

# ELETTROCHIMICA

vers. 29.04.19

4 CFU --- 34 ore

Claudio Tavagnacco

IV piano stanza 446

tel 0405583942

e-mail [tavagnac@units.it](mailto:tavagnac@units.it)

# orario a.a. 2018 - 2019

Orari 2018-2019  
provvisori

29-apr	14 - 17
02-mag	10.15 - 12.15 16.30 - 17.30
03-mag	9.15 - 11.15
06-mag	14 - 16
09-mag	16.30 - 18.30
10-mag	9.15 - 11.15
13-mag	14 - 16
16-mag	16.30 - 18.30
17-mag	9.30 - 11.30
20-mag	14 - 16
23-mag	16 - 18
giugno	

Aula A6

Sito moodle

<https://moodle2.units.it/course/view.php?id=4305>

passw Elettro18\_19

# TESTI

**Presentazione in PowerPoint**

**Piattaforma Moodle**

Atkins

Chimica fisica

Bockris

Modern Electrochemistry

Bard

Electrochemical Methods

Bianchi Mussini

Fondamenti di elettrochimica

## **ELETTROCHIMICA**

parte della chimica fisica che studia le reazioni chimiche nelle quali è coinvolto lo sviluppo o il consumo di energia elettrica.

## **CHIMICA FISICA**

parte della chimica in cui si applicano paradigmi e rigore metodologico fisici e formalismo matematico per la descrizione più accurata possibile di fenomeni fondamentali che stanno alla base dei sistemi chimici.



La materia ha natura elettrica

# L'INIZIO

elettricità

biochimica

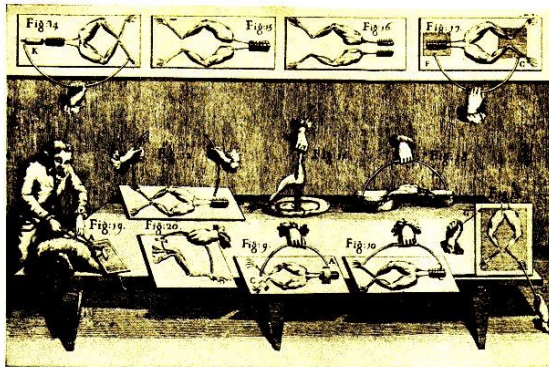
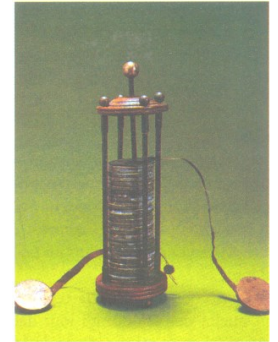


elettrochimica 1791



Luigi Galvani  
(1737-1798)

Alessandro Volta  
(1745-1827)



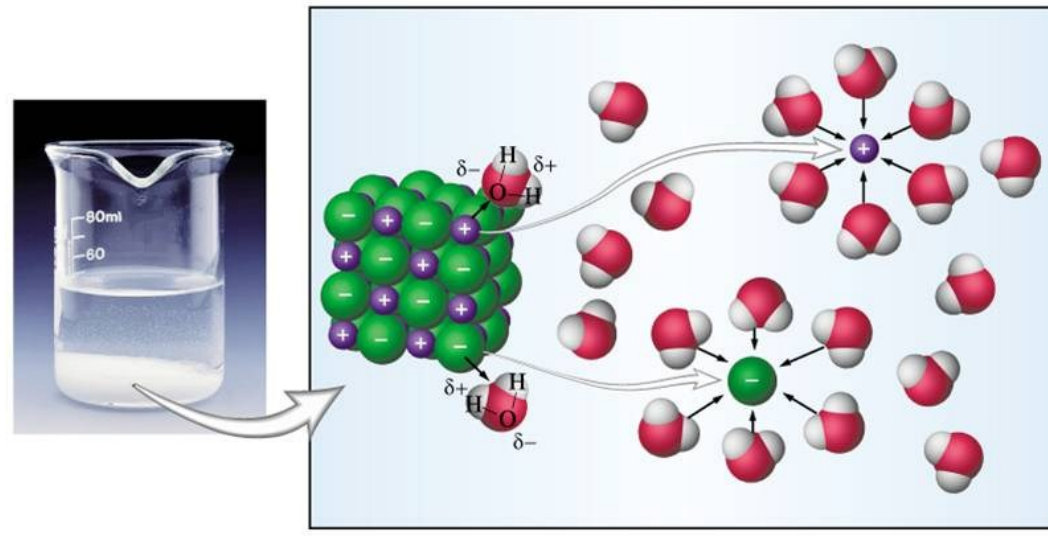
Galvani's Experiments on "Animal Electricity"



IN PRIMA APPROSSIMAZIONE L'**ELETTROCHIMICA** PER COMODITA' PUO' ESSERE SEPARATA IN DUE CAMPI DISTINTI che poi si integrano.

