

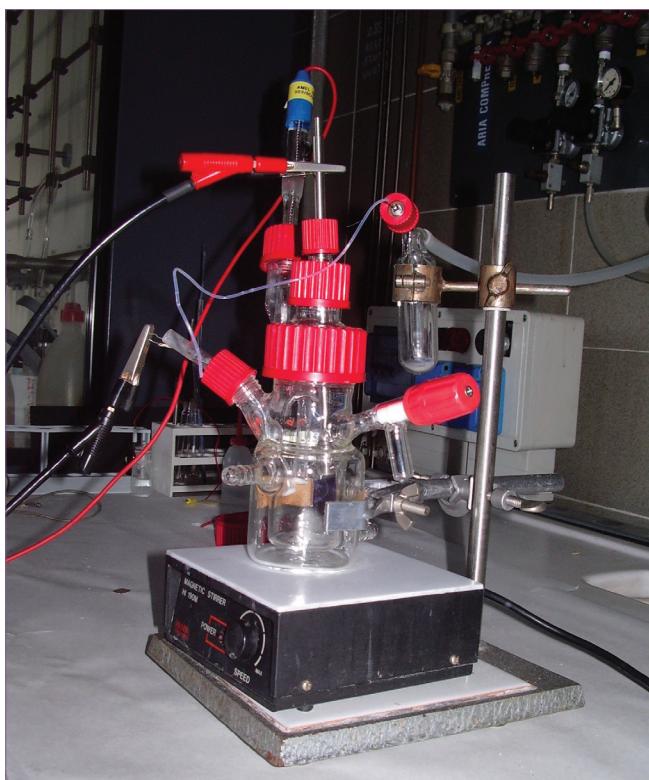


ALBERTO ZANELLI

Consigliere del Gruppo Interdivisionale per la Diffusione della Cultura Chimica e ricercatore presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (CNR-ISOF)
alberto.zanelli@isof.cnr.it

L'ELETTROCHIMICA INTORNO A NOI

L'elettrochimica raccontata in modo simpatico e irriverente, tra aneddoti e giochi di parole, cercando di trasmetterne l'ampia portata nella vita di tutti i giorni.



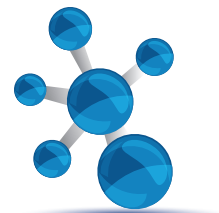
Cella per elettropolimerizzazioni

Gia il nome elettro-chimica fa pensare a qualcosa di doppio, non ambiguo, piuttosto di duale. Sono tante le branche della chimica individuate da un prefisso: biochimica, fotochimica, radiochimica, ma l'elettrochimica ha qualcosa di speciale. Intanto, nel nome, le sue due anime pareggiano sette a sette, sette lettere *elettro*, sette lettere *chimica*; con le sillabe pareggerebbero tre a tre. Se aggiungiamo poi che l'elettrodo positivo si chiama catodo quando la cella agisce da generatore e anodo quando

la cella agisce da elettrolizzatore, e viceversa per l'elettrodo negativo, più che una dualità traspare una certa schizofrenia. In effetti credo che qualche studente sia finito in analisi quando in chimica generale si è imbattuto in questi discorsi!

Se poi pensate che il padre dell'elettrochimica, Alessandro Volta (1745-1827), si infilava in bocca e negli occhi delle giunzioni bimetalliche “per vedere l'effetto che fa”, nel senso che provocava sapori e strane allucinazioni a base di lampi di luce e auro colorate, non ne esce l'immagine di una scienza del tutto sana. Tutti poi sanno che il nonno dell'elettrochimica, Luigi Galvani (1737-1798), smembrava rane e altri animali da cortile e ne rianimava le zampette con la sua macchina elettrostatica, catturando i fulmini o, più semplicemente, applicando gli archetti bimetallici [1], che poi il suo giovane emulo si infilava negli occhi. Se però Galvani nel suo *De viribus electricitatis in motu musculari*, avesse scritto: “tenere lontano dalla portata dei bambini”, avremmo rischiato che Volta non concepisse l'invenzione della sua pila e una bella fetta della tavola periodica sarebbe arrivata in ritardo all'appuntamento con Dmitrij Ivanovich Mendeleev (1834-1907). Sì, perché buona parte dei metalli alcalini e alcalino terrosi sono stati isolati per via elettrochimica.

