

# ELETTROCHIMICA

vers. 16.04.20

4 CFU --- 34 ore

Claudio Tavagnacco

IV piano stanza 446

tel 0405583942

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

## orario a.a. 2019 - 2020

martedì ore 14 - 16 giovedì ore 16 - 18

aprile

mar gio

-- 16

21 23

28 30

maggio

mar gio

5 7

12 14

19 21

26 28

giugno

mar gio

-- 4

9 11

Sito moodle

<https://moodle2.units.it/course/view.php?id=5690>

chiave di iscrizione Elettro19\_20

# TESTI

**Presentazione in PowerPoint**

**Piattaforma Moodle**

**Piattaforma TEAMS**

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



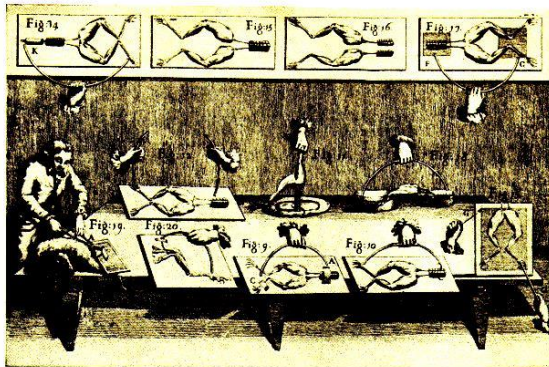
biochimica



elettrochimica 1791



Luigi Galvani  
(1737-1798)



Galvani's Experiments on "Animal Electricity"

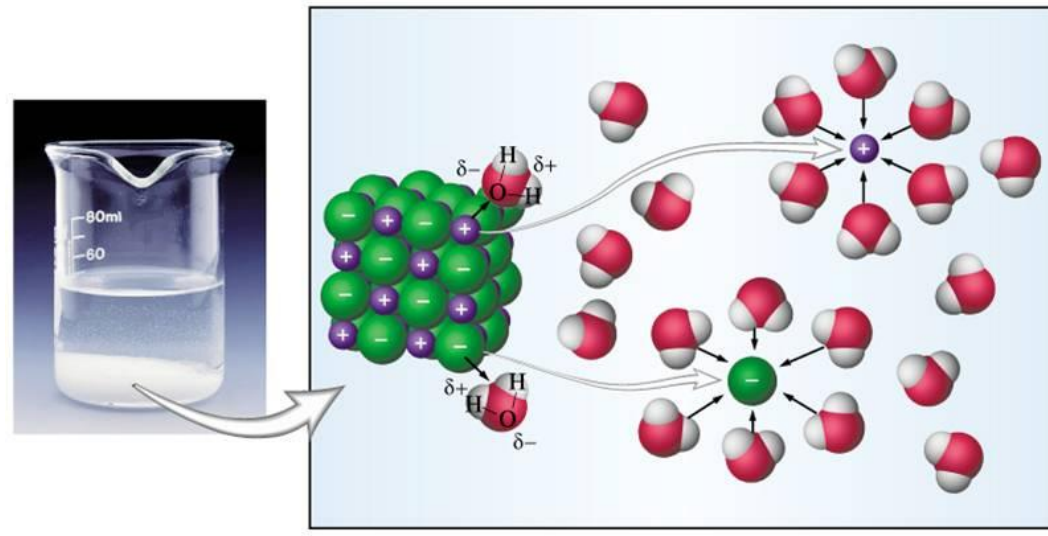
Alessandro Volta  
(1745-1827)