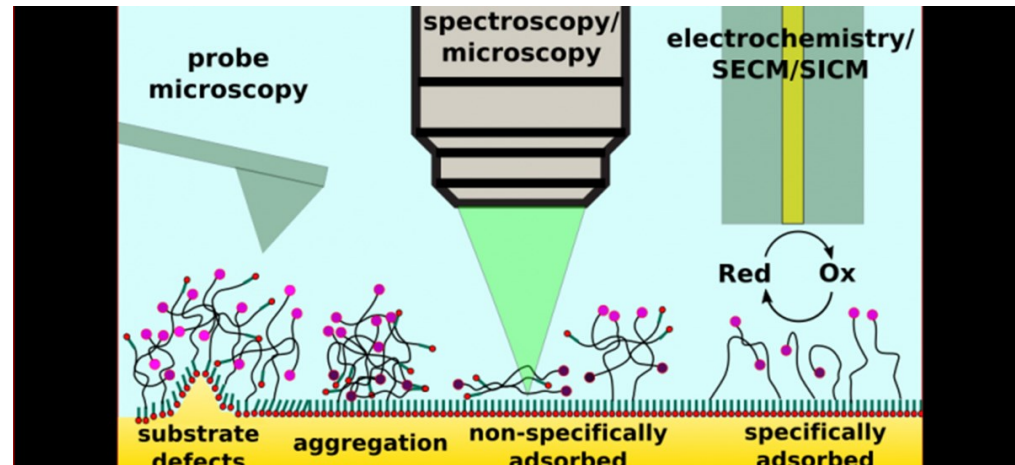
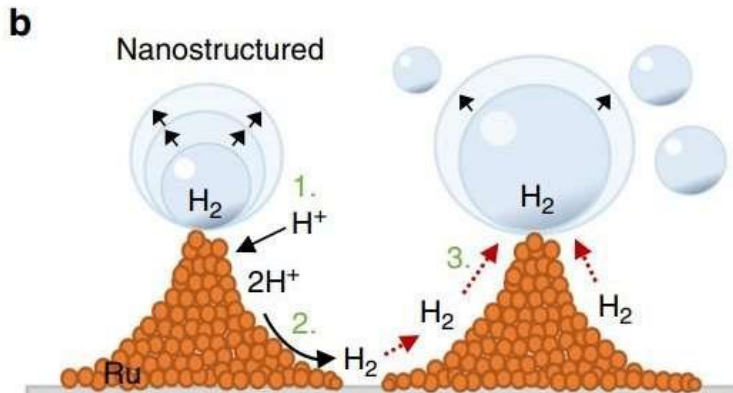
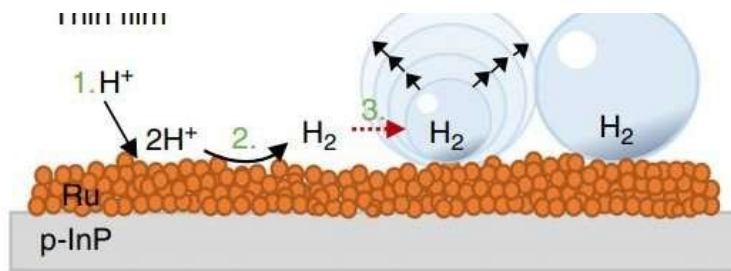
### 1) **ELETTROCHIMICA DEI FENOMENI IONICI:**

studio del comportamento degli ioni in soluzione o nei liquidi fusi ionici. (= termodinamica delle soluzioni elettrolitiche)



## 2) ELETTROCHIMICA DEI FENOMENI ELETTRODICI:

studio della regione interfasale compresa tra un conduttore elettronico ed uno ionico ed il trasferimento di carica che avviene attraverso di essa. (= cinetica elettrodica)



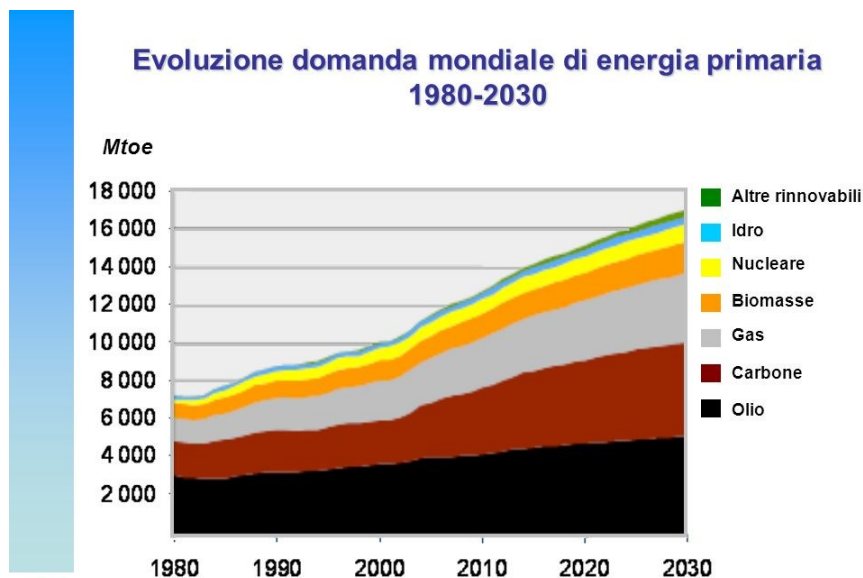
**IMPORTANZA  
DELL'ELETTROCHIMICA  
NELLO SVILUPPO  
ECONOMICO E SOCIALE**



# TRAGUARDI RAGGIUNTI E OBIETTIVI FUTURI DELL'ELETTROCHIMICA DOPO QUASI 250 ANNI

Tra gli altri:

## IL MONDO HA FAME DI ENERGIA

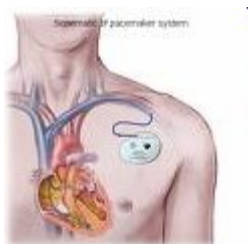


Mtoe=millions tonnes of Oil Equivalent



# Studio e costruzione di pile convenzionali/ricaricabili sempre più leggere ed efficienti

## a) per sistemi mobili:



## b) per sistemi immobilizzati non raggiungibili da distribuzione elettrica



**c) per sistemi che devono essere mantenuti funzionanti anche in caso di interruzione della distribuzione elettrica:**



ENERGIA SERVE PER

CURARE

PRODURRE

LAVORARE

INFORMARSI

COMUNICARE

MUOVERSI

.....