Tornando alla dualità dell'elettrochimica, ci sono l'ossidazione e la riduzione. Qui gli studenti furbi che hanno imparato cos'è il numero o stato d'ossidazione se la cavano: se il numero d'ossidazione si riduce è riduzione, per esclusione, se cresce è ossidazione. Forse però la peculiarità maggiore dell'elettrochimica sta nel fatto che metà reazione



avviene in un posto e metà in un altro: le famose semireazioni - semi senza la "c". Gli studenti rischiano di nuovo lo stato confusionale quando si cerca di spiegare loro che se c'è uno che si riduce da qualche altra parte nella cella un altro si ossida. Forse gli elettrochimici la chiamano cella per nostalgia di quando i matti li rinchiudevano. Per inciso, in tempi passati un po' di discriminazione gli elettrochimici l'hanno subito visto che, almeno stando ai racconti dei colleghi anziani, veniva assegnato loro un camice blu quando tutti gli altri chimici lo avevano bianco.

Per i chimici che sono entrati nell'ordine dell'idea che due sostanze reagiscono tra di loro, pensare che una reagisce qua e una là è destabilizzante: mica abbiamo il teletrasporto! Ma qualcosa di simile ce l'abbiamo, si chiama elettrone. I chimici sono abituati a pensare che l'elettrone saltelli da un atomo all'altro - da un orbitale all'altro, per i più raffinati - ma non viene naturale pensare che evada da una mezza cella per andarsi a rinchiudere nell'altra mezza. Ma gli elettroni sono inquieti, soprattutto nei sistemi con molte fasi, entrano ed escono in continuazione dalle superfici prediligendo soprattutto i metalli più nobili - e chiamali scemi - e nei metalli corrono lontano.

I sacri testi definiscono l'elettrochimica come quella branca della chimica che si interessa dell'interazione tra effetti elettrici ed effetti chimici [2]. Quelle che negli effetti elettrici sono chiamate generalmente cariche, negli effetti chimici diventano una schiera di ioni, ciascuno con la sua personalità. Poi c'è appunto l'elettrone, migliaia di volte più piccolo ma egualmente carico per attaccare briga con ioni o molecole e talvolta spaccargli i legami.

L'elettrone è un po' la pietra filosofale dell'elettrochimico, non trasforma propriamente il piombo in oro, ma può consentire di nascondere un metallo di poco valore sotto una bella patina di metallo lucido o prezioso. Non è per truffare - anche se qualcuno se ne sarà approfittato per vendere come oro un pezzo di piombo ben placcato - è piuttosto un modo per proteggere i metalli strutturali dalla corrosione e dà la possibilità di renderli più belli, lucidi e brillanti: nessuno comprerebbe una *Harley Davidson* senza le cromature! Si chiama galvanoplastica in onore del succitato nonno Luigi e in analogia alla

chirurgia plastica per chiare implicazioni estetiche. Estetica a parte, la protezione dei metalli è un aspetto importantissimo della nostra società: è stato stimato che le spese per la protezione, la riparazione, la sostituzione, la riduzione della vita di servizio, la perdita di prodotti, l'inquinamento e il fermo della produzione in impianti e infrastrutture di vario tipo incidono tra il 3% e il 4% del prodotto interno lordo dei Paesi industrializzati. I metalli cosiddetti nobili - e rari - come oro, platino e iridio, restano belli e lucenti in tutte le condizioni ambientali, ma la maggior parte dei metalli utili per la realizzazione dei manufatti da cui dipende la nostra società, sono soggetti a corrosione e l'elettrochimica è in grado di porvi rimedio.

Qualunque piccolo motore fuoribordo ha nella parte immersa in acqua una placchettina da sostituire periodicamente che si corrode al posto del motore solo perché è di un metallo meno nobile che, senza volerla buttare in politica, si chiama "anodo sacrificale" (Fig. 1).