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

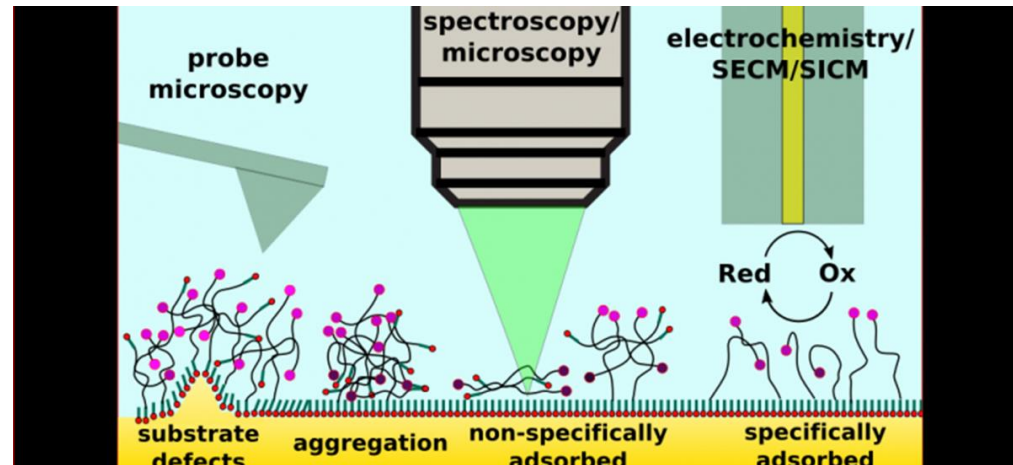
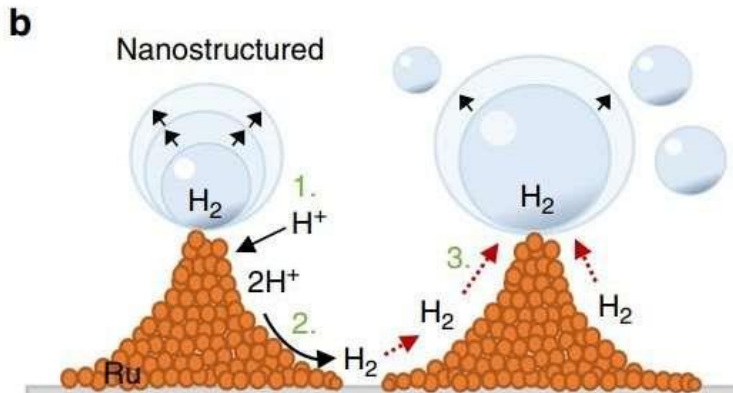
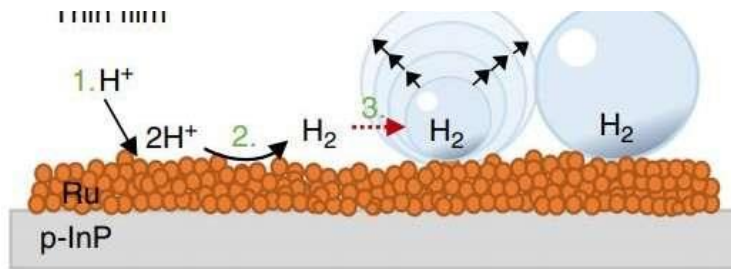
### 1) **ELETTROCHIMICA DEI FENOMENI IONICI:**

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 e uno ionico e il trasferimento di carica che avviene attraverso di essa. (= cinetica elettrodica)



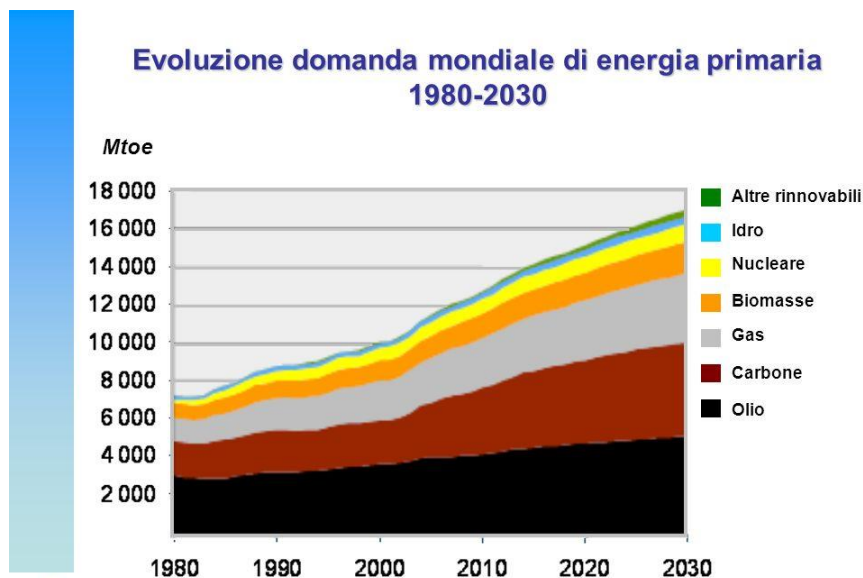
**IMPORTANZA  
DELL'ELETTROCHIMICA  
NELLO SVILUPPO  
ECONOMICO E SOCIALE**



# 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



Fonte: IEA, World Energy Outlook 2008

L'Elettrochimica contribuisce allo sviluppo di sistemi di conversione

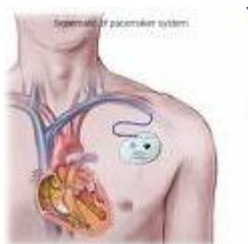
energia chimica - energia elettrica

sempre più efficienti e meno inquinanti nei limiti rigorosi della protezione ambientale

Un es: le pile

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

## 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 DI USO DELLA PILA: 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

**incentivi sia dalla casa produttrice che dallo Stato/Regioni**





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)

**FCEV** (Fuel Cell Electric Vehicle)     $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$   
(energie rinnovabili)



Toyota Mirai: prima automobile commercializzata  
dicembre 2019: unico modello acquistabile in Italia

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

## svantaggi

costi d'acquisto molto elevati: > 70,000 euro  
peso elevato per la presenza di bombole per H<sub>2</sub>  
pochissime stazioni di rifornimento

## vantaggi

rifornimento in 5 min  
costo del pieno di H<sub>2</sub> circa 50 euro per 600 / 700 km  
emissione di CO<sub>2</sub> tendente a 0

ibride



Toyota Yaris

500 modelli diversi disponibili  
non prodotte da Fiat-Chrysler

## Mercato auto nuove 2019 in Italia

Auto nuove immatricolate tot	1.916.000	
ibride	105.000	pari a 5.5 %
elettriche pure	11.500	pari a 0.6 %