# UN ESEMPIO MOLTO PUBBLICIZZATO AUTOMOBILE ELETTRICA



Nissan Leaf, prima automobile con motore totalmente elettrico alimentato da pile convenzionali Li-ions

prezzo 38.700 (29/04/19) autonomia dichiarata 270 - 385 km



pile convenzionali Li-ions

Renault TWIZY

Batt: Li-ions 100 km

da 8.000 euro

versione anche senza patente

Automobile con motore elettrico alimentato da **celle a combustibile** a H<sub>2</sub> (Fuel cells)

(energie rinnovabili)



Toyota Mirai: prima automobile commercializzata



## celle a combustibile



### **Mercedes GLC Cell 2019**

Problemi attuali per le automobili con celle a combustibile:  
costi ancora molto elevati,  
problemi di omologazione,  
mancanza di rifornimento

ibride



Toyota Yaris

500 modelli diversi disponibili  
non prodotte da Fiat-Chrysler

## **Mercato auto 2018 in Italia**

Auto nuove immatricolate tot	1.900.000	
ibride	87.000	pari a 4.5 %
elettriche pure	5.000	pari al 0.3 %

costi ibride ed elettriche elevati ma  
**mercato in espansione**

Servono incentivi statali-regionali per superare la massa critica

# PRODUZIONE DI ENERGIA NON CON PILE PER APPLICAZIONI VARIE



Celle fotovoltaiche

(energie rinnovabili)

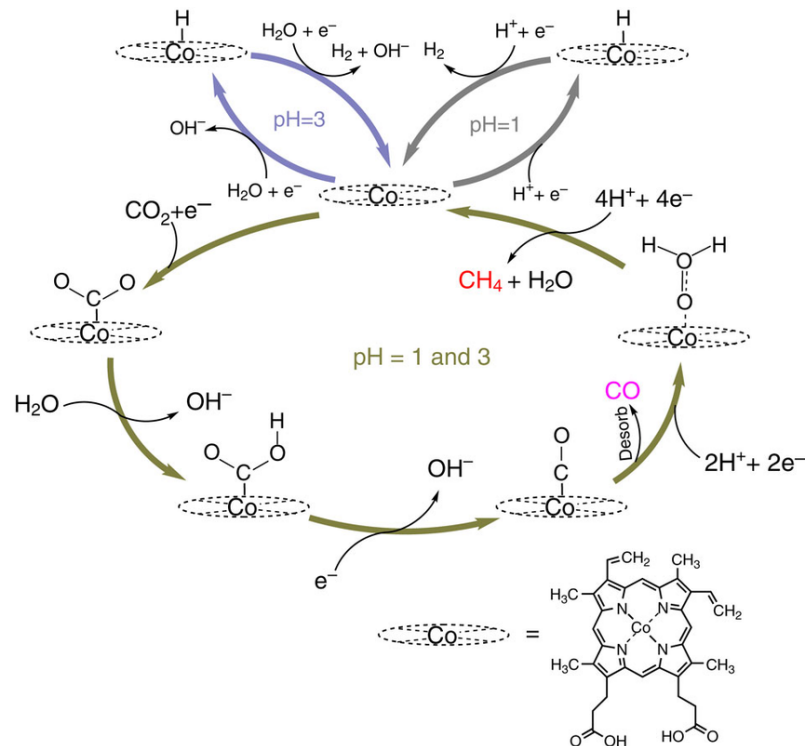
# ALTRI CAMPI DELL'ELETTROCHIMICA

## ELETTROCHIMICA MOLECOLARE

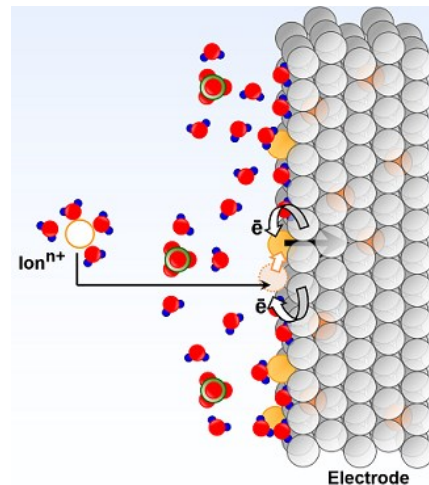
Studio dei meccanismi di reazione (aspetti sia energetici che cinetici)



Chiarire meccanismi di reazione



# STUDIO DI INTERFASI ELETTRODO/SOLUZIONE



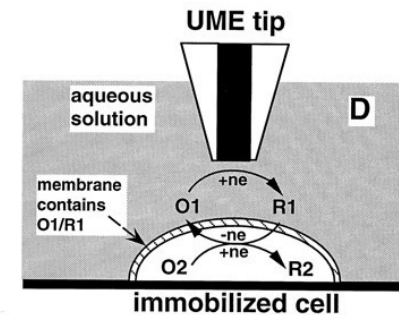
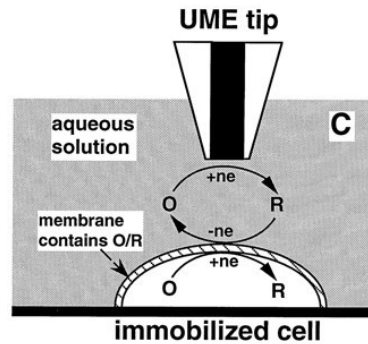
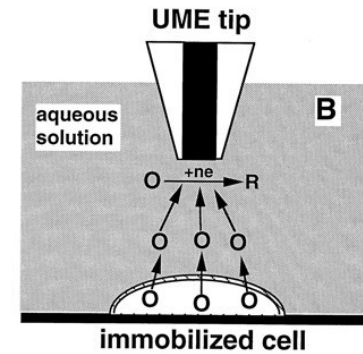
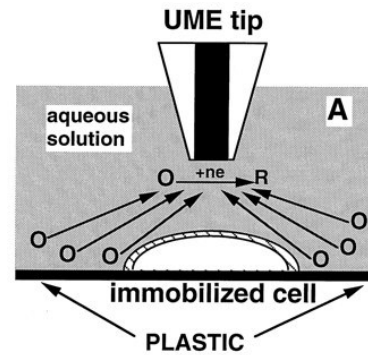
Sviluppo di nuovi materiali elettrodi sempre più efficienti più affidabili nel tempo

es. polimeri conduttori e semiconduttori, simulazione di ambienti intra ed extracellulari per studiare processi biologici: --> bio-elettrochimica