Ma ci sono anodi che si sacrificano per enormi infrastrutture come i viadotti della nostra Autostrada del Sole, costruita nei primi anni Sessanta in cemento armato si pensava che fosse indistruttibile



Fig. 1 - Un anodo sacrificale applicato al piede di un fuoribordo Suzuki

ma, a forza di spargere cloruro di sodio e cloruro di calcio per combattere la formazione di ghiaccio sul manto stradale, il perfido ione cloruro si è insinuato nei pori del cemento fino a raggiungere le armature in acciaio e ha cominciato a corroderle. Per proteggere le armature si è intervenuti costruendo una cella elettrochimica grande come tutto il viadotto: i ferri d'armatura collegati elettricamente al polo negativo di un generatore, un anodo sacrificale affogato sotto l'asfalto collegato all'altro polo e una piccolissima corrente elettrica che si oppone all'azione corrosiva del cloruro e delle altre sostanze penetrate nel cemento. Potete quindi immaginare cosa si deve fare per proteggere le strutture *off-shore* direttamente e continuamente immerse nell'acqua di mare.

Poi ci sono i metalli che si proteggono da soli come lo zinco, che non è nobile, ma si ricopre del proprio ossido per proteggersi dall'ulteriore ossidazione: è il fenomeno della passivazione. che ricorda un po' la "resistenza passiva" di tanti grandi uomini. Con lo zinco si ricoprono gli acciai comuni per isolarli dagli agenti atmosferici, e anche se una scalfittura scopre la lega ferrosa sottostante, prima che cominci arrugginire il ferro si sacrifica lo zinco.

Il più importante metallo tra quelli che si autoprotteggono per passivazione è l'alluminio. Importante perché, dopo il ferro, è il metallo più utilizzato al mondo: per la bassa densità, le buone proprietà meccaniche e le elevate conducibilità termica ed elettrica le sue leghe si ritrovano in aeronautica, nelle imbarcazioni e nelle automobili sportive, negli infissi per l'edilizia, negli scambiatori di calore, nelle linee elettriche aeree, e in tante altre applicazioni tra cui il *packaging* alimentare [3]. Nel 2017 la produzione mondiale di alluminio primario è stata 63 milioni di tonnellate ma, a differenza del ferro che si estrae per riduzione con coke negli altiforni, l'alluminio si produce per riduzione elettrochimica della bauxite fusa, con un assorbimento di circa il 3,5% dell'energia elettrica mondiale [4], in tal senso l'alluminio può essere considerato il gigante dell'elettrochimica.

L'altro gigante dell'elettrochimica è il settore delle pile, delle batterie e degli accumulatori: nell'Europa a 28, ogni anno, quasi due milioni di tonnellate di batterie diventano rifiuti, di quali circa un decimo proviene dall'Italia (Fig. 2).

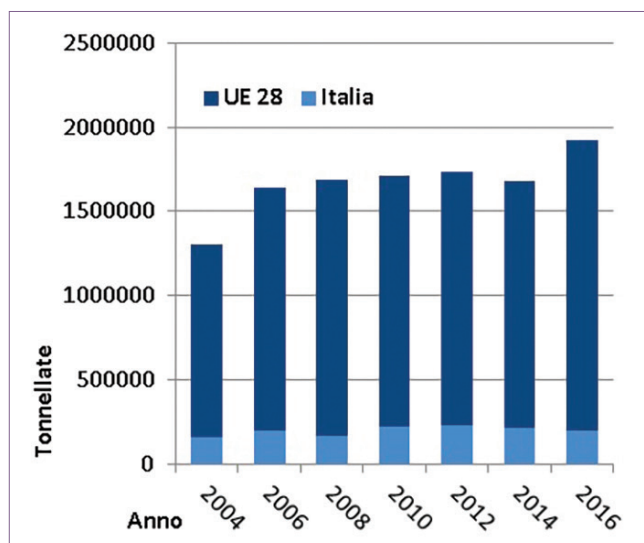


Fig. 2 - Produzione annua di rifiuti da batterie e accumulatori nell'Europa a 28 e in Italia (dati Eurostat)

Dalla prima pila che Alessandro Volta descrisse in una lettera al presidente della Royal Society nel 1800 - anno facile da ricordare - fatta appunto con una pila di dischi di zinco, argento e stoffa imbevuta in acido [5], l'aspetto, le dimensioni e la composizione di pile ed accumulatori sono cambiati tanto. Nell'immaginario collettivo "la pila" è quella messa a punto da Georges Leclanché (1799-1882). Meglio nota come "pila a secco", era costituita da un cilindro di zinco riempito con un impasto di biossido di manganese e soluzioni di cloruro d'ammonio e di zinco, infine una bacchetta di grafite nel centro serviva a portare la corrente al coperchietto con il bozzo (polo positivo) che chiudeva il cilindretto. Le pile da "un volt e mezzo" di questo tipo hanno alimentato "torce elettriche", radioline e giradischi portatili per decenni finché non sono state sostituite dalle cosiddette pile alcaline in cui il cloruro d'ammonio, che talvolta produceva il gas ammoniacca spaccando il debole involucro, è sostituito con idrossido di potassio - l'alcalino che dà il nome alla pila - e lo zinco è sotto forma di polvere separata dal biossido di manganese con una membrana che lascia passare solo gli ioni, il tutto racchiuso in un involucro d'acciaio.

