuti mediante elettropolimerizzazione su PSi modificato con amminofenile sono indicate nel testo come PSi / Ar / PANI. Sono stati preparati diversi campioni PSi / Ar / PANI utilizzando una diversa velocità di scansione della polimerizzazione da 30 mV/s a 100 mV/s.

Per confronto, la polimerizzazione elettrochimica dell'anilina è stata effettuata direttamente sul campione PSi, senza la deposizione di substrato organico. Questi campioni verranno chiamati nei paragrafi seguenti PSi / PANI.

Analogamente a quanto fatto per la polimerizzazione della PANI, per la polimerizzazione della melanina abbiamo eseguito 20 cicli di voltammetria in soluzione ACN (5 ml) contenente DHI (4 mg)

nell'intervallo di potenziale 0,3 / 1,5 V alla velocità di scansione di 10 mV/s.

Nei campioni non funzionalizzati la polimerizzazione è stata effettuata direttamente su PSi con 20 cicli consecutivi nell'intervallo di potenziale 0,4 / 1,2 V alla velocità di scansione di 10 mV/s.

Per rimuovere tutte le molecole non-reagite dalla superficie elettrodica, gli elettrodi sono stati sciacquati accuratamente con ACN tra ogni fase di preparazione. Infine, gli elettrodi sono stati essiccati con flusso di azoto.

2.4. Caratterizzazioni elettrochimiche

Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è stata eseguita per caratterizzare gli elettrodi di oro e di PSi dopo ogni step di modifica.

Nel caso dell'oro, per l'applicazione di tale tecnica è stata preparata una soluzione contenente 0.1M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 1mM in un buffer fosfato 0.2M pH 7. Durante le EIS, eseguite all'OCP [14], abbiamo fatto variare la frequenza da 100 kHz fino a 0.01 Hz

I substrati di PSi modificati sono stati caratterizzati da spettroscopia di impedenza elettrochimica in una soluzione di ACN contenente 0.1 M TBAPF₆ facendo variare la frequenza in un range da 30 kHz fino a 0.1 Hz all'OCP con un'ampiezza di eccitazione di 10 mV.

Tutti i risultati impedenziometrici sono stati modellati con un circuito elettrico equivalente usando il software ZSimpWin 2.0 (EChem software) in modo da poter identificare i componenti resistivi e capacitivi.

Voltammetria Ciclica

La voltammetria ciclica è stata utilizzata non solo per modificare gli elettrodi, sia di oro che di PSi, ma anche per caratterizzare i substrati di oro dopo l'attacco di DNA

Per questo scopo si è utilizzata una soluzione contenente 10 mM tris-(2-idrossimetil)-amminometano cloridrato (TrisHCl) e Hexaammineruthenium(III) cloruro ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) a diverse concentrazioni [98], [99].

In tabella sono riportati i parametri elettrochimici utilizzati:

CRuHex μM	Scan rate (V/sec)
4	0,25
	0,5
	1
50	0,250
	0,500
	1

Tabella 2 Parametri CV caratterizzazione RuHex

Cronocoulometria e quantificazione del DNA

Gli elettrodi di oro sono stati sottoposti a una analisi quantitativa del DNA. Tale quantificazione superficiale è stata ottenuta applicando la tecnica cronocoulometrica (CC), proposta da Tarlov et al [7], in presenza

di una sonda redox ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$). La cronocoulometria è una misura della dipendenza temporale del flusso di carica sotto condizioni di equilibrio [100].

La concentrazione superficiale di DNA è stata calcolata dal numero di molecole di $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ elettrostaticamente legate al DNA immobilizzato. Il quantitativo di complesso di rutenio adsorbito è stato stimato in accordo con la procedura descritta da Tarlov et al. [7].

Brevemente, l'elettrodo modificato con la sonda di DNA viene posto in un elettrolita a bassa forza ionica contenente cationi redox multivalente e il catione redox scambia con il DNA nativo i contro-ioni accumulati sull'elettrodo.

La tecnica CC è stata eseguita in una soluzione di 10 mM tris-HCl con $50\mu\text{M}$ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ partendo da 0.15 V (E1) e andando, dopo 1 minuto, a -0.5V (E2) per 0.5 secondi. Quando il potenziale passa da 0,15 a -0,15V la carica, e pertanto la corrente, inizia a scorrere all'interfaccia.

La figura 10 (A) mostra lo step di potenziale applicato all'elettrodo, mentre nella figura 10 (B) è riportata la carica risultante. La corrente risultante (figura 10 (C)) è composta da due componenti [100]: la 'corrente di Cottrell' e la corrente di carica, la quale è sempre presente all'interfaccia elettrodo/elettrolita. L'equazione sotto riportata rappresenta la carica totale che passa attraverso l'elettrodo [100]:

$$Q = \int F n A C^b \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} dt + \int i_c dt \quad \text{Eq. 1}$$

Questo è l'integrale temporale della corrente di Cottrell e della corrente di carica.

L' Eq. 1 diventa:

$$Q = 2FnAC^b \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} + Q_c \quad \text{Eq. 2}$$

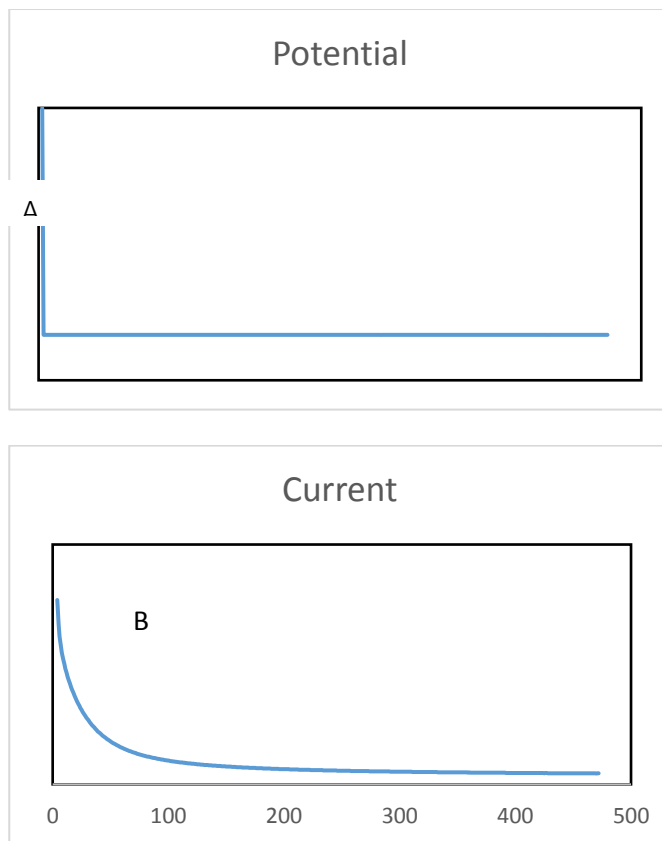
Quando il reagente viene adsorbito l'

$$Q = 2FnAC^b \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} + Q_c \quad \text{Eq. 2}$$

diventa:

$$Q = 2FnAC^b \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} + Q_c + Q_{ads} \quad \text{Eq. 3}$$

Q_c è la carica passante all'interfaccia quando il potenziale passa da E1 a E2.



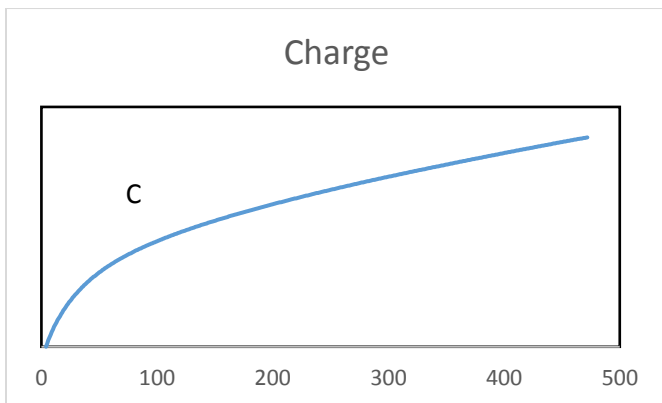


Figura 10 Potenziale dell'elettrodo (A) , Corrente (B) e Carica (C) durante la cronocoulometria.

Il grafico di Q (eq. 2) rispetto a $t^{1/2}$ è una linea retta con intercetta Q_c mentre il grafico di Q in Eq. 3 ha una intercetta maggiore di Q_c di una quantità di carica pari a Q_{ads} (figura 11)

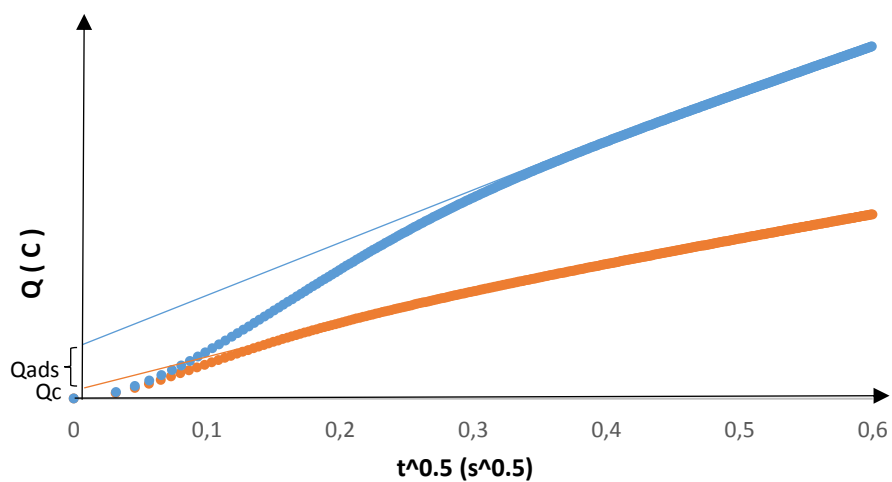


Figura 11 CC di un elettrodo modificato con DNA con (blu) e senza (arancione) reagente

Specificatamente, la differenza delle intercette cronocoulometriche per step identici di potenziale in presenza e in assenza del catione redox, nel caso in esame rutenio (III) esamina è l'accumulo superficiale di cationi redox attribuiti alla presenza del DNA immobilizzato.

Questo valore di marker redox, Γ_0 , è utile per quantificare la densità superficiale di DNA utilizzando la seguente espressione:

$$\Gamma_{\text{DNA}} = \Gamma_0 (z/m)(NA)$$

Dove z è la carica di molecole redox, m il numero di basi azotate presenti nella sonda di DNA, e NA è il numero di Avogadro.

Riflettività ottica

È stata misurata la riflettività ottica degli elettrodi di PSi/PANI e PSi/Eumelanina. Per le misure di riflettività ottica è stato utilizzato lo spettrofotometro Lambda 950 UV / Vis / NIR PerkinElmer dotato di un accessorio di riflettanza universale (figura 12).

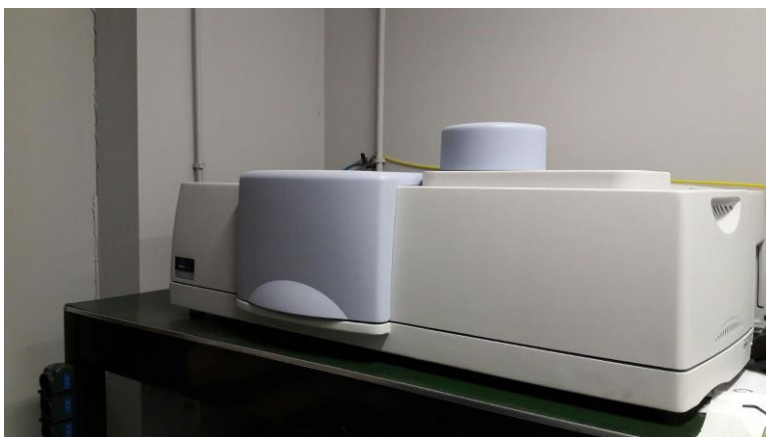


Figura 12 Spettrofotometro PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS/NIR

La riflettività ottica è stata misurata per caratterizzare il comportamento dei campioni dopo la fase di polimerizzazione elettrochimica.

Gli spettri di riflettività sono stati poi misurati nell'intervallo di lunghezze d'onda di 250-2500 nm. Per confronto, è stata misurata anche la riflettività ottica dello strato di PSi originario.

Misure di fotocorrente

Per valutare la fotoattività delle strutture ibride costituite da PSi e da polimeri conduttori esse sono state sottoposte a misure di fotocorrente in modo da poter valutare l'efficienza dei dispositivi. Le misurazioni di fotocorrente sono state eseguite con campioni ricoperti da un contatto d'oro semitrasparente spruzzato, utilizzando una sorgente di luce bianca (lampada alogena al tungsteno) focalizzata sulla superficie dei campioni mediante un obiettivo del microscopio su un'area circolare con un diametro di 0,4 cm.

Le misure di fotocorrente sono state eseguite utilizzando una serie di filtri passa basso nella gamma UV-VIS (gamma 305-830 nm). Il Sistema di misurazione della fotocorrente è mostrata in figura 13.

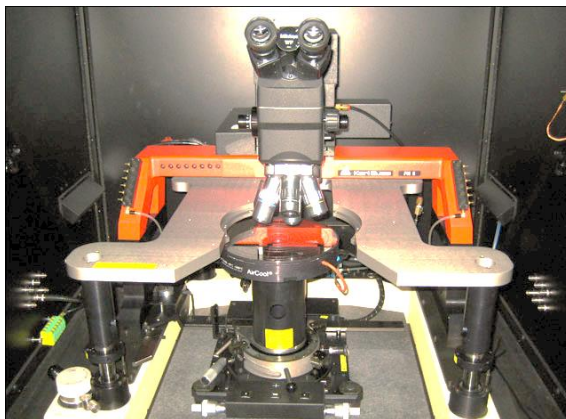


Figura 13 Sistema di misura della fotocorrente

Capitolo 3- Risultati: Funzionalizzazione elettrochimica di oro per l'attacco di DNA

La funzionalizzazione elettrochimica di oro con sali di diazonio è stata eseguita cambiando le condizioni elettrochimiche in modo da poter controllare la formazione del layer organico e, dunque, le performance dei dispositivi realizzati.

Inizialmente abbiamo utilizzato come unico sale il 4-NBD. Successivamente, poiché uno degli obiettivi era ottimizzare il coating di DNA attraverso il grafting elettrochimico di sali diazonati, gli elettrodi sono stati funzionalizzati anche con il 4-BBD e sono state fatte variare le condizioni di deposizione (concentrazione del sale, velocità di scansione, numero di cicli voltammetrici), in modo da individuare quali fossero i parametri ottimizzati per l'attacco del DNA. Discuteremo in questa sezione le differenti condizioni di preparazione degli elettrodi e le cariche risultanti in ciascun caso analizzato.

3.1. Deposizione di 4-Nitrobenzodiazonio

La figura 14 mostra la voltammetria ciclica di un elettrodo di oro in TBFA. Le voltammetrie di deposizione sono state eseguite in un range di potenziale da -0,2 V a 0,6 V. Come già riportato nella Tabella 1 sono state testate differenti concentrazioni di NBD e diversi tempi di scansione. La figura sottostante rappresenta l'andamento di due cicli voltammetrici per una concentrazione di 4-NBD in ACN pari a 2 mM e una velocità di scansione pari a 100 mV/sec.

È bene evidente la presenza di un picco irreversibile di riduzione a circa 0,1 -0,2 V vs SCE. Tale picco può essere attribuito alla riduzione del 4-NBD, la quale determina la formazione di radicali nitro fenilici.

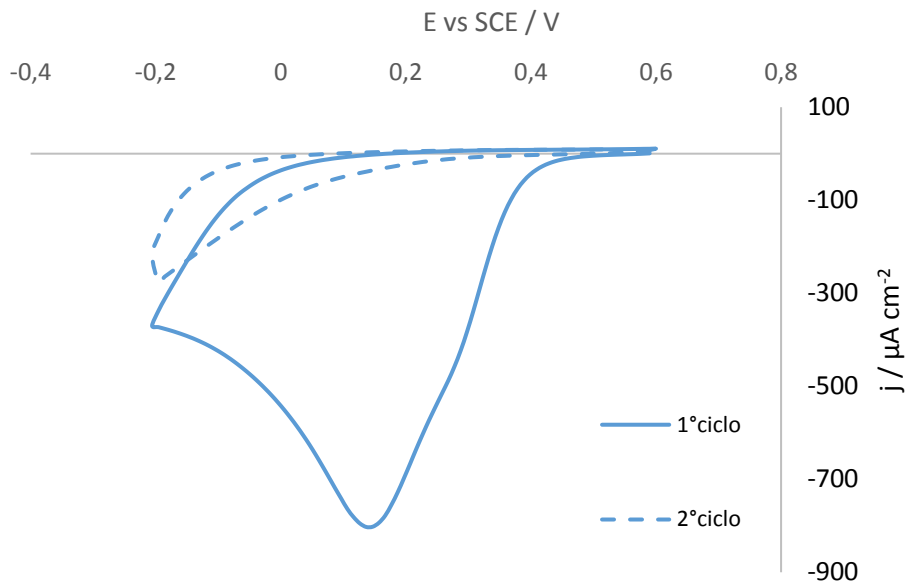


Figura 14 CV di un elettrodo di oro in 2 mM NBD a 100 mV/s

Come già riportato da diversi autori il 4-NBD può essere facilmente ridotto generando radicali arilici già durante il primo ciclo voltammetrico; nei successivi cicli, il layer organico già ridotto ostacola progressivamente l'ulteriore riduzione di cationi NBD sulla superficie.

All'aumentare del numero dei cicli il picco di riduzione si riduce notevolmente fino ad annullarsi completamente già dopo il secondo ciclo. Questa è la conseguenza dell'effetto di bloccaggio dovuto alla presenza del layer depositato sulla superficie dell'oro.

3.2. Deposizione di 4-Bromobenzendiazonio

La Figura 15 mostra la voltammetria ciclica (2 cicli) di un elettrodo di oro in presenza di 4-BBD in ACN e TBFA. Le voltammetrie di deposizione sono state eseguite in un range di potenziale da -0,2 V a 0,4V.

La figura sottostante rappresenta i primi due e l'ultimo di 5 cicli voltammetrici ottenuti per una concentrazione di BBD pari a 2 mM e una velocità di scansione pari a 1 V/sec.

