

---

**Paolo Spinelli**  
**Marcella Arrabito**

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica  
POLITECNICO DI TORINO

---

**Appunti di**  
**Elettrochimica Applicata**

Corso di Studio in

**INGEGNERIA DELL'AUTOVEICOLO**

Anno accademico 2000/2001

## I Sistemi elettrochimici

Un sistema elettrochimico è un dispositivo capace di trasformare energia chimica in energia elettrica (generatore o cella galvanica) oppure trasformare energia elettrica in energia chimica (elettrolizzatore o cella elettrolitica).

Nella sua forma più semplice il sistema elettrochimico è costituito da due elettrodi (conduttori elettronici) a contatto con un elettrolita (conduttore ionico). Quando il sistema elettrochimico è in funzione, gli elettrodi sono collegati esternamente al dispositivo che utilizza l'energia elettrica (carico), se il sistema è un generatore, oppure all'alimentatore elettrico se il sistema è un elettrolizzatore. In ogni caso il sistema costituisce un circuito elettrico chiuso, che è di tipo elettronico nella parte esterna agli elettrodi e di tipo ionico nella parte interna. Il passaggio di corrente elettrica nel sistema provoca trasformazioni agli elettrodi (reazioni elettrochimiche) nelle quali gli elettroni operano da reagenti (al catodo) o da prodotti di reazione (all'anodo).

Quando si considerano fenomeni relativi al passaggio di elettricità, una delle grandezze fondamentali è l'intensità di corrente elettrica (simbolo  $I$ ) che si misura in ampere (A). In elettrochimica si utilizza normalmente soltanto corrente continua (DC) o unidirezionale, mentre in molte altre applicazioni si usa corrente alternata (AC).

La quantità di elettricità (simbolo  $Q$ ), unità di misura coulomb (C), è strettamente legata all'intensità di corrente:  $I=dQ/dt$ . Un coulomb è quindi equivalente a 1 ampere×secondo (As). Il flusso di cariche elettriche nel sistema elettrochimico avviene coinvolgendo una certa quantità di energia che si manifesta nel circuito esterno come prodotto della differenza di potenziale  $V$  tra gli elettrodi per l'intensità di corrente  $I$  e per il tempo  $t$  trascorso:  $W = Vit$  (joule, ovvero Ws, o ancora VC). Se la corrente fluisce attraverso una resistenza elettrica  $R$ , l'energia viene dissipata sotto forma di calore (effetto Joule)  $q=I^2Rt$ . Tenendo conto della legge di Ohm  $V=RI$ , tale quantità di calore vale  $q=Vit$ .

Un sistema elettrochimico è in generale costituito da una successione di fasi di cui almeno due sono conduttori di 1a specie ed una o più sono conduttori di 2a specie. Questa successione di fasi prende anche il nome di "catena galvanica" e viene rappresentata indicando la natura e la composizione di ciascuna fase. In molti casi di notevole interesse pratico i sistemi elettrochimici sono costituiti da due metalli (elettrodi) immersi in una soluzione elettrolitica (elettrolito).

Il passaggio della corrente elettrica in un sistema elettrochimico provoca agli elettrodi trasformazioni (reazioni elettrochimiche) nelle quali gli elettroni fungono da reagenti (al catodo) o da prodotti di reazione (all'anodo). La stechiometria, delle reazioni elettrochimiche, rappresentata dalle leggi di Faraday, indica che la quantità di elettricità impiegata per trasformare 1 grammo equivalente di un reagente è di 96487 Coulomb ovvero, in unità pratiche, di 26,8 Ah (amperora).

I sistemi elettrochimici, dal punto di vista dell'utilizzazione, possono essere generatori (pile o accumulatori) quando trasformano la energia chimica in energia elettrica oppure elettrolizzatori o celle quando trasformano la energia elettrica in energia chimica.

Se si considera un generatore elettrochimico nel contesto più ampio delle problematiche connesse con la "conversione dell'energia" è conveniente introdurre la distinzione tra generatori primari o pile e generatori secondari o accumulatori. Secondo questa distinzione le pile sono dispositivi che consentono di trasformare l'energia chimica dei reagenti in energia elettrica.

Quando tutti i reagenti si sono consumati, la pila cessa di funzionare. Al contrario gli accumulatori, dopo una fase di scarica, durante la quale i reagenti si trasformano nei prodotti fornendo energia elettrica, possono essere assoggettati ad una fase di carica durante la quale viene fornita energia elettrica al sistema al fine di ottenere la trasformazione, inversa, dei prodotti nei reagenti.

Il sistema può così essere utilizzato ciclicamente un gran numero di volte. In questo senso si può dire che il generatore secondario consente di “accumulare” l’energia elettrica fornita durante la fase di carica sotto forma di energia chimica (dei reagenti) che verrà utilizzata convertendola in energia elettrica durante la fase di scarica.

Da queste brevi nozioni introduttive si comprende che lo studio di un sistema elettrochimico riguarda sia i fenomeni legati al trasporto elettrico nel conduttore di 2a specie (elettrolito) sia i fenomeni che avvengono ai conduttori di 1a specie (elettrodi) in condizioni di equilibrio oppure durante il passaggio della corrente elettrica. Nei prossimi capitoli verranno dapprima presentate le caratteristiche e le proprietà degli elettroliti e successivamente verranno esposti i principi fondamentali dell’energetica dei sistemi elettrochimici con particolare riferimento al calcolo della tensione di una catena galvanica.

## Proprietà degli elettroliti

Si conoscono vari tipi di conduttori di 2a specie (conduttori ionici):

- soluzioni elettrolitiche;
- solidi ionici;
- polimeri conduttori;
- sali fusi.

In questo capitolo ci occuperemo delle proprietà degli elettroliti con particolare riferimento alla conducibilità delle soluzioni elettrolitiche.

Negli elettroliti il trasporto di cariche elettriche sotto l’azione di un campo elettrico è associato al trasporto di materia. Già Davy nel 1808 e Faraday nel 1833 avevano ammesso che alcuni sali in soluzione acquosa potevano scindersi in parti cariche elettricamente, ma fu Arrhenius nel 1887 a porre le basi della teoria della dissociazione elettrolitica. Confrontando gli abbassamenti crioscopici (abbassamento del punto di congelamento) relativi a varie sostanze disciolte, egli trovò che alcune di esse provocavano un abbassamento più spiccato come se la soluzione fosse più concentrata. Vant’Hoff aveva a questo proposito introdotto semplicemente un coefficiente di moltiplicazione della concentrazione del sale, che permettesse di estendere agli elettroliti l’applicazione della legge di Raoult. Arrhenius introdusse nei calcoli il grado di dissociazione elettrolitica mostrando come questo potesse essere ricavato mediante misure di conducibilità.

La migrazione degli ioni in una soluzione elettrolitica per effetto di un gradiente di potenziale elettrico (trasporto elettrico) o di concentrazione (diffusione) può essere interpretata secondo due diversi meccanismi. Un primo meccanismo è il meccanismo a salto che parte dal presupposto che anche le soluzioni elettrolitiche presentino un certo grado di cristallinità in modo da poterle considerare come solidi fortemente disordinati (con molti difetti). Se le dimensioni degli ioni (solvatati) sono sufficientemente piccole rispetto alle cavità difettive, si può pensare che il movimento degli ioni avvenga "saltando" da un difetto all'altro e l'energia richiesta per il passaggio da una posizione all'altra viene interpretata come un'energia di attivazione. In questo modo si spiega la migrazione degli ioni  $H^+$  e degli ioni  $OH^-$  in soluzioni acquose. Questo meccanismo è del tutto analogo a quello che si osserva in alcuni solidi ionici

ed anche nei sali fusi. Il secondo meccanismo è quello che considera il moto dello ione come il moto di una sferetta rigida in un mezzo continuo viscoso. In questo caso è stata sviluppata una teoria elementare che considera la migrazione di particelle cariche (ioni), sotto l'azione di un campo elettrico, senza tener conto di alcun fenomeno di interazione delle particelle stesse tra di loro e con le molecole del solvente.

Gli elettroliti sono conduttori elettrici che seguono la legge di Ohm e pertanto, considerando un volume omogeneo di elettrolita di lunghezza  $l$  e di sezione  $S$ , si può scrivere:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\chi} \frac{l}{S}$$

dove  $R$  è la resistenza elettrica espressa in  $\Omega$  del volume di elettrolita,  $\rho$  la sua resistività in  $\Omega\text{cm}$  e  $\chi$  la conduttività o conduttanza specifica espressa in  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

La teoria elementare degli elettroliti consente di ricavare per la conduttività la seguente espressione:

$$\chi = \sum_i H_i z_i C_i F$$

dove  $H_i$ ,  $C_i$  e  $z_i$  sono rispettivamente la mobilità elettrica, la concentrazione e la carica di ogni specie ionica  $i$  presente nell'elettrolita ed  $F$  è la costante di Faraday.

Poiché ciascuna specie ionica contribuisce al trasporto di elettricità, si definisce numero di trasporto  $t_i$  di uno ione la frazione della quantità di elettricità da esso portata:

$$t_i = \frac{H_i z_i C_i}{\sum_i H_i z_i C_i}$$

da cui risulta evidentemente  $\sum_i t_i = 1$ .

Nel caso di elettroliti binari, costituiti da due sole specie ioniche: un catione e un anione, se al posto della concentrazione  $C_i$  dello ione si introduce la concentrazione  $C_e$  equivalente dell'elettrolita, che in generale sarà dissociato secondo il grado di dissociazione  $\alpha$ , tenendo conto della relazione:

$$C_e \alpha = z_+ C_+ = z_- C_-$$

dove  $C_+$  e  $C_-$  sono le concentrazioni del catione e dell'anione,  $z_+$  e  $z_-$  la loro carica ed  $\alpha$  il grado di dissociazione, la conduttività per un elettrolita binario risulta:

$$\chi = (H_+ + H_-) F C_e \alpha$$

La formula, che esprime la conduttività contiene esplicitamente la concentrazione degli ioni; per svincolarsi da essa si introduce la conduttanza equivalente  $\Lambda$ , definita come la conduttività di un volume di elettrolita contenente 1 grammo equivalente dell'elettrolita stesso e formato da due facce di area  $1/C_e$  poste alla distanza di unitaria (1 cm):

$$\Lambda = \frac{\chi}{C_e} = (H_+ + H_-) F \alpha$$

esprimendo  $\chi$  in  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  e  $C_e$  in  $\text{g}_{\text{eq}}/\text{l}$

$\Lambda = \frac{\chi}{C_e} 1000$ , il coefficiente numerico 1000 è necessario per le diverse unità di misura (centimetri e litri) nella stessa formula.

La conduttanza equivalente dipende ancora dalla concentrazione attraverso il grado di dissociazione  $\alpha$ . Poiché al diminuire della concentrazione  $\alpha$  tende ad 1, si introduce la conduttanza equivalente limite dell'elettrolita, che si indica con  $\Lambda_0$  oppure con  $\Lambda_\infty$ .

$$\Lambda_0 = \lim_{C \rightarrow 0} \Lambda = \sum_i H_i F$$

La conduttanza equivalente limite dipende soltanto dalla natura degli ioni. Sperimentalmente è stato trovato che, eseguendo misure di conduttività su elettroliti binari diversi aventi di volta in volta in comune il catione oppure l'anione, la conduttività di un elettrolita risulta somma dei termini relativi ai singoli ioni. Questa proprietà è nota come *legge delle conducibilità indipendenti degli ioni* e permette di introdurre le conduttanze equivalenti limite dei singoli ioni:

$$\Lambda_0 = H_1 F + H_2 F + H_3 F + \dots = \Lambda_{01} + \Lambda_{02} + \Lambda_{03} + \dots$$

Queste, per un dato solvente, sono grandezze caratteristiche dei singoli ioni. A titolo di esempio, alcuni valori sono riportati nella tabella seguente:

Cationi	$\Lambda_0 (\Omega^{-1} \text{cm}^2)$	Anioni	$\Lambda_0 (\Omega^{-1} \text{cm}^2)$
H <sup>+</sup>	349.82	OH <sup>-</sup>	198.50
K <sup>+</sup>	73.52	Br <sup>-</sup>	78.40
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.40	I <sup>-</sup>	76.80
Ag <sup>+</sup>	61.92	Cl <sup>-</sup>	76.34
Na <sup>+</sup>	50.11	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.44

## Influenza della temperatura e della concentrazione sulla conduttività di una soluzione elettrolitica

La temperatura influisce sulla conduttività di un elettrolita poiché modifica il valore della mobilità degli ioni ed il grado di dissociazione. La prima influenza è dovuta alla variazione di viscosità che diminuisce con l'aumentare della temperatura; quindi la mobilità aumenta e di conseguenza aumenta anche la conduttività. Il grado di dissociazione generalmente diminuisce all'aumentare della temperatura poiché usualmente la reazione di dissociazione elettrolitica è esotermica. A temperature basse l'influenza sulla mobilità prevale rispetto a quella sul grado di dissociazione; in alcuni casi, a temperature più elevate, il fenomeno può invertirsi.

Per quanto riguarda l'influenza della concentrazione si osserva che la conduttività aumenta al crescere della concentrazione dell'elettrolita, tuttavia per valori di concentrazione elevati, per i quali la teoria elementare non può più essere ritenuta valida, la conduttività, raggiunto un massimo, diminuisce (fig. 1).

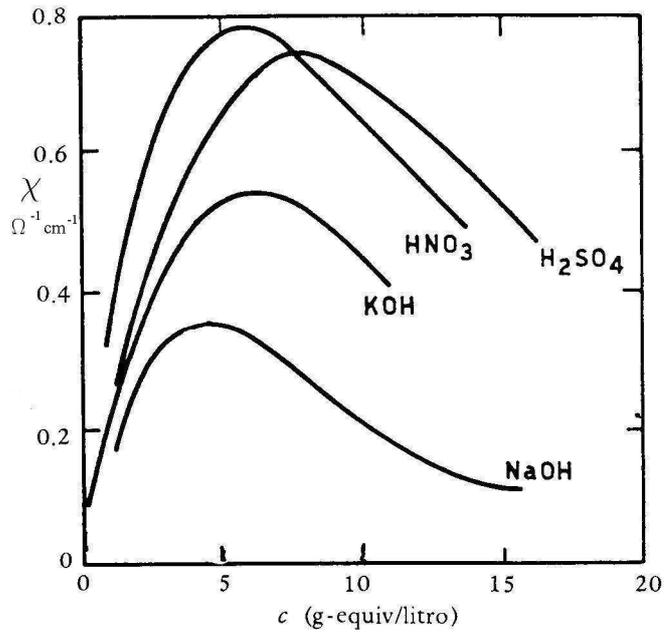


Fig. 1

### Misura della conduttività

La misura della conduttività di un elettrolita viene alla misura della resistenza elettrica di un'apposita cella contenente l'elettrolita in oggetto e inserita in un dispositivo detto ponte di Kohlrausch, vedi fig. 2. La cella contiene due elettrodi di platino disposti in modo da rendere, per quanto possibile, uniforme il campo elettrico. Gli elettrodi vengono platinati, ovvero vengono ricoperti, mediante deposizione elettrolitica, di un sottile strato di platino spugnoso allo scopo di aumentare la superficie e quindi la capacità elettrica dell'interfase elettrodo elettrolita. Il ponte di Kohlrausch è alimentato in corrente alternata, generalmente di frequenza intorno ai 1000 Hz, per minimizzare il contributo della sovratensione dovuto alle reazioni elettrochimiche. La misura viene eseguita muovendo il cursore H lungo il reocordo AB finché non si annulla il passaggio di corrente tra i punti D ed H, come segnalato da uno strumento indicatore di zero per la corrente alternata, un tempo era impiegata una cuffia telefonica, oggi si ricorre a dispositivi elettronici che amplificano e rettificano il segnale.