La batteria per antonomasia, invece, è quella che sta sotto il cofano dell'automobile. Tecnicamente si chiamerebbe accumulatore piombo-acido ed è costituita, appunto, da una batteria da sei celle che erogano 2 V ciascuna per un totale di 12 V; c'è poi



la versione a 3 celle per i motocicli e quella a 12 celle per trattori e autocarri. In ogni cella un elettrodo negativo di piombo e uno positivo ricoperto di biossido di piombo sono immersi in acido solforico al 28%. Durante la scarica il piombo al negativo si ossida (anodo) e si copre di solfato di piombo, dall'altra parte il biossido si riduce (catodo) coprendosi anch'esso di solfato di piombo: il risultato è la diminuzione della concentrazione dell'acido solforico tra i due elettrodi. Durante la ricarica le reazioni si invertono - e pure i nomi degli elettrodi ma non le polarità - e tutto torna a posto. Fu inventata da Gaston Planté (1834-1883) ed è probabilmente il più vecchio sistema elettrochimico per accumulare energia ma, nonostante i centocinquanta anni di età, è ancora attualissima visto che se ne producono varie centinaia di milioni di pezzi all'anno. Tutti sanno che la batteria al piombo si usa per avviare il motore a scoppio delle automobili - ma se ne ricordano solo quando l'automobile non parte - pochi sanno, invece, che la versione gigante, alta oltre due metri, era utilizzata per alimentare i motori elettrici dei sottomarini in immersione e veniva ricaricata con dei generatori a gasolio quando il battello poteva prendere l'aria atmosferica (dalla quota periscopica in su).

Gli ultimi trent'anni però hanno visto comparire le pile e gli accumulatori al litio. L'utilizzo di questo metallo, poco denso ed estremamente reattivo, se accoppiato ad elettrodi positivi composti da ossidi misti di nichel, manganese e cobalto, consente di realizzare celle con potenziale elettrico quasi doppio rispetto alla coppia zinco/biossido-di-manganese, e con capacità di accumulare molta più energia a parità di peso (100-250 Wh/kg) rispetto al molto più denso piombo (25-40 Wh/kg). Inoltre, lo sviluppo tecnologico ha consentito di realizzare celle e batterie con geometrie nuove: "a bottone", prismatiche, ecc. (Fig. 3).

Oggi ci sono accumulatori al litio da pochi mWh negli orologi, tra 1 e 10 Wh negli *smartphone*, tra 20 e 100 kWh nelle automobili elettriche e dai 10 kWh in su per i più disparati usi stazionari. Tra piccole e grandi nel 1995 si producevano 35 mila batterie al litio in grado di accumulare complessivamente circa 200 MWh di energia; nel 2000 le batterie al litio prodotte erano 500 mila per un'energia di 2 GWh; nel 2017 7 miliardi per un'energia pari a 164 GWh;



Fig. 3 - Campionatura di pile e accumulatori (nota: le batterie prismatiche da 4,5 V con i due contatti sullo stesso lato, al loro interno contengono tre celle da 1,5 V connesse in serie)

infine, per il 2020, si stima di produrre batterie al litio capaci di accumulare 360 GWh. Per le batterie al litio è stato stimato un costo di 0,18 €/Wh quindi si prevede un mercato da oltre 60 miliardi di euro all'anno [6].