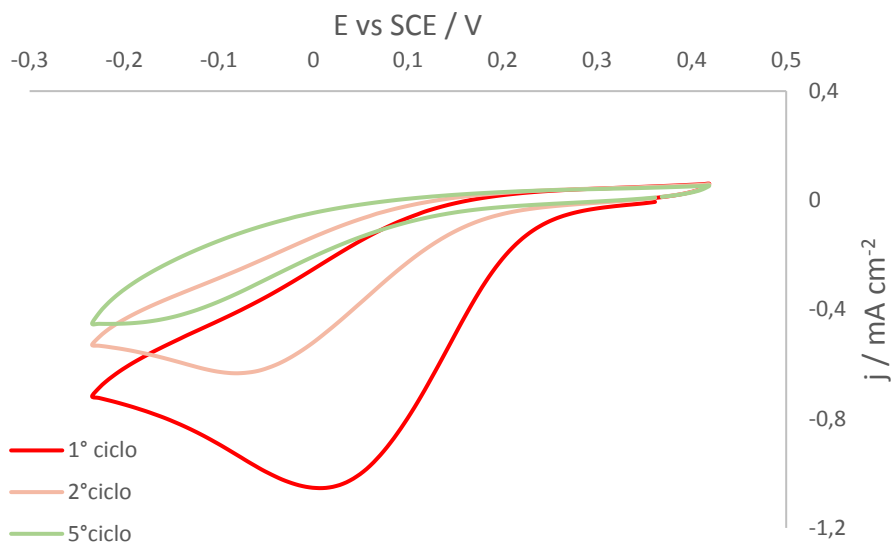


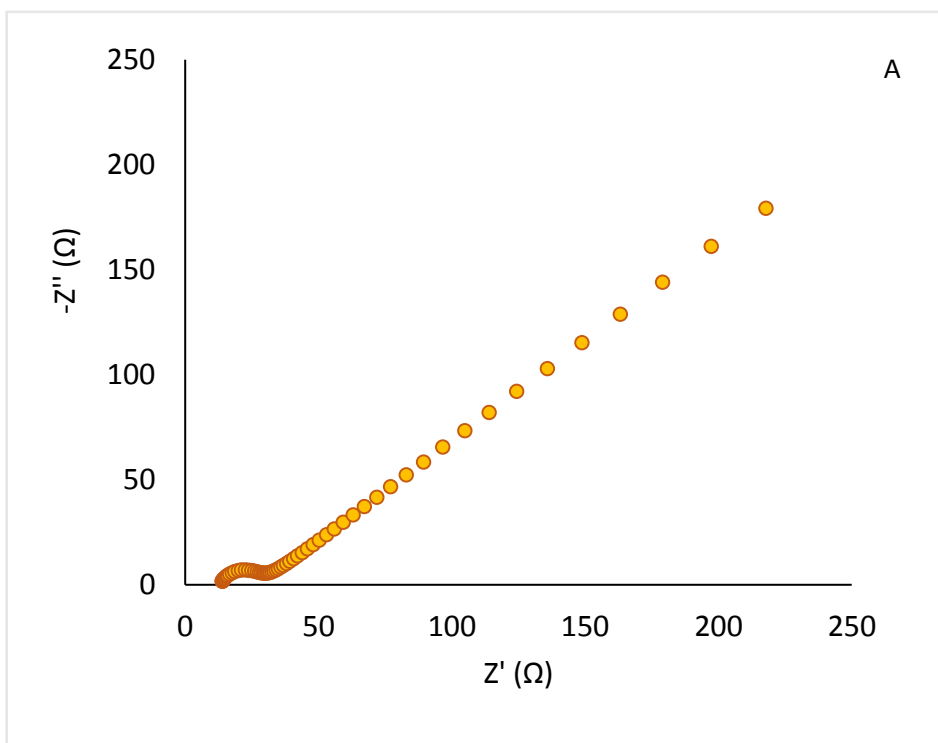
Figura 15 CV di un elettrodo di oro in 2mM BBD a 1V/s

Come nel caso del 4-NBD si può osservare il picco di riduzione del BBD a un potenziale di 0,0 V ma, diversamente da quanto avviene nei casi di funzionalizzazione col solo NBD, nei cicli successivi al primo il picco di cui sopra si sposta verso potenziali negativi all'aumentare del numero dei cicli, ma non si annulla.

Il decremento della corrente misurata in corrispondenza del picco indica l'effetto di bloccaggio della superficie elettroattiva, mentre lo shift verso potenziali negativi potrebbe essere attribuito allo scambio di elettroni tra oro e molecole di diazonio già ridotto sulle molecole già grafitate nell'elettrodo, permettendo in questo modo la formazione della struttura del multilayer.

Gli elettrodi modificati con sali di diazonio sono stati tutti caratterizzati con impedenza di spettroscopia elettrochimica EIS eseguita in una soluzione contenente ioni di ferro/ferricianuro. L'utilizzo delle EIS ci ha inoltre permesso di dimostrare l'importanza dell'effetto blocking del layer organico. È possibile osservare come il plot di Nyquist differisce da quello dell'oro pulito (Figura 16): alle alte frequenze, la risposta di entrambi gli elettrodi mostra un semicerchio con un diametro maggiore, dovuto all'aumento della resistenza al trasferimento di carica.

Tuttavia, a parità di condizioni di deposizione, il 4-NBD (blu in figura 16) mostra un maggiore effetto di bloccaggio rispetto al 4-BBD (rosso).



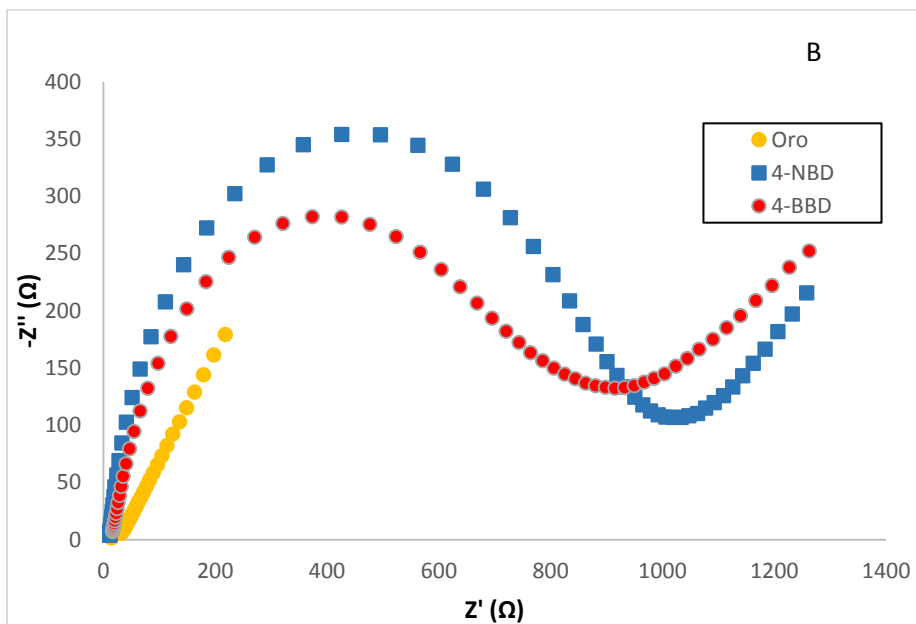


Figura 16 Confronto tra EIS di un elettrodo d'oro non modificato (A) (giallo) e EIS di un elettrodo modificato con 4-NBD (blu) e uno modificato con 4-BBD (rosso)

Le quantità (Γ) di NBD e BBD ridotti possono essere stimate dalla carica voltammetrica relativa al picco di riduzione, utilizzando la legge di Faraday:

$$\Gamma = Q/nFA$$

Dove n è il numero degli elettroni coinvolti nella riduzione (1 nel caso in esame), F è la costante di Faraday, A è l'area effettiva dell'elettrodo e Q è la carica associata al picco catodico.

Le quantità Γ ottenuta per diverse concentrazioni e differenti velocità di scansione, sono rappresentate negli istogrammi sotto.

Confrontando i valori ottenuti con il valore teorico 1.2×10^{-9} mol/cm², ottenuto per il layer di nitrobenzene [101], si osserva che al diminuire della velocità di scansione, la concentrazione molare dei gruppi nitro-

fenili aumenta (Figura 17), in soluzioni in cui il 4-NBD è più concentrato, mentre bassi valori sono ottenuti per soluzioni diluite.

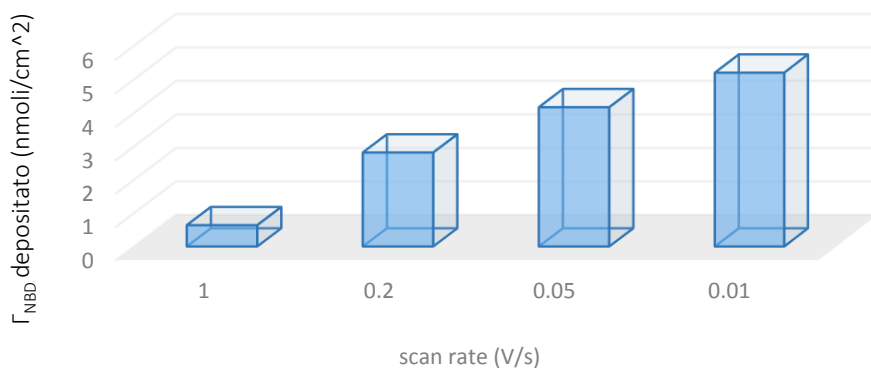


Figura 17 Istogramma di confronto di valori di Γ_{NBD} ottenuti per diverse velocità di scansione. I risultati si riferiscono a una deposizione eseguita con 2 mM di NBD in soluzione e 1 ciclo voltammetrico.

Dalla figura 18 è deducibile che le Γ_{NBD} diminuiscono all'aumentare della velocità di deposizione e al diminuire della concentrazione del sale in soluzione.

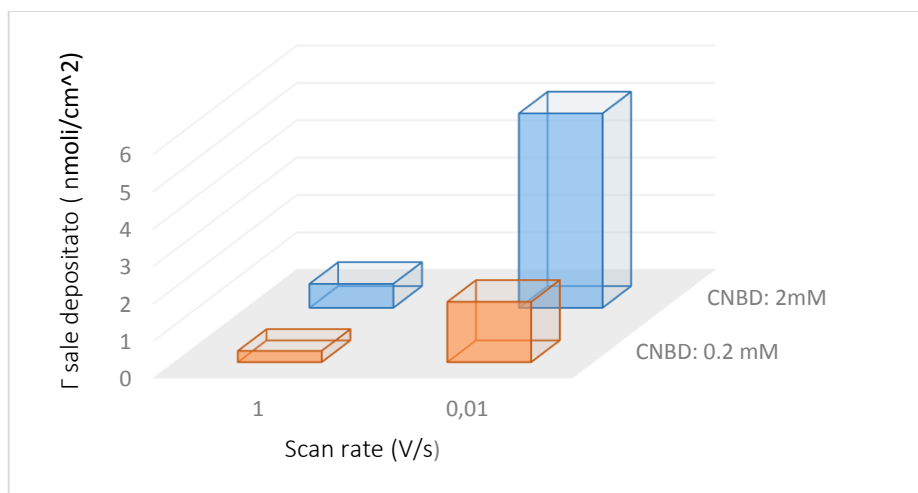


Figura 18 Confronto di Γ_{NBD} ottenuti per diverse velocità di scansione e differenti concentrazioni di sale in soluzione

Nel caso del 4-BBD, la quantità depositata durante la riduzione è di poco superiore al 4-NBD, sotto le stesse condizioni operative.

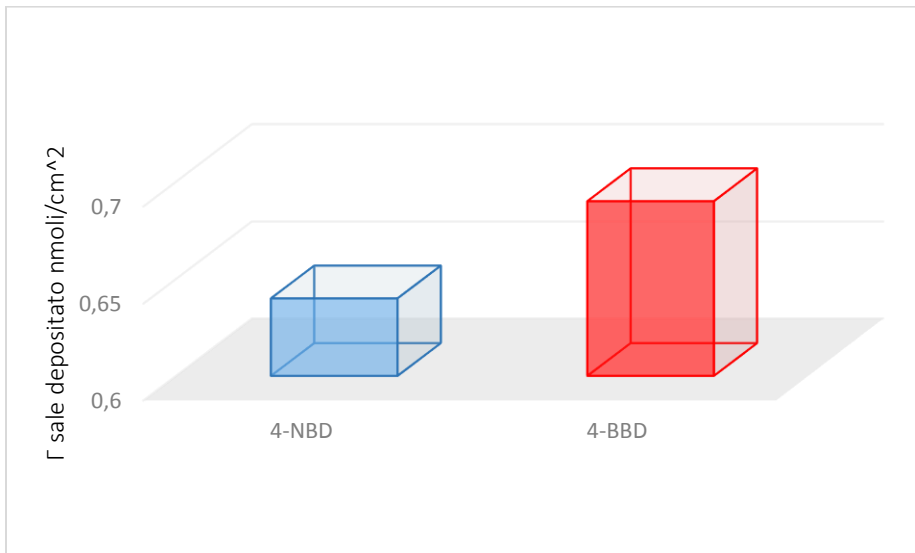


Figura 19 Quantità di NBD e BBD ridotti a parità di condizioni operative ($C=2$ mM, velocità di scansione=1 V/s, 1ciclo)

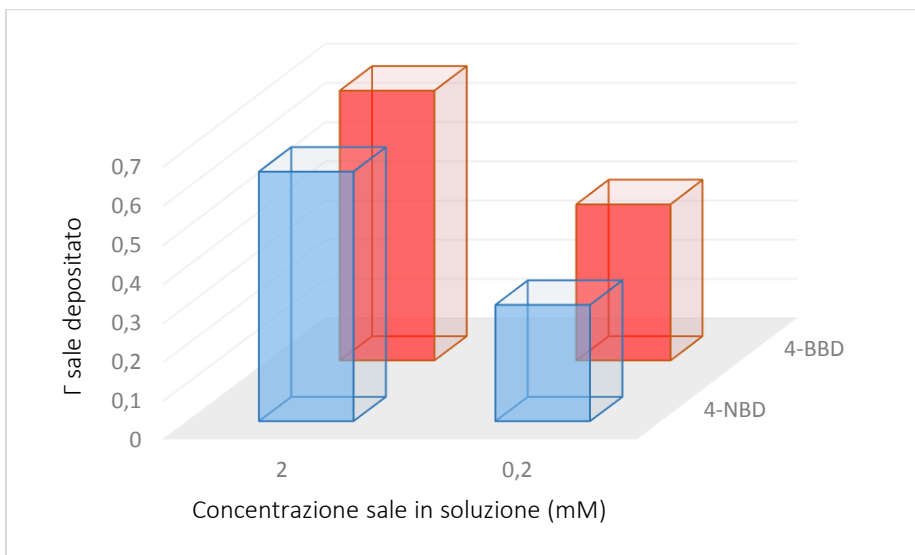


Figura 20 Γ di NBD e BBD depositato al variare della concentrazione iniziale del sale in soluzione.

Dalla Figura 20 emerge che a parità di condizioni la Γ_{BBD} in superficie risulta maggiore, seppur di poco, della Γ_{NBD} .

Tuttavia questi valori possono non rappresentare una misura effettiva del sale depositato sulla superficie: a causa delle reazioni che possono avvenire tra gruppi arilici in soluzione, potrebbero formarsi dimeri e polimeri, partendo dal primo layer direttamente graftato sulla superficie dell'elettrodo.

Uno dei metodi più facili per quantificare e accertarsi della presenza del nitrofenil layer covalentemente legato alla superficie di oro, è ridurre i gruppi nitro elettroattivi graftati in gruppi ammino.

A questo scopo gli elettrodi sono stati rimossi dalla soluzione contenente il sale di diazonio e quindi risciacquati con ACN per rimuovere ogni molecola debolmente legata.

Gli elettrodi sono stati sottoposti a voltammetria ciclica in soluzione 1:9 v/v EtOH-H₂O + 0.1 M KCl, a uno scan rate di 100 mV/s.

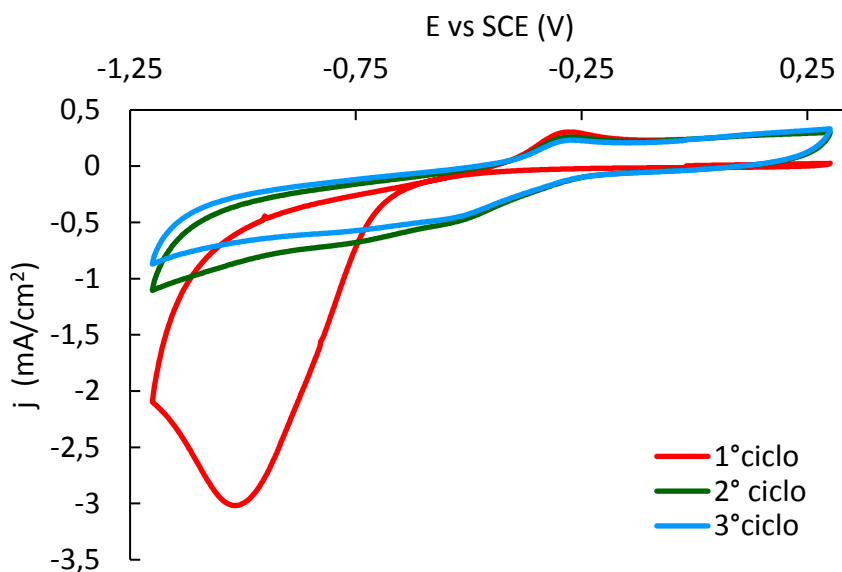


Figura 21 CV di riduzione di 4-NBD in soluzione alcolica

Nel caso di 4-NBD (figura 21), la riduzione dei gruppi nitrofenili in un mezzo protico avviene per mezzo di una reazione intermedia, il cui prodotto è la coppia redox del gruppo nitroso/idrossilammina (NO/NHOH), seguito dalla produzione irreversibile dell'ammina del gruppo idrossilammina [102], [30]. In accordo con questo meccanismo, i picchi catodici visibili durante il primo ciclo voltammetrico possono essere riferiti alla formazione dell'idrossilammina intermedia (-0.60 V circa), e alla sua irreversibile riduzione a gruppo -NH_2 (-1.0 V), mentre il picco anodico indica la formazione del gruppo nitroso dall'idrossilammina intermedia. Nel secondo ciclo il picco di riduzione a -1.0 V diminuisce significativamente, mentre la coppia redox associata con NO/NHOH è ancora visibile. Ciò è indicativo del fatto che la riduzione dei gruppi nitro in gruppo ammino non è completa.

Inoltre differenti autori, hanno evidenziato la possibilità di ridurre elettrochimicamente anche il legame azo, presente nel layer depositato, per formare gli NH_2 . La formazione dei legami -N=N- durante la riduzione elettrochimica di differenti Sali di diazonio è stata studiata da diversi autori durante la crescita del multilayer [103]. Tuttavia la carica voltammetrica relativa a tale processo è sempre un ordine di grandezza più piccolo di quello relativo alla riduzione irreversibile di -NO_2 a -NH_2 a 1.0 V. Bisogna considerare che l'attività elettrochimica dei gruppi azo è connessa con la densità del layer depositato: un layer alto e compatto può limitare l'accessibilità dei gruppi azo [103].

Per gli elettrodi modificati con BBD, il quale non contiene gruppi nitro, è visibile solo un'onda catodica al primo ciclo a -0.8 V (figura 22), il quale diminuisce ai successivi cicli; in questo caso, l'onda catodica può essere attribuita alla riduzione dei legami azo presenti nel layer depositato per formare gruppi ammino. È inoltre presente un'onda anodica a +0.25 V. La formazione di -N=N- e la sua riduzione è stata studiata da Ullien e i suoi collaboratori durante la deposizione di 4-BBD su Si (111) [103], usando misure XPS: trovarono che dal 22-24% di gruppi arilici sono legati alla superficie da legami azo.

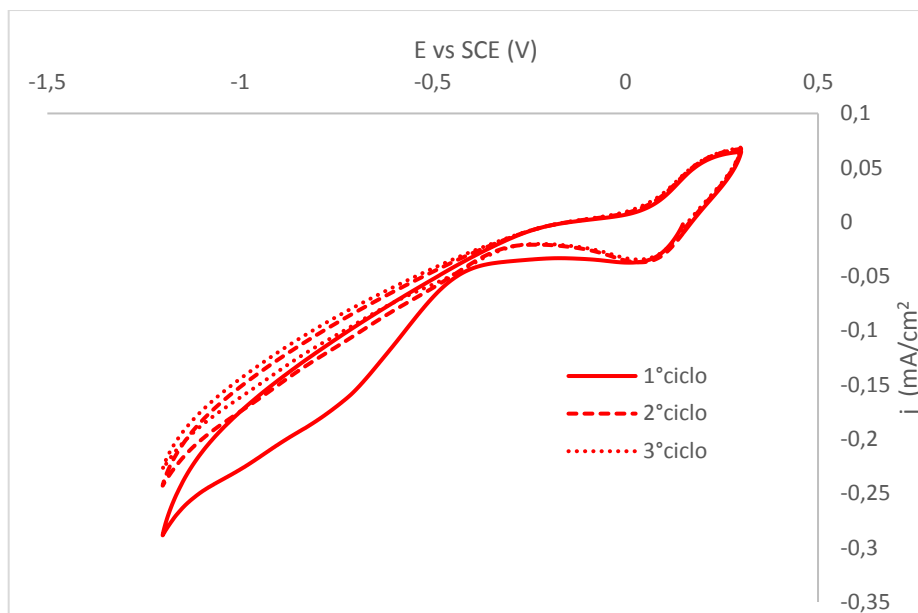


Figura 22 CV di riduzione di 4-BBD in soluzione alcolica

Nel nostro caso, considerando il basso valore di Γ_{BBD} depositato, la risposta dei gruppi azo è visibile e i gruppi $-\text{NH}_2$ ottenuti possono essere giustificati da ulteriori modifiche.