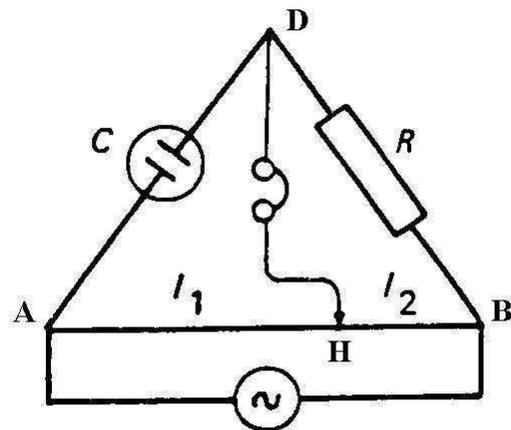


Fig. 2

Quando il ponte è equilibrato, il valore della resistenza  $R_x$  della cella è dato dalla relazione:

$$R_x = \frac{l_1}{l_2} R$$

(dove  $l_1, l_2$  sono rispettivamente le lunghezze dei due tratti del reocordo determinati dalla posizione del cursore H ed R è la resistenza nota).

Dal valore della resistenza  $R_x$  è possibile ricavare la conduttività  $\chi$  mediante la:

$$R_x = \frac{1}{\chi} \frac{l}{S}$$

si può ricavare la conducibilità specifica nota la costante della cella  $K=l/S$ . Il valore della costante si determina effettuando una misura con un elettrolita di conduttività nota. A questo proposito si utilizzano soluzioni di KCl di concentrazione nota.

Alcuni valori di conducibilità specifica delle soluzioni di KCl sono riportati nella tabella seguente.

T °C	Conduttività del KCl ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )		
	0,01 N	0,1 N	1 N
15	0.001147	0.010480	0.092520
16	0.001173	0.010720	0.094410
18	0.0012205	0.0111667	0.097838
20	0.001278	0.011670	0.102080
22	0.001332	0.012150	0.105940
24	0.001386	0.012640	0.109840
26	0.001441	0.013130	0.113370

## Misura del numero di trasporto

Come precedentemente indicato, si definisce numero di trasporto  $t_i$  di una specie ionica la frazione della quantità di elettricità da essa portata:

$$t_i = \frac{H_i z_i C_i}{\sum_i H_i z_i C_i}$$

che per un elettrolita binario diventa:

$$t_+ = \frac{H_+ z_+ C_+}{H_+ z_+ C_+ + H_- z_- C_-} = \frac{H_+ C_e}{H_+ C_e + H_- C_e} = \frac{H_+}{H_+ + H_-}$$

$$t_- = \frac{H_- z_- C_-}{H_+ z_+ C_+ + H_- z_- C_-} = \frac{H_- C_e}{H_+ C_e + H_- C_e} = \frac{H_-}{H_+ + H_-}$$

essendo  $z_+ C_+ = z_- C_- = C_e$  la concentrazione equivalente dell'elettrolita. Si osservi, dalle relazioni precedenti, che per un elettrolita binario il numero di trasporto è indipendente dalla concentrazione.

La misura del numero di trasporto si può effettuare mettendo l'elettrolita binario in un'apposita cella (fig. 3), nella quale sono individuati un compartimento catodico, un compartimento anodico ed uno mediano. Nella parte inferiore dei tre comparti sono posti dei rubinetti per prelevare un piccolo quantitativo della soluzione al termine della prova e determinare la concentrazione.

Si immagini di far passare attraverso la cella una determinata quantità di elettricità, ad esempio 1 Faraday, e si supponga che i cationi  $M^{z+}$  e  $A^{z-}$  diano luogo a reazioni elettrochimiche di scarica ionica:

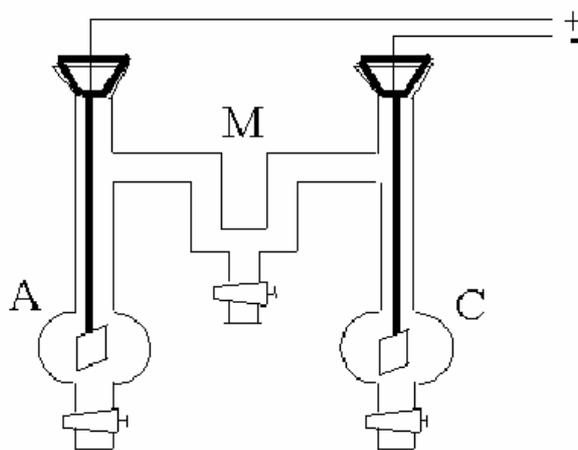


Fig. 3

Se si effettua per ogni compartimento il bilancio di materia conseguente al passaggio di 1 Faraday si ricava:

*Compartimento catodico*

Si scarica 1 equivalente di  $M^{z+}$

Arrivano dal comparto mediano  $t_+$  equivalenti di  $M^{z+}$

Escono verso il comparto mediano  $t_-$  equivalenti di  $A^{z-}$

Complessivamente scompaiono  $1 - t_+ = t_-$  equivalenti di  $M^{z+}$  e  $t_-$  equivalenti di  $A^{z-}$ .  
Si ha cioè la perdita, nel compartimento catodico, di  $t_-$  equivalenti del composto MA.

*Compartimento anodico*

Si scarica 1 equivalente di  $A^{z-}$

Arrivano dal comparto mediano  $t_-$  equivalenti di  $A^{z-}$

Escono verso il comparto mediano  $t_+$  equivalenti di  $M^{z+}$

Complessivamente scompaiono  $1 - t_- = t_+$  equivalenti di  $A^{z-}$  e  $t_+$  equivalenti di  $M^{z+}$ .  
Si ha cioè la perdita, nel compartimento anodico, di  $t_+$  equivalenti del composto MA.

Nel compartimento mediano le concentrazioni restano invariate poiché i cationi che arrivano dal compartimento anodico sono in numero uguale a quelli che escono verso il compartimento catodico e così gli anioni entranti dal compartimento catodico sono compensati da quelli uscenti verso il compartimento anodico.

Pertanto, determinando, mediante analisi chimica, le perdite (diminuzione di concentrazione) che si verificano nei compartimento catodico e anodico, nota la quantità di elettricità passata, si possono ricavare i numeri di trasporto. Se si indicano con  $p_c$  e  $p_a$  le perdite catodica e anodica (in g equivalenti) e con  $D$  la quantità di elettricità in Faraday, si ottiene:

$$t_+ = \frac{P_a}{D} ; \quad t_- = \frac{P_c}{D}$$

Il numero di trasporto così determinato non corrisponde generalmente al numero di trasporto vero, poiché insieme agli ioni si muove anche una certa quantità di solvente in relazione al grado di solvatazione degli ioni. Il trasporto di solvente si può mettere in evidenza misurando le variazioni di concentrazione nei compartimenti catodico e anodico di una sostanza non elettrolita (ad es. zucchero oppure urea) aggiunta nella cella.

## Richiami di termodinamica

Nello studio della termodinamica elettrochimica si impiegano le seguenti funzioni:

$U$  = energia interna (J)

$S$  = entropia (J/K)

$H = U + PV$  entalpia (J)

$G = U + PV - TS$  = energia libera o potenziale di Gibbs

Dove  $T$  è la temperatura assoluta (K),  $P$  la pressione e  $V$  il volume.

Per un sistema isotermo e isobaro (ovvero a  $T$  e  $P$  costanti) la condizione di equilibrio è  $\Delta G = 0$ . Si noti che  $\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$ .

Si definisce potenziale chimico,  $\mu_i$ , di una specie chimica la sua energia libera molare parziale:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu_{0i} + RT \ln a_i$$

dove  $a_i$  è una grandezza detta attività che esprime, per i sistemi reali, la concentrazione della specie  $i$ . Per le sostanze pure  $a_i$  coincide con la frazione molare  $x_i$ . Per le soluzioni, l'attività può essere espressa in vari modi in relazione allo stato di riferimento scelto:

$a_i = \gamma_i x_i$ , stato di riferimento del solvente ( $\gamma=1$  quando  $x \rightarrow 1$ )

$a_i = \gamma_i' C_i$ , stato di riferimento del soluto ( $\gamma=1$  quando  $C \rightarrow 0$ ),  $C$  = conc. molare (mol/l)

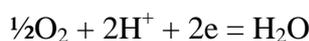
$a_i = \gamma_i'' m_i$ , stato di riferimento del soluto ( $\gamma=1$  quando  $m \rightarrow 0$ ),  $m$  = conc. molale (mol/kg solv.)

Come si è visto nella parte introduttiva, un sistema elettrochimico è un sistema in grado di trasformare energia chimica in energia elettrica (pila o generatore), oppure energia elettrica in energia chimica (cella elettrolitica o elettrolizzatore). Nel caso più semplice tale sistema è costituito da due elettrodi (conduttori elettronici) separati da un elettrolita (conduttore ionico).

La reazione chimica complessiva che avviene nel sistema elettrochimico è la somma di due reazioni elettrochimiche separate che avvengono agli elettrodi. Ad esempio, considerando la pila  $H_2/O_2$ , schematizzata dalla seguente catena galvanica:



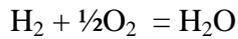
Al polo positivo avviene la reazione di riduzione:



al polo negativo avviene la reazione di ossidazione:



E complessivamente nel sistema avviene la reazione chimica:



La differenza di potenziale reversibile (tensione della pila) si calcola imponendo la condizione di equilibrio: energia della reazione chimica  $\Delta G$  + lavoro elettrico  $EzF = 0$ .

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta G_0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Essendo  $\Delta G_0$  di formazione dell'acqua = 236972 J, sostituendo i valori numerici, si ottiene:

$$E = \frac{236972}{2 \cdot 96487} + 0.03 \log \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ se assumiamo } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1, \text{ si ottiene infine:}$$

$$E = 1.228 + 0.03 \log(p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}).$$

La tensione così calcolata si può pensare ripartita tra i due elettrodi:

elettrodo a destra della catena galvanica (Pt/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)

elettrodo a sinistra della catena galvanica (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>/Pt)

$$E = E_d - E_s$$

E' importante osservare che questa ripartizione è convenzionale, poiché non si conosce la differenza di potenziale vera tra elettrodo e soluzione (potenziale assoluto di elettrodo). Per questo il potenziale di elettrodo viene definito su base convenzionale.

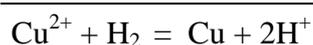
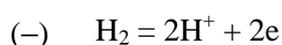
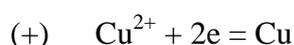
## Potenziale di elettrodo

In base alla convenzione di Stoccolma del 1953, universalmente accettata in campo elettrochimico, si definisce potenziale di elettrodo la tensione E di una pila costituita dall'elettrodo in esame e dall'elettrodo di riferimento a idrogeno. La convenzione assume che l'elettrodo considerato sia sede della reazione di riduzione, ovvero sia l'elettrodo positivo della pila. Se questo non è vero, il valore numerico del potenziale di elettrodo risulterà negativo. Questa convenzione si dice invariante per il segno del potenziale perché, al contrario di altre convenzioni non più in uso (ad es. la convenzione americana), considera che l'elettrodo sia sede della reazione di riduzione.

Ad esempio, eseguiamo il calcolo del potenziale dell'elettrodo Cu/Cu<sup>2+</sup>:



Per convenzione le catene galvaniche vengono rappresentate con l'elettrodo positivo a destra, indicando nell'ordine tutte le fasi presenti nel sistema, ognuna separata da quella vicina (fisicamente a contatto) con una sbarretta; spesso si indica anche tra parentesi la pressione o l'attività delle varie specie. Dapprima si scrivono le reazioni elettrochimiche agli elettrodi e la reazione chimica complessiva che avviene nel sistema:



La variazione di energia libera  $\Delta G$  della reazione complessiva è:

$$\Delta G = \mu_{0\text{Cu}} + RT \ln a_{\text{Cu}} + 2\mu_{0\text{H}^+} + 2RT \ln a_{\text{H}^+} - \mu_{0\text{Cu}^{2+}} - RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{0\text{H}_2} + RT \ln p_{\text{H}_2}$$

che, tenendo conto del fatto che i potenziali chimici standard degli elementi sono nulli e che, per definizione di elettrodo standard a idrogeno,  $a_{\text{H}^+}=1$  e  $p_{\text{H}_2}=1$ , diventa:

$$\Delta G = -\mu_{0\text{Cu}^{2+}} - RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

e quindi, applicando la condizione di equilibrio del sistema elettrochimico:

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = \frac{(\mu_0)_{\text{Cu}^{2+}}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = (E_0)_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Come sopra ricordato, in questa formulazione oltre alla convenzione che attribuisce valore nullo ai potenziali chimici standard  $\mu_0$  degli elementi alla temperatura di 25 °C, si assume  $\mu_{0\text{H}^+} = 0$ . In questo modo si attribuisce tutta la differenza di potenziale della pila al solo elettrodo considerato.

Si osservi che l'espressione appena ricavata per il potenziale di elettrodo corrisponde alla ben nota equazione di Nernst, che nel caso di una generica reazione elettrochimica:



si scrive:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]^m}{[\text{Red}]^n}$$

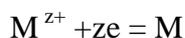
nella quale compaiono le concentrazioni in luogo delle attività.

### Classificazione degli elettrodi

In relazione alla dipendenza del potenziale elettrodo dalla concentrazione (attività) degli ioni che partecipano alla reazione elettrochimica, gli elettrodi vengono classificati nel modo seguente:

#### *Elettrodi di 1a specie*

Sono elettrodi del tipo  $\text{M}/\text{M}^{z+}$  (elettrodi metallo/ione) che danno luogo alla reazione elettrochimica:



Il cui potenziale vale:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}$$

questi elettrodi si dicono reversibili rispetto al catione  $\text{M}^{z+}$ , nel senso che il loro potenziale dipende dall'attività di  $\text{M}^{z+}$ .

#### *Elettrodi di 2a specie*

Sono elettrodi del tipo  $\text{M}/\text{MA}/\text{A}^{z-}$ , la corrispondente reazione elettrochimica è:



ed il potenziale vale:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Sono elettrodi reversibili rispetto allo ione  $A^{z-}$ .

E' interessante notare che la reazione (a) può essere ottenuta sommando le:



dove (c) è la reazione di dissociazione del composto MA. Si può quindi mettere in relazione il potenziale  $E_0$  delle reazioni (a) e (b) attraverso il prodotto di solubilità  $K_s = a_{M^{z+}} a_{A^{z-}}$  del composto MA:

$$a_{A^{z-}} = \frac{K_s}{a_{M^{z+}}}$$

$$E = E_0^a - \frac{RT}{zF} \ln K_s + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

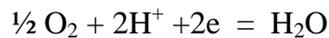
$$E_0^b = E_0^a - \frac{RT}{zF} \ln K_s$$

#### *Elettrodi a gas*

Sono elettrodi costituiti da un metallo (Pt, Au) o da un materiale conduttore elettronico (grafite) che sia inerte rispetto alla soluzione elettrochimica e che quindi non partecipi direttamente alla reazione elettrochimica. Tale elettrodo serve a fornire o a prelevare gli elettroni (serbatoio di elettroni), mentre la reazione elettrochimica coinvolge una specie gassosa. Ad esempio, per l'elettrodo ad ossigeno:



La cui reazione è:

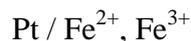


il potenziale vale:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H^+}^2 p_{O_2}^{1/2})$$

#### *Elettrodi Red-Ox*

Benché in generale tutti gli elettrodi siano sede di una reazione di ossido-riduzione, perché tale è una reazione elettrochimica, si riserva questa definizione agli elettrodi costituiti da un metallo inerte (Pt, Au) immerso in una soluzione contenente specie disciolte con diverso grado di ossidazione. Ad esempio il potenziale dell'elettrodo:



la cui reazione è:

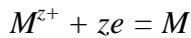


è dato dall'espressione:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

## Rappresentazione grafica degli equilibri elettrochimico

Prendiamo in considerazione la generica reazione elettrochimica :

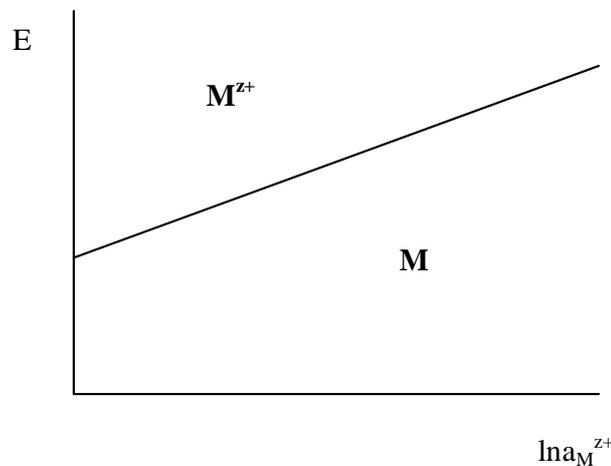


Questa reazione avviene ad un elettrodo costituito dal metallo M immerso in una soluzione contenente gli ioni  $M^{z+}$ .