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

Servono incentivi statali-regionali per superare la massa critica

Bisogna sviluppare pile meno costose, più leggere,  
con maggiore autonomia, maggiore potenza e con  
tempi di ricarica più veloci

# PRODUZIONE DI ENERGIA NON CON PILE PER APPLICAZIONI VARIE

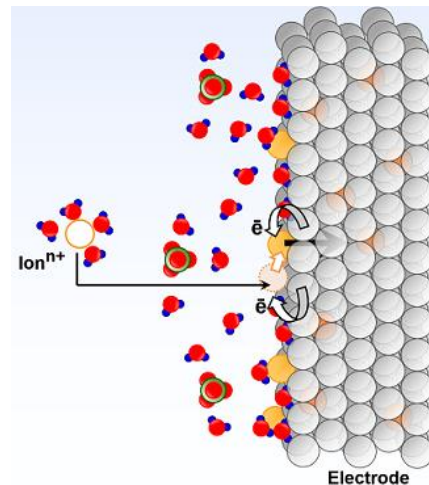


Celle fotovoltaiche

(energie rinnovabili)



# STUDIO DI INTERFASI ELETTRODO/SOLUZIONE



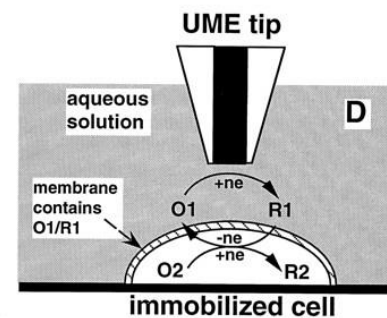
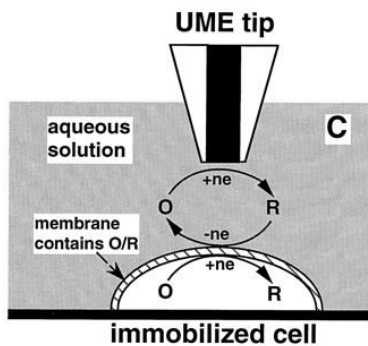
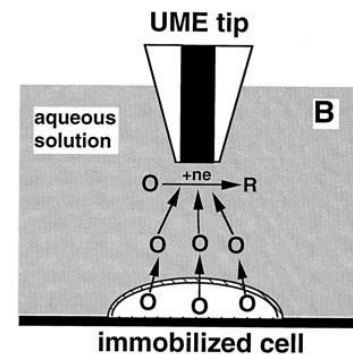
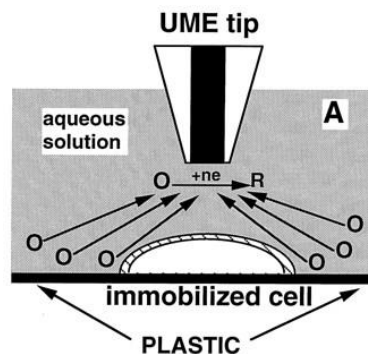
Sviluppo di nuovi materiali elettrodici sempre più efficienti e più affidabili nel tempo

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



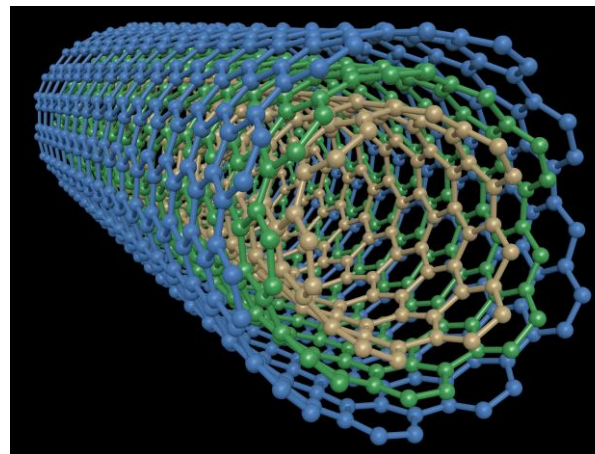


# ELETTROSINTESI

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



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

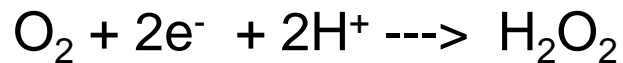


due esempi

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)

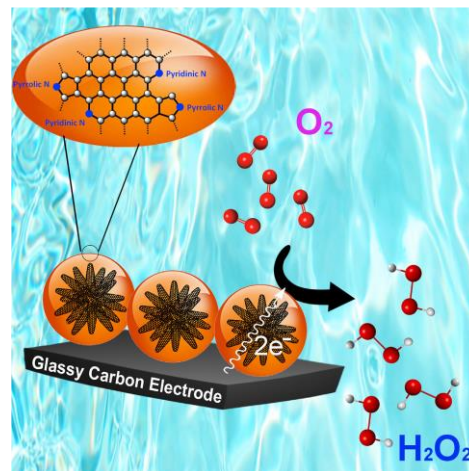
2)  $H_2O$  (x celle a combustibile)