Nel caso del 4-NBD, la densità di gruppi amminofenilici disponibili per la reazione successiva può essere stimata, considerando la carica voltammetrica, dalla seguente equazione:

$$\Gamma_{\text{NH}_2} = (Q_1 - Q_2)/6F$$

Dove:

Q_1 rappresenta la carica associata al picco di riduzione a -1 V, il quale è presente sia nella reazione di riduzione da gruppi nitrofenili a amminofenili (6 elettroni), sia nella parziale riduzione di nitrofenili in idrossilammine (4 elettroni);

Q_2 rappresenta invece la carica relativa all'ossidazione dell'idrossilammina, valutata dal picco di ossidazione nella scansione inversa della voltammetria;

6 è il numero di elettroni interessati alla formazione dell'amminofenili,

F è la costante di Faraday

Per il 4-BBD, la carica del picco catodico a -0.5 V è stata valutata considerando 4 elettroni che prendono parte alla riduzione dei legami azo [103], [104], [105].

Dall'istogramma riportato in Figura 23 è evidente che la concentrazione di gruppi -NH₂ all'aumentare della velocità di deposizione diminuisce più lentamente rispetto alla concentrazione degli NO₂ relativi (Figura 17).

La similitudine tra i valori di Γ_{NBD} e Γ_{BBD} riportati in Figura 20 non viene confermata dopo la riduzione in soluzione alcolica. Infatti, come è possibile vedere dalla Figura 24, gli -NH₂ disponibili nel caso di BBD sono nettamente inferiori rispetto agli -NH₂ ottenuti dalla riduzione degli NO₂ derivanti da 4-NBD.

Ciò dimostra che il grado di conversione è maggiore nel caso di deposizione di 4-NBD.

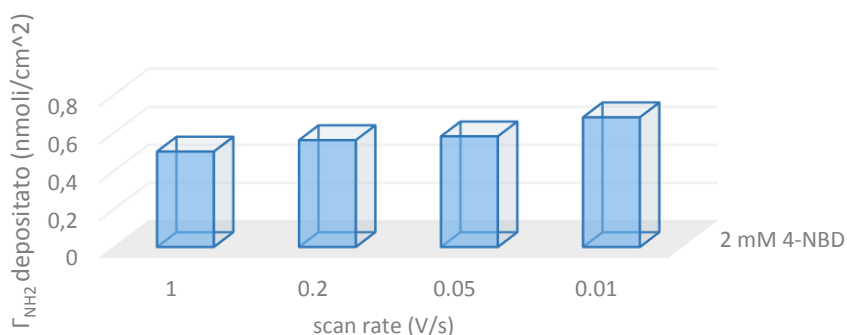


Figura 23 Confronto tra Γ_{NH_2} per deposizioni eseguite a diverse velocità

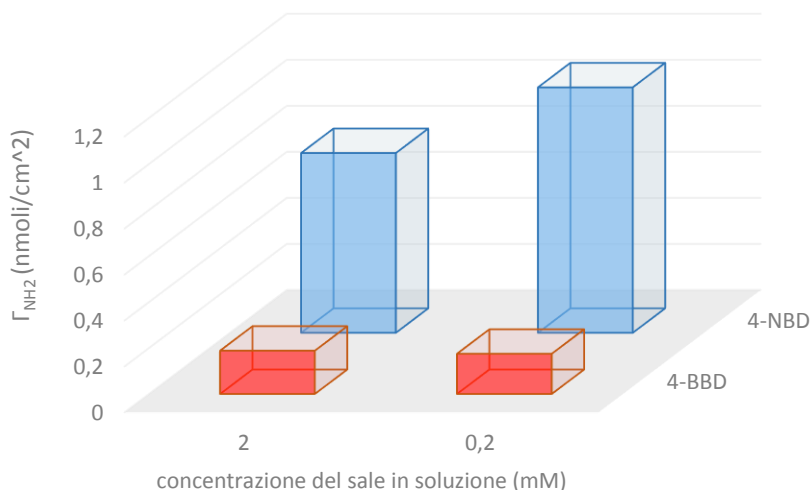


Figura 24 Γ_{NH_2} dopo riduzione in soluzione alcolica

Per il 4-NBD, la quantità di NH_2 convertiti aumenta con la diminuzione della concentrazione superficiale di 4-NBD.

Come riportato da Brooksby and Downard [106] per il 4-NBD, potrebbe accadere che vi siano gruppi nitro fenilici relativamente lontani dalla superficie per cui il tunneling elettronico risulta inefficiente. Pertanto si formano gruppi elettro-inattivi e non rilevabili voltammetricamente. Confrontando i risultati riportati in Figura 20 e Figura 24 si può constatare che la concentrazione molare calcolata in Figura 24 è circa un ordine di grandezza minore rispetto a quella ottenuta dalla deposizione di sali di diazonio. Si evince dunque che molti gruppi nitro sono inaccessibili agli elettroni a causa presumibilmente dello spessore del layer.

La concentrazione molare superficiale non ci permette di determinare il grado di ricoprimento della superficie né la distribuzione del layer sulla superficie dell'elettrodo d'oro. Tale valutazione è stata fatta eseguendo EIS in ferro/ferricianuro.

La figura 7 mostra un confronto del plot di Nyquist per l'oro e l'elettrodo modificato in acetonitrile. Il plot dell'oro mostra un tipico andamento di uno spettro di impedenza faradica per elettrodi conduttivi, con un semicerchio molto piccolo ad alte frequenze correlato a una bassa resistenza al trasferimento di elettroni, seguito da una linea a 45° tipica dei processi diffusivi di trasferimento di elettroni.

Nel caso degli elettrodi modificati con sali di diazonio le EIS differiscono notevolmente: il diametro del semicerchio aumenta indicando che la superficie è parzialmente (nel caso del BBD) o totalmente (NBD) bloccata al trasferimento di elettroni.

La cinetica del trasferimento di elettroni e le caratteristiche sono state ottenute modellando le EIS con un circuito equivalente (Figura 25), il quale comprende la resistenza della soluzione, la resistenza al trasferimento di carica, l'elemento di Warburg e un elemento a fase costante (CPE).

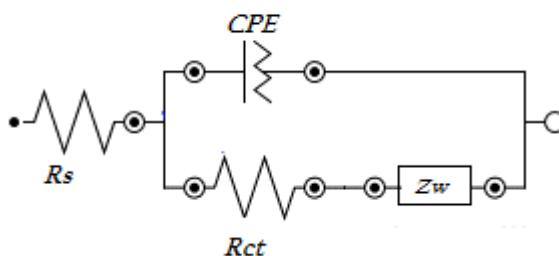


Figura 25 Circuito equivalente utilizzato per il modellamento delle EIS

L'apparente ricopertura dell'elettrodo può essere calcolata dalla seguente equazione, assumendo che R_{ct}° e R_{ct} rappresentano rispettivamente la resistenza al trasferimento di carica misurata sull'oro e sull'elettrodo modificato:

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}}$$

3.3. Attacco delle sequenze di DNA sugli elettrodi d'oro

I campioni sono stati modificati con DNA usando acido adipico come molecola linker. Il processo consiste in un primo step chimico necessario per legare l'acido adipico ai gruppi amio del layer graftato. Successivamente i campioni sono stati caratterizzati con EIS nella sonda redox ferro/ferricianuro. La figura 26 riporta un confronto ottenuto in un campione modificato con 2 mM di 4-NBD a uno scan rate di 1 V/s.

È possibile notare che la resistenza al trasferimento di carica aumenta dopo l'attacco dell'acido adipico. Questo è indicativo della presenza dei gruppi carbossilici terminali che aumentano lo scambio elettronico tra sonda redox e la superficie dell'oro.

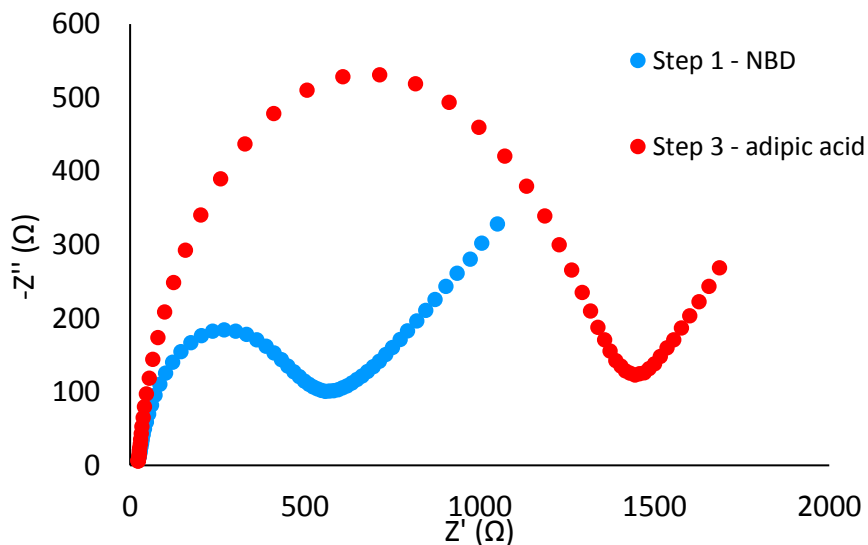


Figura 26 Plot di Nyquist prima e dopo l'attacco dell'acido adipico

I campioni sono stati a questo punto modificati con le sonde del DNA. Gli elettrodi con DNA sono stati caratterizzati tramite CV, da 0,2 a -0,6 V, a diverse velocità di scansione in una soluzione di 10 mM tris-HCl contenente una sonda redox, la rutenio esammina (RuHex).

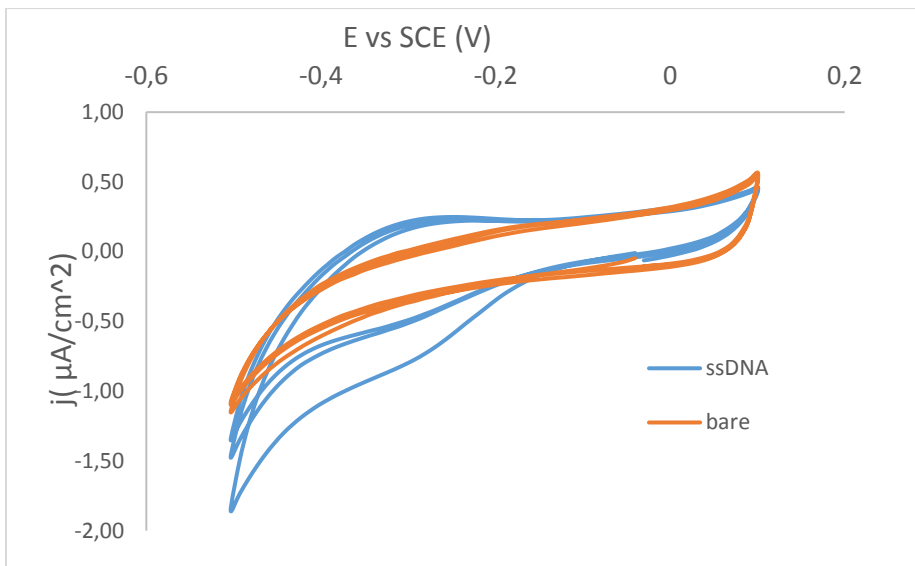


Figura 27 CV di caratterizzazione di Oro con DNA in 10mM TrisHCl e 50 μMRuHex

I picchi della CV relativa all'oro con DNA sono ascrivibili alla riduzione della Ruhex adsorbita dallo scheletro dell'oligonucleotide.

Le CV di caratterizzazione sono state eseguite a diverse velocità di scansione e si è potuto constatare che a scan rate più alte è rilevabile più facilmente il DNA legato alla superficie elettrodica (Figura 28).

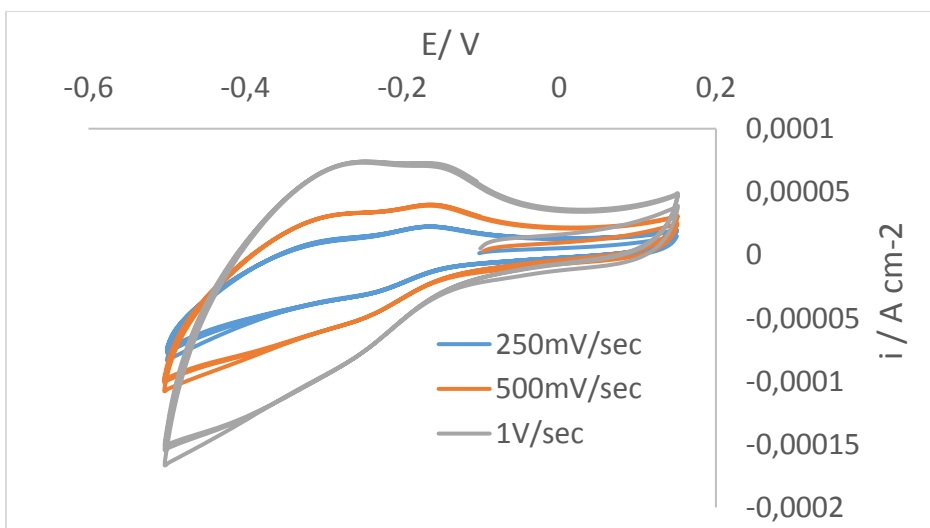


Figura 28 Confronto tra CV di caratterizzazione di Oro con DNA eseguite a diversi scan rates

L'influenza del gruppo carbossilico, presente sulla superficie dell'elettrodo sotto differenti condizioni, sul ricoprimiento di DNA, è stato determinato usando la cronocoulometria in RuHex come indicato da Steel [7].

La Figura 29 mostra il risultato della cronocoulometria eseguita sui campioni modificati con 4-NBD mentre in figura 30 è mostrata la CC di un campione modificato con 4-BBD: in entrambi i casi le diverse risposte, ottenute in presenza e senza Rutenioesammina, indicano la presenza del DNA sulla superficie. Tuttavia la Qdl ottenuta dall'intercetta della CC senza RuHex (linea blu in entrambe le figure) aumenta nel caso di oro modificato con 4-BBD. Tale differenza è indicativa dell'aumento di permeabilità ionica, dovuto alla più bassa densità nel layer.

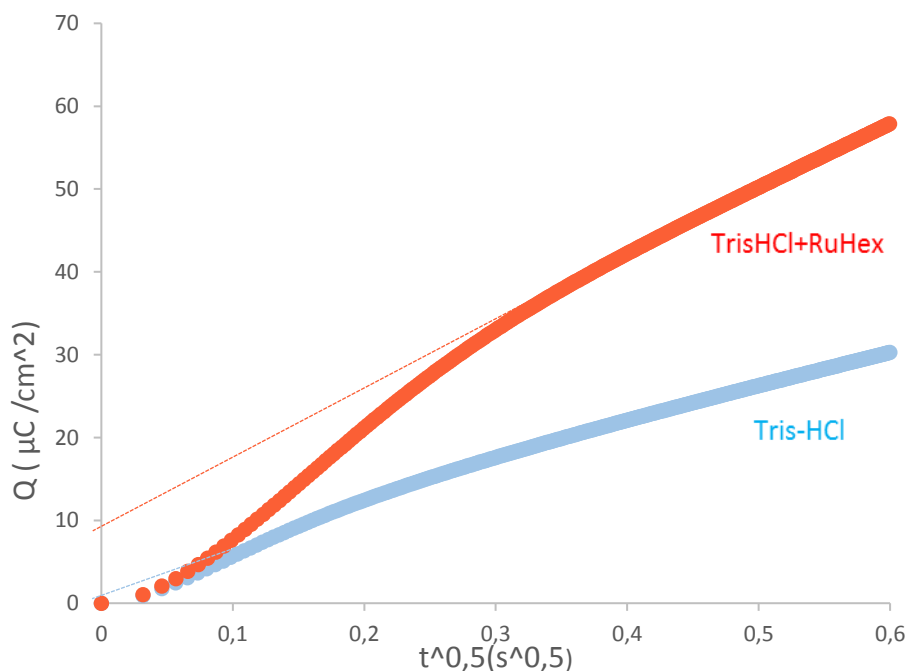


Figura 29 CC di campione modificato con 4-NBD

La densità superficiale del DNA (Γ_{DNA}) è stata calcolata dall'eccesso superficiale di RuHex, come ampiamente descritto in precedenza. La conversione dei gruppi ammino in legami di DNA è generalmente bassa. Si riportano in Figura 33 le percentuali di ricoprimento di DNA, calcolato rispetto a Γ_{NH_2} . È importante sottolineare che queste conversioni tengono conto della resa delle due reazioni chimiche tra $-\text{NH}_2$ e i gruppi carbossilici dell'acido adipico.

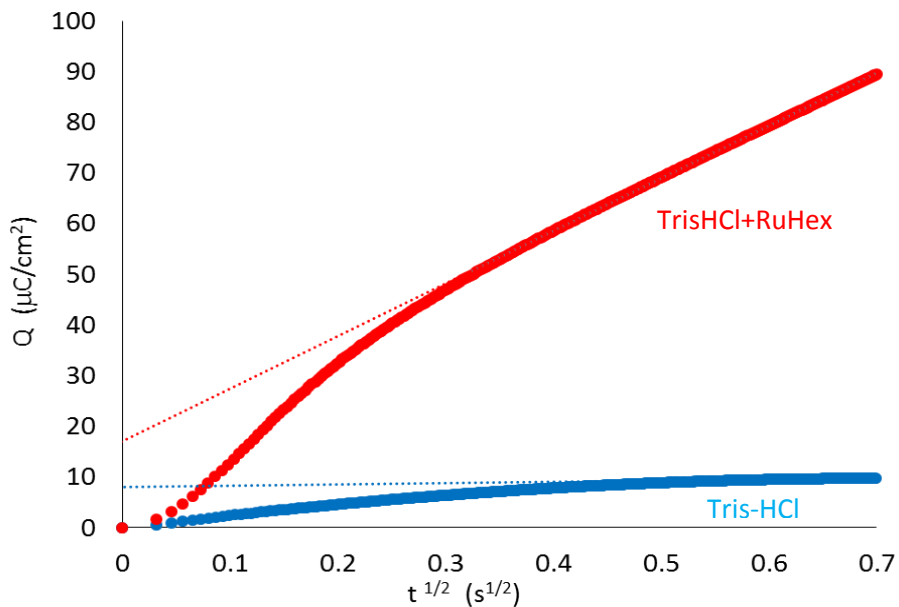


Figura 30 CC di campione modificato con 4-BBD

Per i campioni modificati con 4-NBD, al diminuire della velocità di deposizione del sale di diazonio, la concentrazione del DNA aumenta perfino di un ordine di grandezza (Figura 31). Tuttavia, la concentrazione dei gruppi $-\text{NH}_2$ per questi campioni è cambiata in modo insufficiente, indicando così che non è direttamente correlata con la densità di superficie del DNA.

Considerando la percentuale di gruppi $-\text{NH}_2$ impegnati in legami con le sonde di DNA, si nota che i campioni modificati con più basse scan rate di deposizione sembrerebbero dar vita a gruppi NH_2 più accessibili alle

successive modifiche. Questo potrebbe essere attribuito a una più regolare deposizione ottenuta per scan rate più basse.

Riguardo al 4-BBD, i valori di Γ_{DNA} ottenuti variano tra 4 a 5 pmol/cm² (Figura 32). È interessante notare che la percentuale di gruppi ammino convertiti in legami con DNA è più alta rispetto a quella osservata per il 4-NBD (Figura 33).