La reazione è caratterizzata dal potenziale reversibile dato da:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad \text{dove } E_0 = \frac{\mu_{0M^{z+}}}{zF} \text{ è detto } \textit{potenziale normale} \text{ dell'elettrodo.}$$

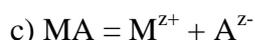
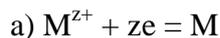
Se riportiamo in un grafico il potenziale (E) in funzione di  $\ln(a_{M^{z+}})$  si ottiene una retta i cui punti rappresentano le condizioni di equilibrio dell'elettrodo.



Se il sistema non è in equilibrio, ad esempio se si impone al metallo M un potenziale diverso da quello reversibile, la reazione elettrochimica procederà e il diagramma sopra riportato consente di conoscere in quale senso essa avviene. Ad esempio, se a un dato potenziale si impone un valore dell'attività  $a_{M^{z+}}$  superiore a quello di equilibrio, la reazione procederà nel senso di consumare ioni  $M^{z+}$  e formare M. In definitiva la retta disegnata nel grafico separa il diagramma in due zone: in una il prodotto di reazione è il metallo M, nell'altra è lo ione  $M^{z+}$ .

Il sistema considerato è molto semplice e la rappresentazione grafica non è di grande utilità.

Vediamo invece come si presenta la situazione nel caso di un sistema più complesso costituito da un metallo M sul quale sia presente composto poco solubile MA, a contatto con un elettrolita che contiene gli ioni  $M^{z+}$  e  $A^{z-}$ . In questo caso le reazioni da considerare sono tre:



Le reazioni a) e b) sono reazioni elettrochimiche e il loro potenziale è dato rispettivamente da:

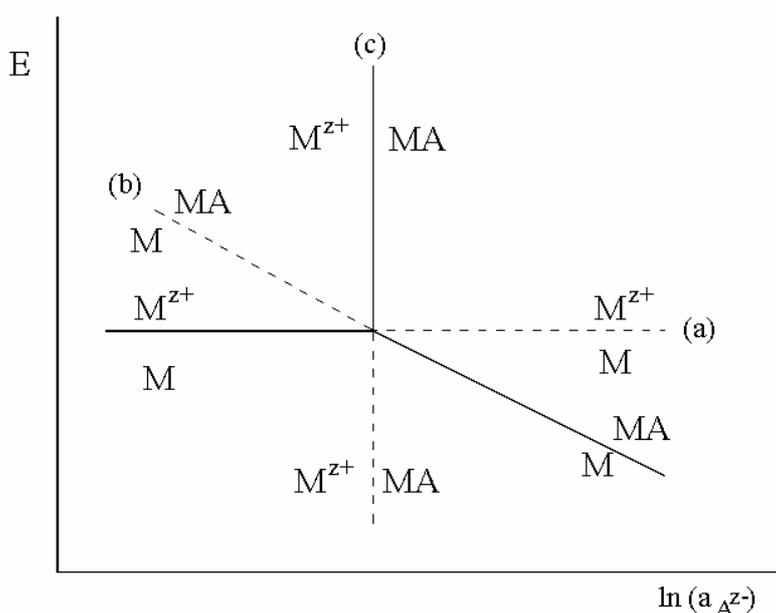
$$E_a = E_{0a} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

$$E_b = E_{0b} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

La terza reazione, che è una reazione chimica, le condizioni di equilibrio sono determinate dalla costante di equilibrio  $k_c$ , da cui si ricava:

$$a_{A^{z-}} = \frac{k_c}{a_{M^{z+}}}$$

La rappresentazione grafica delle condizioni di equilibrio delle tre reazioni può essere fatta in funzione di  $\ln(a_{A^{z-}})$ , fissando il valore di  $a_{M^{z+}}$  (ad es.  $a_{M^{z+}}=1$ ). In queste condizioni la reazione a) è rappresentata da una retta orizzontale; la b) da una retta inclinata e infine la c) da una retta verticale. Le tre rette si incontrano in un punto, poiché le reazioni non sono tra loro dipendenti. In questo modo il diagramma può essere suddiviso in tre diverse zone nelle quali il prodotto delle reazioni è il metallo M, oppure lo ione  $M^{z+}$ , oppure ancora il composto MA. È importante notare che l'unica condizione di equilibrio dell'elettrodo  $M/MA/A^{z-}$ , è data dal punto di incontro delle tre rette.



### Osservazioni

- A causa della interdipendenza delle reazioni le tre rette si incontrano in un punto comune. Ad esempio si può osservare che la reazione (c) si può ottenere come differenza tra la (1) e la (2).
- Il diagramma è stato costruito per un determinato valore dell'attività dello ione  $M^{z+}$ ; al variare di tale attività le rette (a) e (c) si spostano, ma continuano ad intersecarsi sulla retta (b).
- Le parti tratteggiate delle rette non si considerano, poiché il prodotto delle reazioni corrispondenti non rappresenta, in tali zone, il prodotto finale. Ad esempio, nel caso della (b), se prendiamo un punto (A) al di sotto della (b) e al di sopra della (a), si dovrebbe formare, per la reazione (b), il metallo M. Tuttavia, a causa della (a) M reagisce per formare  $M^{z+}$ . Si può così vedere che nella zona al di sopra della (a) e a sinistra della (c), il prodotto finale è sempre lo ione  $M^{z+}$ . In conclusione i tratti continui delle tre rette individuano tre zone nelle quali i prodotti finali delle reazioni sono rispettivamente il metallo M, lo ione  $M^{z+}$  e il composto MA.

## Diagrammi potenziale-pH

Poiché le reazioni elettrochimiche comunemente avvengono in soluzioni acquose, fu proposto dallo studioso belga Marcel Pourbaix di diagrammare i valori dei potenziali di equilibrio in funzione di un parametro che esprima la concentrazione degli ioni  $H^+$  ovvero in funzione del pH. Furono così introdotti i diagrammi potenziale/pH, inizialmente utilizzati soprattutto negli studi di corrosione, ma in seguito applicati a molti altri settori dell'elettrochimica.

Per illustrare il significato dei diagrammi potenziale/pH, costruiamo, in forma semplificata, il diagramma del ferro.

Consideriamo le seguenti specie:

- solidi: Fe,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$
- in soluzione:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$

per le quali siano noti i valori dei potenziali chimici (energia libera molare):

Specie	$\mu_0$ (kcal/mol)
Fe	0
$Fe^{2+}$	-20.3
$Fe^{3+}$	-2.53
$Fe_3O_4$	-242.4
$Fe_2O_3$	-177.1
$OH^-$	-37.59
$H_2O$	-56.69

Con le specie sopra indicate si possono scrivere le seguenti reazioni:

- (1)  $Fe^{2+} + 2e = Fe$
- (2)  $Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e = 3Fe + 4H_2O$
- (3)  $Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e = 3Fe^{2+} + 4H_2O$
- (4)  $Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e = 2Fe^{2+} + 3H_2O$
- (5)  $Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$
- (6)  $3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Fe_3O_4 + H_2O$

Per tutte, tranne per la (5) che non è una reazione elettrochimica, si possono calcolare i potenziali normali:

$$E_0 = \frac{-\sum v\mu_0}{zF} = \frac{-\sum v\mu_0}{z \cdot 23060}$$
, in cui compare il valore numerico 23060 se i potenziali chimici sono espressi in calorie.

Poiché ci si propone di riportare i potenziali delle reazioni in funzione del pH, occorre esplicitare il termine logaritmico che contiene  $a_{H^+}$  e  $a_{OH^-}$ . Ad esempio, per la reazione (2) si ha:

$$E_0 = \frac{\mu_{0Fe_3O_4} - 4\mu_{0H_2O}}{8 \times 23060} = -0.085$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{8F} \ln a_{H^+} = -0.085 - 0.06pH$$

Eseguendo i calcoli per tutte le reazioni e ponendo  $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1$ , si ottiene:

$$E_1 = -0.44$$

$$E_2 = -0.085 - 0.06pH$$

$$E_3 = 0.98 - 0.24pH$$

$$E_4 = 0.728 - 0.18pH$$

$$E_6 = 0.221 - 0.06pH$$

La (5) è una reazione chimica e per questa possiamo scrivere la condizione di equilibrio:

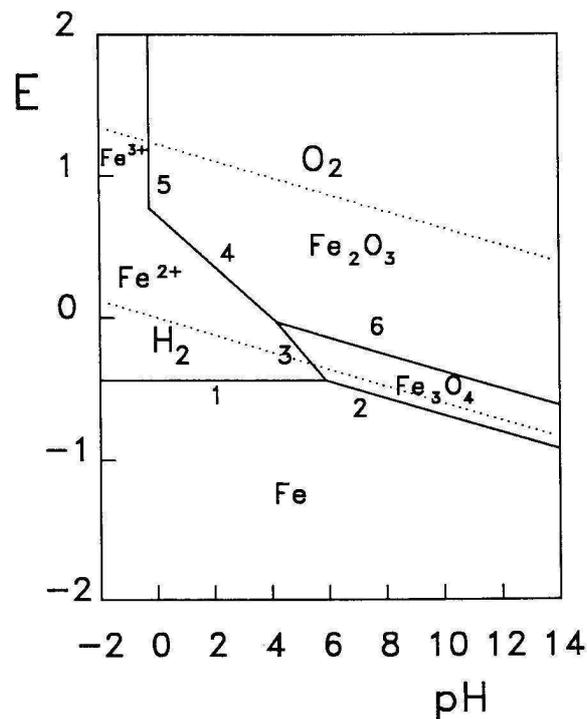
$$k_5 = \frac{a_{Fe^{3+}}^2}{a_{H^+}^6}$$

ovvero:  $\log k_5 = 2 \log a_{Fe^{3+}} + 6pH$

da cui, essendo:  $\log k_5 = \frac{-\sum v\mu_0}{1363} = -1.44$ , si ricava, per  $a_{Fe^{3+}} = 1$ ,  $pH = -0.24$ .

Quindi le condizioni di equilibrio della (5) sono rappresentate dalla retta verticale corrispondente a  $pH = -0.24$ .

Tracciando le rette corrispondenti alle espressioni del potenziale sopra ricavate e limitando la rappresentazione ai segmenti che delimitano zone aventi lo stesso prodotto finale, si ottiene il diagramma della figura, dove sono anche riportate le rette relative alle reazioni dell' $H_2$  e dell' $O_2$ .



## POTENZIALI INTERLIQUIDO

Un sistema elettrochimico può presentare, nella sequenza delle fasi che lo costituiscono, contatti tra due elettroliti (ad esempio, nella Pila Daniell, la soluzione di  $ZnSO_4$  è a contatto con quella di  $CuSO_4$ ). Quando questo si verifica, al contatto si origina una differenza di potenziale che prende il nome di potenziale interliquido  $E_L$ . L'entità e il tipo del potenziale interliquido dipendono da come viene realizzato il contatto: si possono avere potenziali di diffusione e potenziali di membrana.

### Potenziali di diffusione

Se le due soluzioni elettrolitiche sono separate da un diaframma poroso, cioè da un mezzo poroso isolante, la d.d.p. al contatto nasce per effetto della diffusione e dipende dalla differenza di mobilità elettrica tra il catione e l'anione. Questa d.d.p. si chiama potenziale di

diffusione e, per un elettrolita binario vale:  $E_d = (1 - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$ , dove  $t_+$  è il numero di

trasporto del catione,  $a_1$  e  $a_2$  sono le attività (concentrazioni) delle due soluzioni a contatto. Tale potenziale non è un potenziale di equilibrio, infatti esso varia nel tempo poiché le concentrazioni delle soluzioni tendono, in tempi lunghi, ad eguagliarsi. Pur non avendo valori elevati (al massimo poche decine di mV), il potenziale di diffusione è fonte di errore nelle misure potenziometriche (ad esempio nelle misure di pH). Per minimizzarlo si ricorre ad un dispositivo con il quale si frappone fra le soluzioni a contatto una soluzione molto concentrata di un elettrolita come KCl o  $NH_4NO_3$  che presentano valori quasi uguali delle mobilità del catione e dell'anione. Tale dispositivo, realizzato per lo più mediante un ponticello riempito della soluzione di KCl saturo oppure di  $NH_4NO_3$ , prende il nome di "ponte salino" (corto circuito elettrolitico).

### Potenziali di membrana

Si hanno quando le due soluzioni elettrolitiche a contatto sono separate da una membrana *semipermeabile* che sia impermeabile ad una specie ionica. In queste condizioni si stabilisce tra le due facce della membrana una d.d.p.  $E_m$  tale che il lavoro elettrico compiuto dagli ioni che attraversano la membrana compensi il lavoro osmotico dovuto alla differenza di concentrazione. Nel caso ideale studiato da Donnan si ha un'espressione particolarmente

semplice del potenziale di membrana, detto potenziale di Donnan:  $E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i^2}{a_i^1}$ , dove

$a_i^1$  e  $a_i^2$  sono le attività della specie ionica  $i$  che può attraversare la membrana, rispettivamente nella soluzione 1 e nella soluzione 2 tra di loro a contatto.

### Misura del potenziale di un elettrodo – Elettrodi di riferimento

Sia dato un generico elettrodo:



e si voglia determinarne il potenziale. Questo può essere ottenuto oltre che con il calcolo, applicando le formule viste in precedenza, mediante misura diretta della d.d.p. di una pila corrispondente alla catena galvanica:



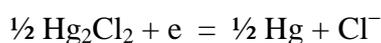
Nella quale è inserito un ponte salino // KCl // per rendere minimo il limite di incertezza connesso con il valore del potenziale interliquido. Tale pila utilizza un elettrodo ad idrogeno

in una soluzione di HCl di attività ionica media unitaria (corrispondente, per HCl a 25 °C, ad una soluzione 1,84 molale) e un *corto circuito elettrolitico* a base di KCl saturo per minimizzare i potenziali di diffusione sia verso la soluzione di HCl che verso la soluzione di ioni  $M^{Z+}$ . La misura della d.d.p. di questa pila è il potenziale dell'elettrodo  $M/M^{Z+}$ , definito secondo la convenzione esposta nei capitoli precedenti. Il risultato della misura espresso in V viene fatto seguire dalla sigla (NHE) per indicare che esso è riferito all'elettrodo ad idrogeno nelle condizioni standard (Normal Hydrogen Electrode).

Poiché l'elettrodo ad idrogeno è di uso piuttosto complicato, per le misure correnti, si preferisce misurare il potenziale di un elettrodo ricorrendo ad uno dei cosiddetti *elettrodi di riferimento*. Tra questi, quello più largamente usato è l'*elettrodo a calomelano*. Esso è un tipico elettrodo di seconda specie, rappresentabile dalla catena galvanica seguente:



cui corrisponde la reazione elettrochimica:



il cui potenziale:

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

dipende dall'attività di  $\text{Cl}^-$  nella soluzione di KCl. L'impiego di questo elettrodo di riferimento è ulteriormente semplificato se si usa una soluzione satura di KCl in presenza di cristalli di KCl che assicurano la saturazione al variare della temperatura. Si ha in tal modo il cosiddetto *elettrodo a calomelano saturo*, il cui potenziale normale  $E_0$  vale +0,2444 V (NHE), a 25 °C. Esso viene comunemente indicato con la sigla SCE (Saturated Calomel Electrode).

Un altro elettrodo di riferimento largamente usato è quello a cloruro d'argento, corrispondente alla catena:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ . Altri elettrodi di riferimento usati correntemente sono quelli a solfato mercurioso in soluzione solforica e quello ad ossido di mercurio in soluzione alcalina.

E' importante osservare che un elettrodo di riferimento, poiché il suo scopo è quello di misurare una d.d.p., non deve essere attraversato da corrente elettrica. Esso inoltre deve possedere i seguenti requisiti:

- **Stabilità:** il valore del potenziale dell'elettrodo di riferimento deve mantenersi costante nel tempo. Questa condizione richiede che all'elettrodo non avvengano reazioni elettrochimiche o chimiche parassite.
- **Riproducibilità:** deve poter essere preparato in base ad una "ricetta" che consenta di avere un valore riproducibile del suo potenziale.