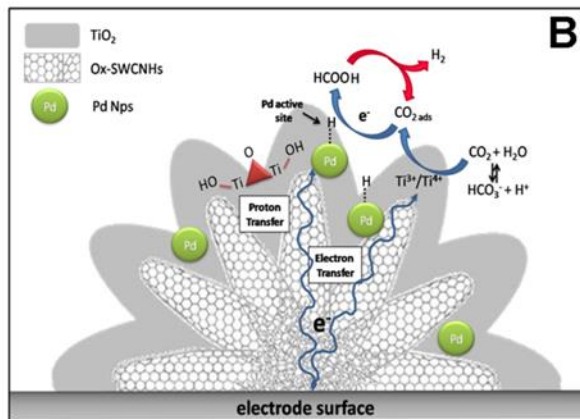
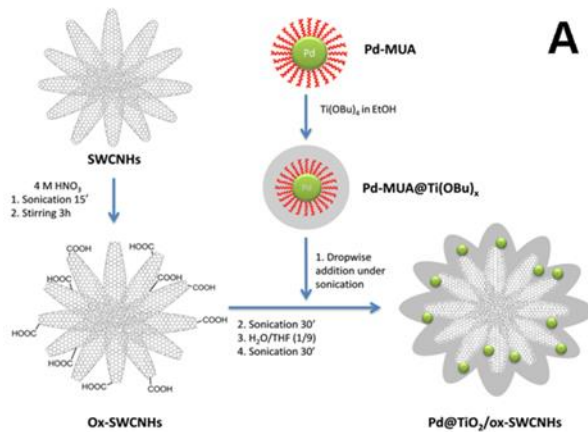
x produzione di  $H_2O_2$



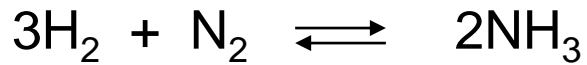
x ottenere energia



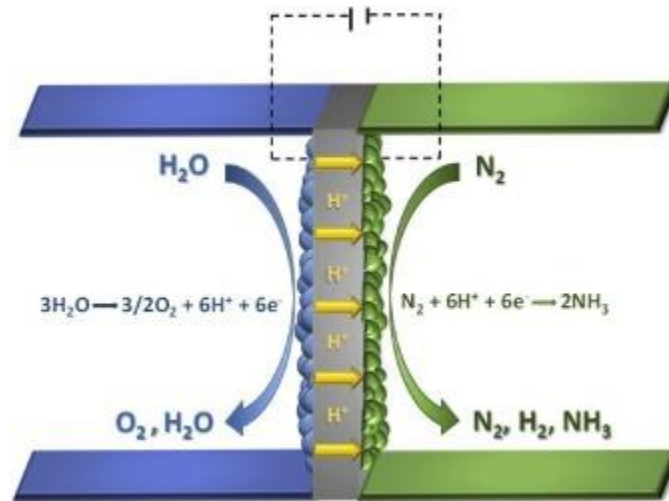
**b) Elettrodo fatto di C-nanohorns con Ti e Pd per ridurre molto efficientemente la  $\text{CO}_2$  a formiati/formaldeide/metanolo/metano/....**



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

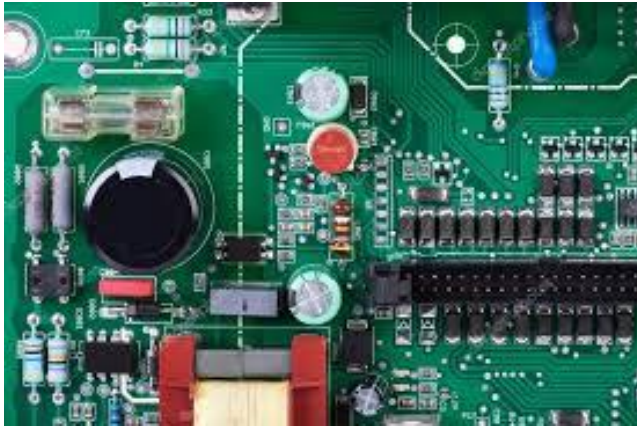
**Galvanostegia:** tecnica di protezione dalla **corrosione** di metalli come il Fe tramite elettrodeposizione di sottili strati di altri metalli come Zn, Cr o Ni.