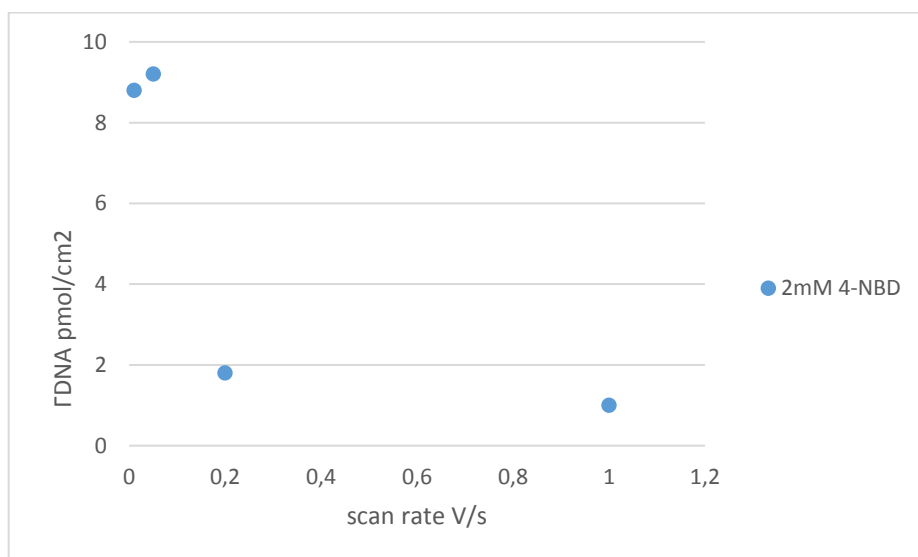


Figura 31 Concentrazione di DNA al variare della velocità di deposizione per campioni modificati in una soluzione contenente 2mM di 4-NBD

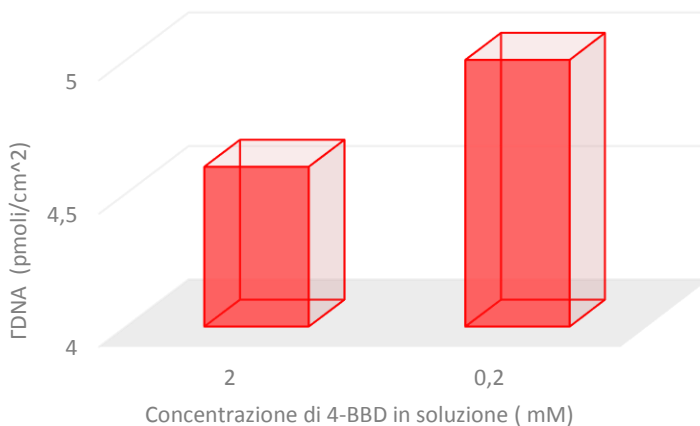


Figura 32 Concentrazione superficiale di DNA in funzione della concentrazione di 4-BBD

Questo comportamento può essere spiegato considerando la diversa formazione dei $-NH_2$ per i due sali di diazonio. Nel caso del 4-NBD, gli $-NH_2$ elettrochimicamente rilevabili derivano principalmente dalla riduzione dei gruppi $-NO_2$, i quali possono essere presenti sia all'esterno del layer, sia nelle parti interne del multilayer. Dunque, le terminazioni $-NH_2$ possono essere più o meno accessibili a formare ulteriori legami: presumibilmente sono gli $-NH_2$ esterni che possono essere coinvolti nelle successive modifiche, tenendo anche conto della dimensione dell'oligonucleotide. Mentre, nel caso del 4-BBD, le terminazioni $-NH_2$ derivano esclusivamente dalla scissione del legame azo, e sono pertanto più accessibili. Questo potrebbe spiegare la più alta percentuale di gruppi $-NH_2$ elettrochimicamente rilevati, i quali sono linkati con l'oligonucleotide.

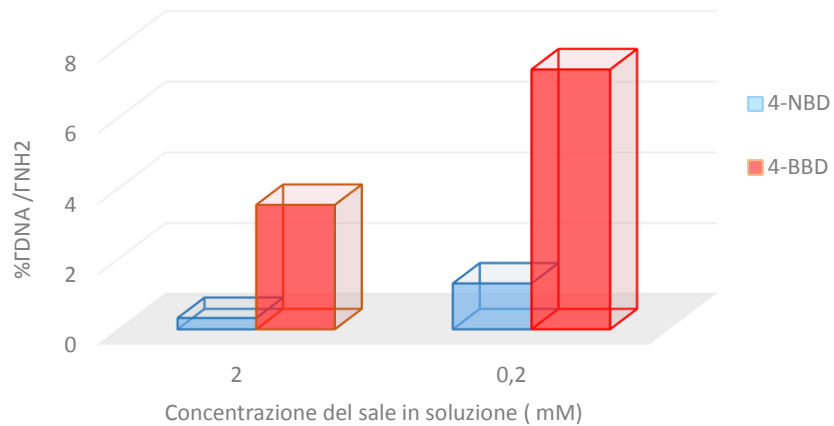


Figura 33 Γ DNA ottenute rispetto a Γ NH₂

3.4. Conclusioni

In questo lavoro abbiamo potuto dimostrare che siamo in grado di controllare la concentrazione superficiale del DNA modificando le condizioni di innesto dei sali di diazonio. Sia nel caso del 4-NBD sia nel caso di 4-BBD otteniamo concentrazioni maggiori per bassi valori di velocità di scansione. E a parità di condizioni elettrochimiche abbiamo ottenuto concentrazioni maggiori di DNA laddove si è utilizzato il BBD. Questo ci dà conferma del fatto che una minore concentrazione di gruppi NH₂ incide positivamente nella prestazione dei dispositivi studiati. Un possibile sviluppo di tale lavoro potrebbe consistere nell'utilizzo di differenti molecole linker in sostituzione dell'acido adipico e altri sali di diazonio allo scopo di cambiare la natura del primo layer organico.

Capitolo 4 – Risultati: Funzionalizzazione di PSi per applicazioni fotovoltaiche

4.1. Deposizione di 4-NB

I campioni di *PSi* appena realizzati sono stati sottoposti a elettrografting di 4-NBD in una soluzione di ACN contenente 2 mM 4-NBD e 0.1 M di TBAPF₆ come elettrolita di supporto.

É stato utilizzato l'ACN per la sua bassa tensione superficiale di 26 mN/m (25 °C), allo scopo di garantire facilmente la penetrazione della soluzione all'interno dei pori.

La Figura 34 riporta l'andamento della CV di deposizione del 4-NBD sul *PSi*. La densità di corrente J è stata calcolata rispetto all'area geometrica del campione, 0.6 cm². La deposizione del NBD è eseguita in un range di potenziale che varia da -0.6 V fino a -1.2 V. Nella curva rappresentata in figura i cicli evolvono dal basso verso l'alto e sono caratterizzati dalla presenza di picchi di riduzione. Il primo ciclo mostra un picco di riduzione irreversibile a circa -0.8 V, relativo alla riduzione dei cationi arilici del diazonio in radicali arilici.

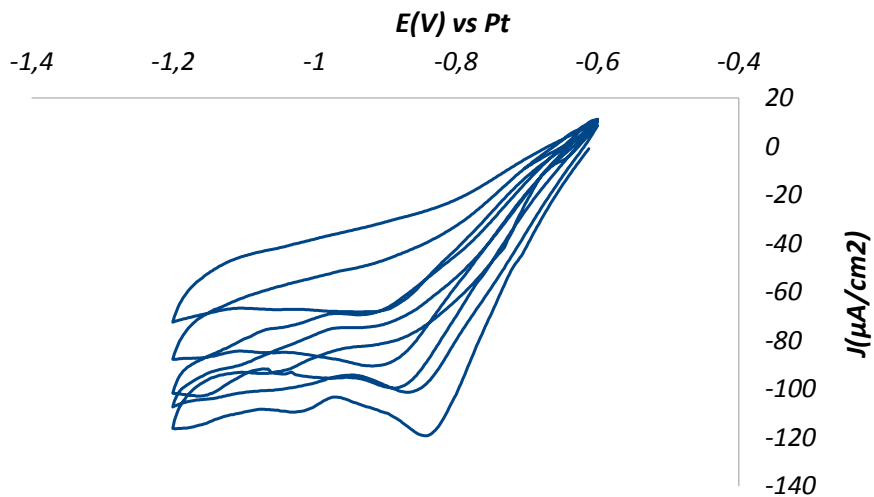


Figura 34 CV di deposizione di 4-NBD (10 mV/sec 5 cicli) su *PSi*

Si può notare che all'aumentare del numero di cicli il picco di riduzione diventa meno evidente e si può apprezzare un suo spostamento verso potenziali negativi. Diminuisce inoltre la corrente registrata indicando il progressivo ricoprimento della superficie.

Come precedentemente riportato in letteratura, [107], [108], [109] il grafting di silicio monocristallino con H terminale determina un picco di riduzione ben definito nel primo ciclo voltammetrico, che rappresenta una rapida e facile riduzione dei cationi di aril diazonio a radicali arilici che possono innestarsi sulla superficie del campione. Nella seconda scansione, generalmente, il picco scompare quasi completamente e questo è indicativo dell'effetto bloccante di un monostrato denso, che ostacola l'ulteriore riduzione sulla superficie. Nel nostro caso, invece, il picco di riduzione del diazonio è ancora visibile all'ultimo ciclo. A causa della superficie molto grande che la struttura porosa del silicio offre è possibile, durante i cicli successivi al primo, un ulteriore trasferimento di elettroni. Lo spostamento verso potenziali negativi del picco di riduzione può essere attribuito allo scambio di elettroni tra le molecole di silicio e diazonio che si riducono sulle molecole già innestate permettendo la formazione di una struttura multistrato.

La quantità di NBD ridotta, così come descritto più nel dettaglio nel capitolo precedente in cui la riduzione del NBD avviene sull'oro, può essere approssimativamente stimata dalla carica voltammetrica relativa al picco più rilevante utilizzando la legge di Faraday:

$$\Gamma = Q / nFA$$

Dove n è il numero di elettroni per molecola per la riduzione, che in questo caso è 1, F la costante di Faraday, A l'area efficace dell'elettrodo (338 cm²) e Q è la carica associata al picco catodico.

È stato ottenuto un valore di 4 x10⁻¹¹ mol cm⁻². Confrontando questi valori con il valore teorico di 1,2x10⁻⁹mol cm⁻² calcolato per uno strato di nitrobenzene [13], si può osservare che in ACN la concentrazione molare dei gruppi nitro-fenilici è equivalente a un sub-monostrato.

Tuttavia, questi valori non sono una misura della quantità efficace di 4-NBD depositati sulla superficie, perché non tutti i radicali arilici si innestano sulla superficie dell'elettrodo, a causa del verificarsi di reazioni con altri gruppi arilici nella soluzione per dare dimeri e polimeri.

4.2. Riduzione elettrochimica di NO_2 in NH_2

Dopo l'elettrografting di 4-NBD, gli elettrodi modificati sono stati rimossi dalla soluzione e accuratamente risciacquati con ACN per eliminare tutte le molecole debolmente adsorbite. Si è proceduto poi alla riduzione elettrochimica dei gruppi NO_2 in gruppi NH_2 . La riduzione è stata effettuata in una soluzione di H_2O / EtOH , in presenza di KNO_3 come elettrolita di supporto.

In letteratura si trovano diversi lavori in cui i gruppi nitro sono stati ridotti elettrochimicamente in gruppi amminici in una soluzione di acqua / etanolo in presenza di un elettrolita di supporto (KCl o KNO_3) e tali riduzioni hanno mostrato picchi ben definiti [110].

La Figura 35 CV di riduzione di NO_2 in NH_2 in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ mostra la voltammetria ciclica relativa alla riduzione del gruppo nitro al gruppo ammino nella soluzione H_2O / EtOH in presenza di KNO_3 come elettrolita di supporto, a $10 \text{ mV} / \text{s}$.

È possibile osservare la presenza di picchi ben definiti sia nella direzione catodica che anodica.

Il meccanismo impiegato per la riduzione delle porzioni di nitrofenile nel mezzo protico è lo stesso che è stato descritto nel capitolo precedente e implica la formazione della coppia reversibile redox nitroso/ idrossilammina (NO/NHOH), seguita dall'ammina irreversibile del gruppo idrossilammina [102], [30].

Secondo questo meccanismo, il picco nella prima scansione catodica può essere correlato sia alla formazione dell'intermedio idrossilamina che alla sua riduzione irreversibile ai gruppi NH_2 , mentre il picco anodico designa la formazione del gruppo nitroso dall'idrossilamina intermedio.

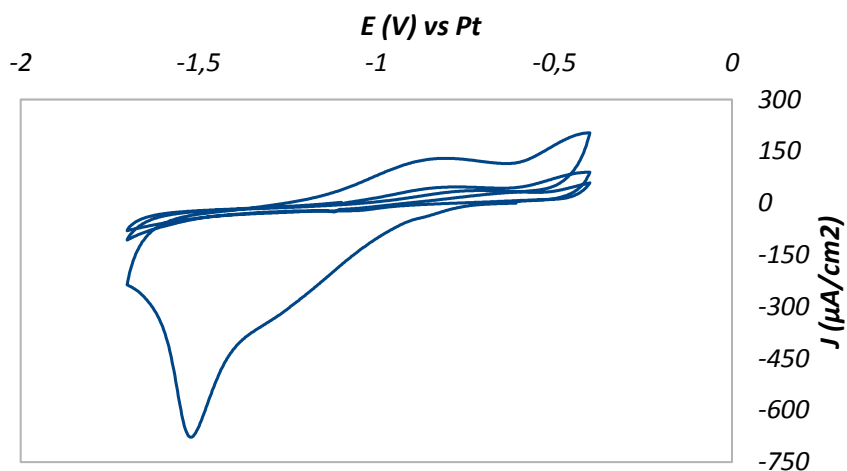


Figura 35 CV di riduzione di NO_2 in NH_2 in $\text{H}_2\text{O}/\text{eth}$ su PSi

È presente un'ampia onda di riduzione nella prima scansione voltammetrica, mentre nella scansione inversa un picco anodico può essere apprezzato tra -0,8 e -0,7 V. La presenza delle onde anodiche e catodiche può essere attribuita alla elevata porosità del sistema: l'area risultante è molto ampia e ottenere picchi definiti durante i cicli voltammetrici a questi valori di velocità di scansione è risultato difficile.

4.3. Polimerizzazione elettrochimica dell'anilina

A questo punto i campioni sono stati risciacquati in ACN e quindi sottoposti al terzo step elettrochimico. Per la realizzazione degli ibridi PANI/PSi l'elettropolimerizzazione è stata eseguita in soluzione acquosa contenente HClO_4 (0,1 M) e anilina (0,1 M) a diversi valori di velocità di scansione.

La Figura 36 mostra 5 cicli voltammetrici della polimerizzazione eseguita a 50 mV/s su un elettrodo P*Si* con NBD ridotto. Nella Figura 37 sono invece mostrate la prima e la quinta scansione di polimerizzazione. Come si può apprezzare, la prima scansione è caratterizzata da un aumento della corrente anodica, relativa all'ossidazione del monomero di anilina nel suo catione radicalico, che inizia il processo di elettropolimerizzazione.

Ciò indica, come riportato in precedenti lavori, che lo strato di amminofenile non ha effetto bloccante sull'ossidazione dell'anilina [111], [112].

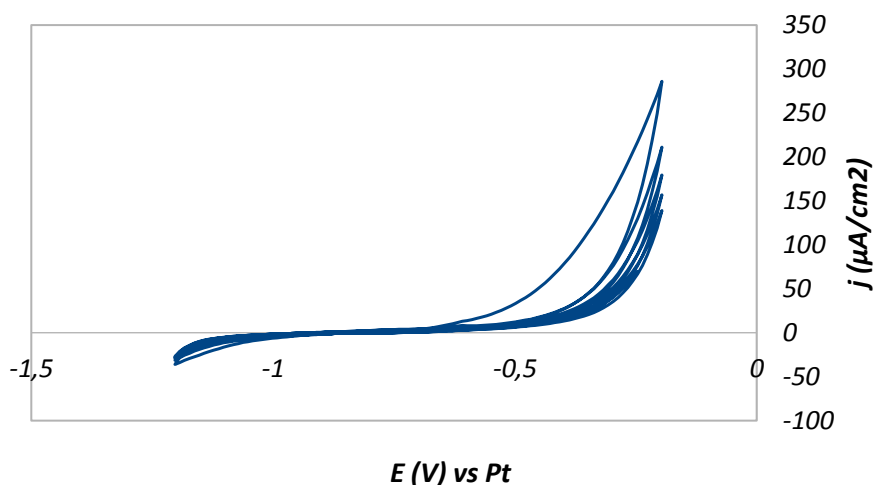


Figura 36 5 CV di polimerizzazione dell'anilina in in 0.1 M HClO_4 +0.1 M anilina in soluzione acquosa su P*Si* dopo riduzione di NBD alla velocità di scansione di 50 mV/sec.

L'andamento della polimerizzazione, processo ossidativo, tramite ciclovoltammetria è simile per ogni scan rate utilizzato, da 1 mV/s a 70 mV/s, e a differenza di quelli relativi alla deposizione e alla riduzione del diazonio i picchi di ossidazione e di riduzione non sono facilmente visibili. In Figura 38 è riportato un ingrandimento di una CV di polimerizzazione a 50 mV/sec.

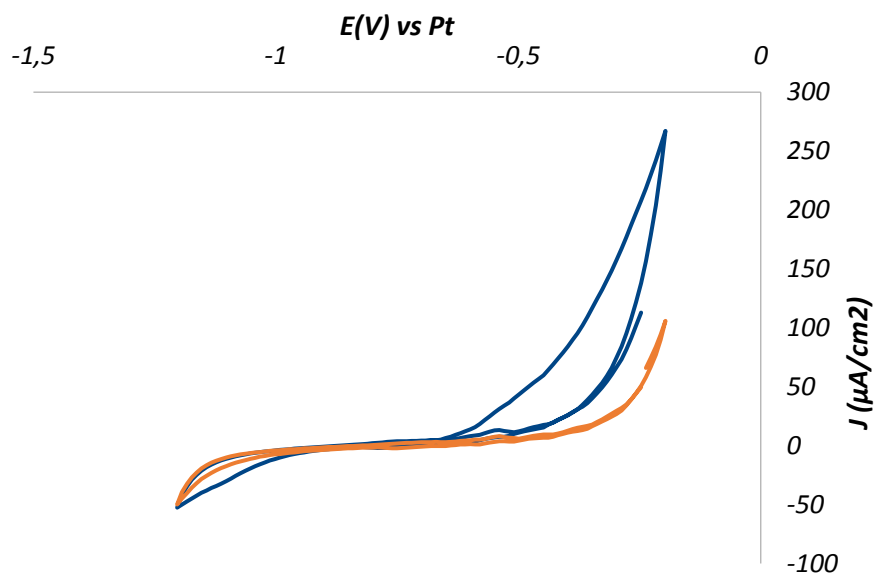
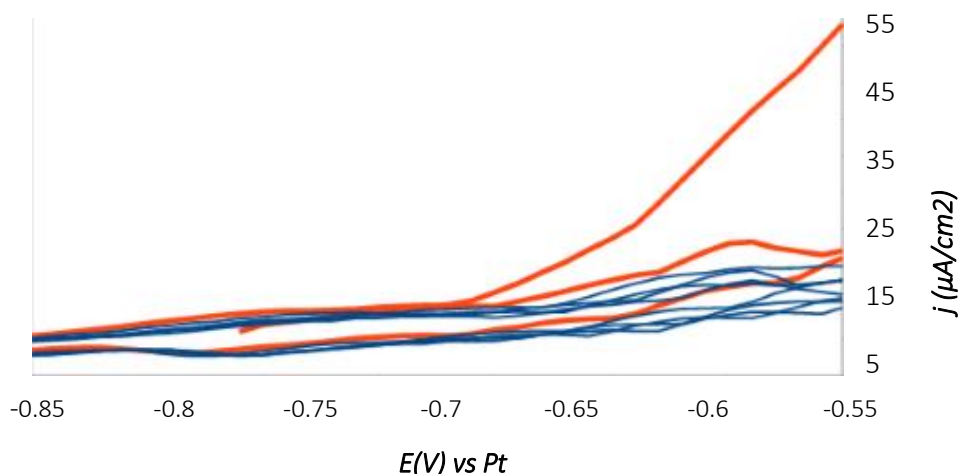


Figura 37 1°(arancione) e 5°(blu) ciclo di polimerizzazione dell'anilina in in 0.1 M HClO_4 +0.1 M anilina in soluzione acquosa su PSi dopo riduzione di NBD alla velocità di scansione di 50 mV/sec.