Tutti gli elettrodi di riferimento sopra indicati sono elettrodi di seconda specie ed hanno un potenziale compreso tra 0 e 0.7 V (NHE).

---

## CENNI DI CINETICA ELETTROCHIMICA

---

Quando un sistema elettrochimico è attraversato da corrente elettrica esso non è in equilibrio e, di conseguenza, le reazioni elettrochimiche procedono con una velocità proporzionale alla intensità di corrente provocando nel sistema le conseguenti modificazioni chimico-fisiche.

La differenza tra la tensione  $V$  agli elettrodi di un sistema elettrochimico quando è attraversato da una corrente  $I$  e la tensione di equilibrio  $E$  dello stesso sistema comprende i termini di squilibrio energetico necessario per fare avvenire le reazioni:

$$\eta = V(I) - E$$

La grandezza  $\eta$  viene comunemente indicata con il termine di *sovratensione*. Ad essa, che contiene tutti i termini di squilibrio relativi alla velocità delle reazioni elettrochimiche che avvengono agli elettrodi, deve essere aggiunto il termine corrispondente alla dissipazione per caduta ohmica  $RI$  nell'elettrolita.

Si noti che la tensione  $V$  è funzione dell'intensità di corrente  $I$ , in quanto maggiore è la corrente che attraversa il sistema, maggiori sono le dissipazioni energetiche.

La suddetta relazione è naturalmente valida sia per i generatori, per i quali ( $V < E$ ) la tensione di lavoro alla corrente  $I$  è minore della tensione reversibile, che per gli elettrolizzatori ( $V > E$ ), per i quali la tensione applicata è maggiore di quella reversibile. A corrente nulla il sistema è in condizioni di reversibilità ( $\eta = 0$ ).

E' utile suddividere la sovratensione complessiva del sistema elettrochimico nei due termini  $\eta_c$  e  $\eta_a$  corrispondenti rispettivamente alla reazione catodica e a quella anodica. E' facile dimostrare che la relazione che esprime la differenza tra la tensione del sistema quando passa corrente e la tensione reversibile vale anche quando essa sia riferita ad un singolo elettrodo:

$$\begin{aligned} -\eta_c &= V_c(I) - E_c \\ \eta_a &= V_a(I) - E_a \end{aligned}$$

dove  $V_c$  è il potenziale del catodo quando passa la corrente  $I$  ed  $E_c$  il potenziale reversibile del catodo. Analogamente per quanto riguarda l'anodo. Il segno negativo della sovratensione catodica sta a significare che, per effetto degli squilibri energetici, il potenziale del catodo attraversato dalla corrente  $I$  è più negativo del potenziale reversibile, mentre quello dell'anodo è più positivo. Considerando il sistema elettrochimico complessivo scriveremo:

per un elettrolizzatore ( $V > E$ ),

$$V(I) = V_a(I) - V_c(I) = (E_a + \eta_a) - (E_c - \eta_c) = (E_a - E_c) + (\eta_a + \eta_c) = E + \eta$$

e per un generatore ( $V < E$ ),

$$V(I) = V_c(I) - V_a(I) = (E_c - \eta_c) - (E_a + \eta_a) = (E_c - E_a) - (\eta_c + \eta_a) = E - \eta$$

Se si introduce anche la dissipazione dovuta alla resistenza dell'elettrolita, le espressioni precedenti diventano:

$V(I) = E + \eta + RI$  per un elettrolizzatore e  $V(I) = E - (\eta + RI)$  per un generatore. In conclusione, per un elettrolizzatore la tensione da applicare alla cella quando passa la corrente  $I$  è maggiore di quella reversibile del termine ( $\eta + RI$ ), mentre per un generatore la tensione che si ottiene è minore di quella reversibile (a circuito aperto) di un analogo termine ( $\eta + RI$ ).

Le dissipazioni energetiche derivano dallo scostamento dalle condizioni di equilibrio conseguente il passaggio di corrente e sono proporzionali all'entità di tale scostamento. Considerando un singolo elettrodo al quale avvenga un'unica reazione elettrochimica, tale reazione è il risultato di un "meccanismo" costituito da diversi stadi in serie, che possono essere così esemplificati:

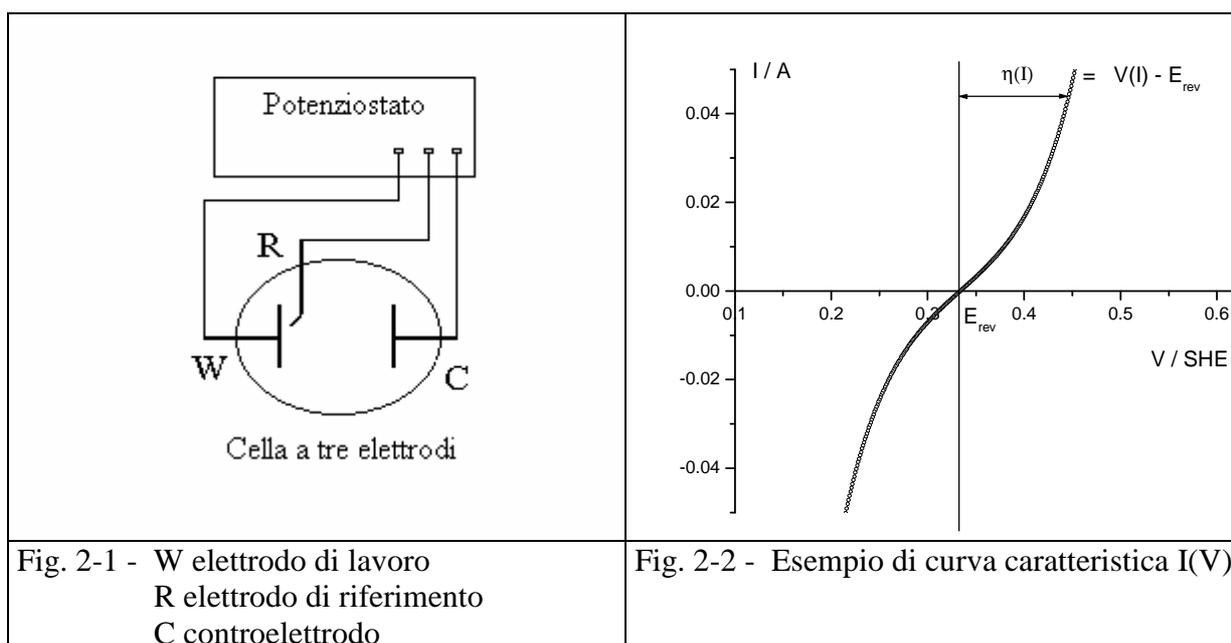
- Il trasporto delle specie reagenti dalla massa della soluzione fino in prossimità della superficie elettrodica.
- Eventuali reazioni chimiche di dissociazione o di adsorbimento sull'elettrodo per originare la specie chimica che partecipa alla reazione elettrochimica vera e propria.
- Il trasferimento di carica con passaggio di elettroni dall'elettrodo alla specie chimica per il processo catodico, oppure dalla specie chimica all'elettrodo per il processo anodico.
- Eventuali reazioni chimiche in soluzione o sull'elettrodo per formare i prodotti finali.

Ogni stadio contribuisce alla sovratensione totale con un termine specifico. Considerando le dissipazioni all'interfase elettrodo/elettrolita, globalmente per un elettrodo si scrive:

$\eta = \eta_{att} + \eta_{conc}$ , separando la sovratensione cosiddetta di "attivazione" o di "barriera" dalle cause di sovratensione che dipendono dalla concentrazione che comprendono in generale vari termini:  $\eta_{conc} = \eta_{diff} + \eta_{reaz} + \eta_{crist}$ , corrispondenti rispettivamente alla sovratensione di diffusione, a quella di reazione e a quella di cristallizzazione.

La sovratensione complessiva si può, come si è visto, misurare tracciando la cosiddetta curva caratteristica  $V(I)$  dell'elettrodo, ovvero applicando all'elettrodo potenziali diversi e misurando, in condizioni stazionarie, la corrente che attraversa l'elettrodo.

La fig. 2-1 riporta uno schema del dispositivo di misura, che per quanto visto a proposito della definizione di potenziale di elettrodo deve comprendere un elettrodo di riferimento ed un particolare alimentatore chiamato "potenziostato", capace di applicare una differenza di potenziale costante tra l'elettrodo in studio (W) e l'elettrodo di riferimento (R). La fig 2-2 riporta un esempio di curva caratteristica.



Normalmente la curva caratteristica viene tracciata per punti: si applica il potenziale desiderato regolando l'apposito comando del potenziostato, si aspetta un tempo sufficiente affinché la corrente rimanga costante e quindi si determinano i valori  $I$  e  $V$  ottenendo un punto della curva. Si ripete il procedimento e si ricava la curva nell'intervallo di potenziale desiderato. Le curve così ottenute si chiamano potenziostatiche o "stazionarie". Si possono anche tracciare facendo variare in modo continuo, con andamento lineare nel tempo, il potenziale, registrando contemporaneamente con un sistema di acquisizione dati i valori  $I, V$ . Queste curve si dicono "potenziodinamiche" e dipendono dalla velocità di variazione del potenziale.

La cinetica elettrochimica può essere studiata teoricamente analizzando le singole cause di sovratensione.

### *Sovratensione di diffusione*

Questo tipo di sovratensione si riferisce agli squilibri di concentrazione che si originano nella soluzione, in prossimità degli elettrodi, quando la cella è attraversata da corrente. Ad esempio se si considera una cella con due elettrodi di rame in una soluzione di solfato di rame e si fa passare corrente con un alimentatore esterno, si verifica una diminuzione di concentrazione di  $\text{Cu}^{2+}$  in vicinanza del catodo ed un aumento della stessa in vicinanza dell'anodo (fig. 2-3).

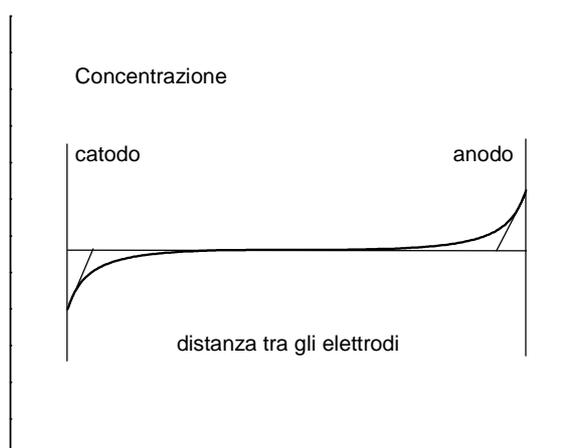


Fig. 2-3

Queste variazioni di concentrazione sono dovute al fatto che quando passa la corrente  $I$  al catodo si scaricano  $I/2F$  moli della specie reagente ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Contemporaneamente dalla soluzione arrivano sull'elettrodo  $t_+(I/2F)$  moli degli stessi ioni per trasporto elettrico. Quest'ultima quantità è minore della precedente perché il numero di trasporto è minore di 1.

Dal momento che il rifornimento di ioni è inferiore alla quantità degli stessi che si scaricano, si verifica una diminuzione di concentrazione degli ioni reagenti sulla superficie del catodo. Questa diminuzione di concentrazione provoca un gradiente di concentrazione (vedi la tangente iniziale al profilo di concentrazione della fig. 2-3) che origina a sua volta un flusso diffusivo degli stessi ioni verso il catodo, in modo tale da compensare la differenza rispetto al totale della corrente che passa. Si giunge così ad uno stato stazionario per cui:

$$I = I_t + I_d$$

Essendo  $I_t$  la corrente dovuta al trasporto elettrico degli ioni che si scaricano e  $I_d$  la corrente di diffusione degli stessi ioni.

La corrente di diffusione si può calcolare applicando la Legge di Fick:

$$\Phi_M = D_i S \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right),$$

in base alla quale il flusso molare (moli al secondo attraverso la superficie S) della specie  $i$  che diffonde dipende dalla diffusività  $D_i$  della specie e dal suo gradiente di concentrazione  $\partial C/\partial x$ . Poiché nel nostro caso la specie che diffonde è uno ione, moltiplicando il flusso molare per la carica dello ione si ha l'intensità della corrente di diffusione:

$$I_d = -2FD_{Cu^{2+}} S \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right),$$

il segno negativo deriva dal fatto che si tratta, nell'esempio scelto, di una corrente catodica.

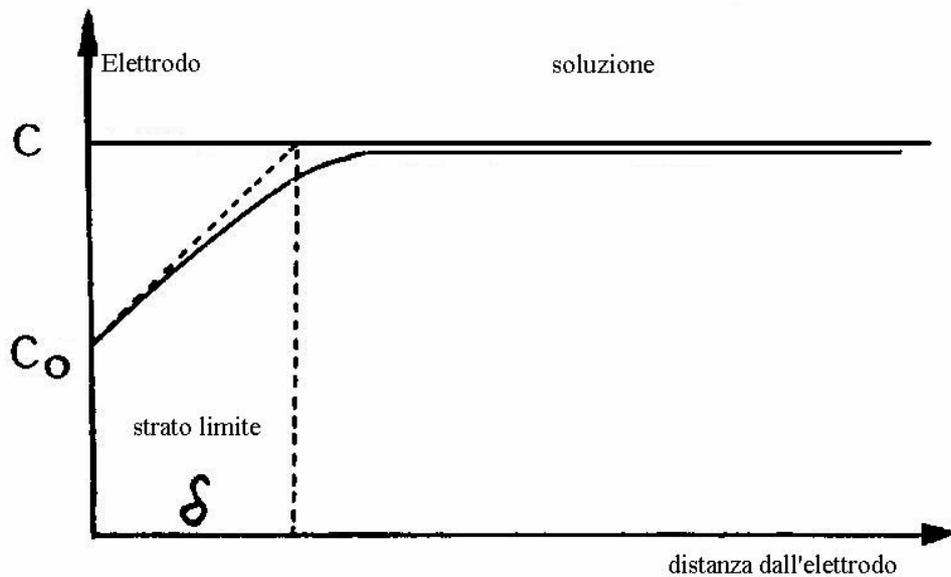


Fig. 2-4

Con riferimento al profilo di concentrazione in vicinanza del catodo, si può facilmente vedere (fig. 2-4) che:  $\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C - C_0}{\delta}$ , essendo  $\delta$  il cosiddetto “spessore dello strato limite di diffusione”, che per fenomeni di convezione naturale alla temperatura ambiente vale circa 0,05 cm in soluzioni acquose.

Risulta perciò:  $I_d = -2FD_{Cu^{2+}} S \frac{C - C_0}{\delta}$ .

Nel caso in cui il numero di trasporto della specie ionica che si scarica sia molto piccolo, la corrente è tutta corrente di diffusione, in quanto questo risulta essere l'unico meccanismo di rifornimento all'elettrodo dello ione che scompare per reazione elettrochimica.

Se si varia il potenziale (in senso catodico nell'esempio della scarica del  $Cu^{2+}$ ) per aumentare la velocità della reazione elettrochimica, la corrente può aumentare solo fino a quando può aumentare il gradiente di concentrazione, ovvero, se il valore dello spessore dello strato limite è fissato, sino a quando la concentrazione di  $Cu^{2+}$  sull'elettrodo risulta nulla. A questo punto si raggiungono le condizioni di *corrente limite di diffusione*, il che significa che per ulteriori variazioni del potenziale la corrente rimane costante, fino a che eventualmente non subentri un'altra reazione elettrochimica.

Per quanto visto sopra, la corrente limite di diffusione vale:  $I_l = -2FD_{Cu^{2+}} S \frac{C}{\delta}$ .

La fig. 2-5 mostra l'andamento tipico di curve catodiche con corrente limite di diffusione, al variare della concentrazione ( $C_1 < C_2 < C_3$ ) della specie che si scarica. Il diagramma, che è stato calcolato con una simulazione numerica, mostra sia le curve corrispondenti alla sola sovratensione di diffusione (a tratto sottile), sia quelle in cui è anche presente la sovratensione di attivazione (a tratto spesso). Si noti che anche il potenziale reversibile della reazione varia con la concentrazione.