# COSTRUZIONE DI STRUMENTI PER LO STUDIO DELLE SUPERFICI

## Scanning electrochemical microscopy (SECM)

Microscopi elettrochimici

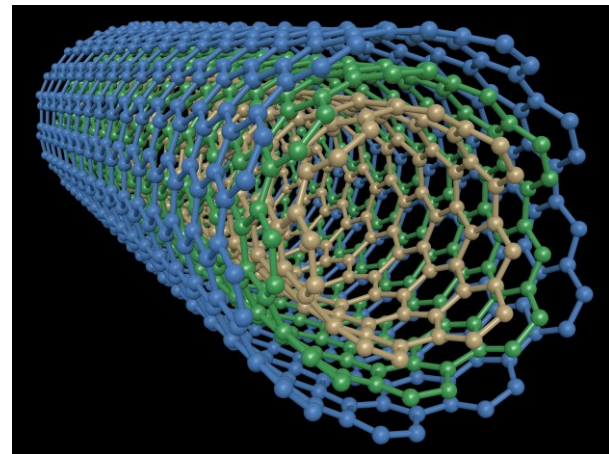


# ELETTROSINTESI

Studio di nuovi elettrodi costituiti da catalizzatori di elevata efficienza per elettrosintesi.



**La novità:** nuovi elettrodi costituiti da composti elettrocatalizzatori a base di nanotubi di C drogati con N, in presenza o assenza di metalli.





due esempi

a) per ottenere la riduzione **selettiva** di  $O_2$  a bassi costi energetici e ambientali, per ottenere:

1)  $H_2O_2$  (grande richiesta da parte dell'industria)

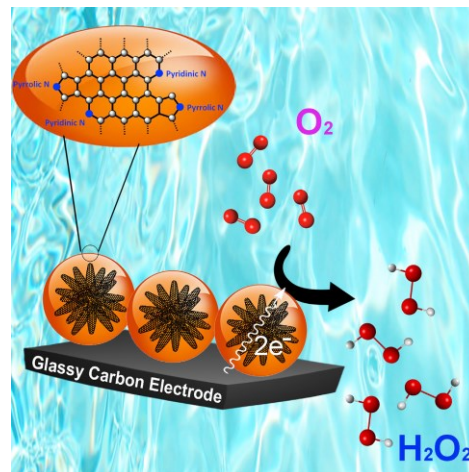
2)  $H_2O$  (x celle a combustibile)



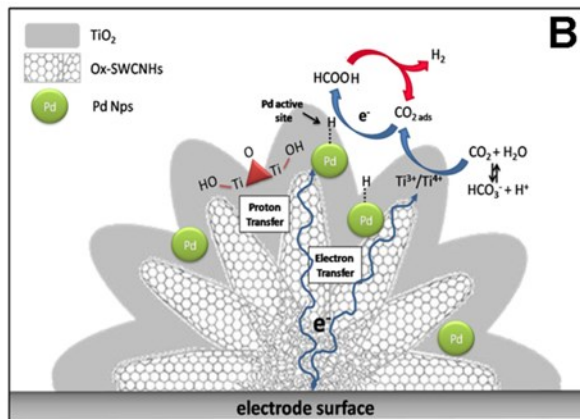
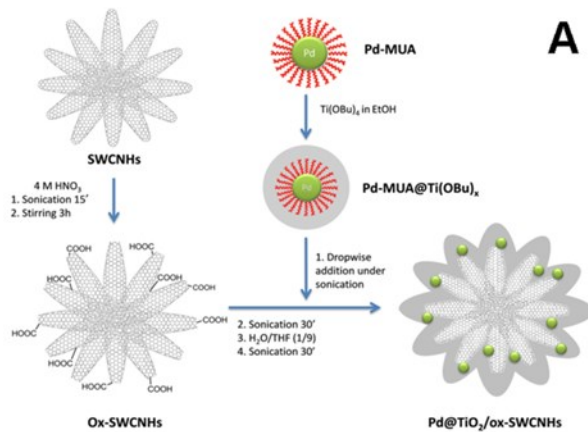
x produzione di  $H_2O_2$



x ottenere energia



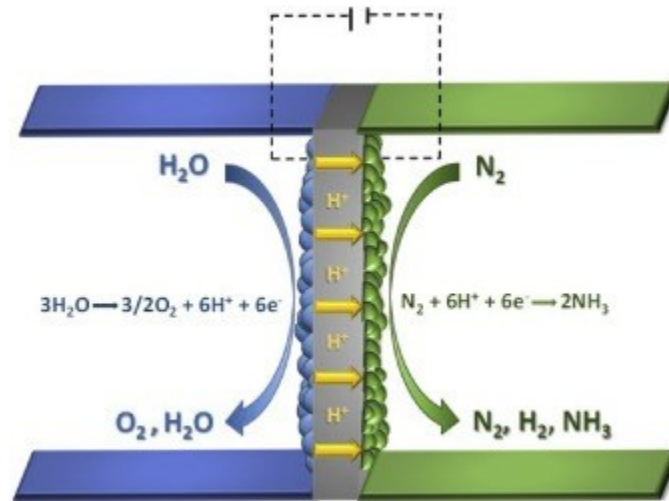
**b) Elettrodo fatto di C-nanohorns con Ti e Pd per ridurre molto efficientemente la CO<sub>2</sub> a formiati/formaldeide/metanolo/metano/....**



c) elettrosintesi di  $\text{NH}_3$  per abbandonare/modificare/rendere più efficiente il sistema Born-Haber



$T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 300\text{ bar}$   
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  catalizzatore



futuro

Produzione elettrocatalitica di elementi puri come  $H_2$ ,  $Cl_2$ , Al o composti come NaOH

**Galvanostegia:** tecnica di protezione dalla **corrosione** di metalli come il Fe tramite elettrodeposizione di sottili strati di altri metalli come Zn, Cr o Ni.