I due picchi rilevabili durante l'elettropolimerizzazione sono ascrivibili alle transizioni redox della PANI da leucoemeraldina a emeraldina e da emeraldina a pernigranilina [113]. In caso di elettropolimerizzazione diretta su campioni PSi, le coppie redox non erano visibili neppure nel quinto ciclo, indicando che il processo di polimerizzazione è più efficace sugli elettrodi modificati con amminofenile: un comportamento simile è stato studiato e dimostrato per elettrodi a base di oro e carbonio modificati con PANI con e senza lo strato di amminofenile [14], [114]. In questo caso, la presenza del layer di amminofenile graftato sul PSi, promuove il processo di polimerizzazione radicalica ossidativa, grazie alla somiglianza del layer organico all'anilina. Quindi, la presenza dello strato organico può offrire un gran numero di punti di partenza per la polimerizzazione dell'anilina, permettendo di ottenere un rivestimento maggiormente aderente rispetto a quello senza lo strato organico [47]. Inoltre, questo comportamento può essere spiegato considerando che la polimerizzazione di PANI è un processo auto-catalizzante: l'atomo di azoto prende direttamente parte alle transizioni redox delle forme PANI

e la sua velocità di precipitazione aumenta con la quantità del prodotto di reazione.



La minore efficienza della polimerizzazione osservata con PSi non modificato potrebbe essere dovuta a gradienti di concentrazione tra lo strato poroso e la maggior parte della soluzione durante il processo elettrochimico. La concentrazione di anilina all'interno dei pori diminuisce a causa della formazione del catione radicale di anilino. Il monomero deve quindi diffondersi dalla massa allo strato poroso, aggiungendo una resistenza di trasferimento di massa al processo. Quando il layer è presente, i radicali di anilino possono invece reagire con la fenilamina graftata, che non presenta limitazioni di diffusione.

Misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

Per ottenere ulteriori informazioni sui campioni modificati sono state eseguite le misurazioni EIS all'OCP dopo ogni modifica.

Osservando i diagrammi si può notare che la deposizione dello strato organico produce una diminuzione significativa dell'impedenza (curve arancione) rispetto a PSi non modificato (curve blu). Mentre la polimerizzazione dell'anilina (curva grigia) determina una sostanziale crescita dell'impedenza.

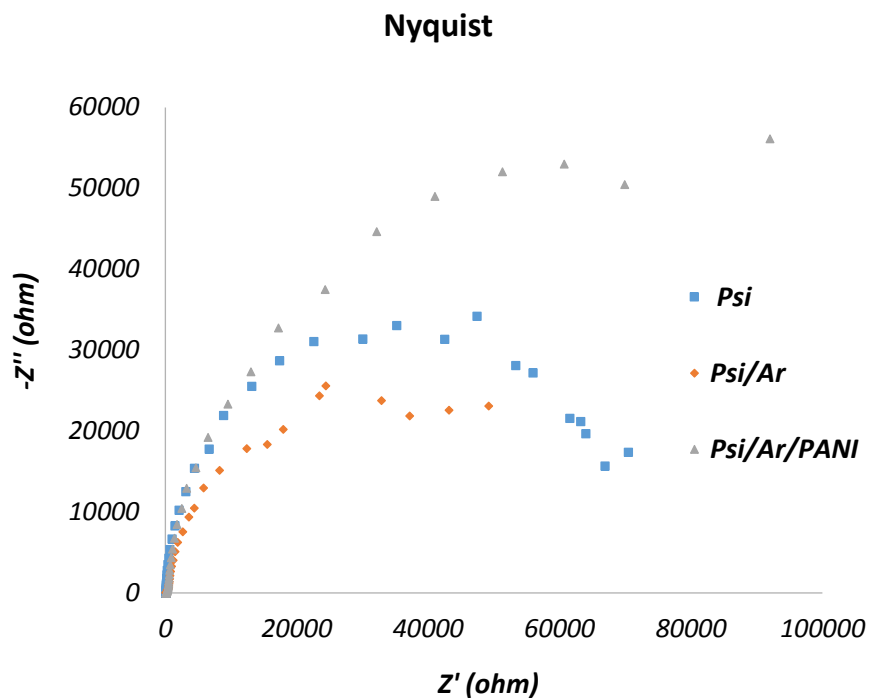


Figura 39 Diagramma di Nyquist per campione di Psi a confronto con Psi/Ar e Psi/Ar/PANI

Come mostrato nei diagrammi di fase di Bode (Figura 40), la modifica della superficie del silicio consente la crescita dell'angolo di fase ad alte frequenze. Il secondo massimo della fase che appare dopo il processo di grafting nei Psi si è spostato verso le frequenze più basse: inoltre, il campione mostra una nuova onda sovrapposta, che indica la presenza di una nuova costante di tempo.

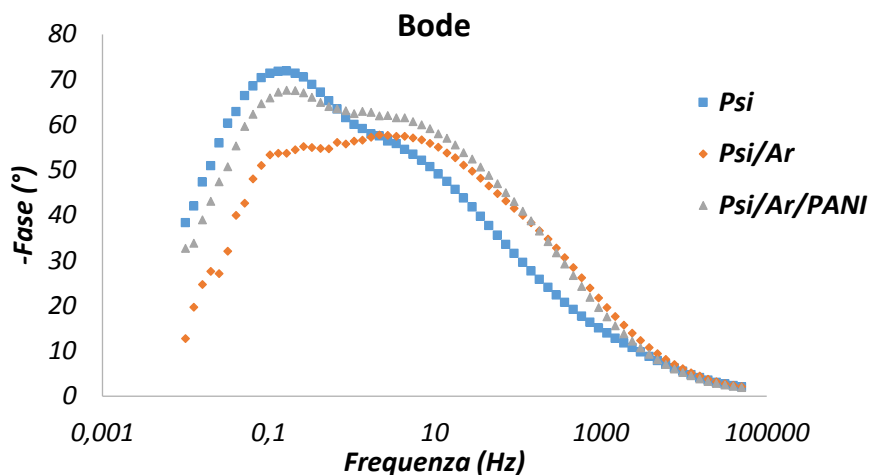


Figura 40 Diagrammi di fase di Bode per Psi, Psi/Ar e Psi/Ar/PANI

Per ottenere i parametri caratteristici degli elettrodi, l'analisi quantitativa dei dati del Psi non modificato è stata eseguita utilizzando il circuito equivalente (EEC) tipicamente proposto per elettrodi di silicio poroso (Figura 41).

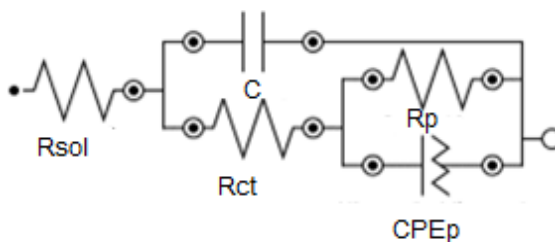


Figura 41 Circuito equivalente utilizzato per modellare le EIS

Gli elementi che compongono il circuito equivalente sono la resistenza della soluzione (R_{sol}) e due combinazioni in parallelo. La prima combinazione parallela è composta dalla resistenza di trasferimento della carica (R_{CT}) e da un elemento capacitivo, la capacità C_{dl} di double layer. La seconda combinazione parallela (R_p e CPE_p) è stata inserita per tenere conto della resistenza e della capacità dello strato poroso.

Con i circuiti equivalenti utilizzati è stato ottenuto un buon adattamento degli spettri di impedenza ($\chi^2 < 8 \cdot 10^{-4}$).

I valori degli elementi del circuito ottenuti dall'accoppiamento dei dati sperimentali con il modello sono riportati nella Tabella 3. Come si può vedere l' R_{CT} è migliorato dopo il processo di polimerizzazione così come il valore del termine capacitivo. Questo potrebbe essere attribuito all'aumento dello spessore del doppio strato elettronico. L'esponente dell'elemento a fase costante relativo ai pori (n_p) è collegato alla presenza di disomogeneità o variazione nella composizione della superficie all'interno del poro. Abbiamo ottenuto valori di $n_p < 1$.

	$R_s(\Omega)$	$C(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$CPE(\mu F)$	$R_p(\Omega)$	n
PSi	122	10.1	45.6	9.77	33700	0.918
PANI/PSi	129	22.3	139	52.7	40400	1

Tabella 3 Valori del circuito EEC riferiti alle EIS

Misure di riflettività ottica

La riflettività ottica è una tecnica molto utile per evidenziare le modifiche dello strato poroso e consente di distinguere i diametri dei pori in un intervallo di 10-20 nm. Lo strato poroso è visto dalla luce come uno strato omogeneo nell'intervallo delle lunghezze d'onda impiegate. Qualsiasi modifica dello strato *PSi*, porta ad una modifica del suo indice di rifrazione generale e quindi delle frange di interferenza.

Osservando il cambiamento di ampiezza e posizione nelle frange di interferenza dello strato sottile insieme con i picchi di riflettività del silicio è possibile valutare le modifiche rispetto al *PSi* appena graftato.

Al fine di valutare le differenze ottiche tra i campioni modificati con 4-NBD e il *PSi* non modificato, sono state eseguite misure di riflettività ottica nell'intervallo UV / VIS. Gli spettri di riflettività ottica dei campioni *PSi* sono stati raccolti prima e dopo la modifica elettrochimica.

La Figura 42 mostra il confronto tra il campione di PSi e PSi modificato con elettropolimerizzazione dell'anilina.

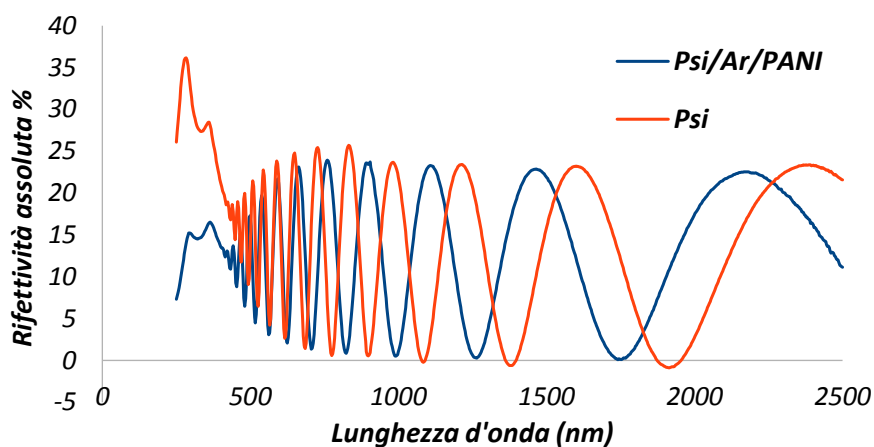


Figura 42 Spettri di riflettività di PSi e PSi/Ar/PANI

Gli spettri di riflettività di PSi mostrano i due picchi caratteristici del silicio a circa 280 e 360 nm e la tipica serie di frange di interferenza legate alla presenza dello strato poroso sul Si (per lunghezze d'onda superiori a 400 nm). Mentre per lunghezze d'onda superiori a circa 700 nm, laddove il coefficiente di assorbimento dello strato PSi è basso, compaiono le classiche figure di interferenza a causa dell'interfaccia PSi/Si. Nella regione tra 450 e 700 nm il contrasto delle frange di interferenza viene progressivamente ridotto quando si passa da lunghezze d'onda più lunghe a quelle più piccole a causa del crescente coefficiente di assorbimento dello strato poroso. Alle lunghezze d'onda più corte il raggio di luce che entra in PSi viene interamente assorbito.

Il numero e la posizione delle frange dipendono dallo spessore ottico dello strato poroso, ovvero il prodotto dell'indice di rifrazione moltiplicato per lo spessore reale, secondo:

$$m\lambda_{\max} = 2n_{\text{layer}}L \quad (26).$$

dove, λ_{\max} è la lunghezza d'onda in cui è centrata la frangia con l'intensità più alta, m è un numero intero che corrisponde all'ordine

spettrale della frangia, l'indice di rifrazione complessivo di PSi, L è lo spessore reale dello strato poroso; $2n_{\text{layer}}L$ rappresenta la lunghezza del percorso ottico [115].

L'indice di rifrazione di PSi dipende dalla porosità e, una volta fissato, dal materiale che riempie i pori [115]. Quando si riempiono i pori, l'aria viene progressivamente sostituita dal polimero, cambiando quindi l'indice di rifrazione complessivo della matrice porosa. È importante sottolineare che poiché la dimensione dei pori è più di un ordine di grandezza più piccola della lunghezza d'onda più corta in questo spettro, tutti gli effetti di dispersione della luce possono essere trascurati.

Il confronto degli spettri in Figura 42 è interessante per comprendere i diversi comportamenti presentati dal PSi in assenza e in presenza della PANI

È evidente che l'etero-struttura PSi/Ar/PANI quando il PSi viene modificato con lo strato arilico prima dell'elettropolimerizzazione dell'anilina ha uno spettro molto diverso da quello di PSi. Inoltre, si può notare che la presenza di PANI determina anche una notevole riduzione del picco doppio di Si, poiché la superficie di silicio viene progressivamente coperta dal polimero. Lo spostamento delle frange di interferenza è causato dalla modifica dello spessore ottico dello strato.

Il cambiamento della periodicità delle frange può essere attribuito alla presenza di PANI all'interno dei pori, dimostrando l'efficacia del processo di riempimento. Infatti, l'assenza di caratteristiche di un doppio strato esclude la possibilità di uno spesso strato di PANI sulla superficie esterna di PSi, indicando la presenza del polimero all'interno della struttura porosa.

Misure di fotocorrente

Al fine di raccogliere informazioni sulla fotoattività dei campioni, sono state eseguite misure di fotocorrente; i risultati sono mostrati in Figura

43.

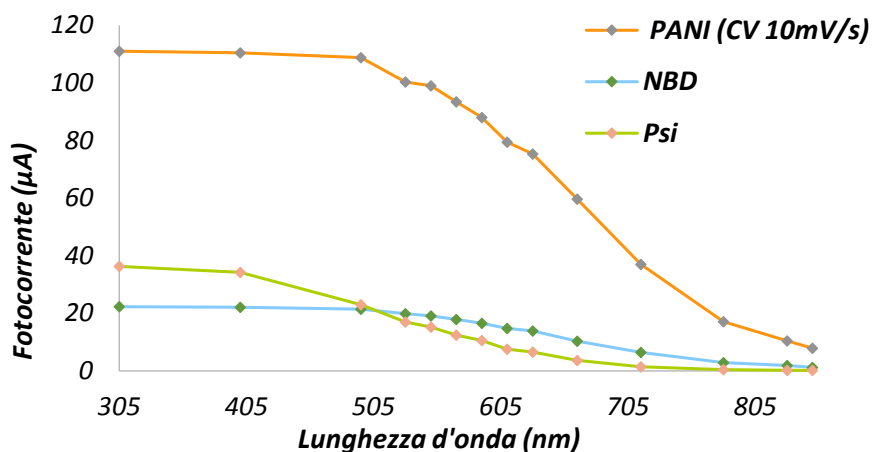


Figura 43 Fotocorrenti ottenute per PSi, PSi/Ar e PSi/Ar/PANI

Come si può vedere, può essere apprezzato un maggiore assorbimento della luce nell'intervallo visibile in caso di PANI / Ar / PSi, rispetto al Si poroso. Ciò significa che era presente una giunzione p-n tra PANI e PSi e che la presenza dello strato organico tra loro migliorava l'assorbimento della luce nell'intervallo visibile (lunghezze d'onda comprese tra 400 e 800 nm). Anche la fotocorrente assoluta a luce bianca era più alta per l'eterogiunzione ibrida. PANI / Ar / PSi ha mostrato una fotosensibilità distinta, più alta di un ordine di grandezza rispetto al PSi incontaminato.

Di recente è stata dimostrata l'importanza che il substrato organico gioca nella formazione della struttura ibrida. Ciò potrebbe essere dovuto all'inefficienza della giunzione interfacciale tra i componenti organici e inorganici senza lo strato di amminofenile, che potrebbe ostacolare i fotoreticoli generati all'interno dello strato PANI per attraversare l'interfaccia.

Per studiare l'effetto di diverse condizioni operative, come la velocità di scansione e il numero di cicli di elettropolimerizzazione sulla fotocorrente, sono stati sviluppati diversi campioni PANI / Ar / PSi

utilizzando diverse velocità di scansione per la fase di elettropolimerizzazione. Le condizioni sperimentali riguardanti sia l'innesto NBD che la fase di riduzione NBD non sono state modificate.

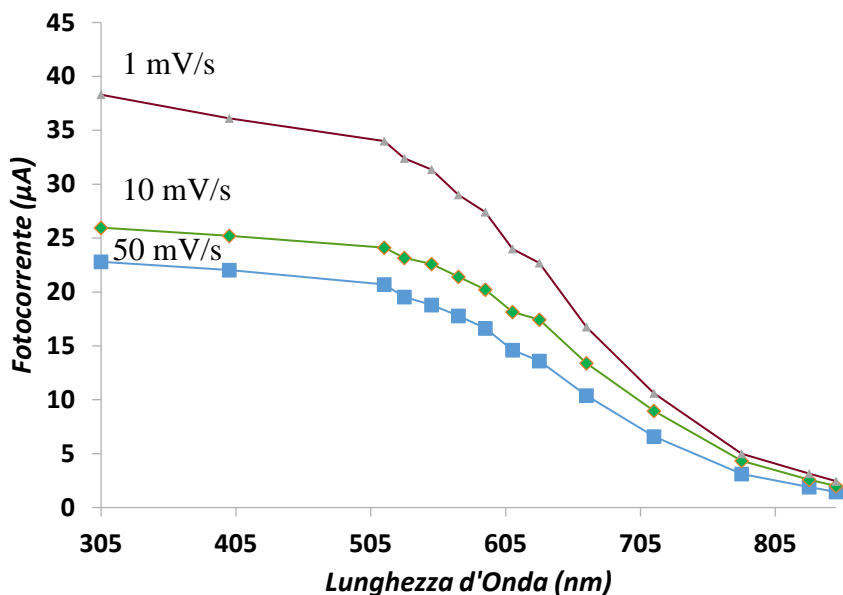


Figura 44 Fotocorrenti di campioni di P*Si*/Ar/PANI in cui la polimerizzazione è stata eseguita a diversi scan rates.

Per confronto si riportano in figura le fotocorrenti di un set di campioni ottenute per P*Si*/Ar/PANI per i quali la polimerizzazione è stata eseguita in ACN e non in soluzione acquosa. È evidente che i valori ottenuti in questi casi sono nettamente maggiori rispetto ai valori che abbiamo ottenuto polimerizzando l'anilina in soluzione acquosa. Questo dimostra che l'uso ACN per la polimerizzazione permette di ottenere strutture ibride dalle prestazioni migliori.