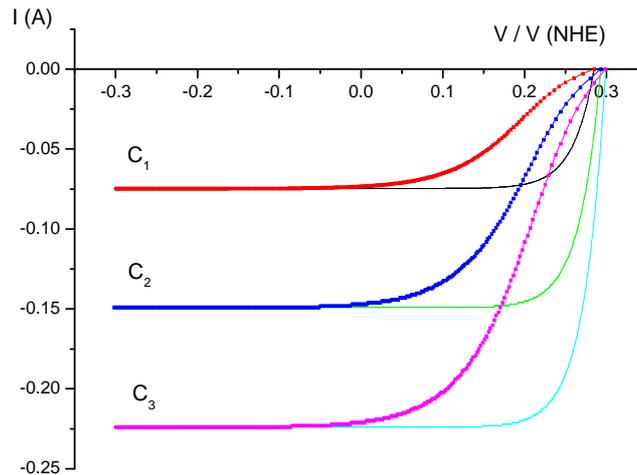


Fig. 2-5

Se si considera la sola sovratensione di diffusione, il calcolo della stessa in funzione della corrente può essere effettuato in modo semplice:

Trascurando le altre cause di sovratensione tranne la diffusione, risulta  $\eta_d = V(I) - E$ , e quindi l'unico squilibrio è dovuto a variazioni di concentrazione. Si può così scrivere per il potenziale dell'elettrodo quando passa corrente l'equazione valida in condizioni di equilibrio, mettendo però il valore attuale della concentrazione sull'elettrodo:

$$V(I) = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln C_0$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln C$$

$$\eta_d = V(I) - E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_0}{C}$$

Ricordando le espressioni sopra riportate della corrente di diffusione e della corrente limite di diffusione:  $I_d = -2FD_{Cu^{2+}} S \frac{C - C_0}{\delta}$ ;  $I_l = -2FD_{Cu^{2+}} S \frac{C}{\delta}$ ,

si ricava  $\frac{C_0}{C} = \frac{I - I_l}{I}$ , da cui, sostituendo nell'equazione precedente, si ottiene l'espressione

$$\text{analitica della sovratensione di diffusione: } \eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{I - I_l}{I}.$$

### *Sovratensione di attivazione*

La sovratensione di attivazione corrisponde allo squilibrio energetico connesso con il processo elementare di trasferimento di carica (per questo essa si chiama anche sovratensione di trasferimento di carica).

Ad esempio se si considera il meccanismo cinetico della reazione di sviluppo di idrogeno, esso è costituito da una sequenza di stadi cinetici:

1.  $(\text{H}^+)_{\text{sol}} = \text{H}^+$
2.  $\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}$
3.  $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$

1. Gli ioni idrogeno dal cuore della soluzione giungono in vicinanza dell'elettrodo causando squilibri di concentrazione.
2. Gli ioni idrogeno in prossimità dell'elettrodo (in uno stato energetico superiore a quello che hanno in soluzione) vengono neutralizzati dagli elettroni provenienti dall'elettrodo, formando idrogeno adsorbito sul metallo elettrodico.
3. L'idrogeno adsorbito (H) reagisce superficialmente per formare molecole ( $\text{H}_2$ ) e quindi svilupparsi sotto forma di bolle gassose.

Il secondo di questi stadi è quello che deve essere considerato per descrivere la sovratensione di attivazione.

Considerando le curve dell'energia dello ione e dell'atomo neutro in funzione della distanza dall'elettrodo (fig. 2-6) si osserva la presenza di una "barriera" energetica. Si riconduce così la trattazione di questo squilibrio come un classico fenomeno di attivazione. Questo significa che soltanto gli ioni che un'energia superiore a quella di attivazione catodica possono reagire con l'elettrone per trasformarsi in atomi neutri, mentre, dall'altra parte, gli atomi con energia maggiore di quella di attivazione in senso anodico possono essere ionizzati.

Nella Fig. 2-6 sono riportate due curve che rappresentano la "barriera di potenziale" all'interfase metallo/soluzione, la prima (curva tratteggiata) si riferisce ad un elettrodo in condizioni di equilibrio, la seconda (curva continua) si riferisce allo stesso elettrodo in condizioni di polarizzazione anodica, quando cioè è attraversato da una corrente anodica e quindi al suo potenziale reversibile si deve aggiungere il termine di sovratensione.

Il diagramma nella parte inferiore della fig. 2-6 rappresenta l'andamento schematico del potenziale all'interfase, mettendo in evidenza che il termine di sovratensione  $\eta$  si distribuisce nell'interfase in modo proporzionale alla distanza dall'elettrodo. Se si indica con  $\alpha$  (fattore di simmetria della barriera) la coordinata adimensionale della posizione della barriera, si dimostra facilmente che l'applicazione della sovratensione  $\eta$  fa crescere la sommità della barriera del termine  $(1 - \alpha)F\eta$ .

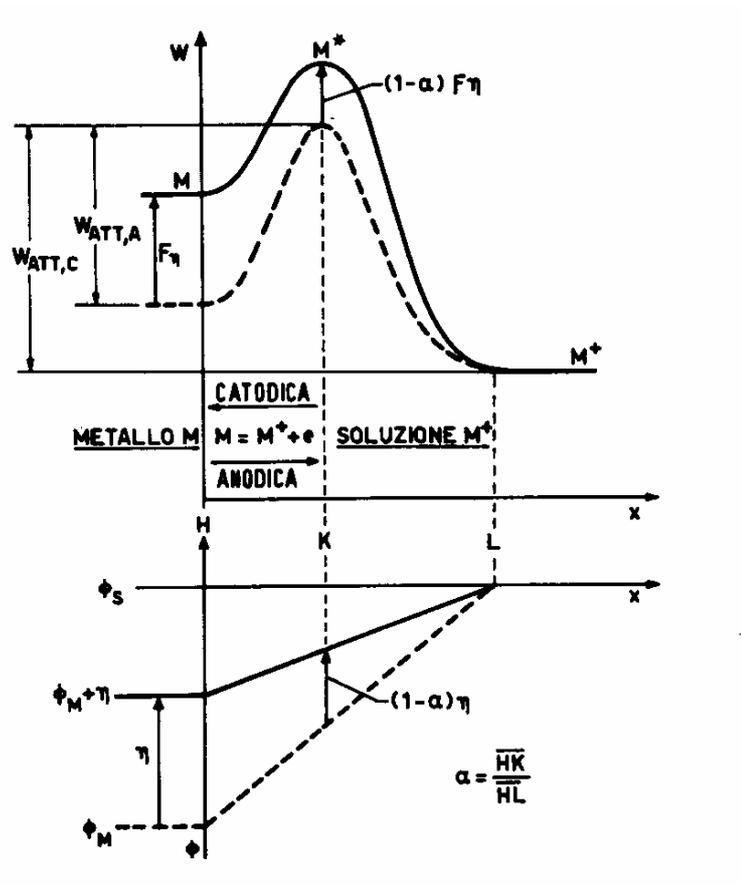


Fig. 2-6

E' così possibile determinare i valori dell'energia di attivazione per la reazione anodica e per quella catodica:

$$W_{ATT,A} = (W_{ATT,A})_{eq.} + zF\eta(1-\alpha) - zF\eta = (W_{ATT,A})_{eq.} - \alpha zF\eta$$

$$W_{ATT,C} = (W_{ATT,C})_{eq.} + zF\eta(1-\alpha)$$

Se si assume valida la legge di Arrhenius per esprimere la velocità di reazione:

$v = kC \exp(-W/RT)$ , dove  $C$  è la concentrazione dei reagenti,  $W$  l'energia di attivazione e  $k$  la costante cinetica di reazione, si ricavano per le velocità delle reazioni elettrochimiche ( $i_+$  = densità di corrente anodica;  $i_-$  = densità di corrente catodica) le seguenti espressioni:

$$i_+ = zFk_+ C_{Red} \exp(-W_{ATT,A}/RT)$$

$$i_- = -zFk_- C_{Ox} \exp(-W_{ATT,C}/RT)$$

$$i_+ = zFk_+ C_{Red} \exp\left(-\frac{(W_{ATT,A})_{eq.} - \alpha zF\eta}{RT}\right)$$

$$i_- = -zFk_- C_{Ox} \exp\left(-\frac{(W_{ATT,C})_{eq.} + (1-\alpha)zF\eta}{RT}\right)$$

La corrente "netta" che attraversa l'elettrodo è data dalla somma algebrica della corrente anodica e di quella catodica:  $i = i_+ + i_-$ , che, in condizioni di equilibrio diventa:

$i = 0$ ;  $i_+ + i_- = 0$ ;  $i_+ = |i_-| = i_0$ . La corrente  $i_0$  prende il nome di corrente di scambio; essa corrisponde all'equilibrio dinamico dell'elettrodo, che in condizioni di equilibrio presenta una velocità diretta e inversa uguali ed opposte.

Si ricava pertanto:

$$i_+ = i_0 = zFk_+ C_{Red} \exp\left(-\frac{(W_{ATT,A})_{eq.}}{RT}\right)$$

$$i_- = -i_0 = -zFk_- C_{Ox} \exp\left(-\frac{(W_{ATT,C})_{eq.}}{RT}\right)$$

per l'elettrodo in equilibrio, e:

$$i_+ = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)$$

$$i_- = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)$$

quando l'elettrodo è attraversato dalla corrente  $i$  con una sovratensione  $\eta$ .

Si ottiene così infine l'espressione della densità di corrente in funzione della sovratensione:

$$i = i_+ + i_- = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]$$

Questa relazione prende il nome di equazione di Butler-Volmer.

La Fig. 2-7 è la rappresentazione grafica dell'espressione precedente.

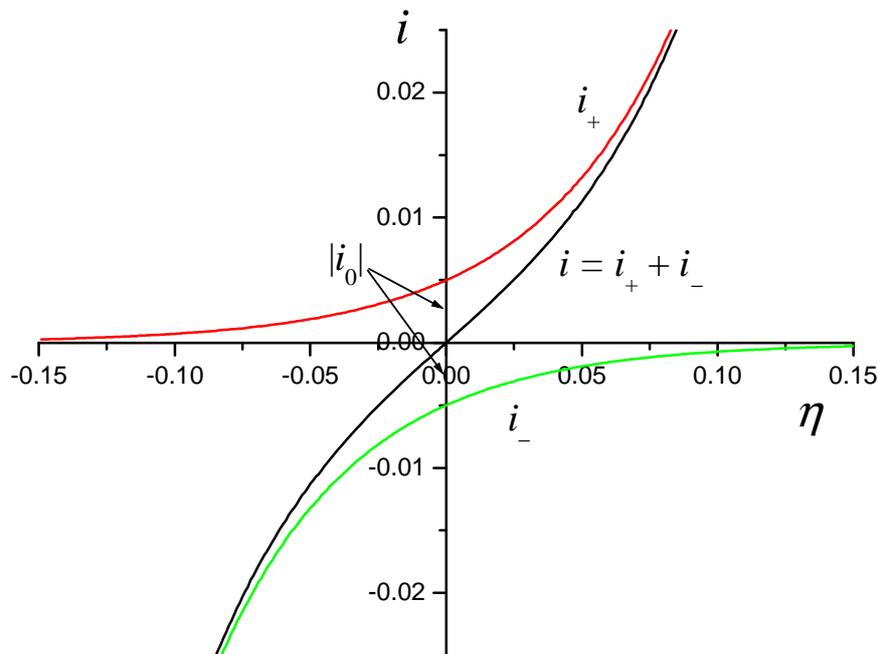


Fig. 2-7

Partendo dall'equazione di Butler-Volmer si possono fare due importanti semplificazioni: la prima corrisponde a valori elevati di sovratensione, l'altra a valori piccoli di sovratensione.

Se la sovratensione (sia catodica che anodica) è molto grande ( $\eta \rightarrow \infty$ ), uno dei due termini esponenziali può essere trascurato nell'equazione. Ad esempio per sovratensioni anodiche elevate si ha:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)$$

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha z F \eta}{RT}$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i$$

$$\eta = a + b \log i$$

mentre per sovratensioni catodiche elevate si ha:

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)$$

$$\ln|i| = \ln i_0 - \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln|i|$$

$$\eta = a - b \log|i|$$

In entrambi i casi, quando l'elettrodo opera lontano dalle condizioni di equilibrio se lo squilibrio è causato dalla sovratensione di attivazione, vale la cosiddetta legge di Tafel, secondo la quale la sovratensione è funzione lineare del logaritmo della densità di corrente:

$$\eta = a + b \log i$$

in cui le costanti  $a$  e  $b$  hanno il significato sopra riportato. Tali costanti sono teoricamente determinate da due parametri cinetici importanti: la corrente di scambio  $i_0$  e il fattore di simmetria della barriera  $\alpha$ . Si noti che per  $z=2$  e  $\alpha=1/2$  il valore di  $b$  risulta 120 mV/decade.

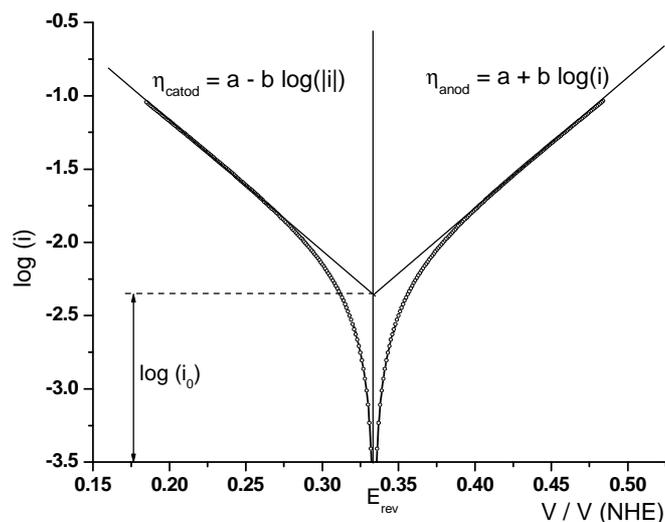


Fig. 2-8

La fig. 2-8 riporta gli andamenti  $\log(i)/V$  dell'equazione di Tafel. Si noti che vicino al potenziale di equilibrio, l'andamento devia dalla linearità per l'influenza non trascurabile dell'altro termine esponenziale: al potenziale reversibile, essendo  $i=0$ ,  $\log i \rightarrow -\infty$ .

Nel caso invece della semplificazione per sovratensione tendente a zero, si ottiene, sviluppando in serie di Taylor i termini esponenziali dell'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[ 1 + \frac{\alpha z F}{RT} \eta - 1 + \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta \right] = i_0 \frac{z F}{RT} \eta$$

Questa relazione rappresenta una retta che, nel diagramma della fig. 2-7 è la retta tangente alla curva  $i(\eta)$  per  $\eta=0$ . Se consideriamo la derivata  $d\eta/di$ :

$$\frac{d\eta}{di} = R_p = \frac{RT}{z F i_0}$$

si vede che questa derivata ha le dimensioni di una resistenza elettrica (resistenza di polarizzazione  $R_p$ ) e rappresenta la resistenza che l'elettrodo oppone alle variazioni di potenziale. Si definisce elettrodo idealmente polarizzabile un elettrodo che ha una resistenza di polarizzazione infinita e, corrispondentemente, la curva nel diagramma  $i/V$  è una retta orizzontale. Al contrario, per un elettrodo idealmente non polarizzabile, la resistenza di polarizzazione è nulla e la retta nel diagramma  $i/V$  è verticale. Nel primo caso si può variare il potenziale a piacere senza che fluisca corrente nel circuito, nel secondo il potenziale non può essere spostato dal valore di equilibrio per gli elevatissimi valori (infiniti) della corrente che si produrrebbero. In pratica la resistenza di polarizzazione assume valori finiti che possono variare da frazioni di  $\Omega$  a molti  $M\Omega$ .