Ma c'è un altro modo di produrre energia dall'elettrochimica, un modo sconosciuto ai più: sono le celle a combustibile o *fuel cell* [7], luoghi in cui un combustibile brucia senza bruciare, scaricando i propri potenti elettroni su un anodo, facendoli correre direttamente negli apparati elettrici o elettronici che si vuole alimentare, per poi scaricarli esausti attraverso il catodo all'ossigeno che sta al di là di un velo sottile - la versione moderna del mitologico vello d'oro - attraversato da sapienti ioni che chiudono il cerchio, scusate, il circuito. Tutto ciò senza ricorrere a cicli termodinamici o parti meccaniche in movimento, quindi con una conversione praticamente completa dell'energia chimica del combustibile direttamente in energia elettrica. Sembra un sogno in una Società dove almeno i 2/3 del potenziale dei combustibili viene dissipato in calore, invece è una realtà da molti decenni. Nel 1969 la missione Apollo 11 portò i primi uomini sulla Luna, ma portò lassù anche delle celle a combustibile idrogeno/ossigeno che servivano a dare corrente elettrica alla navicella spaziale. Uno degli inconvenienti della successiva missione Apollo

13, dopo l'esplosione di un serbatoio d'ossigeno e il danneggiamento di un altro, fu anche quello di alimentare la cella a combustibile per dare elettricità al modulo di comando per il rientro - non so se anche per questo in USA il 13 è considerato un numero sfortunato - gli astronauti rimediarono aggirando la Luna stretti nel modulo lunare che abbandonarono per trasferirsi in quello di comando solo per l'atterraggio, e tutto finì bene. Oggi sono in commercio piccole celle a combustibile alimentate con cartucce sigillate di metanolo in grado di sostituire i rumorosi gruppi elettrogeni con motore a scoppio in assoluto silenzio [8].

Possiamo quindi dire che l'elettrochimica è determinante dalle profondità dei mari fin nello spazio, ma oltre a corrosionistica, elettrometallurgia e energetica ci sono altre applicazioni dell'elettrochimica che sono meno imponenti ma altrettanto importanti.

Il fatto di potere trasformare una reazione chimica direttamente in una corrente elettrica rende l'elettrochimica - che qui prende il nome di elettroanalitica - potentissima per la determinazione automatica o in remoto della concentrazione di agenti chimici. Un esempio per tutti è il misuratore impiantabile della glicemia (Fig. 4), realizzato immobilizzando con un mediatore biocompatibile l'enzima glucosio ossidasi su un ago di platino spesso una frazione di millimetro che contiene un elettrodo di riferimento ad argento/cloruro d'argento, anch'esso protetto da una membrana biocompatibile [9]. L'enzima, estremamente specializzato ad ossidare



Fig. 4 - Dispositivo impiantabile per la misura della glicemia

solo il glucosio, trasferisce gli elettroni al platino cambiandone il potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento e il circuito elettronico collegato all'ago conta gli elettroni e determina la concentrazione del glucosio trasferendo, poi, il numero ad un'interfaccia esterna (anche uno *smartphone*). Non è questo l'unico dispositivo elettrochimico che può essere d'aiuto al corpo umano: ci sono, ad esempio, tanti elettrostimolatori cardiaci a pile piccoli ormai come una moneta che vengono comunemente impiantati. Detto questo il titolo di questa veloce panoramica sull'elettrochimica potrebbe diventare: l'elettrochimica dentro di noi.

Sperando di non essere *rodiato* dalla Divisione di Elettrochimica!

Ringraziamenti

L'autore ringrazia il progetto bilaterale CNR-CNRST Marocco 2020-2021 "Green materials for supercapacitors" (I.D. 7974; C.U.P. B54I20000730005).

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Zanelli, *La Chimica e l'Industria*, 2010, **9**, 111.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2001, 1.
- [3] AA. VV., *Enciclopedia della Chimica Garzanti*, Garzanti, Milano, 1998.
- [4] M. Conserva, **La produzione mondiale di alluminio primario**, A&L 21/02/2019.
- [5] B. Diberner, *Alessandro Volta and the electric battery*, Franklin Watts Inc. (USA), 1964, 64.
- [6] **Battery storage: understanding the battery revolution**; visitato il 2 marzo 2020.
- [7] J. O'M. Bokris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (USA), 2000, 1790-1853.
- [8] <https://www.efoy.com/>, visitato il 1° aprile 2020.
- [9] C. Chen, X-L Zhao *et al.*, *Sensors*, 2017, **17**(1), 182.

Electrochemistry Around Us

Electrochemistry told in a funny and irreverent way, between anecdotes and word games, trying to convey its wide reach in everyday life.