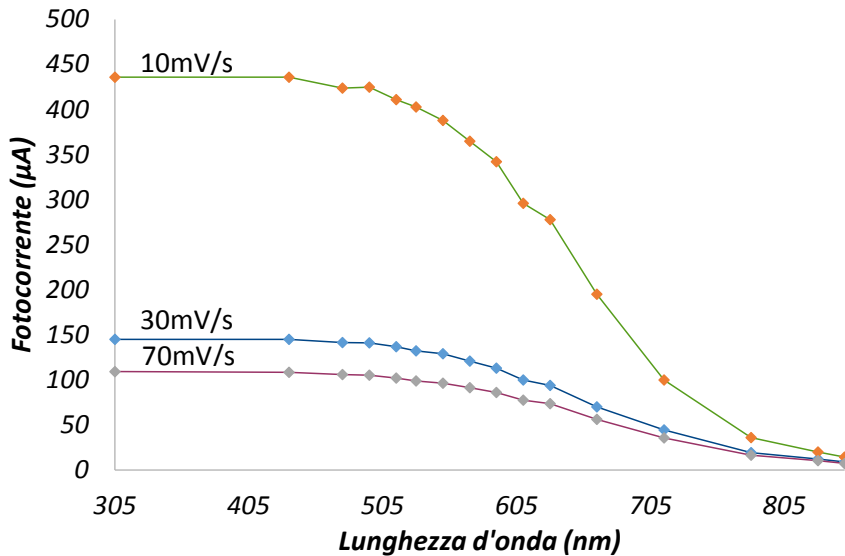


Figura 45 Fotocorrenti ottenute per campioni in cui la polimerizzazione è stata eseguita in soluzione di ACN

In particolare, dagli andamenti delle fotocorrenti si può constatare che la fotocorrente aumenta:

-quando la velocità di scansione diminuisce
 -con il numero di cicli, quando la velocità di scansione è fissa.

È noto che caratteristiche come la morfologia, la conduttività e la crescita della polianilina dipendono fortemente dalle condizioni operative [49].

Il meccanismo di crescita di PANI può avvenire attraverso tre diversi percorsi di dimerizzazione (cioè testa a testa, testa a coda e coda a coda), oltre a reazioni di degradazione competitive [47]. A seconda della velocità di scansione, la formazione della PANI può essere controllata dalla reazione più rapida (cioè polimerizzazione testa a coda) o dalle reazioni secondarie (ad esempio, dalla coda alla coda, dalla polimerizzazione testa a testa, dalle reazioni di degradazione). In questo caso specifico il processo è complicato dal fatto che la polimerizzazione avviene in una struttura porosa, dove gli effetti di diffusione si sovrappongono all'aspetto cinetico.

4.4. Polimerizzazione elettrochimica della melanina

I dispositivi ibridi PSi/Melanina durante l'ultimo step elettrochimico sono stati sottoposti a 20 cicli voltammetrici in una soluzione di ACN (5 ml) contenente DHI (4 mg) nel range di potenziale di 0.3/1.5 V alla velocità di scansione di 10 mV/sec. I campioni, prima di essere sottoposti alla deposizione elettrochimica, sono stati impregnati con una goccia di 7 μ l della stessa soluzione.

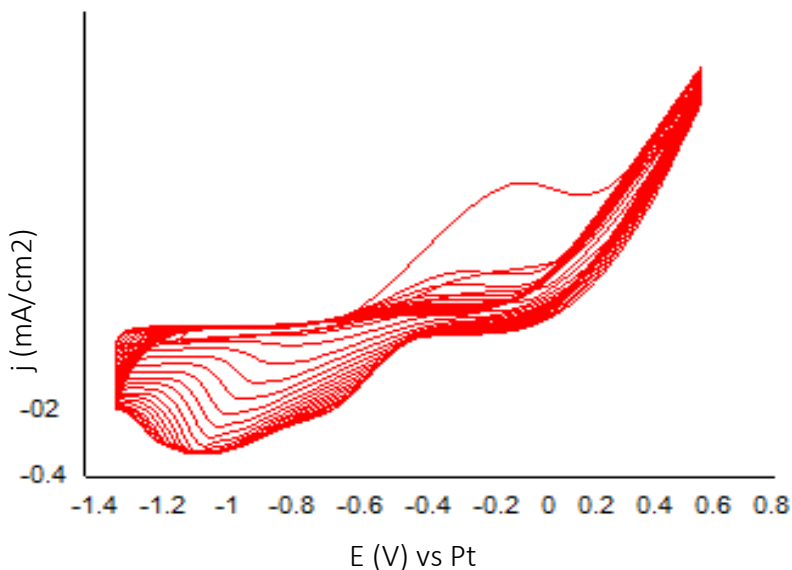


Figura 46 CV di polimerizzazione della melanina

Per confronto l'elettropolimerizzazione di DHI è stata eseguita direttamente su PSi non funzionalizzato con 4-NBD e su elettrodi di PSi funzionalizzati con 4-NBD non ridotto.

Una struttura porosa di PSi in cui i pori siano regolari per dimensioni e pareti facilita la polimerizzazione del DHI. Il DHI ha una buona solubilità nei solventi organici sebbene le sue proprietà morfologiche non siano sempre di alta qualità.

Durante il processo di elettropolimerizzazione, l'applicazione del potenziale può accelerare l'impregnazione del DHI all'interno dei pori.

Misure di riflettività ottica

Così come i dispositivi ibridi P*Si*/PANI anche i campioni di P*Si* con melanina sono stati sottoposti a misure di riflettività ottica. La riflettività ottica di P*Si*/Eumelanina è stata misurata prima e dopo del processo di polimerizzazione. Lo spettro di riflettività di P*Si* contiene due picchi caratteristici di Si (per lunghezze d'onda inferiori a 450 nm) e una serie armonica di frange dovuta alla presenza dello strato poroso. La planarità della superficie e l'interfaccia P*Si* / Si danno origine alle figure di interferenza in cui il coefficiente di assorbimento dello strato P*Si* è basso (per lunghezze d'onda superiori a 700 nm). Nella regione tra 450 e 700 nm il contrasto delle frange di interferenza viene progressivamente ridotto quando si passa da lunghezze d'onda più lunghe a più brevi a causa del coefficiente di assorbimento crescente dello strato poroso, fino a quando il raggio di luce che entra nel P*Si* viene interamente assorbito. L'indice di rifrazione di P*Si* dipende dalla porosità e, una volta fissata, dal contenuto dei pori. Nel caso della elettropolimerizzazione della eumelanina (

Figura 47), al contrario della PANI (Figura 42), non si può distinguere nessuna differenza notevole, sebbene si sia osservato uno spostamento delle frange verso lunghezze d'onda più piccole, dovuto alla differenza sullo spessore della superficie esterna del P*Si*.

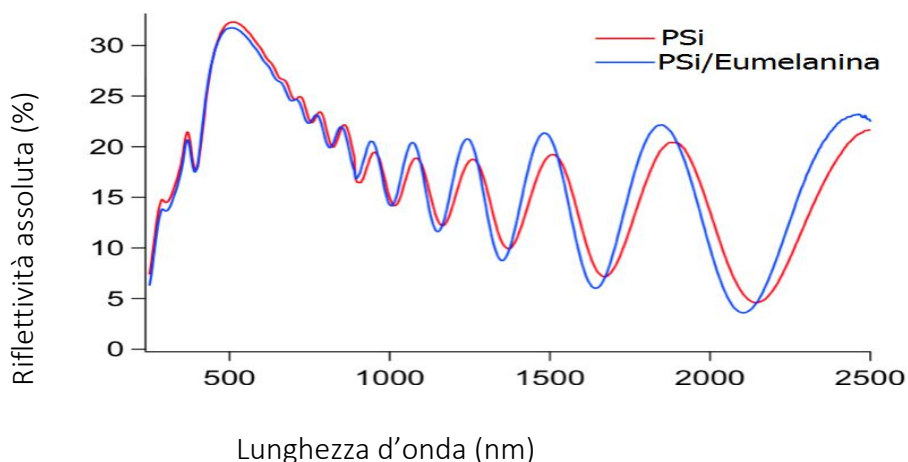


Figura 47 Confronto di misure di riflettività ottica tra PSi e PSi/Eumelanina

Misure di fotocorrente

Così come per i campioni PSi/PANI, anche per i PSi/melanina, sono state eseguite misure di fotocorrente allo scopo di raccogliere informazioni relativi alla fotoattività dei campioni; i risultati sono mostrati in Figura 48. Come si può vedere, può essere apprezzato un maggiore assorbimento della luce nell'intervallo visibile in caso di Eumelanina / Ar / PSi, rispetto al Si poroso funzionalizzato con NBD e al PSi, senza layer organico, su cui è stata direttamente elettropolimerizzata la melanina. Ciò significa che, come per la PANI, la presenza dello strato organico migliorava l'assorbimento della luce nell'intervallo visibile (lunghezze d'onda comprese tra 400 e 800 nm). Anche la fotocorrente assoluta a luce bianca era più alta per l'eterogiunzione PSi/Ar/Eumelanina ($31\mu\text{A}$ contro $27\mu\text{A}$ di PSi/Eumelanina e 20 di PSi/NBD).

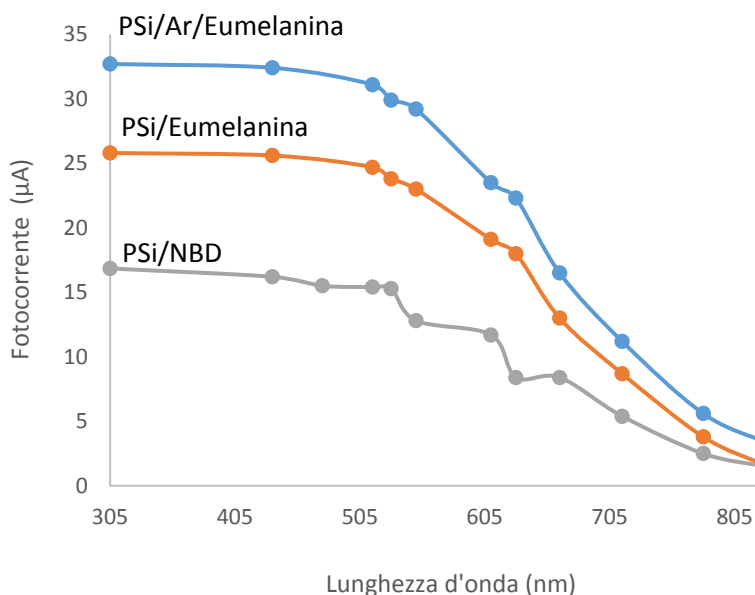


Figura 48 Confronto di misure di fotocorrente tra campioni PSi/Ar/Eumelanina, PSi/eumelanina, PSi/NBD

A dimostrazione dell'importanza del layer organico si riporta in Figura 49 un confronto di misure di fotocorrenti normalizzate relative a due campioni, su uno dei quali la polimerizzazione è stata eseguita direttamente sul substrato di silicio poroso. È evidente che per lunghezze d'onda superiori a 550 nm è maggiore la fotocorrente misurata per il campione in cui la polimerizzazione è stata eseguita dopo aver funzionalizzato il silicio con il sale di diazonio.

Ciò potrebbe essere dovuto, come nel caso della PANI, all'inefficienza della giunzione interfacciale tra i componenti organici e inorganici senza lo strato di amminofenile.

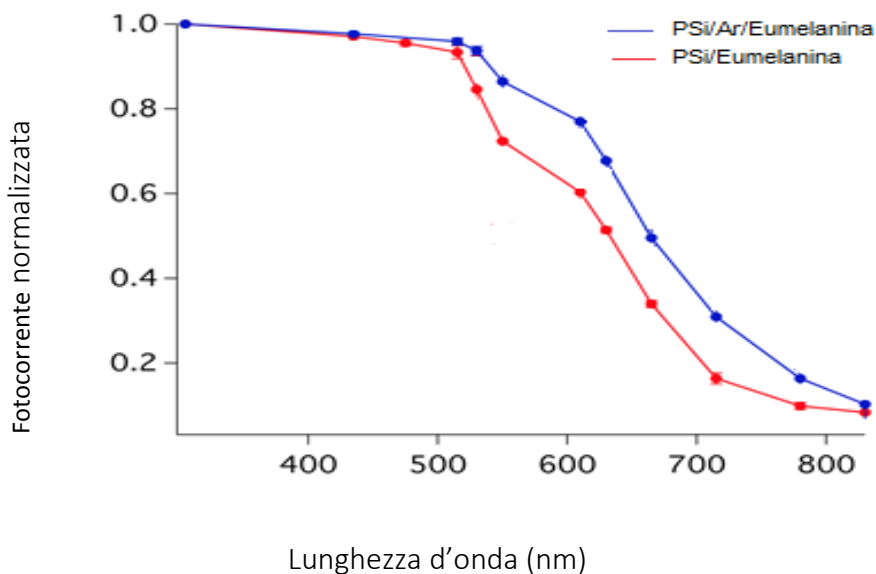


Figura 49 Confronto di fotocorrenti normalizzate di PSi in cui la polimerizzazione è stata eseguita in presenza e in assenza del layer organico.

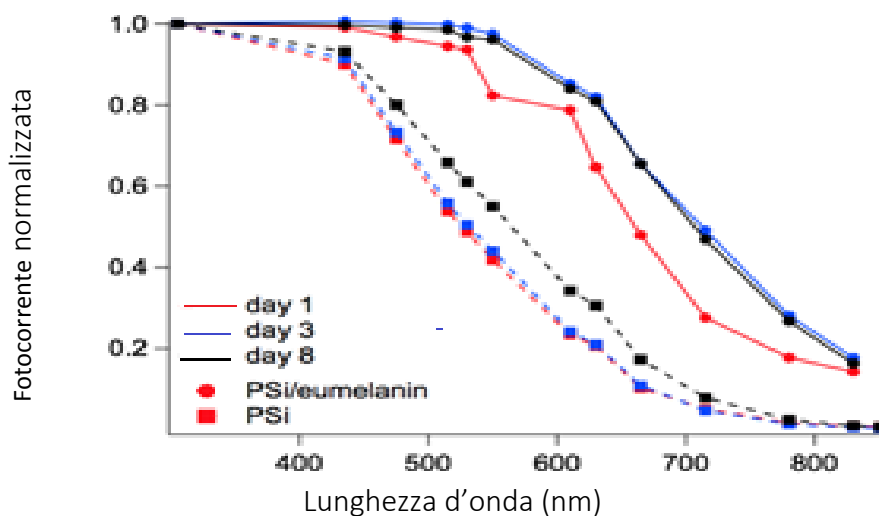


Figura 50 Studio della stabilità temporale dei campioni realizzati

Abbiamo inoltre studiato la stabilità temporale dei dispositivi realizzati effettuando misure di fotocorrente nei giorni successive alla polimerizzazione. Si riportano i risultati ottenuti in Figura 50.

In entrambi i casi studiati si assiste a un miglioramento della fotoattività dei campioni. I campioni funzionalizzati mostrano un evidente miglioramento già il 3° giorno dopo la polimerizzazione e la loro fotoattività rimane pressoché identica anche nei giorni successivi. Al contrario, i campioni modificati senza NBD mostrano un miglioramento a partire dal 8° giorno dopo la polimerizzazione.

4.5. Conclusioni

È stato dimostrato che gli elettrodi PSi possono essere funzionalizzati con successo mediante un approccio basato sull'innesto elettrochimico di sali 4-NBD. Il 4-NBD è stato elettrodepositato usando tecniche ciclovoltammetriche.

I campioni PSi modificati con NBD sono stati sottoposti a due fasi di funzionalizzazione elettrochimica al fine di sviluppare una eterogiunzione ibrida PANI / PSi e Eumelanina/PSi. Nella seconda fase, i gruppi nitro sono stati ridotti elettrochimicamente a gruppi amminici e nell'ultima fase la polimerizzazione dell'anilina o della melanina è stata eseguita sulla superficie del PSi modificato con amminofenile.

Il risultato mostra che la fenilammina promuove la polimerizzazione sia dell'anilina sia della melanina e che il legame covalente tra l'organico e il PSi è il principale responsabile della formazione di una eterogiunzione efficace p-n.

Inoltre, dai dati ottenuti si evince che le eterogiunzioni così preparate mostrano una maggiore capacità di assorbimento della luce nell'intervallo visibile, rispetto al solo PSi e generano fotocorrenti più elevate (più di un ordine di grandezza) nell'intero spettro.

La fotoattività di campioni ottenuti mediante elettropolimerizzazione semplice di anilina su PSi, senza sottostrato organico, è risultata praticamente uguale a quella di PSi originario; mentre nel caso di elettropolimerizzazione di melanina su PSi non modificato si assiste a un miglioramento della fotoattività anche se minore rispetto al caso in cui il PSi viene prima funzionalizzato con 4-NBD.

Inoltre, nel caso della anilina, è stato dimostrato che l'efficienza della fotocorrente può essere modificata impostando le condizioni di polimerizzazione ossia la velocità di scansione. Nelle condizioni adottate i rivestimenti ottenuti a velocità di scansione di 10 mV/s, hanno mostrato la più alta capacità di fotogenare in modo efficiente i portatori di luce, dalla regione visibile a quella del vicino infrarosso.

Infine, nel caso della melanina, si è potuto constatare che le eterogiunzioni realizzate mostravano una fotoattività stabile nel breve-medio termine.

Capitolo 5 – Conclusioni Generali

4.1 Considerazioni Finali e Studi Futuri

In questo progetto di dottorato, è stata portata a termine la sintesi attraverso tecniche elettrochimiche basate sulla riduzione di sali di diazonio, di elettrodi per l'attacco di molecole di DNA e di eterogiunzioni PSi / Pani e PSi/eumelanina.

I risultati ottenuti mostrano che i gruppi nitro-fenili sono stati graffiati con successo su oro e su silicio usando ACN come solvente per la riduzione elettrochimica.

Il primo materiale studiato è l'oro, il quale è stato modificato con due differenti sali di diazonio e successivo attacco di sonde di DNA. Le prove eseguite dimostrano che la quantità di gruppi nitro-fenili graffiati sull'oro può essere controllata cambiando la velocità di scansione durante la deposizione. Dai risultati ottenuti si può inoltre constatare che è possibile controllare la concentrazione superficiale del DNA modificando le condizioni di innesto dei sali di diazonio. Sia nel caso del 4-NBD sia nel caso di 4-BBD otteniamo concentrazioni maggiori per bassi valori di velocità di scansione. E a parità di condizioni elettrochimiche abbiamo ottenuto concentrazioni maggiori di DNA laddove si è utilizzato il BBD.

Un possibile sviluppo di tale lavoro potrebbe consistere nell'utilizzo di differenti molecole linker in sostituzione dell'acido adipico e altri sali di diazonio allo scopo di cambiare la natura del primo layer organico.

Il secondo materiale oggetto di studio di questa tesi di dottorato era il silicio poroso: è stato anch'esso funzionalizzato mediante un approccio elettrochimico basato sulla riduzione di sali di diazonio.

In questo contesto è stato eseguito un efficiente riempimento dei pori con polianilina. I sistemi risultanti hanno mostrato una maggiore capacità di assorbimento della luce nell'intervallo visibile: caratteristica particolarmente utile per applicazioni relative all'energia e al solare.

La stessa strategia è stata poi applicata a un diverso polimero, la melanina. Anche le eterogiunzioni con melanina ci hanno permesso di mettere in evidenza l'importanza della presenza dello strato di 4-NBD ridotto in termini di fotoattività rilevata.

Sviluppi futuri potrebbero riguardare l'analisi dei parametri elettrochimici al fine di individuare le condizioni operative ottimali per la realizzazione di eterogiunzioni efficienti e stabili nel tempo.

Bibliografia

- [1] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi e R. Kumar, «Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites,» *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n. 8, pp. 1232-1261, 2013.
- [2] G. Bagni, D. Osella, E. Sturchio e M. Mascini, «Deoxyribonucleic acid (DNA) biosensors for environmental risk assessment and drug studies,» *Anal Chm Acta*, pp. 573-574, 81-89, 2006.
- [3] J. Hahn e C. Lieber, «Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors,» *nano Lett.*, Vol. 4 di 251-54, n. 4, p. 4, 2004.
- [4] J. Wang, G. Liu e A. Merkoci, «Electrochemical coding technology for simultaneous detection of multiple DNA targets,» *J Am Chem Soc*, vol. 125, n. 11, pp. 3214-3215, 2003.
- [5] H. Adkins e H. R. Billica, «The Preparation of Raney Nickel Catalysts and their Use Under Conditions Comparable with Those for Platinum and Palladium Catalysts,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, n. 2, pp. 695-698, 1948.
- [6] C. Yu, L. Zhang, J. Shi, J. Zhao, J. Gao e D. Yan, «A Simple Template-Free Strategy to Synthesize Nanoporous Manganese and Nickel Oxides with Narrow Pore Size Distribution, and Their Electrochemical Properties,» *Advanced Functional Materials*, vol. 18, n. 10, pp. 1544-1554, 2008.
- [7] A. B. Steel, T. M. Herne e M. J. Tarlov, «Electrochemical Quantitation of DNA Immobilized,» *Analytical Chemistry*, vol. 70, n. 22, pp. 4670-4677, 1998.