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

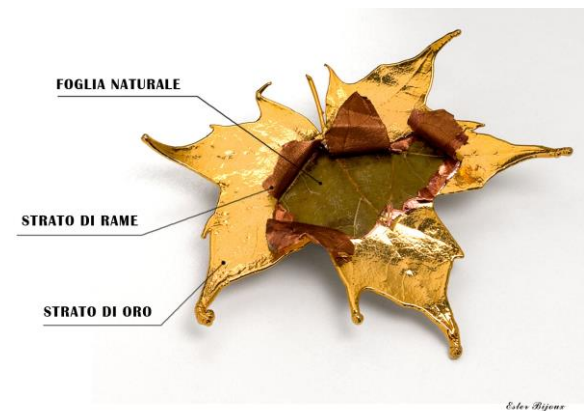
Danni enormi all'industria pari al 3 - 4% del prodotto nazionale lordo

**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



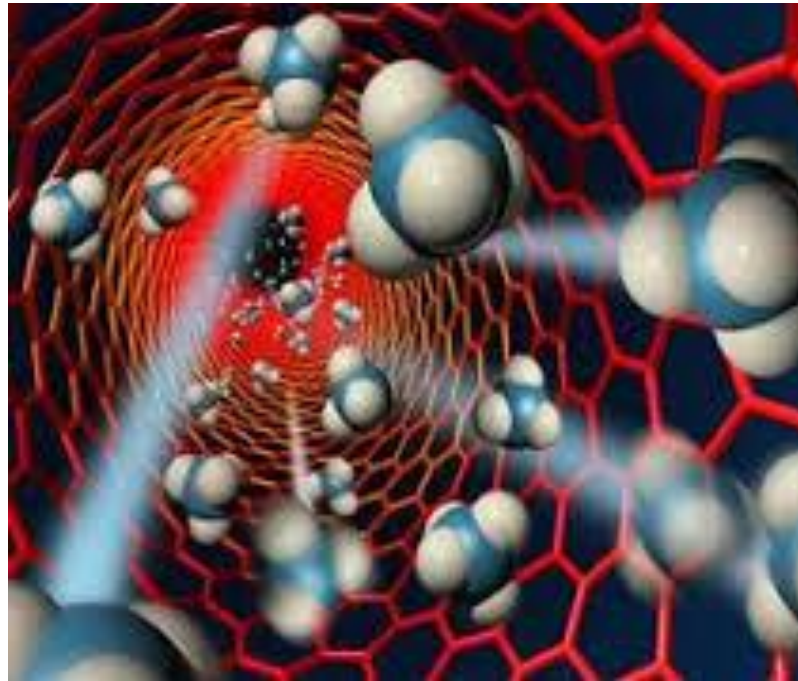
Arte: foglia coperta da Au o altri metalli



# 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



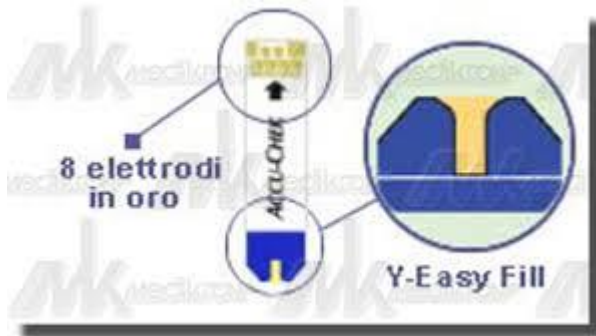
misura della glicemia  
per via elettrochimica

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  $\rightarrow$   
 $H_2O_2$  (elettroattivo) + acido gluconico

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

$H_2O_2 \rightarrow 2H^+ + O_2 + 2e^-$  a +0.600 V passa corrente  
per ossidazione di  $H_2O_2$