---

## LA CONVERSIONE ELETTROCHIMICA DELL'ENERGIA

---

In teoria esistono molte possibilità di combinare due elettrodi per costruire un generatore elettrochimico. Tuttavia, i sistemi che possono essere effettivamente utilizzati in pratica devono soddisfare una serie di importanti requisiti:

1. Le reazioni di elettrodo devono essere veloci per evitare che la tensione di cella si abbassi drasticamente sotto carico. Nel caso di sistemi ricaricabili anche le reazioni di carica devono essere veloci.
2. I due processi elettrolici devono avere potenziali di equilibrio abbastanza lontani uno dall'altro per fornire una tensione di cella a circuito aperto adeguata. Una semplice regola di prima approssimazione fissa in almeno 1 V la tensione a circuito aperto e un valore minimo di tensione sotto carico di 0,5 V.
3. I reagenti che partecipano alla reazione complessiva debbono reagire solo quando il circuito è chiuso, in altre parole l'*autoscarica* deve essere trascurabile.
4. Il generatore deve avere un'energia specifica ed una potenza specifica elevate.
5. I componenti del generatore devono essere poco costosi e disponibili. Dovrebbero anche essere non tossici e la batteria dovrebbe avere caratteristiche tali da poter essere immessa tra i materiali di rifiuto senza provocare problemi di tipo ambientale.

### Pile e accumulatori

Pile ed accumulatori sono dispositivi elettrochimici che trasformano l'energia chimica di una reazione in energia elettrica. Le pile (dette anche generatori primari) sono dispositivi non ricaricabili, mentre gli accumulatori (o generatori secondari) sono dispositivi ricaricabili. Per gli accumulatori infatti, alla fase di scarica, durante la quale (come in una pila) i reagenti si trasformano nei prodotti fornendo energia elettrica, è possibile far seguire una fase di carica, con la quale fornendo energia elettrica al sistema, mediante un opportuno alimentatore esterno, si ottiene la trasformazione inversa dei prodotti nei reagenti. Pertanto, un accumulatore è un generatore elettrochimico che può essere ricaricato dall'esterno e riportato nello stato iniziale di carica. Il sistema può così essere utilizzato ciclicamente un gran numero di volte. In questo senso si può dire che il generatore secondario consente di "accumulare" l'energia elettrica fornita durante la carica sotto forma di energia chimica (dei reagenti) che verrà utilizzata convertendola in energia elettrica nella fase di scarica.

### Pile a combustibile

Le "pile a combustibile" o *fuel cells* sono generatori elettrochimici particolari. Per essi i reagenti, allo stato fluido, vengono riforniti alla cella in modo continuo da serbatoi esterni alla cella stessa, contemporaneamente vengono eliminati gli eventuali prodotti della reazione. In questo modo la produzione di energia elettrica dipende dalla quantità di "combustibile" che viene inviato alla cella. Il nome di "pile a combustibile" deriva dalla prima applicazione che è stata quella di utilizzare l'idrogeno come se fosse un combustibile da bruciare in un sistema con aria od ossigeno. A causa della elevata entità dei fenomeni irreversibili connessi con le reazioni elettrochimiche, nelle quali intervengono specie gassose che impongono la realizzazione di un contatto tra tre fasi (solido, liquido e gas), si debbono impiegare catalizzatori di riduzione dell'ossigeno e di ossidazione del reagente che funziona da combustibile (ad esempio l'idrogeno) oppure si deve operare a temperature elevate.

A temperatura ambiente i catalizzatori che hanno dato i migliori risultati sono basati su metalli nobili (platino) che hanno lo svantaggio di essere molto costosi. In acido fosforico a circa 150 °C si possono usare elettrodi a substrato grafitico poroso, del tipo *teflon bonded*, trattati con catalizzatori al platino o leghe di platino. A temperature elevate (450 °C) si possono impiegare carbonati fusi

come elettrolita ed elettrodi metallici di Ni ed ossidi di nichel sinterizzato. L'elettrolita può essere supportato da una matrice ceramica porosa di allumina.

### Energia e carica immagazzinata

Come visto nella parte generale, da un punto di vista energetico, il processo di conversione dell'energia chimica segue le leggi generali della termodinamica secondo le quali in condizioni di equilibrio, a temperatura e pressione costanti, all'energia libera  $\Delta G$  corrisponde una f.e.m.  $E = -\Delta G/zF$ . In condizioni di squilibrio, quando cioè il generatore eroga l'energia elettrica facendo passare nel circuito esterno una certa intensità di corrente  $I$  con la differenza di potenziale  $V$ , i fenomeni irreversibili degradano parte dell'energia trasformata, cosicché  $V$  risulta tanto minore di  $E$  quanto maggiore è l'intensità di corrente  $I$ . I fenomeni irreversibili, che accompagnano sempre le trasformazioni dell'energia, dipendono sia dalla cinetica delle reazioni, cioè dagli squilibri chimici ed elettrici che occorre mantenere per avere una determinata velocità di reazione, sia dalle cadute ohmiche nei conduttori di prima e di seconda specie che garantiscono la continuità elettrica del circuito.

L'energia teorica di un generatore è data da  $zFE$  ed è riferita al quantitativo espresso in moli dei reagenti che partecipano alla reazione.

Per poter confrontare l'energia teoricamente immagazzinabile nei diversi generatori, conviene far riferimento alla cosiddetta *energia specifica teorica* ovvero all'energia  $zFE$  divisa per la massa calcolata considerando le quantità stechiometriche dei reagenti.

Se  $m_i$  sono i coefficienti stechiometrici delle specie che partecipano come reagenti alla reazione caratteristica del generatore e  $M_i$  i loro pesi molecolari, l'energia specifica teorica riferita all'unità di massa vale:

$$W_s = \frac{z 26,8 E}{\sum m_i M_i} \quad \text{Wh/kg}$$

dove il termine numerico 26,8 rappresenta il valore della quantità di elettricità corrispondente a  $F$  espresso in Ah.

Per il calcolo dell'energia specifica pratica si deve tener conto del fatto che la tensione  $V$  di utilizzazione del generatore è minore di quella reversibile  $E$ , che i reagenti vengono utilizzati solo in parte e, infine, che la massa complessiva del generatore comprende anche molti materiali inerti (contenitore, supporti, separatori, collegamenti ecc.), materiali che, pur non partecipando alle reazioni elettrochimiche, sono indispensabili per realizzare il sistema.

Indicando con  $\xi_i$  il coefficiente di utilizzazione del reagente  $i$  e con  $\theta$  la frazione in peso degli inerti l'energia specifica pratica può essere calcolata con la:

$$W_s = \frac{z 26,8 V}{\sum \frac{m_i M_i}{\xi_i}} (1 - \theta) \quad \text{Wh/kg}$$

Oltre all'energia specifica riferita alla massa, in alcuni casi viene indicata l'energia specifica riferita al volume ( $\text{Wh/dm}^3$ ), quando nelle applicazioni il volume rappresenta il parametro più importante.

Nella tabella seguente sono riportati a titolo di esempio i valori delle energie specifiche per alcuni generatori tradizionali.

Generatore	Wh/kg	Wh/dm <sup>3</sup>
Zn/KOH/MnO <sub>2</sub>	37	135
Zn/HgO	100	470
Zn/Ag <sub>2</sub> O	130	515
Li/FeS <sub>2</sub>	130	400
Li/CuO	135	570
Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PbO <sub>2</sub>	35	70
Ni/Cd	50	80
Ni/Fe	27	55

Per illustrare l'applicazione delle formule precedenti, facciamo l'esempio dell'accumulatore al piombo, per il quale si voglia calcolare sia l'energia specifica teorica che quella pratica.

Reazione:



I reagenti da considerare sono quindi:

Pb (peso molecolare 207)

PbO<sub>2</sub> (peso molecolare 239)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (peso molecolare 98)

E = 2,1; z = 2

**Energia specifica teorica:**

$$W_s = \frac{z \cdot 26,8 E}{\sum m_i M_i} = \frac{2 \times 26,8 \times 2,1}{207 + 239 + 2 \times 98} = 0,175 \text{ Wh/g} = 175 \text{ Wh/kg}$$

**Energia specifica pratica:**

Per eseguire il calcolo dell'energia specifica pratica bisogna conoscere i coefficienti di utilizzazione dei reagenti e la percentuale in peso degli inerti.

Piombo: coefficiente di utilizzazione 0,55;

Biossido di piombo: coefficiente di utilizzazione 0,52;

Acido solforico: si usa una soluzione di acido solforico di densità 1,28 g/cm<sup>3</sup> (38% in peso di acido solforico). Inoltre si deve considerare che al termine della scarica deve rimanere un certo quantitativo di acido, è quindi necessario metterne una quantità iniziale maggiore, stimata in questo esempio del 25%. Si valuta così il coefficiente di utilizzazione dell'acido:

quantità di acido puro:  $2 \times 98 = 196 \text{ g}$ ;

quantità di soluzione:  $2 \times 98 / 0,38 = 515,8 \text{ g}$  (soluzione di densità 1,28)

maggiorazione del 25% per avere al termine della scarica ancora una certa quantità di acido solforico (ad esempio di densità 1,18 g/cm<sup>3</sup>):  $515,8 \times 1,25 = 644,7 \text{ g}$ .

Il coefficiente di utilizzazione dell'acido solforico vale pertanto:  $196 / 644,7 = 0,3$

La percentuale di inerti è stimata al 47% del peso totale del generatore.

Sostituendo i valori numerici precedenti si ottiene:

$$W_s = \frac{z \cdot 26,8 V}{\sum \frac{m_i M_i}{\xi_i}} (1 - \theta) = \frac{2 \times 26,8 \times 2}{\frac{207}{0,55} + \frac{239}{0,52} + \frac{2 \times 98}{0,3}} \times 0,53 = 0,038 \text{ Wh/g} = 38 \text{ Wh/kg}$$

Si noti che il valore dell'energia specifica pratica è di quasi 5 volte inferiore a quello teorico. Per migliorare tale rapporto è necessario ottimizzare il sistema per aumentare i coefficienti di utilizzazione e per ridurre il peso relativo degli inerti.

L'energia elettrica effettivamente erogata dal generatore nelle condizioni di utilizzazione non può essere valutata con le formule precedenti, ma deve essere determinata dai dati sperimentali  $V(I, t)$ ,

$$W_u = \int_0^q V(I) dq = \int_0^t VI dt$$

### Capacità

Oltre all'energia di un generatore, un dato di grande interesse è la cosiddetta *capacità* ovvero la quantità di elettricità (usualmente espressa in Ah) che il generatore è in grado di erogare nel corso della scarica.

Per conoscere la capacità di un generatore (carica accumulata), si considera il prodotto della massa  $G_j$  per il coefficiente di utilizzazione dei reagenti; se  $j$  è il reagente per il quale tale prodotto è minore, applicando la legge di Faraday si ottiene:

$$C = z 26,8 \frac{G_j \xi_j}{m_j M_j} \text{ Ah}$$

La capacità  $C$  è funzione dell'intensità della corrente, poiché i coefficienti di utilizzazione sono essi stessi funzione dell'intensità della corrente di scarica. Generalmente la dipendenza ora citata è descritta dalla legge di potenza (Peukert)  $C = I t^m$  con  $m < 1$  (ad esempio per gli accumulatori al piombo  $m \cong 0,8$ ).

La corrente di scarica viene espressa in frazioni del numero che esprime la capacità: per esempio una corrente  $C_3$  è la corrente ottenuta dividendo  $C$  per 3 cioè l'intensità di corrente che scarica il generatore in 3 ore. Per fare un esempio numerico la corrente di scarica  $C_5$  per una batteria di 20 Ah (capacità nominale), che corrisponde alla corrente necessaria per scaricare la batteria in 5 h, si ottiene dividendo la capacità per 5:  $I = 20/5 = 4$  A. Quando la scarica è molto veloce ( $< 1$  h) si usa un'indicazione del tipo  $nC$  dove il reciproco di  $n$  è in ore il tempo di scarica. Per esempio l'intensità di scarica  $2C$  significa scaricare la batteria in 0,5 ore.

La capacità che viene riportata sulla targa della batteria (capacità nominale) è normalmente riferita ad una scarica molto lenta (per gli accumulatori al piombo 20 h,  $C_{20}$ ). Per le pile si usa invece dare un dato di capacità che si riferisce a scariche su un carico costante (resistenza) il cui valore è definito dagli organismi di standardizzazione per ogni tipo di pila.

### Mantenimento della carica e la vita

La *vita* o durata di un generatore elettrochimico ha significato diverso per i sistemi primari (pile) rispetto ai sistemi secondari (accumulatori).

Nel primo caso, infatti, la vita dipende da fenomeni di *autoscarica* che sono connessi con reazioni secondarie indesiderate, dovute alla decomposizione del solvente, sempre presenti (essendo la loro entità limitata solo da aspetti cinetici) quando la tensione del generatore supera quella di decomposizione del solvente che costituisce la soluzione elettrolitica (1,228 V per l'acqua). Tali reazioni secondarie rendono il sistema instabile e consumano i reagenti senza produrre energia elettrica.

Ad esempio nel caso dell'elettrodo di zinco delle pile Leclanché, il potenziale a circuito aperto, prossimo a -0,76 V (NHE), è molto minore di quello relativo alla reazione di sviluppo dell'idrogeno in una soluzione neutra (-0,4 V (NHE)). Poiché la sovratensione dell'idrogeno sullo zinco pur essendo molto elevata non impedisce del tutto lo sviluppo di idrogeno, occorre aggiungere degli *inibitori* per aumentare tale sovratensione e diminuire l'autoscarica.

Nel caso dei generatori primari l'autoscarica determina anche la vita del sistema, nel caso dei generatori secondari l'autoscarica limita la cosiddetta *vita a magazzino*, che normalmente è dell'ordine di 8-24 mesi.

La vita di un generatore secondario, poiché esso per sua natura può essere ricaricato, è soprattutto limitata dal numero di cicli di carica e scarica che possono essere eseguiti (tipicamente sino a 500-1000 per gli accumulatori al piombo, 2000-3000 per quelli nichel-cadmio). Il numero di cicli ottenibili dipende da numerosi fattori e in particolar modo dalla profondità della scarica; all'aumentare di essa il numero di cicli si riduce sensibilmente. Questa influenza si spiega per il fatto che le specie chimiche coinvolte nella reazione hanno volumi molari diversi e, di conseguenza, la materia attiva tende a sbriciolarsi durante il ciclaggio. Anche l'intensità di corrente di scarica e carica influisce sulla vita, soprattutto per la sua influenza sulla struttura cristallina dei reagenti

Un ultimo effetto sulla vita del sistema è riconducibile ai fenomeni di corrosione degli elettrodi e dei collettori di corrente (catodico ed anodico); la velocità con la quale avvengono questi fenomeni dipende dal potenziale degli elettrodi, dall'elettrolita, dai metalli e dalla temperatura.

### Caratteristiche di scarica dei generatori

La variazione della tensione del generatore in funzione del tempo per una corrente di scarica costante, oppure con un carico resistivo costante, è detta *caratteristica di scarica*. In un generatore ideale la tensione dovrebbe restare costante finché non si esaurisca la parte utilizzabile dei materiali reagenti, quindi dovrebbe cadere rapidamente a zero. In pratica l'andamento della tensione nel tempo è quello indicato nella fig. 3-1 in cui si vede che la tensione decresce nel tempo presentando un flesso molto allungato.

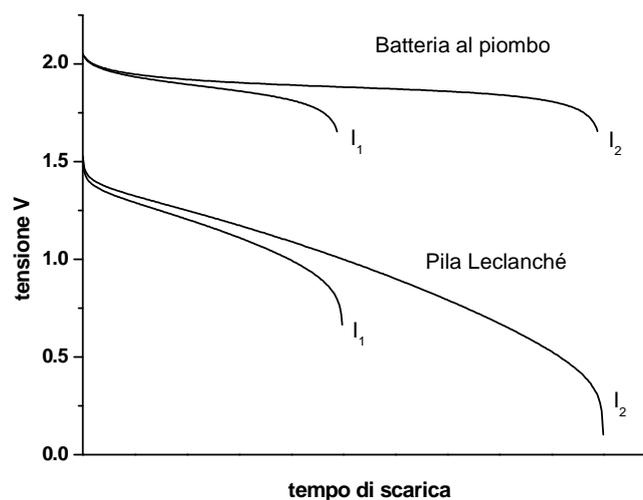


Fig. 3-1 – Curve di scarica di una batteria al piombo e di una pila Leclanché per due diversi valori della corrente di scarica ( $I_1 = 2I_2$ ).