Ogni anno si spendono  $10^9$  euro per combattere la corrosione

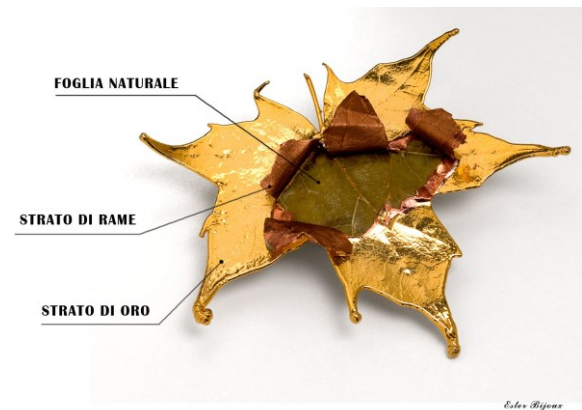
Danni enormi all'industria pari al 3 - 4% del prodotto nazionale lordo

**Mentre tu leggi questo cartello nel mondo si sono corrosi più di 10.000 kg di ferro**

# Depositare metalli preziosi in elettronica (circuiti stampati) e in oreficeria



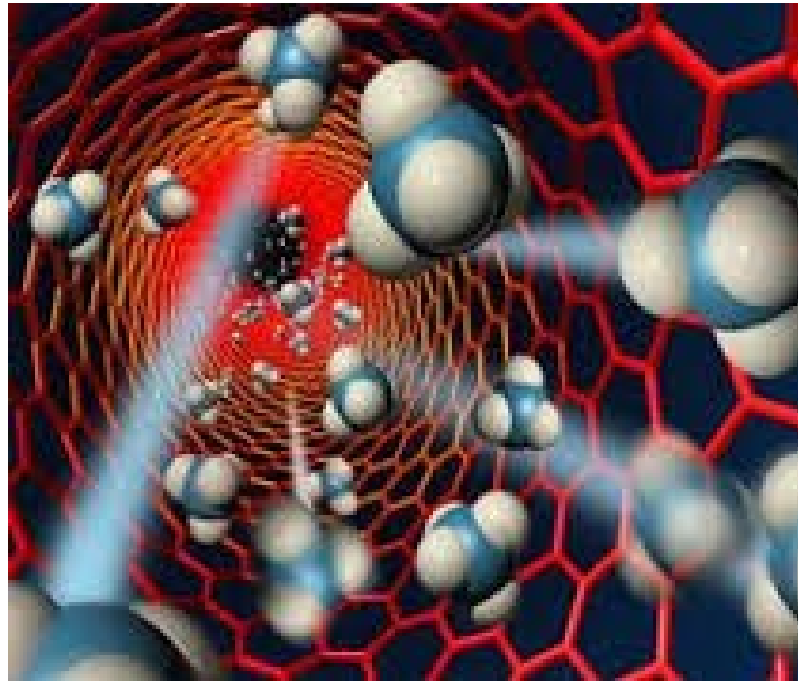
Arte: foglia coperta da Au o altri metalli



# NANOTECNOLOGIE

Elettrodi ultra-micro

Studio in vivo di sistemi cellulari e tessuti



# TECNICHE ANALITICHE NON DISTRUTTIVE

sempre più affidabili e sensibili

**Metodi di monitoraggio, controllo e trasformazione di inquinanti**



# Esempio di impiego dell'elettrochimica in diagnostica medica

misura della glicemia  
per via elettrochimica



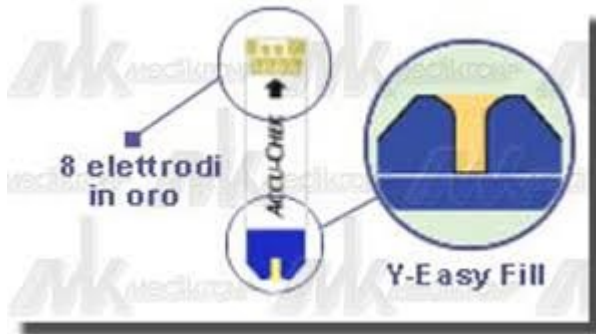
glicemia = conc. di  $C_6H_{12}O_6$   
nel sangue

come misurare la conc. di  $C_6H_{12}O_6$  (non elettrolita)  
usando una tecnica elettrochimica?



# elettrodo commerciale per misura del glucosio

L'elettrodo è commercializzato già pronto con **l'enzima glucosio ossidasi** (estratto da funghi)



si mette sull'elettrodo una goccia di sangue del paziente

$C_6H_{12}O_6$ (non-elettroattivo) + glucosio ossidasi ---->  
 $H_2O_2$ (elettroattivo) + acido gluconico

L'elettrodo con il sangue è mantenuto a +0.600 V vs SCE

$H_2O_2 \text{ ----> } 2H^+ + O_2 + 2e^-$  a +0.600 V passa corrente  
per ossidazione di  $H_2O_2$

la conc di  $H_2O_2 \propto$  alla conc di  $C_6H_{12}O_6$

**l'intensità di corrente che passa  $\propto$  alla conc di glucosio**

sul visore si legge direttamente la conc di glucosio in mg/dL

## CONTROLLO DELLE REAZIONI CHIMICHE PER VIA ELETTROCHIMICA

molte reazioni chimiche sono riproducibili **anche per via elettrochimica:**

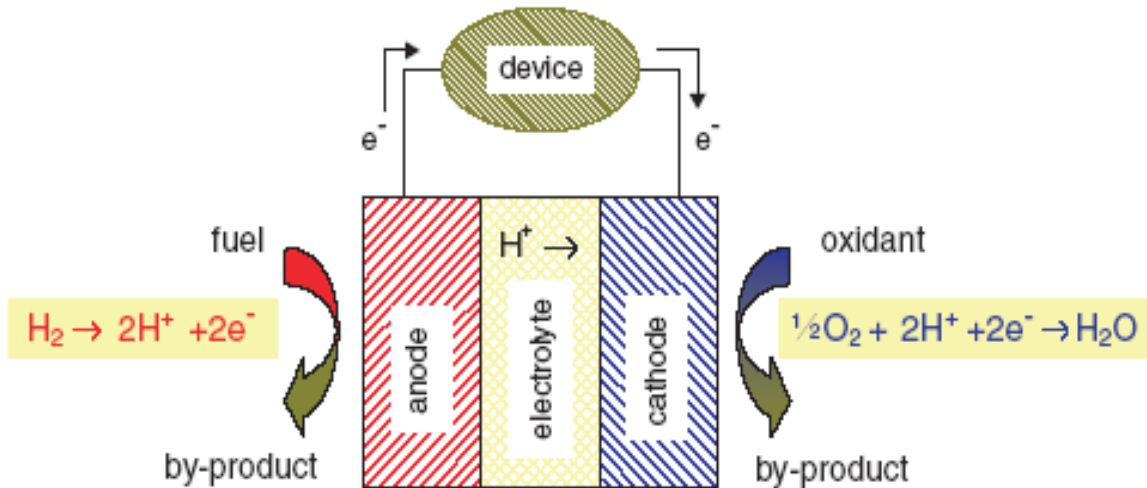
**in questo secondo caso** la loro velocità è facilmente controllabile se si può controllare il flusso di trasferimento di carica.