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

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

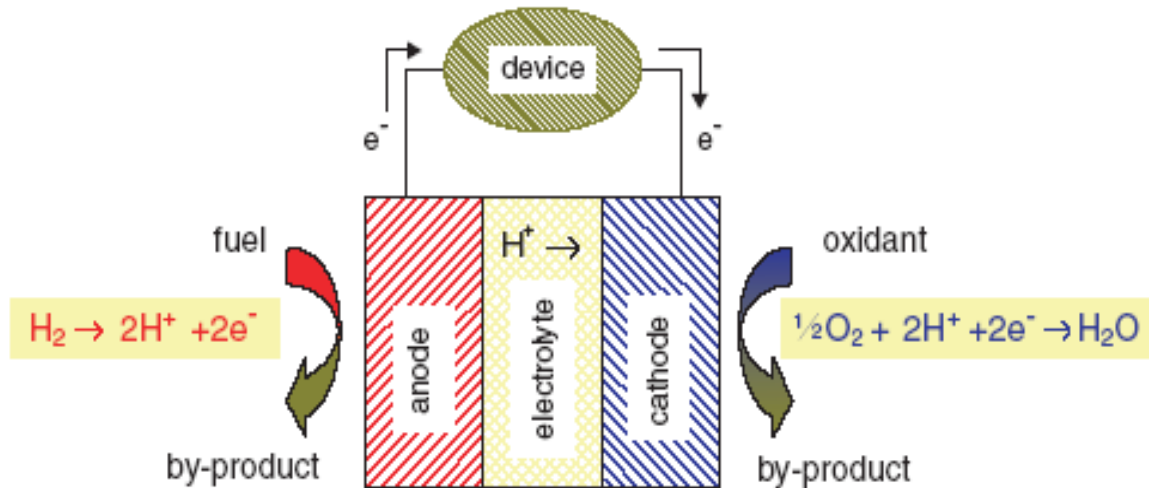
## CONTROLLO DELLE REAZIONI CHIMICHE PER VIA ELETTROCHIMICA

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**



**via elettrochimica:**

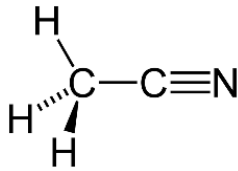
cella a combustibile  
teorico +1.23 V



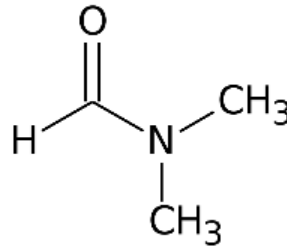
←  
Toyota Mirai

Tra gli argomenti elettrochimici attuali in via di velocissimo sviluppo

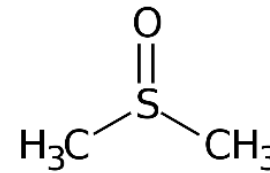
**Studio di processi elettrochimici in solventi non acquosi** dove la costante dielettrica è tra 2 e 20 (80 in H<sub>2</sub>O) per cui gli ioni di carica opposta si aggregano.