L'andamento inoltre è fortemente influenzato dalla corrente di scarica. La spiegazione di tale andamento è dovuta a due effetti principali. Con il progredire del consumo dei reagenti attivi dell'elettrodo si verifica una diminuzione dell'area attiva disponibile, producendo, a corrente costante, un aumento della densità di corrente reale che comporta un aumento degli effetti dissipativi dovuti sia alla sovratensione di attivazione che a quella di concentrazione. Occorre inoltre considerare che la reazione avviene prevalentemente nelle zone più superficiali dell'elettrodo (si osservi che nella maggior parte dei casi gli elettrodi sono costituiti da materiale attivo poroso) dove i fenomeni di trasporto di massa sono più veloci. Tuttavia, al progredire della scarica le reazioni elettrodeiche interessano sempre di più la struttura interna dell'elettrodo (perché la parte esterna ha già reagito) causando l'aumento della sovratensione di diffusione. Questo fenomeno è particolarmente importante per gli accumulatori al piombo per i quali il volume specifico del prodotto solfato di piombo è tre volte maggiore di quello del piombo e una volta e

mezzo quello del biossido di piombo, provocando durante la scarica un notevole restringimento del diametro dei pori della materia attiva.

### **Prestazioni dei generatori**

Le caratteristiche qualificanti che debbono essere considerate per le prestazioni delle pile e degli accumulatori sono generalmente l'elevata potenza specifica pratica e l'elevata energia specifica pratica, oltre alla lunga durata, al basso costo dei materiali e alla loro compatibilità con l'ambiente. Tuttavia rendere massimi contemporaneamente i valori di potenza specifica ed energia specifica è abbastanza difficile poiché i due parametri sono in relazione inversa tra loro. Infatti all'aumentare della corrente di scarica (a cui corrisponde un aumento di potenza), diminuisce la tensione della cella (a causa dell'aumento delle sovratensioni) e quindi diminuisce la sua energia specifica. Conseguentemente viene scelto un valore di compromesso che consenta di operare con potenze accettabili senza abbassare troppo il valore dell'energia.

### **Costo dell'energia elettrica dei generatori**

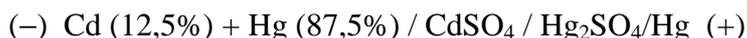
Il costo per kWh dell'energia elettrica di un generatore primario può essere valutato direttamente dai costi di produzione della batteria e dal suo contenuto energetico. Per un sistema secondario il calcolo è più complesso poiché ai costi di carica devono essere aggiunti, in misura appropriata, i costi complessivi di produzione della batteria (suddividendoli per i cicli di carica e scarica previsti). Anche per le fuel cells devono essere valutati separatamente i costi di investimento e i costi di consumo del reagente *combustibile*.

A titolo di esempio il costo per una pila Leclanché è di circa 400-600 Euro/kWh che è da considerarsi nella zona dei costi bassi per i generatori primari. Questo valore, se confrontato con i costi di produzione dell'energia elettrica tradizionale (circa 0,1 Euro per kWh), mette in risalto l'entità dei costi che dobbiamo pagare per il vantaggio di avere energia elettrica "portabile". Per i sistemi secondari, ovviamente, i costi sono molto più bassi. Ad esempio per gli accumulatori al piombo si può stimare un costo di circa 1 Euro/kWh. Tale divario rispetto ai sistemi primari è dovuto che il costo di costruzione si ripartisce su un gran numero di cicli di utilizzazione.

## **DESCRIZIONE DEI PRINCIPALI TIPI DI GENERATORI**

Vi sono generatori che, pur non avendo oggi nessuna importanza applicativa, appartengono alla storia dell'elettrochimica: la pila Volta (Cu/Zn del 1796), la pila Daniell (Cu/Zn reversibile del 1836), quella di Grenet (Zn/bicromato di potassio del 1850). Queste pile avevano lo svantaggio di presentare una autoscarica molto elevata al punto che nei periodi di inattività era necessario togliere gli elettrodi dall'elettrolito.

Un'altra pila di importanza storica è la pila Weston, impiegata come campione di differenza di potenziale elettrico (di f.e.m.) fin dall'inizio del '900. La pila è costituita da un elettrodo di amalgama di cadmio al 12.5% e da un elettrodo di solfato mercurioso. Si può rappresentare la catena galvanica come:



Questo tipo di pila esiste in due versioni: satura e insatura.

Nel primo tipo l'elettrolito è una soluzione satura di solfato di cadmio a tutte le temperature (Ricordiamo che una soluzione si definisce satura quando è presente un corpo di fondo, che nel caso della pila Weston è costituito da cristalli di solfato di cadmio).

Nel secondo tipo di pila, quella insatura, l'elettrolito è una soluzione satura alla temperatura di 4°C. Questo implica che l'elettrolita non è saturo alla temperatura ambiente.

Sempre nella storia dell'elettrochimica esistono altri sistemi che furono realizzati, quasi tutti, a fine ottocento inizio novecento. Tra i più conosciuti, la batteria al piombo detta di Planté (1855), quella

di Faure (1881), le batterie Fe-Ni, e, più recentemente, quelle Ni-Cd. Sono anche da ricordare le pile HgO-Zn di Ruben e la Zn-aria di Schumaker (entrambe prodotte a partire dall'inizio degli anni Trenta). L'evoluzione tecnologica e lo sviluppo di nuovi materiali ha portato ad un costante sviluppo di questi sistemi.

La classificazione dei generatori elettrochimici può essere fatta raggruppandoli in base al tipo di elettrolita utilizzato. La tabella di seguito riassume i generatori maggiormente commercializzati.

	<b>GENERATORI PRIMARI e pile a combustibile</b>	<b>GENERATORI SECONDARI</b>
<b><u>Elettrolita acquoso</u></b>	Cd-HgO H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> Idrocarburi-O <sub>2</sub> , aria Al-aria Zn-aria, Ossidi (Mn, Ag)	Pb-acido Zn-Br <sub>2</sub> MH, Cd, Fe, Zn-Ni Ag-Zn Zn-aria
<b><u>Elettrolita organico</u></b>	Li-Solfuri, Ossidi	Li-Cl <sub>2</sub> , Solfuri
<b><u>Elettrolita inorganico acquoso</u></b>	Li-SO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , POCl <sub>3</sub>	Li-Ossidi, Composti intercalaz. Li-ione Li polimeri
<b><u>Elettrolita solido</u></b>	H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> , Idrocarburi-O <sub>2</sub> , aria Li-I <sub>2</sub> Na-Br	Na-S
<b><u>Sali Fusi</u></b>	Idrocarburi-O <sub>2</sub> , aria	Al(Li)-FeS <sub>2</sub> Na-NiCl <sub>2</sub> -Ni (Zebra)

## GENERATORI PRIMARI

Questo gruppo di sistemi di generatori comprende i sistemi non ricaricabili, nei quali i reagenti e i prodotti procedono nella reazione fino a quando non sono esauriti. Tra i più comuni e più importanti ricordiamo le pile Leclanché (Zn/NH<sub>4</sub>Cl/MnO<sub>2</sub>), le pile alcaline (Zn/KOH/MnO<sub>2</sub>), le pile Zn/HgO (Ruben-Mallory) e le pile al litio.

### Pila Zn-MnO<sub>2</sub> (pila Leclanché)

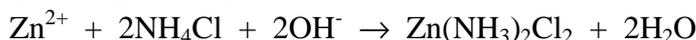
Questo diffusissimo sistema, chiamato anche impropriamente pila zinco-carbone, è costituito da un elettrodo positivo di biossido di manganese, da un elettrodo negativo di zinco e da una soluzione acquosa di cloruro di ammonio vicina alla neutralità. L'elettrolita, usualmente, contiene anche quantità variabili di cloruro di zinco. La catena galvanica che rappresenta il sistema è:



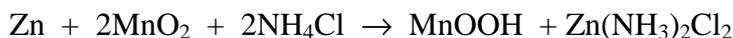
L'indicazione del carbone C, non è importante per il funzionamento elettrochimico del sistema ma indica la presenza di polvere fine di carbone mescolata al biossido di manganese per aumentare la conduttività elettronica della materia attiva.

La versione moderna prevede una struttura cilindrica costituita da un contenitore di zinco (che funge da portacorrente anodico) entro cui viene alloggiata una miscela di ossido di manganese e polvere di carbone finemente suddiviso, avvolta intorno ad una barretta di carbone (che funge da portacorrente catodico). L'elettrolita acquoso, contenente cloruro di ammonio e cloruro di zinco, viene gelificato aggiungendo amido o metil-cellulosa, al fine di conferire alla pila la classica configurazione "a secco".

Le reazioni sono:



Reazione complessiva:



Tensione di cella: tra 1,5 e 1,6 V

Energia specifica teorica: 245 Wh/kg

Energia specifica pratica (scarica lenta): 80 Wh/kg

Potenza specifica (per tempi brevi): 10 W/kg

Tempo di immagazzinamento (shelf-life) a temperatura ambiente: 3 anni

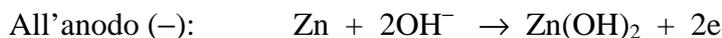
### **Pila alcalina Zn/MnO<sub>2</sub>**



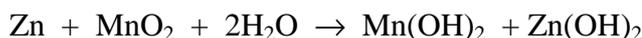
Questo generatore, comunemente chiamato “pila ad alta capacità” (o anche pila alcalino-manganese), rappresenta un miglioramento della pila Leclanché. Le differenze principali riguardano l'elettrolita che, essendo costituito da una soluzione concentrata di KOH, consente la riduzione del biossido di manganese a Mn(II), con un netto aumento della capacità del sistema. Inoltre l'elettrodo di zinco è costituito da una sospensione in soluzione alcalina di zinco metallico in polvere, con una disposizione degli elettrodi è invertita: lo zinco in polvere è alloggiato al centro; è separato mediante un feltro dall'elettrolita e da uno strato esterno di ossido di manganese. Anche in questo caso l'elettrolita è “immobilizzato” o portato “a secco” aggiungendo della polvere di cellulosa.

I vantaggi delle pile alcalino-manganese rispetto a quelle Leclanché risiedono nella stabilità e durata della scarica anche sotto regimi e condizioni operative molto severi.

Le reazioni sono:



Reazione complessiva:



Tensione di cella: 1,58 V

Energia specifica teorica: 450 Wh/kg

Energia specifica pratica (scarica lenta): 100 Wh/kg

Potenza specifica (per tempi brevi): 30 W/kg

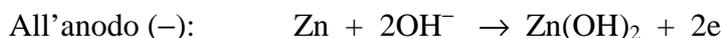
Tempo di immagazzinamento (shelf-life) a temperatura ambiente: 2-5 anni

### **Pila Zn/Ossido di mercurio (pila Mallory)**



In questa pila l'elettrolita è una soluzione concentrata di KOH impregnato in un mezzo poroso. L'anodo è costituito da una pasta di polvere di zinco e il catodo è formato per il 90% da ossido di mercurio e per il 10% da polvere di grafite per aumentare la conduttività. Questa pila ha una elevata energia specifica ed una lunga durata di immagazzinamento; ha però un costo elevato che ne limita l'applicazione ad usi molto particolari in cui si richiedono dispositivi di piccole dimensioni (pile a bottone). Recentemente le restrizioni di carattere ambientale sull'impiego del mercurio hanno ridotto il mercato di queste batterie che sono state quasi interamente sostituite dalle pile al litio.

Le reazioni sono:



Reazione complessiva:



Tensione di cella: 1,35 V  
 Energia specifica teorica: 241 Wh/kg  
 Energia specifica pratica (scarica lenta): 110 Wh/kg  
 Potenza specifica (per tempi brevi): 10 W/kg  
 Tempo di immagazzinamento (shelf-life) a temperatura ambiente: 3-7 anni

### Pile al litio

Oltre ai sistemi al litio secondari, di cui si parlerà più avanti, esistono sistemi primario al litio di elevate prestazioni che trovano applicazioni per usi molto specializzati (apparecchi acustici, pace makers, macchine fotografiche ecc.). Il principali vantaggi di questi sistemi sono l'elevata tensione di cella e la bassa densità del litio, che consentono di avere energie specifiche molto alte; lo svantaggio è dovuto all'elevato costo e alle cautele necessarie per l'uso, a causa della grande reattività dei prodotti impiegati. Per le pile al Li sono importanti anche applicazioni di tipo militare che richiedono sistemi che uniscano all'elevata energia specifica anche una buona potenza.

Queste pile sono costituite da anodi di litio e catodi inerti ai quali avvenga la riduzione di specie come  $\text{COCl}_2$  oppure  $\text{SO}_2$ . Sono state sviluppate pile sperimentali  $\text{Li}/\text{BrF}_3$  che possono fornire fino a 1000 Wh/kg. In queste pile normalmente l'elettrolita viene aggiunto solo nel momento in cui si inizia ad utilizzare il sistema (forma "reserve"). Sono stati anche sviluppati sistemi ad alta energia/potenza che operano a temperature elevate ( $> 450\text{ }^\circ\text{C}$ ), che tuttavia presentano grandi problemi di stabilità dei materiali e di controllo delle condizioni operative.

Sistema:  $\text{Li}/\text{elettrolita inorganico}/\text{SOCl}_2$

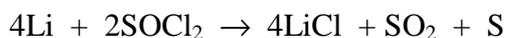
Elettrolita:  $\text{LiAlCl}_4$  disciolto in  $\text{SOCl}_2$

Le reazioni sono:

All'anodo (-):  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}$

Al catodo (+):  $2\text{SOCl}_2 + 4\text{e} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + 4\text{Cl}^-$

Reazione complessiva:



Tensione di cella: 3,65 V

Energia specifica teorica: 1470 Wh/kg

Energia specifica pratica (scarica lenta): 500 Wh/kg

Potenza specifica (per tempi brevi):  $>100\text{ W/kg}$

Tempo di immagazzinamento (shelf-life) a temperatura ambiente: 5-10 anni

Nella fig. 3-2 è riportata una rappresentazione schematica dei vari tipi di pile a secco.

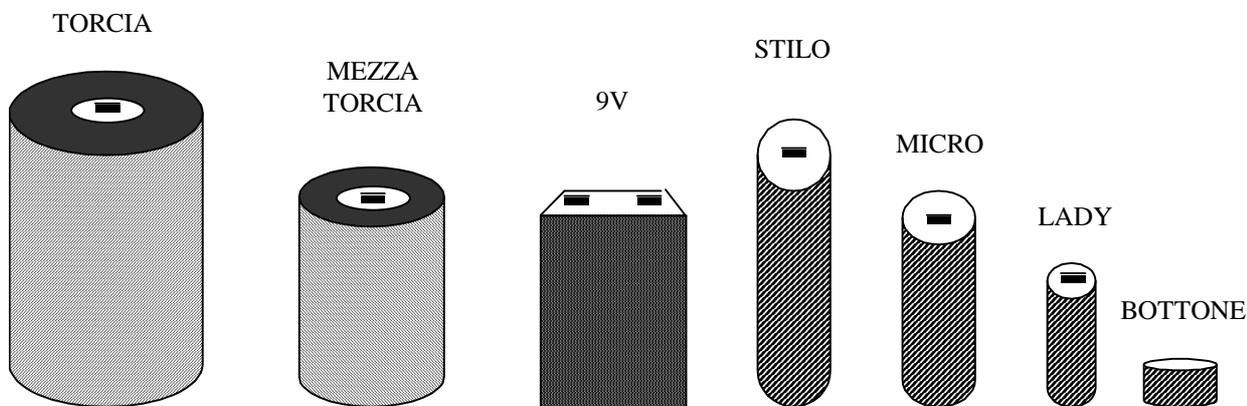


Fig. 3-2

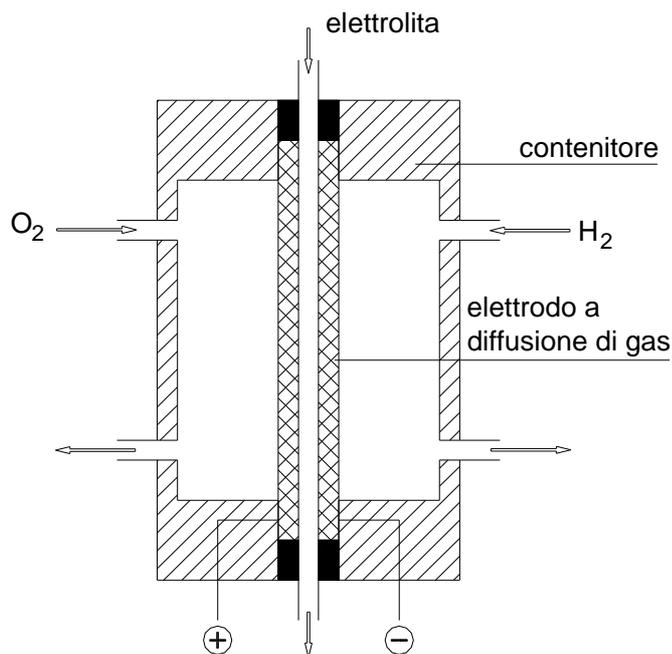
## Le pile a combustibile

Una classe particolari di generatori, con caratteristiche che potremmo definire intermedie tra quelle delle pile primarie e degli accumulatori, sono le cosiddette pile a combustibile che sono in grado di generare energia elettrica alimentando in modo continuo le sostanze reagenti. La prima realizzazione di un generatore di questo tipo risale a Grove che tra il 1839 e il 1842 costruì una serie di pile idrogeno/ossigeno con elettrodi di platino immersi in un elettrolita acido. Lo sviluppo moderno delle *fuel cells* risale agli anni 50 ed ha avuto un forte impulso nei programmi spaziali che necessitavano di sistemi con densità di energia dell'ordine dei kW/kg.