Esempio -----

via chimica



reazione esotermica, esplosiva



via elettrochimica:

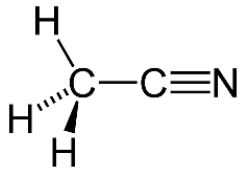
cella a combustibile  
teorico +1.23 V



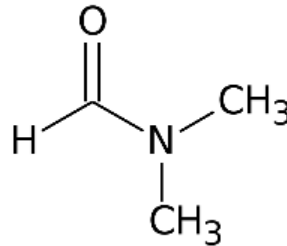
←  
Toyota Mirai

Tra gli argomenti elettrochimici attuali in via di velocissimo sviluppo

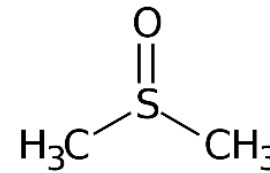
**Studio di processi elettrochimici in solventi non acquosi** dove la costante dielettrica è tra 2 e 20 (80 in H<sub>2</sub>O) per cui gli ioni di carica opposta si aggregano.



acetonitrile



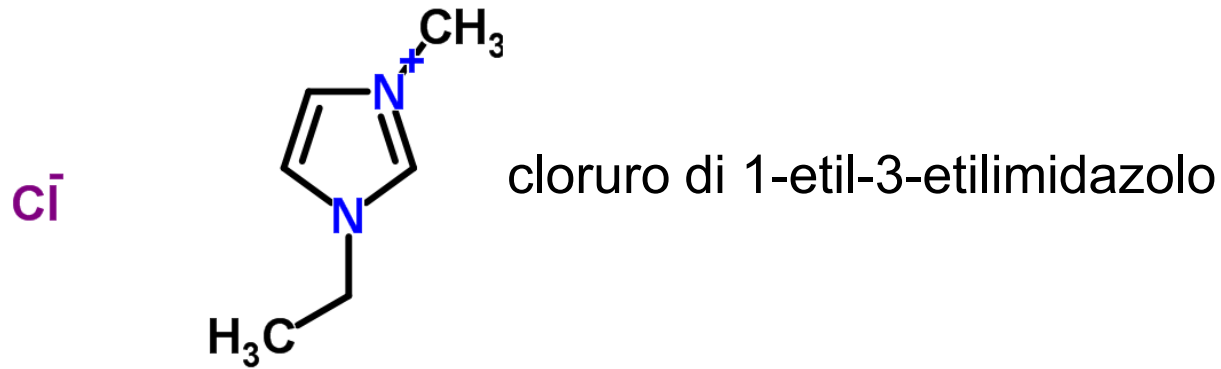
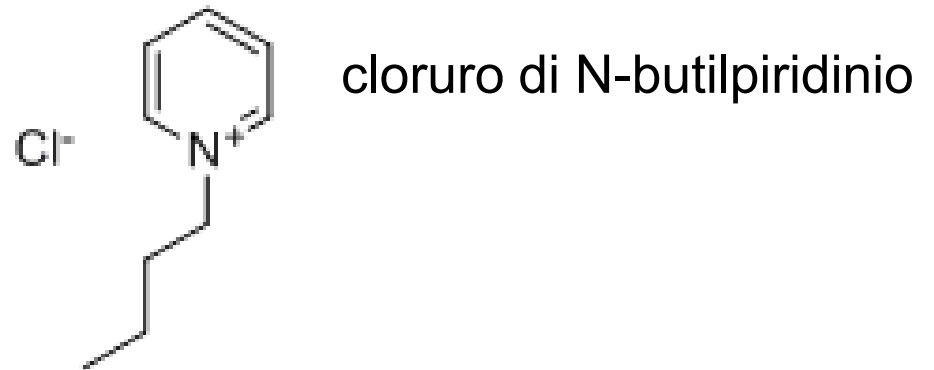
dimetilformammide



dimetilsolfossido

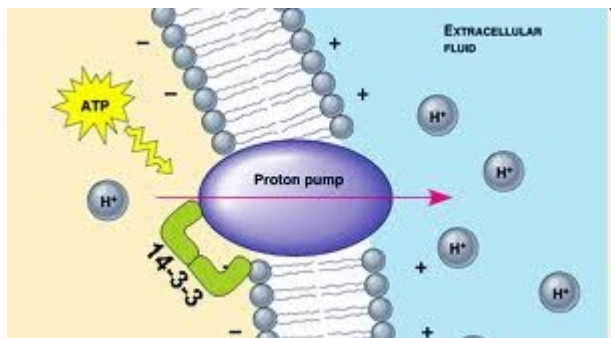
**Usati per costruire pile moderne ad altissima efficienza e densità di carica**