- [8] M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S. Pedersen e K. Daasbjerg, «Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts To Prepare Conducting Organic Films of High Thickness,» *Chem. Mater.*, vol. 23, n. 6, p. 1551–1557, 2011.
- [9] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson e F. I. Podvorica, «Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy characterization of the covalent bonding between a carbon surface and aryl groups,» *langmuir*, vol. 21, p. 280–286, 2005.
- [10] J. K. Kariuki e M. McDermot, «Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts,» *Langmuir*, vol. 17, n. 19, p. 5947–5951, 2001.
- [11] H. J. Jung, H. Min, H. Yu, T. G. Lee e T. D. Chung, «Electrochemical cleavage of azo linkage for site-selective immobilization and cell patterning,» *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 3863–3865, 2010.
- [12] J. Pinson, «Attachment of organic layers to materials surfaces by reduction of diazonium salts,» 2012.
- [13] J. Pinson e F. Podvorica, «Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts,» *Chem. Soc. Rev.*, n. 34, pp. 429–439, 2005.
- [14] A. Vacca, M. Mascia, S. Rizzardini, S. Palmas e L. Mais, «Coating of gold substrates with polyaniline through electrografting of aryl diazonium salts,» *Electrochimica Acta*, n. 126, pp. 81–89, 2014.
- [15] O. Fontaine, J. Ghilane, P. Martin, J.-C. Lacroix e H. Randriamahazaka, «Ionic liquid viscosity effects on the functionalization of electrode material through the electroreduction of diazonium,» *langmuir*, vol. 26, n. 23, pp. 18542–18549, 2010.

- [16] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub e S. Szunerits, «Functionalization of glassy carbon with diazonium salts in ionic liquids,» *Langmuir*, vol. 24, n. 12, pp. 6327-6333, 2008.
- [17] J. Ghilane, P. Martin, O. Fontaine, J.-C. Lacroix e H. Randriamahazaka, «Modification of carbon electrode in ionic liquid through the reduction of phenyl diazonium salt. Electrochemical evidence in ionic liquid,» *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n. 7, pp. 1060-1063, 2008.
- [18] K. Boukerma, M. M. Chehimi, J. Pinson e C. Blomfield, «X-Ray Photoelectron Spectroscopy Evidence for the Covalent Bond between an Iron Surface and Aryl Groups attached by the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts,» *Langmuir*, vol. 19, pp. 6333-6335, 2003.
- [19] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson e J. Saveant, «Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 5883-5884, 1992.
- [20] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne e D. Bélanger, «Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups,» *Langmuir*, vol. 13, pp. 6805-6813, 1997.
- [21] C. De Villeneuve, J. Pinson, M. Bernard e M. Allongue, *J. Phys. Chem B*, vol. 101, pp. 2415-2420, 1997.
- [22] A. Adenier, M. C. Bernard, M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson e F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 4541, 2001.
- [23] Wiley-VCH, Weinheim, Aryl Diazonium Salts. New coupling agents in polymer and surface science, M.M.Chehimi, 2012.

- [24] S. Betelu, I. Tijunelyte, L. Boubekeur-Lecaque, I. Ignatiadis, J. Ibrahim, S. Gaboreau, C. Berho, T. Toury, E. Guerin, N. Lidgi-Guigui, N. Félidj, E. Rinnert e M. Lamy de la Chapelle, «Evidence of the Grafting Mechanisms of Diazonium Salts on Gold Nanostructures,» *J.Phys.Chem*, vol. 120, pp. 18158-18166, 2016.
- [25] J. K. Kariuki e M. T. McDermott, «Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite ELeCtrodes,» *Langmuir*, vol. 15, pp. 6534-6540, 1999.
- [26] J. K. Kariuki e M. T. McDermott, «Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes,» *Langmuir*, vol. 15, pp. 6534-6540, 1999.
- [27] A. M. Ricci, L. P. Mendez De Leo, F. J. Williams e E. J. Calvo, «Some Evidence for the Formation of Azo Bond During the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates.,» *ChemPhysChem*, vol. 13, pp. 2119-2127, 2012.
- [28] A. Laforgue, T. Addou e D. Bélanger, «Characterization of the Deposition of Organic Molecules at the Surface of Gold by the Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations.,» *Langmuir*, vol. 21, pp. 6855-6865, 2005.
- [29] M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S. U. Pedersen e K. Daasbjerg, «Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts To Prepare Conducting Organic Films of High Thickness,» *Chemistry of Materials*, vol. 23, p. 1551–1557, 2011.
- [30] W. Richard, D. Evrard e P. Gros, «New insight into 4-nitrobenzene diazonium reduction process: Evidence for a grafting step distinct from NO₂ electrochemical reactivity,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 685, pp. 109-115, 2012.

- [31] P. Allongue, C. H. de Villeneuve, F. Pinson, J. Ozanam, N. Chazalviel e X. Wallart, «Organic monolayers on Si (111) by electrochemical method,» *Electrochim. Acta*, vol. 43, p. 2791–2798., 1998.
- [32] M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuiness, D. L. Allara e J. M. Tour, «Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 370-378, 2004.
- [33] K. Roodenko, F. Yang, R. Hunger, N. Esser, K. Hinrichs e J. Rappich, «Passivation of Si (111) surfaces with electrochemically grafted thin organic films,» *Surface Science*, vol. 604, n. 19-20, pp. 1623-1627, 2010.
- [34] F. Ait El Hadj, A. Amiar, M. Cherkaoui, J.-N. Chazalviel e F. Ozanam, «Study of organic grafting of the silicon surface from 4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate,» *Electrochemical Acta*, vol. 70, pp. 318-324, 2012.
- [35] S. Descroix, G. Hallais, C. Lagrost e J. Pinson, «Regular poly(para-phenylene) films bound to gold surfaces through the electrochemical reduction of diazonium salts followed by electropolymerization in an ionic liquid,» *Electrochim. Acta.*, vol. 106, pp. 172-180, 2013.
- [36] A. Vacca, M. Mascia, S. Rizzardini, S. Palmas e L. Mais, «Coating of gold substrates with polyaniline through electrografting of aryl diazonium salts,» *Electrochimica Acta*, n. 126, pp. 81-89, 2014.
- [37] S. Palmas, M. Mascia, A. Vacca, J. Llanos e E. Mena, «Analysis of photocurrent and capacitance of TiO₂ nanotube–polyaniline hybrid composites synthesized through electroreduction of an aryldiazonium salt,» *RSC Advances*, vol. 4, pp. 23957-23965, 2014.

- [38] A. G. MacDiarmid, «Synthetic metals”: a novel role for organic polymers.,» *Current Applied Physics*, vol. 1, n. 4-5, pp. 269-279, 2001.
- [39] B. Lennartz, D. Wessling, G. Srinivasan, T. Rangarajan e W. Mietzner, «Dispersion-induced insulator-to-metal transition in polyaniline,» *The European Physical Journal E*, vol. 2, n. 3, pp. 207-210, 2000.
- [40] D. W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z. Chen, J. Tan, Z. Wu, I. Gentle, G. Q. Lu e H. Cheng, «Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode,» *ACS nano*, vol. 3, n. 7, pp. 1745-1752, 2009.
- [41] P. Cavallo, E. Frontera, D. Acevedo, R. Olejnik, P. Slobodian, P. Saha e C. A. Barbero, «Functionalized polyanilines made by nucleophilic addition reaction, applied in gas sensors field,» *Synthetic Metals*, vol. 215, pp. 127-133, 2016.
- [42] A. R. Elkais, M. M. Gvozdenović, B. Z. Jugović, J. S. Stevanović, N. D. Nikolić e B. Grgur, «Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline thin film and polyaniline powder,» *Prog. Org. Coatings*, vol. 71, pp. 32-35, 2011.
- [43] J. S. I. Stejskal e M. Trchová, «Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation,» *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 1420-1481, 2010.
- [44] S. Bhadra, D. Khastgir, N. Singha e J. H. Lee, «Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,» *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 783-810, 2009.
- [45] K. Aoki e M. Kawase, «Introduction of a percolation threshold potential at polyaniline-coated electrodes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 377, pp. 125-129, 1994.

- [46] C. C. Hu e C. Chu, «Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors—effects of film coverage/thickness and anions,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 503, n. 1, pp. 105-116, 2001.
- [47] H. C. Budnikov, G. A. Evtugyn e A. V. Porfireva, «Electrochemical DNA sensors based on electropolymerized materials,» *Talanta*, vol. 102, pp. 137-155, 2012.
- [48] R. Córdova, M. del Valle, A. Arratia, H. Gómez e R. Schrebler, «Effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 377, n. 1-2, pp. 75-83, 1994.
- [49] J. L. Camalet, J. C. Lacroix, T. D. Nguyen, S. Aeiach, M. C. Pham, J. Petitjean e P. C. Lacaze, «Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 485, pp. 13-20, 2000.
- [50] A. Guiseppi-Elie, S. R. Pradhan, A. M. Wilson, D. L. Allara, P. Zhang, R. W. Collins e Y. T. Kim, «Growth of electropolymerized polyaniline thin films,» *Chem.Mater*, vol. 5, n. 10, pp. 1474-1480, 1993.
- [51] M. V. Gupta, «Large-area network of polyaniline nanowires prepared by potentiostatic deposition process,» *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 995-999, 2005.
- [52] V. Rajendran, A. Gopalan, T. Vasudevan, W. C. Chen e T. C. Wen, «Growth behaviour of polyaniline films deposited by pulse potentiostatic method,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 65, n. 3, pp. 320-328, 2000.
- [53] G. S. Popkirov, E. Barsoukov e R. N. Schindler, «Investigation of conducting polymer electrodes by impedance spectroscopy

during electropolymerization under galvanostatic conditions,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 425, pp. 209-216, 1997.

- [54] A. A. Hermas, M. Nakayama e K. Ogura, «Formation of stable passive film on stainless steel by electrochemical deposition of polypyrrole,» *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 3640-3647, 2005.
- [55] P. Fedorko, M. Trznadel, A. Pron, D. Djurado, J. Plans e J. P. Travers, «New analytical approach to the insulator–metal transition in conductive polyaniline,» *Synthetic Metals*, vol. 160, n. 15-16, pp. 1668-1671, 2010.
- [56] A. Macdiarmid, J. Chiang, A. Richter e A. J. Epstein, «Polyaniline: a new concept in conducting polymers,» *Synthetic Metals*, vol. 18, n. 1-3, pp. 285-290, 1987.
- [57] L. Albano, E. Di Mauro, P. Kumar, C. Cicoira, C. Graeff e C. Santato, «Novel insights on the physicochemical properties of eumelanins and their DMSO derivative,» *Polymer International*, vol. 65, n. 11, pp. 1315-1322, 2016.
- [58] F. Solano, «Melanin and Melanin-Related Polymers as Materials with Biomedical and Biotechnological Applications—Cuttlefish Ink and Mussel Foot Proteins as Inspired Biomolecules,» *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 18, n. 7, 2017.
- [59] P. Meredith e T. Sarna, «The physical and chemical properties of eumelanin,» *Pigment cell research*, vol. 19, n. 6, pp. 572-594, 2006.
- [60] K. In Gyun, N. Hye Jin, A. Hyeon Ju e J. Duk-Young, «Electrochemical growth of synthetic melanin thin films by constant potential methods,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, n. 7, pp. 2954-2959, 2011.
- [61] H. Adkins e H. R. Billica, «The Preparation of Raney Nickel Catalysts and their Use Under Conditions Comparable with

Those for Platinum and Palladium Catalysts,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, n. 2, pp. 695-698, 1948.

- [62] C. Y. Yan, Z. Lingxia, S. Jianlin, Z. Jinjin e G. D. Jianhua, «A Simple Template-Free Strategy to Synthesize Nanoporous Manganese and Nickel Oxides with Narrow Pore Size Distribution, and Their Electrochemical Properties,» *Advanced Functional Materials*, vol. 18, n. 10, pp. 1544-1554, 2008.
- [63] J. O. Estevez e V. Agarwa, «Porous Silicon Photonic Crystals,» *Handbook of Porous Silicon*, pp. 805-814, 2014.
- [64] C. Lai, Li, D. Zhang, Z. Xiang, W. Yang e X. Guo, «Fabrication and corrosion behavior of fresh porous silicon in sodium hydroxide solution,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 144, n. 3, pp. 355-360, 2014.
- [65] J. Niinistö, V.-P. Salonen, M. Lehto, E. Björkqvist e L. Laine, «Studies of Thermally-Carbonized Porous Silicon Surfaces,» *physica status solidi (a)*, vol. 182, n. 1, pp. 123-126, 2000.
- [66] J. Salonen, E. Laine e L. Niinistö, «Thermal carbonization of porous silicon surface by acetylene,» *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 456-461, 2002.
- [67] M. Björkqvist, J. Salonen, J. Paski e E. Laine, «Characterization of thermally carbonized porous silicon humidity sensor,» *Sensor Actuators A: Physical*, vol. 112, n. 2-3, pp. 244-247, 2004.
- [68] J. O. Estevez e V. Agarwa, «Porous Silicon Photonic Crystals,» *Handbook of Porous Silicon*, pp. 805-814, 2014.
- [69] M. Tsutsumi, K. Ohmukai e Y. Okada, «Patterned porous silicon formed with photolithography,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 16, n. 2, pp. 119-121, 2005.
- [70] S. Setzu, P. Ferrand, G. Léron del e R. Romestain, «Photolithography for 2D optical microstructures in porous silicon:

application to nucleation of macropores,» *Applied surface science*, vol. 186, p. 588–593, 2002.

- [71] G. Aggarwal, P. Mishra, B. Joshi Harsh e S. S. Islam, «Porous silicon surface stability: a comparative study of thermal oxidation techniques,» *Journal of Porous Materials*, vol. 21, n. 1, pp. 23-29, 2014.
- [72] L. De Stefano, E. De Tommasi, I. Rea, L. Rotiroti, M. Canciello, G. Maglio e R. Palumbo, «A nanostructured hybrid material based on polymer infiltrated porous silicon layer,» *Applied Physics A*, vol. 98, n. 3, pp. 525-530, 2010.
- [73] S. Palmas, M. Mascia, A. Vacca, J. Llanos e E. Mena, «Analysis of photocurrent and capacitance of TiO₂ nanotube–polyaniline hybrid composites synthesized through electroreduction of an aryldiazonium salt,» *RSC Advances*, vol. 4, pp. 23957-23965, 2014.
- [74] V. Guarino, S. Zuppolini, A. Borriello e L. Ambrosio, «Electro-Active Polymers (EAPs): A Promising Route to Design Bio-Organic/Bioinspired Platforms with on Demand Functionalities,» *Polymers*, vol. 185, n. 8, 2016.
- [75] C. A. Betty, «Highly sensitive capacitive immunosensor based on porous silicon–polyaniline structure: Bias dependence on specificity,» *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, pp. 338-343, 2009.
- [76] N. Chiboub, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, S. Moulay e S. Sam, «Chemical and electrochemical grafting of polyaniline on aniline-terminated porous silicon,» *Surf. Interface Anal*, vol. 42, pp. 1342-1346, 2010.
- [77] A. A. Mohamed, Z. Salmi, S. A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier e M. M. Chehimi, «Functionalization of nanomaterials with aryldiazonium salts,» *Adv. Colloid Interface Sci*, vol. 225, pp. 16-36, 2015.

- [78] S. S. Yu, E. S. Q. Tan, R. T. Jane e A. J. Downard, «An electrochemical and XPS study of reduction of nitrophenyl films covalently grafted to planar carbon surfaces,» *Langmuir*, vol. 23, pp. 11074-11082, 2007.
- [79] V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel e S. Palacin, «Grafting polymers on surfaces: A new powerful and versatile diazonium salt-based one-step process in aqueous media,» *Chem.Mater*, vol. 19, pp. 6323-6330, 2017.
- [80] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney e M. M. Chehimi, «Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces,» *Chem. Soc. Rev*, vol. 40, pp. 4143-4166, 2011.
- [81] S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda e P. Viel, «Molecule-to-Metal Bonds: Electrografting Polymers on Conducting Surfaces,» *ChemPhysChem*, vol. 5, pp. 1468-1481, 2004.
- [82] L. M. Santos, J. Ghilane, C. Fave, P. C. Lacaze, H. Randriamahazaka, L. M. Abrantes e J. C. Lacroix, «Electrografting polyaniline on carbon through the electroreduction of diazonium salts and the electrochemical polymerization of aniline,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 16103-16109, 2008.
- [83] K. Jlassi, A. Mekki, M. Benna-Zayani, A. Singh, D. K. Aswal e M. M. Chehimi, «Exfoliated clay/polyaniline nanocomposites through tandem diazonium cation exchange reactions and in situ oxidative polymerization of aniline,» *RSC Adv*, vol. 4, pp. 65213-65222, 2014.
- [84] K. Jlassi, S. Chandran, M. A. Poothanari, M. Benna-Zayani, S. Thomas e M. M. Chehimi, «Clay/polyaniline hybrid through diazonium chemistry: conductive nanofiller with unusual effects

on interfacial properties of epoxy nanocomposites,» *Langmuir*, vol. 32, pp. 3514-3524, 2016.

- [85] A. Mekki, S. Samanta, A. Singh, Z. Salmi, R. Mahmoud, M. M. Chehimi e D. K. Aswal, «Core/shell, protuberance-free multiwalled carbon nanotube/polyaniline nanocomposites via interfacial chemistry of aryl diazonium salts,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 418, pp. 185-192, 2014.
- [86] A. Napolitano, V. Ball, C. Chen e M. J. Buehler, «Polydopamine and Eumelanin: From Structure–Property Relationships to a Unified Tailoring Strategy.,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, p. 3541–3550., 2014.
- [87] J. Liebscher, R. Mrówczyński, H. Scheidt, C. Filip, N. Haidade, R. Turcu, A. Bende e S. Beck, «Structure of polydopamine: A never-ending story?,» *Langmuir*, vol. 29, p. 10539–10548., 2013.
- [88] S. Lin, C.-T. Chen, I. Bdikin, V. Ball, J. Grácio e M. Buehler, «Tuning heterogeneous poly(dopamine) structures and mechanics: In silico covalent cross-linking and thin film nanoindentation.,» *Soft Matter*, vol. 10, p. 457–464, 2014.
- [89] J. Nofsinger, S. Forest e J. Simon, «Explanation for the Disparity among Absorption and Action Spectra of Eumelanin,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, p. 11428–11432, 1999.
- [90] J. Brian Nofsinger e J. Simon, «Radiative Relaxation of Sepia Eumelanin is Affected by Aggregation? . . . ,» *Photochem. Photobiol.*, vol. 74, p. 31–37, 2007.
- [91] M. d’Ischia, A. Napolitano, A. Pezzella, P. Meredith e T. Sarna, «Chemical and structural diversity in eumelanins: Unexplored bio-optoelectronic materials,» *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, p. 3914–3921., 2009.