acetonitrile



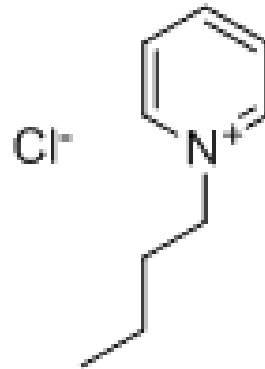
dimetilformammide



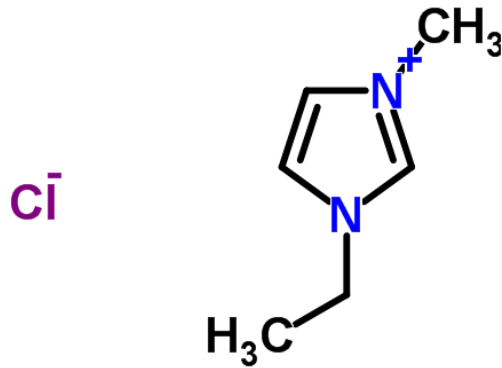
dimetilsolfossido

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

## Studio dei sali fusi a T ambiente



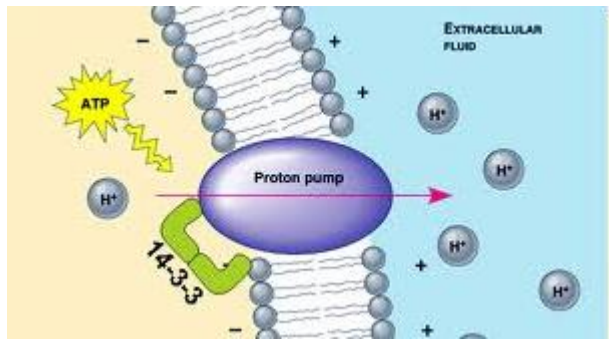
cloruro di N-butilpiridinio



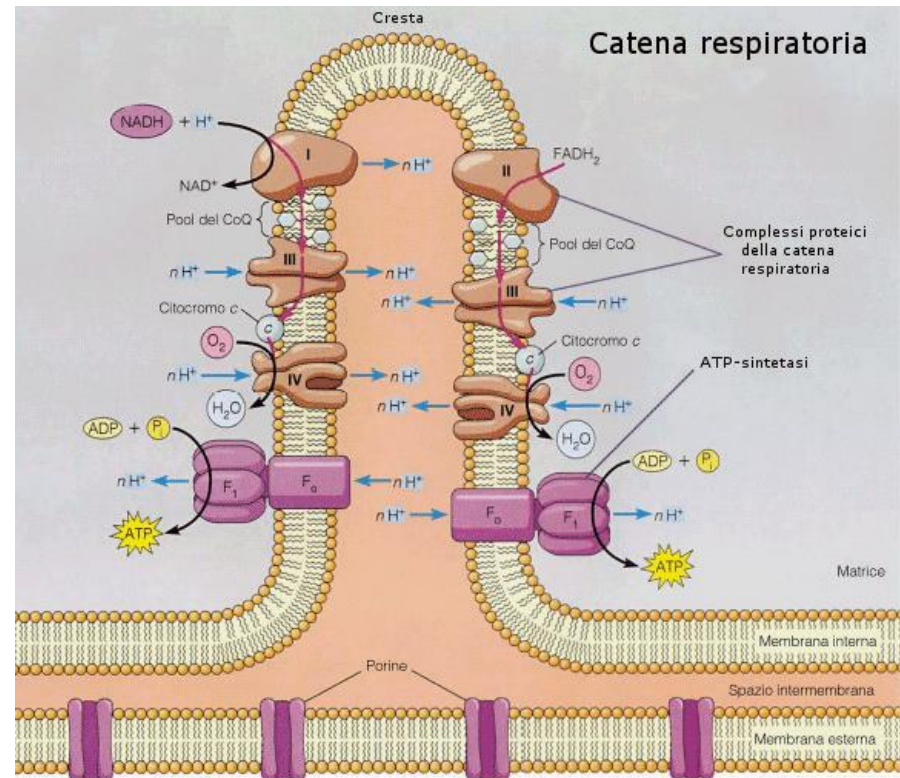
cloruro di 1-etil-3-etilimidazolo

**Per le moderne pile ricaricabili**

# ELETTROCHIMICA DI METALLO-PROTEINE



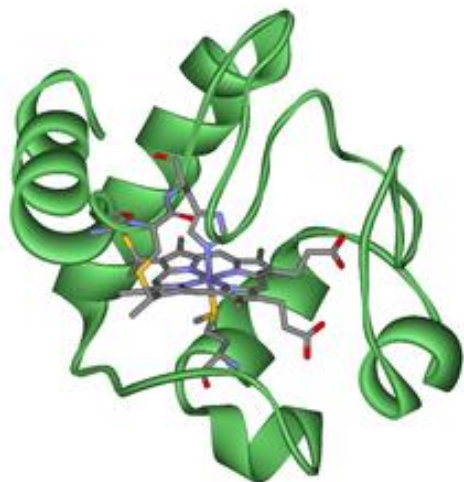
Riproduzione in vitro del sistema naturale in vivo con l'uso di miscele di solventi e opportuni elettrodi modificati.



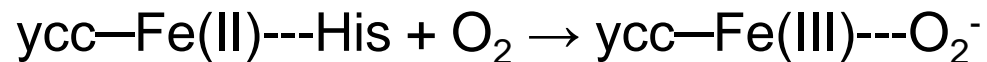
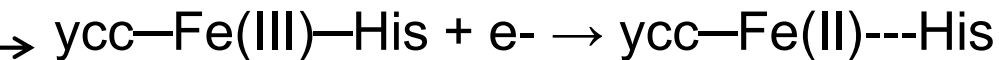
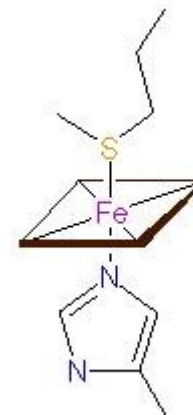
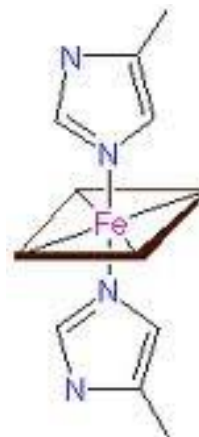
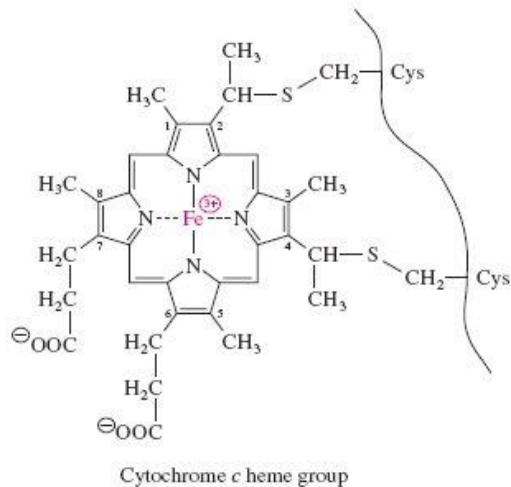
Elettrochimica di Fe, Cu, Mg proteine per chiarire il meccanismo di ET e delle reazioni collegate