## Studio dei sali fusi a T ambiente

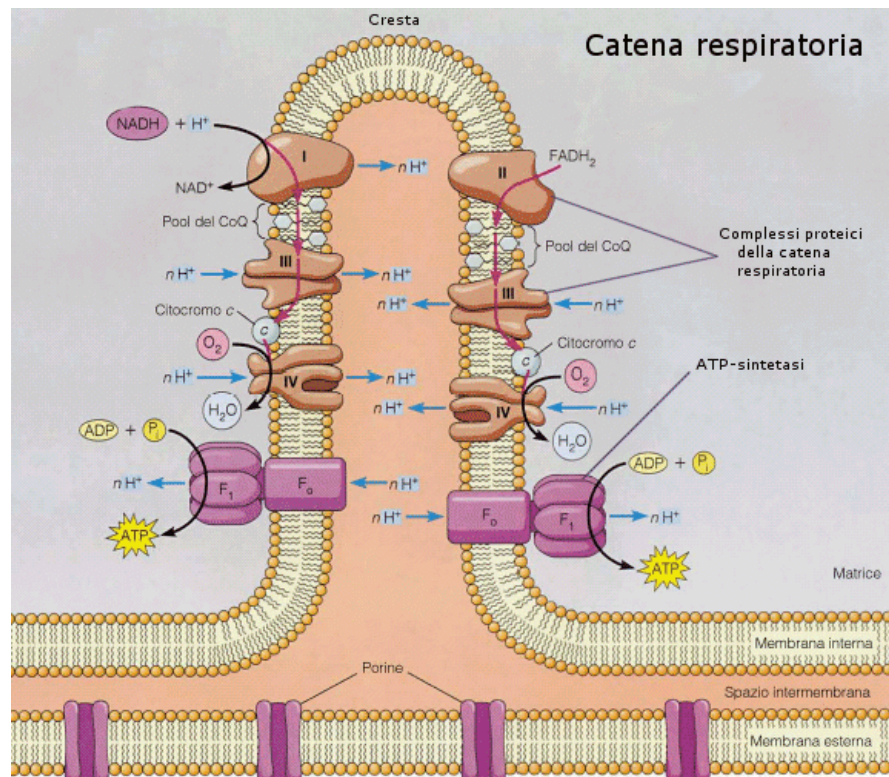


**Per le moderne pile ricaricabili**

# ELETTROCHIMICA DI METALLO-PROTEINE

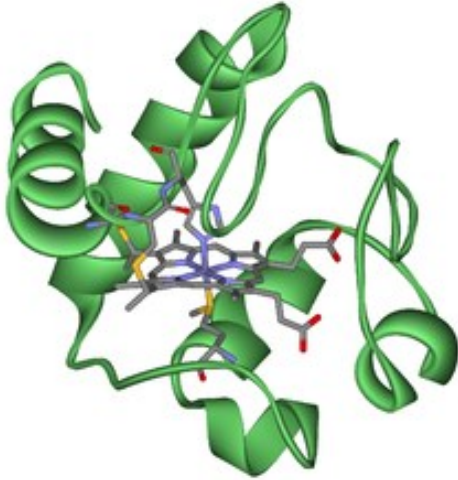


Riproduzione in vitro del sistema naturale in vivo con l'uso di miscele di solventi e opportuni elettrodi modificati.

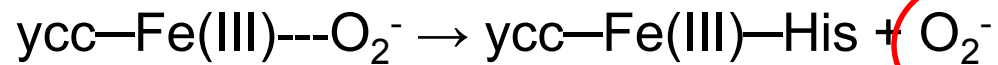
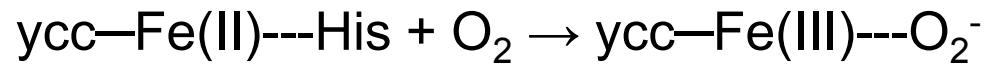
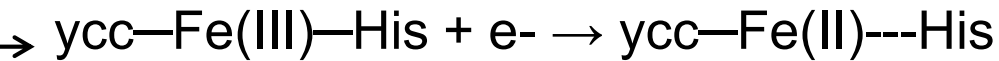
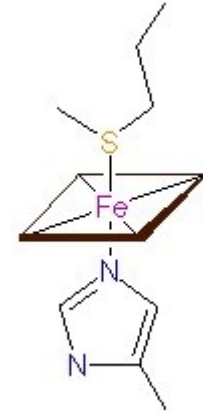
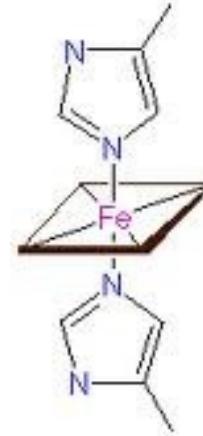
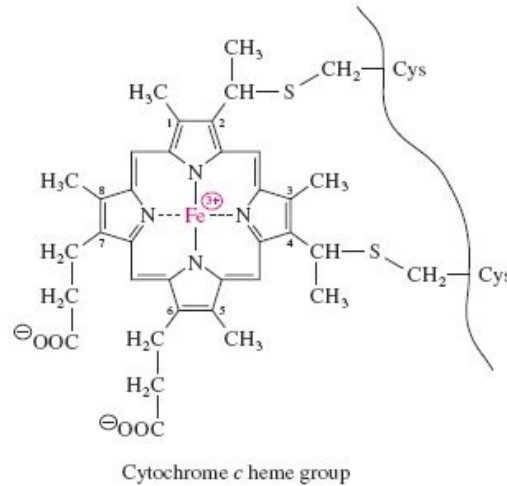


Elettrochimica di Fe e Cu proteine per chiarire il meccanismo di ET e delle reazioni collegate