- [92] G. Mula, L. Manca, S. Setzu e A. Pezzella, «Photovoltaic properties of PSi impregnated with eumelanin.,» *Nanoscale Res. Lett.*, p. 377, 2012.
- [93] A. Pezzella, M. Barra, A. Musto, A. Navarra, M. Alfè, P. Manini, S. Parisi, A. Cassinese, V. Criscuolo e M. d'Ischia, «Stem cell-compatible eumelanin biointerface fabricated by chemically controlled solid state polymerization. . .,» *Mater. Horiz*, Vol. %1 di %22., p. 212–220, 2015.
- [94] A. Pinna, F. Simbula, D. Marongiu, A. Pezzella, A. d'Ischia e G. Mula, «Boosting, probing and switching-off visible light-induced photocurrents in eumelanin-porous silicon hybrids,» *RSC Adv*, vol. 5, p. 56704–56710, 2015.
- [95] M. Björkqvist, J. Salonen, J. Paski e J. Laine, «Characterization of thermally carbonized porous silicon humidity sensor,» *Sensor Actuators A: Physical*, vol. 112, n. 2-3, pp. 244-247, 2004.
- [96] M. Tsutsumi, K. Ohmukai e Y. Okada, «Patterned porous silicon formed with photolithography,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 16, n. 2, pp. 119-121, 2005.
- [97] Y. Yusmeeraz, Y. Yoshiyuki, U. Shigeyasu e N. Kazuo, «Electrical characteristics of biomodified electrodes using nonfaradaic electrochemical impedance spectroscopy,» *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 5, n. 1, pp. 29-33, 2011.
- [98] R. Lao, S. Song, H. Wu, L. Wang, Z. Zhang, L. He e C. Fan, «Electrochemical Interrogation of DNA Monolayers,» *Anal. Chem*, pp. 6475-6480, 2005.
- [99] Z. Li, L. Zhang, G. Cheng, X. Yang, J. Zhou e Y. Chen, «Effect of Potential Window, Concentration of Hexaammineruthenium (III) and pH on Electrochemical,» *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 9, pp. 4241-4250, 2014.

- [100] F. C. Anson e R. A. Osteryoung, «Chronocoulometry,» *Journal of Chemical Education*, vol. 60, n. 4, pp. 293-295, 1983.
- [101] J. Pinson, «Attachment of organic layers to materials surfaces by reduction of diazonium salts,» in *Aryl diazonium salts: new coupling agents in polymer and surface science*, Mohamed Chechimi, 2012.
- [102] B. Ortiz, C. Saby, G. Champagne e D. Bélanger, «Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media,» , *J. Electroanal. Chem*, vol. 455, pp. 75-81, 1998.
- [103] D. Ullien, P. C. Thune, W. F. Jager, E. J. Sudholdter e L. C. P. M. de Smet, «Controlled amino-functionalization by electrochemical reduction of bromo and nitro azobenzene layers bound to Si(111) surfaces,» *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 16, pp. 19258-19265, 2014.
- [104] P. Allomgue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson e J. Saveant, *J.Am.Chem.Soc.*, n. 119, pp. 201-207, 1997.
- [105] S. Yu, E. Tan, R. T. Jane e A. Downard, *langmuir*, vol. 46, pp. 3863-3865, 2007.
- [106] P. A. Brooksby e A. J. Downard, «Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions,» *Langmuir*, vol. 20, n. 12, pp. 5038-5045, 2004.
- [107] J. T. C. Wojtyk, K. a Morin, R. Koukherroub e D. D. M. Wayner, «Modification of porous silicon surfaces with activated ester monolayers,» *Society*, pp. 6081-6087, 2002.

- [108] G. Mula, L. Manca, S. Setzu e A. Pezzella, «Photovoltaic properties of PSi impregnated with eumelanin,» *Nanoscale Res. Lett*, pp. 7-377, 2012.
- [109] D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Joussetme, S. K. Gupta, S. Palacin e J. V. Yakhmi, «Hybrid molecule-on-silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers,» *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, pp. 325-344, 2009.
- [110] L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò e F. Priolo, «Optical gain in silicon nanocrystals,» *Nature*, vol. 408, pp. 440-444, 2000.
- [111] M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal e G. Čirić-Marjanović, «Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water,» *J. Phys. Chem*, vol. 110, pp. 9461-9468, 2006.
- [112] N. Pekmez, K. Pekmez, M. Arca e A. Yildiz, «The effect of monomer and acid concentrations on electrochemical polyaniline formation in acetonitrile,» , *J. Electroanal. Chem*, vol. 353, pp. 237-246, 1993.
- [113] E. Kang, «Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states,» *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 277-324, 1998.
- [114] L. Pilan, M. Raicopol, A. Pruna e V. Branzoi, «Polyaniline/carbon nanotube composite films electrosynthesis through diazonium salts electroreduction and electrochemical polymerization,» *Surf. Interface Anal*, vol. 44, pp. 1198-1202, 2012.
- [115] M. S. Salem, M. J. Sailor, T. Sakka e Y. H. Ogata, «Sensitivity of porous silicon rugate filters for chemical vapor detection,» *J. Appl. Phys*, vol. 101, 2007.

- [116] D. B. a. J. Pinson, *Chem.Soc.Rev*, vol. 40, p. 3995, 2011.
- [117] C. P. Andrieux e J. Pinson, «The standard Redox potential of the Phenyl Radical/Anion Couple,» *J.Am.Che. Soc.*, vol. 125, pp. 14801-14806, 2003.
- [118] L. Laurentius, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, R. Du, G. Lopinski e M. McDermott, «Diazonium- Derivated Aryl Films on Gold particles: Evidence for a Carbon-Gold Covalent Bond,» *ACS Nano*, vol. 5, pp. 4219-4227, 2011.
- [119] P. s.-p. h. c. s. t. e. o. a. a. s. p. a. p. properties, «M.Tiddia,G.Mula, M.Masciamì,E.Sechi, A.Vacca,» *RSC advances*, 2016.
- [120] C. Lai, X. Li, D. Zhang, Z. Xiang, W. Yang e X. Guo, «Fabrication and corrosion behavior of fresh porous silicon in sodium hydroxide solution,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 144, n. 3, pp. 355-360, 2014.
- [121] J. Salonen, V.-P. Lehto, M. Björkqvist, E. Laine e L. Niinistö, «Studies of Thermally-Carbonized Porous Silicon Surfaces,» *physica status solidi (a)*, vol. 182, n. 1, pp. 123-126, 2000.
- [122] J. Salonen, E. Laine e L. Niinistö, «Thermal carbonization of porous silicon surface by acetylene,» *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 456-461, 2002.
- [123] S. Setzu, P. Ferrand, G. Léron del e R. Romestain, «Photolithography for 2D optical microstructures in porous silicon: application to nucleation of macropores,» *Applied surface science*, vol. 186, pp. , 588–593, 2002.
- [124] G. Aggarwal, P. Mishra, B. Joshi, H. S e S. Islam, «Porous silicon surface stability: a comparative study of thermal oxidation techniques,» *Journal of Porous Materials*, vol. 21, n. 1, pp. 23-29, 2014.

- [125] F. Ait El Hadj, A. Amiar, M. Cherkaoui, Chazalviel, J.-N e F. Ozanam, «Study of organic grafting of the silicon surface from 4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate,» *Electrochemical Acta*, vol. 70, pp. 318-324, 2012.
- [126] S. Descroix, G. Hallais, C. Lagrost e J. Pinson, «Regular poly(para-phenylene) films bound to gold surfaces through the electrochemical reduction of diazonium salts followed by electropolymerization in an ionic liquid,» *Electrochim. Acta.*, vol. 106, pp. 172-180, 2013.
- [127] L. Albano, E. Di Mauro, P. Kumar, J. Cicoira, C. Graeff e C. Santato, «Novel insights on the physicochemical properties of eumelanins and their DMSO derivative,» *Polymer International*, vol. 65, n. 11, pp. 1315-1322, 2016.
- [128] F. Solano, «Melanin and Melanin-Related Polymers as Materials with Biomedical and Biotechnological Applications—Cuttlefish Ink and Mussel Foot Proteins as Inspired Biomolecules,» *Int. J. Mol. Sci*, vol. 18, n. 7, 2017.
- [129] P. Meredith e T. Sarna, «The physical and chemical properties of eumelanin,» *Pigment cell research*, vol. 19, n. 6, pp. 572-594, 2006.
- [130] K. In Gyun, J. N. Hye, A. Hyeon Ju e J. Duk-Young, «Electrochemical growth of synthetic melanin thin films by constant potential methods,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, n. 7, pp. 2954-2959, 2011.
- [131] M. V. Tiddia, G. Mula, E. Sechi, A. Vacca, E. Cara, N. De Leo, M. Fretto e L. Boarino, «4-Nitrobenzene Grafted in Porous Silicon: Application to Optical Lithography,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, p. 436, 2016.

Indice delle figure

Figura 1 Differenti processi di grafting su superfici conduttive	11
Figura 2 Meccanismo di attacco elettrochimico del sale di diazonio su un elettrodo di silicio [56].....	12
Figura 3 PANI in soluzione acida.....	15
Figura 4 Forme della PANI	16
Figura 5 Struttura molecolare dei due monomeri: DHI e DHICA	17
Figura 6 DHI e DHICA e loro ossidazione.....	18
Figura 7 Sonda di DNA	26
Figura 8 Cella in teflon utilizzata per le modifiche di PSi.....	28
Figura 9 Sistema elettrochimico	28
Figura 10 Potenziale dell'elettrodo (A) , Corrente (B) and Carica (C) durante la cronocoulometria.	36
Figura 11 CC di un elettrodo modificato con DNA con (blu) e senza (arancione) reagente.....	36
Figura 12 Spettrofotometro PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS/NIR .	37
Figura 13 Sistema di misura della fotocorrente	38
Figura 14 CV di un elettrodo di oro in 2mM NBD a 100mV/.....	41
Figura 15 CV di un elettrodo di oro in 2mM BBD a 1V/s	42

Figura 16 Confronto tra EIS di un elettrodo d'oro non modificato (A) (giallo) e EIS di un elettrodo modificato con 4-NBD (blu) e uno modificato con 4-BBD (rosso).....	44
Figura 17 Istogramma di confronto di valori di Γ_{NBD} ottenuti per diverse velocità di scansione. I risultati si riferiscono a una deposizione eseguita con 2mM di NBD in soluzione e 1ciclo voltammetrico.	45
Figura 18 Confronto di Γ_{NBD} ottenuti per diverse velocità di scansione e differenti concentrazioni di sale in soluzione.....	45
Figura 19 Quantità di NBD e BBD ridotti a parità di condizioni operative (C=2mM, velocità di scansione=1V/s, 1ciclo)	46
Figura 20 Γ di NBD e BBD depositato al variare della concentrazione iniziale del sale in soluzione.	46
Figura 21 CV di riduzione di 4-NBD in soluzione alcolica.....	47
Figura 22 CV di riduzione di 4-BBD in soluzione alcolica.....	49
Figura 23 Confronto tra Γ_{NH_2} per deposizioni eseguite a diverse velocità	50
Figura 24 Γ_{NH_2} dopo riduzione in soluzione alcolica.....	51
Figura 25 Circuito equivalente utilizzato per il modellamento delle EIS	52
Figura 26 Plot di Nyquist prima e dopo l'attacco dell'acido adipico ...	53
Figura 27 CV di caratterizzazione di Oro con DNA in 10mM TrisHCl e 50 μMRuHex	54

Figura 28 Confronto tra CV di caratterizzazione di Oro con DNA eseguite a diversi scan rates	54
Figura 29 CC di campione modificato con 4-NBD	55
Figura 30 CC di campione modificato con 4-BBD	56
Figura 31 Concentrazione di DNA al variare della velocità di deposizione per campioni modificati in una soluzione contenente 2mM di 4-NBD.....	57
Figura 32 Concentrazione superficiale di DNA in funzione della concentrazione di 4-BBD.....	58
Figura 33 Γ_{DNA} ottenute rispetto a Γ_{NH_2}	59
Figura 34 CV di deposizione di 4-NBD (10mV/sec 5cicli) su PSi	61
Figura 35 CV di riduzione di NO ₂ in NH ₂ in H ₂ O/eth su PSi	64
Figura 36 5 CV di polimerizzazione dell'anilina in in 0.1M HClO ₄ +0.1M anilina in soluzione acquosa su PSi dopo riduzione di NBD alla velocità di scansione di 50 mV/sec.....	65
Figura 37 1°(arancione) e 5°(blu) ciclo di polimerizzazione dell'anilina in in 0.1M HClO ₄ +0.1M anilina in soluzione acquosa su PSi dopo riduzione di NBD alla velocità di scansione di 50 mV/sec.	66
Figura 38 Ingrandimento di CV di polimerizzazione a 50 mV/sec	67
Figura 39 Diagramma di Nyquis per campione di PSi a confronto con PSi/Ar e PSi/Ar/PANI	68
Figura 40 Diagrammi di fase di Bode per PSi, PSi/Ar e PSi/Ar/PANI	69
Figura 41 Circuito equivalente utilizzato per modellare le EIS.....	69

Figura 42 Spettri di riflettività di P <i>Si</i> e P <i>Si</i> /Ar/PANi	71
Figura 43 Fotocorrenti ottenute per P <i>Si</i> , P <i>Si</i> /Ar e P <i>Si</i> /Ar/PANi.....	73
Figura 44 Fotocorrenti di campioni di P <i>Si</i> /Ar/PANi in cui la polimerizzazione è stata eseguita a diversi scan rates.	74
Figura 45 Fotocorrenti ottenute per campioni in cui la polimerizzazione è stata eseguita in soluzione di ACN	75
Figura 46 CV di polimerizzazione della melanina	76
Figura 47 Confronto di misure di riflettività ottica tra P <i>Si</i> e P <i>Si</i> /Eumelanina.....	77
Figura 48 Confronto di misure di fotocorrente tra campioni P <i>Si</i> /Ar/Eumelanina , P <i>Si</i> /eumelanina, P <i>Si</i> /NBD	78
Figura 49 Confronto di fotocorrenti normalizzate di P <i>Si</i> in cui la polimerizzazione è stata eseguita in presenza e in assenza del layer organico.....	79
Figura 50 Studio della stabilità temporale dei campioni realizzati.....	80

Indice delle tabelle

Tabella 1 Parametri di deposizione dei sali di diazonio	29
Tabella 2 Parametri CV caratterizzazione RuHex	33
Tabella 3 Valori del circuito EEC riferiti alle EIS.....	70

Publicazioni

Publicazioni in riviste, congressi e Conferenze nazionali e internazionali:

S.Corgiolu, A. Vacca, M.Mascia, S.Palmas, E.Sechi, L.Mais, C.Napoli, M.Barbaro, *Controlled amino-functionalization of gold surfaces by electrochemical deposition of diazonium salts*, 2017, ESEE, Praga.

S.Corgiolu, A. Vacca, M.Mascia, S.Palmas, E.Sechi, L.Mais, M.V.Tiddia, G.Mula *Coating of porous silicon with organic polymers for photochemical applications*, 2017, WCCE.

S.Corgiolu, A. Vacca, M.Mascia, S.Palmas, E.Sechi, L.Mais, C.Napoli, M.Barbaro, *Functionalization of gold surfaces by electrochemical deposition of benzene diazonium salts with different functional groups*, 2017, WCCE

S.Corgiolu, A. Vacca, M.Mascia, S.Palmas, E.Sechi, L.Mais, M.V.Tiddia, G.Mula, *Porous silicon electrochemically modified with polyaniline: effect of the preparation conditions on the photocurrent properties*, 2017, ESEE Praga.

A.Vacca, M.Mascia, S.Palmas, S. Corgiolu, V.Perra, E.Sechi, P.Ampudia, *Electrochemical Detection of Oligonucleotide Sequences linked on gold electrodes by diazonium Salts*, Giornate dell' Elettrochimica Italiana, 2016, Gargnano (Italia)

E.Sechi, M.Mascia, S. Palmas, A. Vacca, S. Corgiolu, G.Mula, M Tiddia, *Hybrid Pani/PSi electrodes: preparation and photocurrent performances at different Wavelength*, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2016, The Hague (Netherlands)

E. Sechi, A.Vacca, M.V. Tiddia, G.Mula, M.Mascia, S. Palmas, S. Corgiolu, P. Ampudia, *Preparation of Polyaniline/Porous Silicon Hybrids for photovoltaic applications*, 2nd E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy 2016, Gargnano (Italia)

G.Mula, M. Tiddia, S. Rizzardini, E.Sechi, S. Corgiolu, M.Mascia, A.Vacca, *pH switching of Photocurrent in polyaniline/porous silicon hybrid diffused heterojunctions Porous Semiconductors*, 10th Porous Semiconductors - Science and Technology (PSST) International Conference, 2016, Tarragona (Spain)

S.Corgiolu, A. Vacca, M.Mascia, S.Rizzardini, S.Palmas, Immobilization of dna probes on gold surface through electrodeposition of nitrobenzediazonium salt and nhs/edc coupling, *Giornate dell' Electrochimica Italiana*, 2015, Bertinoro (Italia)

S. Rizzardini, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, S. Corgiolu, *Electrochemical detection of oligonucleotide sequences linked on gold electrodes by diazonium salts reduction XXIII International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 2015, Malmo (Sweden)

Annalisa Vacca, Michele Mascia, Simone Rizzardini, Simona Corgiolu, Simonetta Palmas, Monia Demelas, Annalisa Bonfiglio and Pier Carlo Ricci, *Preparation and characterisation of transparent and flexible PEDOT: PSS/PANI electrodes by ink-jet printing and electropolymerisation*, 2015, RSC Advances.

Oltre ai lavori presentati nella tesi, l'autore ha partecipato ad altri progetti di ricerca che hanno portato alla pubblicazione dei seguenti lavori in Conferenze nazionali e internazionali:

Laura Mais, Annalisa Vacca, Michele Mascia, Simona Corgiolu, Simonetta Palmas, *Highly Ordered TiO₂-WO₃ Modified Nanotubes Array for Photoelectrocatalytic Oxidation of Methyl Orange*, 2017, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 60,

S. Palmas, M. Mascia, A. Vacca, L. Mais, S. Corgiolu, E. Petrucci, "Practical Aspects on Electrochemical Disinfection of Urban and Domestic Wastewater" in "Electrochemical Water and Wastewater Treatment" 1st ed. C. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo and O. Scialdone, ISBN: 9780128131619

M. Mascia, S. Corgiolu, S. Lorrain, L. Mais, S. Palmas, A. Vacca “Coating of copper substrate with polyaniline: electrochemical synthesis and corrosion protection, XXXIX GE-RSEQ and E3-MS (Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy) Madrid 2018 (Spain)

S. Palmas, L. Mais, M. Mascia, A. Vacca, S. Corgiolu, F. Ferrara, A. Pettinau “ On the electrochemical reduction of CO₂ at boron doped diamond electrodes in aqueous media, XXXIX GE-RSEQ and E3-MS (Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy) Madrid 2018 (Spain)

S. Palmas, L. Mais, M. Mascia, A. Vacca, S. Corgiolu, R. Campana, J. R. Ruiz “Electrochemical functionalization of porous TiO₂ electrodes for photocatalytic and antibacterial applications” 69th ISE (International Society of Electrochemistry) Bologna 2018

Michele Mascia, Laura Mais, Simona Corgiolu, Simonetta Palmas, Annalisa Vacca, “Photoelectrocatalytic Oxidation of Organic Compounds with TiO₂ Nanotube of Different Lengths under Solar Irradiation” 69th ISE (International Society of Electrochemistry) Bologna 2018

L. Mais, S. Palmas, A. Vacca, M. Mascia, S. Corgiolu “Highly ordered TiO₂-WO₃ modified nanotubes array for photoelectrocatalytic oxidation of Methyl Orange” NINE 201, Roma

S. Palmas, L. Mais, A. Vacca, M. Mascia, E. Sechi, S. Corgiolu, F. Ferrara, A. Pettinau, *Electrochemical reduction of CO₂ in aqueous media catalysed by copper-tin electrodes*, 2017, ESEE Praga

L. Mais, S. Palmas, A. Vacca, M. Mascia, S. Corgiolu, E. Sechi, L. Mais, S. Palmas, A. Vacca, M. Mascia, S. Corgiolu, E. Sechi, *Synthesis of WO₃-modified TiO₂ nanotubes for photoelectrocatalytic oxidation of methyl orange.*, 2017, ESEE Praga

E. Sechi, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, S. Corgiolu, P. Ampudia, *Preparation of Nickel Foams by selective corrosion of Ni/Cu films in different solvents,*

2nd E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy 2016, Gargnano (Italy)