# es. di studio di meccanismo elettrochimico di proteine



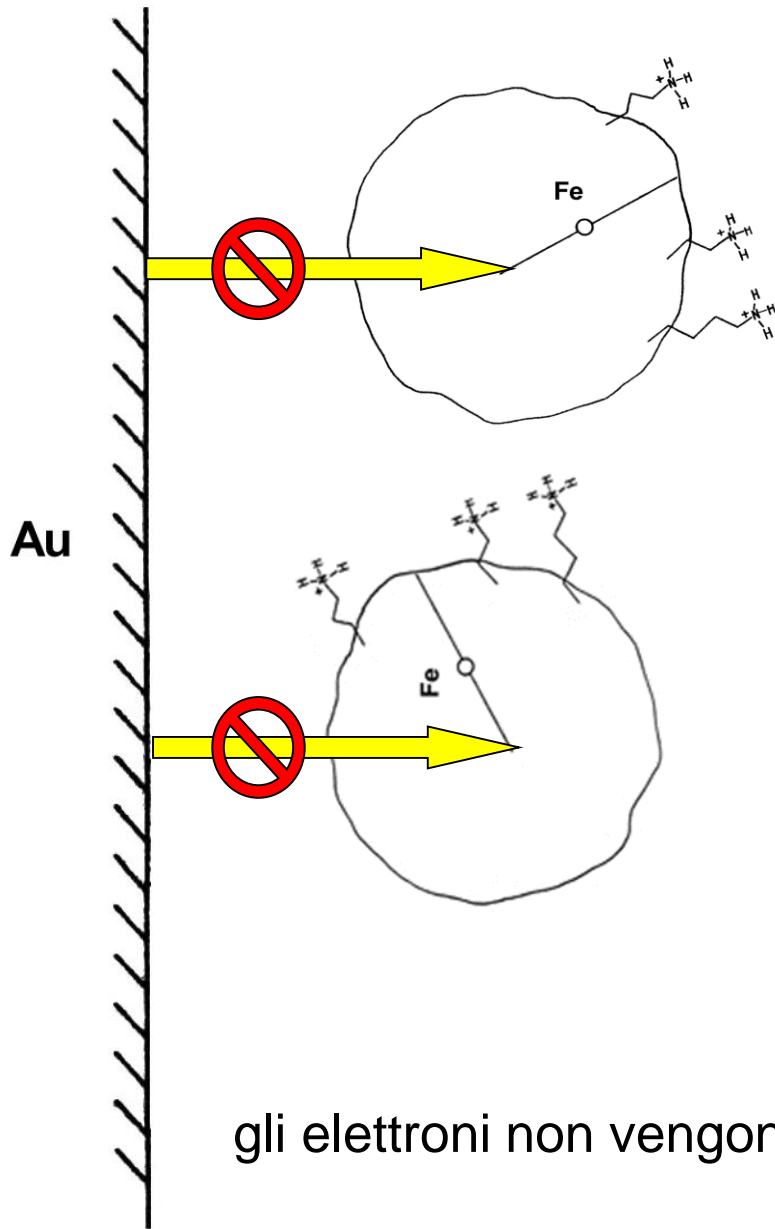
citocromo c



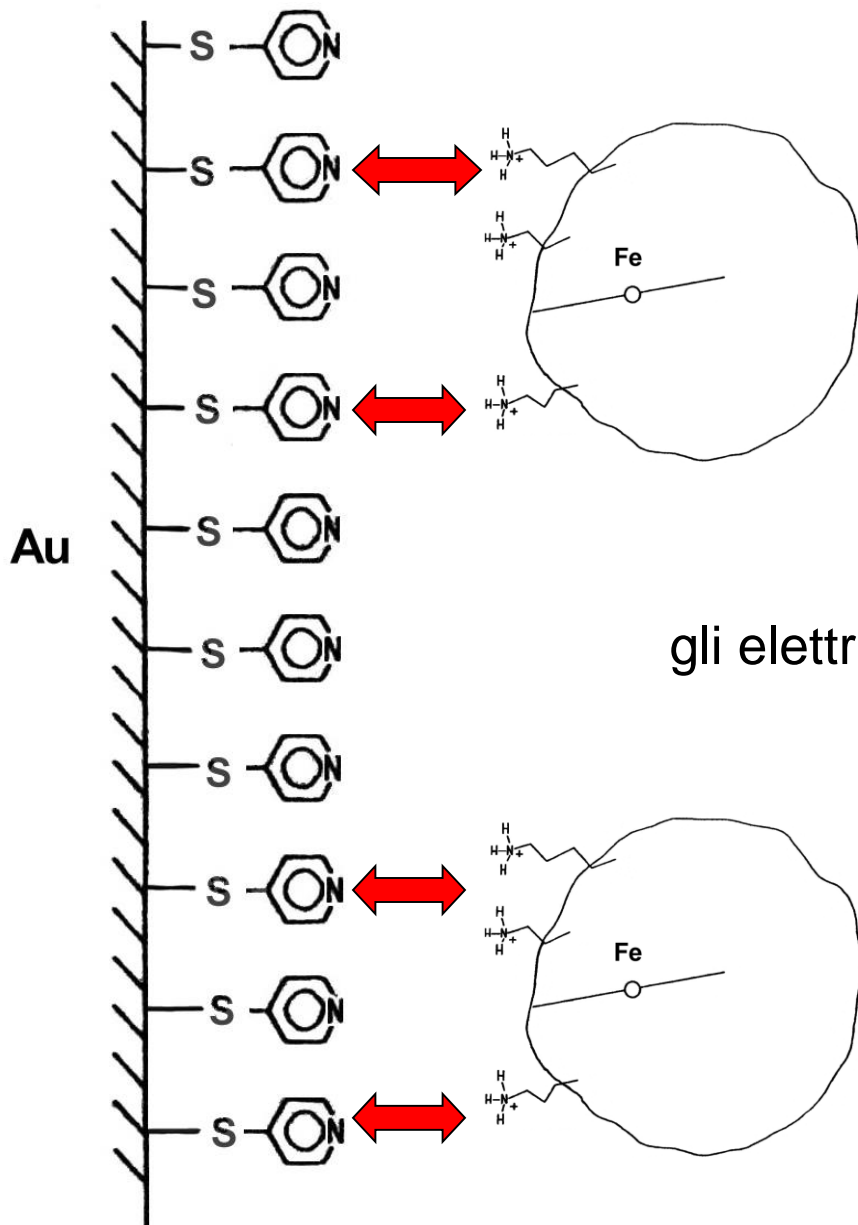
Studio della modifica delle superfici elettrodiche per orientare opportunamente grosse molecole biologiche ed esporre ordinatamente e correttamente i centri metallici

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