# es. di studio di meccanismo elettrochimico di proteine



citocromo c

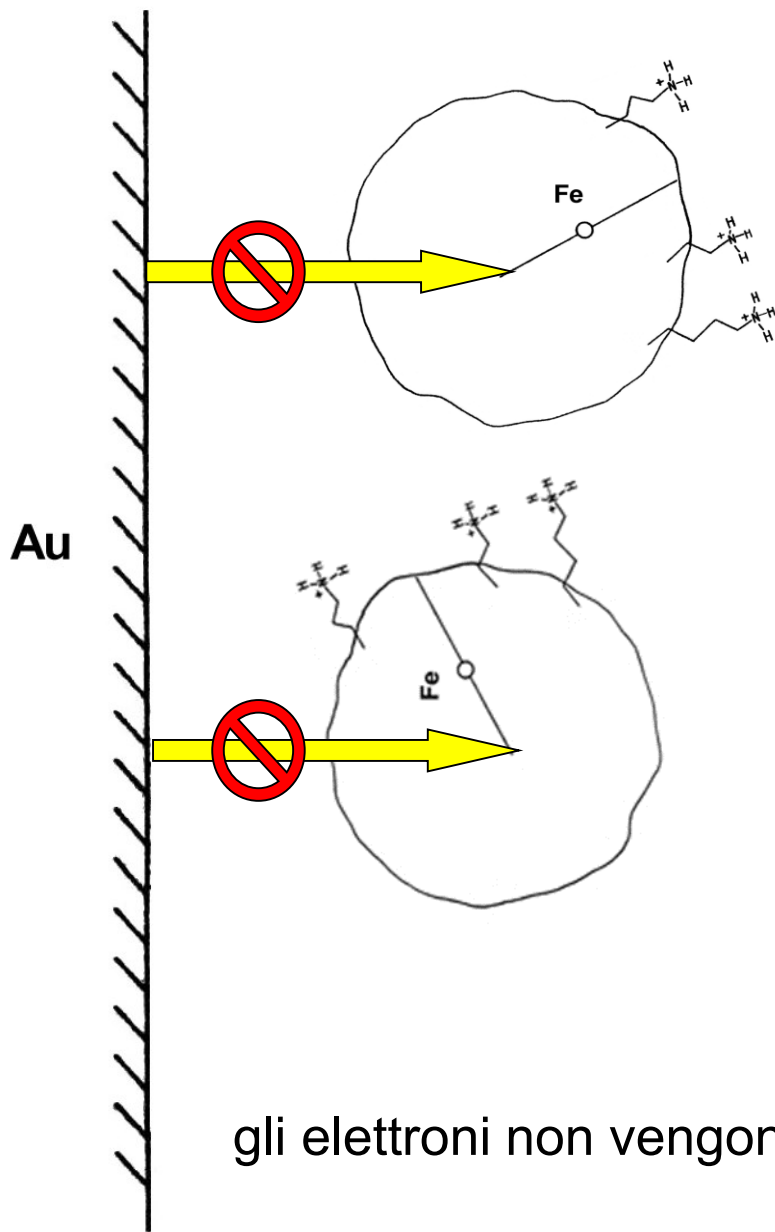




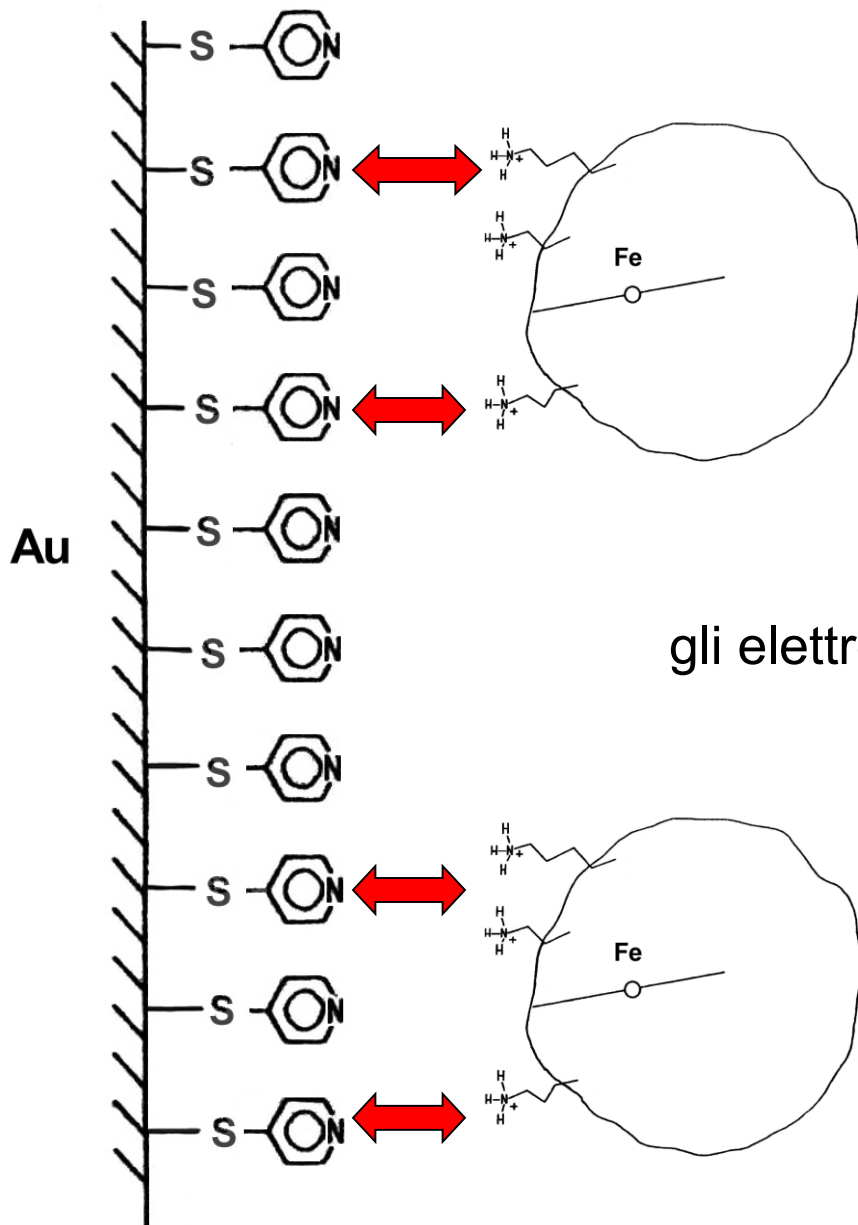
Studio della modifica delle superfici elettrodiche per orientare opportunamente grosse molecole biologiche ed esporre ordinatamente e correttamente i centri metallici

Ad esempio Self Assembled Monolayer

SAM: molecole contenenti S che lega molto fortemente con Au



gli elettroni non vengono trasferiti



gli elettroni vengono trasferiti

POI????

I LIMITI DELLE SCIENZE DIPENDONO  
SOLO DALLA FANTASIA