Il reagente più usato per le fuel cells è l'idrogeno, poiché ha buone caratteristiche cinetiche su elettrodi di metalli nobili anche a bassa temperatura. Altre sostanze come il metano, l'etano, il gas naturale e l'ossido di carbonio possono essere usati all'anodo, però a temperature al di sotto di circa 200 °C queste sostanze hanno una cinetica elettrodica sfavorevole. Soltanto il metanolo sembra avere velocità di reazione abbastanza alte anche a bassa temperatura. Il reagente catodico (ossigeno) viene fornito impiegando l'aria. In linea di principio si potrebbe usare il cloro, ma i problemi di corrosione e di impatto ambientale ne limitano drasticamente l'applicabilità. Occorre ancora considerare che la cinetica di riduzione dell'ossigeno a bassa temperatura è piuttosto scarsa: usando elettrodi piani si ottengono correnti dell'ordine del mA/cm<sup>2</sup>. Occorre quindi ricorrere all'impiego di catalizzatori e migliorare il disegno degli elettrodi.

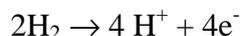
Per l'ossidazione dell'idrogeno i catalizzatori sono a base di metalli del gruppo del platino, loro leghe, carburo di tungsteno e nichel con speciale preparazione. Per la riduzione dell'ossigeno, hanno mostrato efficacia come catalizzatori ancora i metalli nobili del gruppo del platino, il nichel e l'argento. Tutti questi catalizzatori sono impiegati nella forma di piccole particelle disperse in materiali di supporto ad alta porosità come il nichel sinterizzato, il carbone attivo, di solito legato con PTFE (poli-tetrafluoro-etilene, Teflon) per formare uno strato di sufficiente consistenza. Il quantitativo di teflon può essere variato per dare al sistema il giusto grado di idrofobicità allo scopo di permettere il controllo della pressione del gas all'interno dei pori. A questo proposito si possono anche impiegare elettrodi porosi a due strati: uno con pori più grandi a contatto con il gas, l'altro con pori più piccoli a contatto con l'elettrolita.

Nella figura di seguito viene riportato lo schema della pila a combustibile utilizzata nelle missioni spaziali Apollo e Gemini.

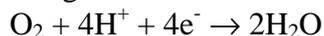


Gli elettrodi sono costituiti da una massa porosa di nichel sinterizzato e la temperatura di lavoro al di sopra di 100 °C richiede di usare come elettrolita una soluzione molto concentrata di KOH (75%). L'idrogeno e l'ossigeno sono immagazzinati allo stato liquido e vengono alimentati alla cella sotto pressione; l'idrogeno in uscita dal comparto anodico viene riciclato.

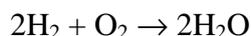
I gas che costituiscono la miscela elettrodica entrano in flusso nella cella per poi scorrere sulla massa metallica porosa. All'anodo si ha l'ossidazione dell'idrogeno:



lo ione idrogeno migra poi attraverso l'elettrolita supportato su una membrana per giungere al catodo dove avviene la riduzione dell'ossigeno:



Per cui il processo elettromotore globale è la reazione di formazione dell'acqua a partire dagli elementi:



Le pile a combustibile possono produrre energia con buona efficienza di conversione, con semplicità di funzionamento e con elevata energia specifica. Si tratta quindi di un ulteriore successo della tecnologia dell'elettrochimica, dove l'unico problema (anche se non di minore importanza) è costituito dal costo dei catalizzatori, indispensabili per assicurare la velocità delle reazioni elettroniche. Per questo motivo, le pile a combustibile non hanno ancora trovato una vasta diffusione commerciale.

A temperatura ambiente il catalizzatore che meglio funziona è il platino, come detto prima. In acido fosforico a 150°C si potrebbero utilizzare dei substrati grafitici porosi, di tipo *teflon-bonded*, trattati con catalizzatore al Pt oppure anche leghe al Pt. Ad alta temperatura, invece, circa 450°C, l'elettrolita può essere costituito da carbonati fusi ed elettrodi metallici di Ni e ossidi di nichel sinterizzato. L'elettrolita viene supportato su matrice ceramica porosa di allumina. Possiamo in generale fare una classificazione come segue:

- Pile alcaline a bassa temperatura (**AFC**): funzionamento tra 60° e 80°C
- Pile ad elettrolita polimerico (**SPFC**): funzionamento tra 60° e 80°C. Questi sistemi sono caratterizzati da un elettrolita costituito da una membrana polimerica avente conduzione protonica. In generale le membrane cationiche, avendo una maggior conduttività rispetto a quelle anioniche, vengono maggiormente utilizzate. Gli elettrodi sono costituiti da carbone poroso platinato. Poiché il catalizzatore è sensibile al CO (che provoca il fenomeno di "avvelenamento del catalizzatore"), bisogna assicurarsi che l'idrogeno prodotto dagli idrocarburi sia purificato, prima che venga inviato nelle celle.
- Pile ad acido fosforico (**PAFC**): funzionamento fino a 190°C.
- Pile a carbonati fusi (**MCFC**): funzionamento ad alta temperatura tra 600° e 1000°C.
- Pile ad elettrolita solido (**SOFC**): funzionamento ad alta temperatura tra 600° e 1000°C. Questo tipo di pile è costituito da elettrolita solido, cioè un ossido conduttore per mobilità di ioni ossigeno (è tipico l'uso della zirconia stabilizzata con ossidi di ittrio-YSZ). Il catodo è costituito da un manganito (tipico il  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ), mentre l'anodo da una miscela di ossido di nichel e YSZ.

## GENERATORI SECONDARI

La storia delle pile ricaricabili (accumulatori) inizia con la scoperta del sistema piombo-acido, ideato nel 1859 dal fisico francese Gaston Planté e perfezionato nel 1881 dal suo assistente Emile Faure.

Pur tenendo conto dei notevoli miglioramenti costruttivi, quali la realizzazione di piastre a ossidi riportati con griglie in leghe di piombo e il perfezionamento della struttura elettrodica, questo sistema tradizionale non è cambiato rispetto a quelli originali nella struttura complessiva e nel principio di funzionamento e domina ancora il mercato delle batterie ricaricabili, specie nel settore

automobilistico. Infatti, l'accumulatore al piombo è noto soprattutto quale sistema essenziale per l'accensione delle autovetture e per l'alimentazione elettrica degli accessori di bordo. Queste batterie si chiamano infatti S.L.I. (Starting, Lighting, Ignition).

Al fine di avere una resistenza interna più bassa possibile, l'elettrolita (per i generatori che operano a temperatura ambiente) è fortemente acido oppure fortemente basico. Nel primo caso, a causa della possibile corrosione dei metalli, l'unico generatore possibile è il sistema  $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ .

Gli elettrodi per i sistemi "acidi" devono essere dotati di grande area superficiale al fine di poter sopportare intense correnti: gli elettrodi porosi rappresentano la miglior scelta. Generalmente la massa porosa viene supportata da connettori di diverso genere in grado di portare la corrente ai poli. Gli elettrodi, che per ridurre al minimo la resistenza interna sono vicini tra loro, sono generalmente separati da setti microporosi realizzati con materiali diversi (polimerici, fibre di vetro) ed hanno anche la funzione di ostacolare le crescite dendritiche che si formano durante la carica degli elettrodi negativi.

Gi elettrodi per i sistemi "alcalini" sono costituiti da materia attiva e un supporto metallico che può essere una lamina sinterizzata (tipica per gli elettrodi di nichel e cadmio), una tasca metallica in acciaio nichelata (tipica per gli elettrodi di nichel, cadmio e ferro), oppure una griglia conduttrice (per elettrodi di argento e zinco) o un tubo metallico forato (per elettrodi di ferro). Inoltre, è abbastanza recente l'introduzione degli elettrodi teflon-bonded i quali, contenendo proprio il teflon, sono in grado di tenere insieme il materiale attivo.

Quest'ultimo è in genere caratterizzata da ossidi metallici in fiocchi mescolati oppure idrossidi.

Nelle batterie alcaline (normalmente l'elettrolita è KOH 6-8M, addizionato di LiOH nelle batterie aventi elettrodi di nichel oppure saturato con ossido di zinco se gli elettrodi sono di zinco) si può avere una diminuzione della capacità a causa della ricristallizzazione che provoca una parziale disattivazione della materia attiva, oppure a causa di una decomposizione degli ossidi presenti nell'elettrodo positivo.

Le più importanti caratteristiche che caratterizzano i generatori secondari sono:

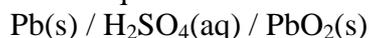
- Energia specifica;
- Conservano la carica anche a circuito aperto;
- Sono ricaricabili velocemente senza o con minimo effetto memoria;
- Il cosiddetto "ciclo vita", il costo e l'affidabilità;
- La riciclabilità dei materiali utilizzati;
- La compatibilità verso l'ambiente dei materiali utilizzati.

Vengono di seguito riportati in tabella un confronto tra alcuni generatori secondari.

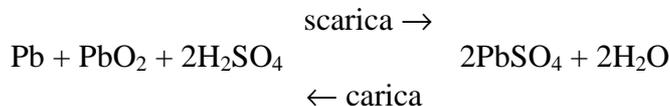
Sistema	Tensione (V)	Energia (Wh/Kg)	Autoscarica in % al mese a 25°C	Ciclo vita medio (n° cicli)	
Pb-acido	2.05	35-40	4	300-500	Costo minimo
Ni-Cd	1.2	40-60	10-20	1000-1500	Effetto mem.
Ni-MeH	1.2	60	30	300-500	Debole eff.mem.
Li-ione	3.6	115	5-10	500-1000	No eff.mem.
Zn-aria	1.2	145	5	-	-

## L'accumulatore al Pb-Acido

Questo sistema è costituito da un elettrodo negativo di piombo, da un elettrodo positivo di biossido di piombo e da una soluzione elettrolitica acquosa di acido solforico:



Il processo elettrochimico complessivo è:



A questa reazione elettrochimica è associata una tensione a circuito aperto di 2,06. La configurazione più comune è quella a batteria, con sei unità collegate in serie, e quindi con una tensione nominale di circa 12V. Viene realizzata mediante gruppi di elettrodi negativi e positivi, mantenuti in posizione da distanziatori e separatori di materiale plastico. L'insieme viene poi alloggiato in contenitori rettangolari di polipropilene. Nelle versioni meno recenti il coperchio degli accumulatori era provvisto di aperture, con tappi di chiusura, per consentire l'aggiunta periodica di acqua distillata (per compensare le perdite durante la carica). Negli ultimi venti anni sono stati compiuti sostanziali progressi costruttivi. L'utilizzo di griglie a base di leghe di piombo senza antimonio o con basso contenuto di antimonio, oggi le batterie al piombo sono prodotte in configurazioni sigillate che non richiedono manutenzione e aggiunta di acqua distillata.

Tali sistemi sono progettati per permettere all'ossigeno prodotto all'elettrodo positivo, sia durante la carica che a circuito aperto, di giungere dalle piastre positive a quelle negative, dove viene ridotto. In questo modo è possibile il funzionamento senza dover aprire l'accumulatore.

Generalmente la capacità delle piastre negative è leggermente maggiore di quelle positive per evitare lo sviluppo di idrogeno al termine della carica.

Queste batterie sono dette VRLA (valve regulated lead-acid batteries), ma non sono ermetiche, sono infatti dotate di valvole di sicurezza (si aprono a 1.3 atm).

Sistema:  $\text{Pb} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PbO}_2$

Le reazioni sono:



Reazione complessiva:



Tensione di cella: 2,06 V

Energia specifica teorica: 167 Wh/kg

Energia specifica pratica (scarica lenta): 35-40 Wh/kg

Potenza specifica (per tempi brevi): 250 W/kg

Vita (n. di cicli): 300-1500

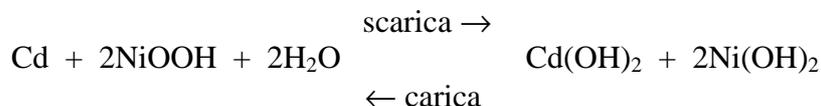
## Batterie Ni-Cd

Un altro importante evento nello sviluppo degli accumulatori elettrochimici fu la scoperta del sistema nichel-cadmio, annunciata nel 1899 dallo svedese Waldemar Junger. Anche l'accumulatore nichel-cadmio, salvo modifiche e miglioramenti costruttivi effettuati nel corso degli anni, è ancora molto popolare, soprattutto nell'elettronica di consumo, anche se da qualche anno restrizioni normative relative all'impiego del cadmio ne stanno riducendo l'impiego. Realizzato in configurazione cilindriche simili a quelle delle pile a secco, trova utilizzazione nella strumentazione con alimentazione intercambiabile rete-batteria. Tipici sono gli esempi dei telefoni cellulari, delle videocamere e dei calcolatori portatili.

L'accumulatore è basato sulla seguente catena galvanica:



Nella quale avviene il seguente processo complessivo:



A questa reazione mediamente viene associata una tensione media di 1,30V a temperatura ambiente.

Il sistema Ni-Cd avendo una tensione di lavoro di poco superiore a quella reversibile di decomposizione dell'acqua (1,228V), non risente troppo dei fenomeni di autoscarica e di produzione di idrogeno nelle cariche anche perché si può facilmente realizzare la ricombinazione dei gas prodotti mettendo un eccesso di materiale attivo negativo.

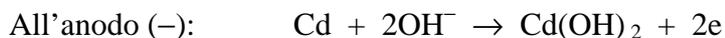
Questo sistema, inoltre, può essere sottoposto a ricariche veloci (anche di 15 minuti) e permette scariche profonde con un lungo "ciclo vita" (300-500 cicli).

Le prestazioni diminuiscono all'aumentare della temperatura (40°-50°C); mentre le basse temperature influiscono poco sulle prestazioni.

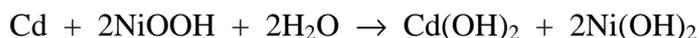
Alle preoccupazioni ambientali si sono associate anche quelle operative che richiedono lo sviluppo di nuovi sistemi di accumulo di energia elettrochimico con contenuti energetici (per unità di peso di volume) superiori a quelli offerti dai sistemi tradizionali e con funzionalità che escludano l'utilizzo di materiali inquinanti quali il piombo e, in particolar modo, il cadmio.

Sistema: Cd/KOH/NiOOH

Le reazioni sono:



Reazione complessiva:



Tensione di cella: 1,3 V

Energia specifica teorica: 244 Wh/kg

Energia specifica pratica (scarica lenta): 32-35 Wh/kg

Potenza specifica (per tempi brevi): 260 W/kg

Vita (n. di cicli): fino a 3000

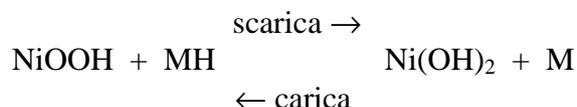
### Accumulatori Ni-Idruri metallici (Ni-MH)

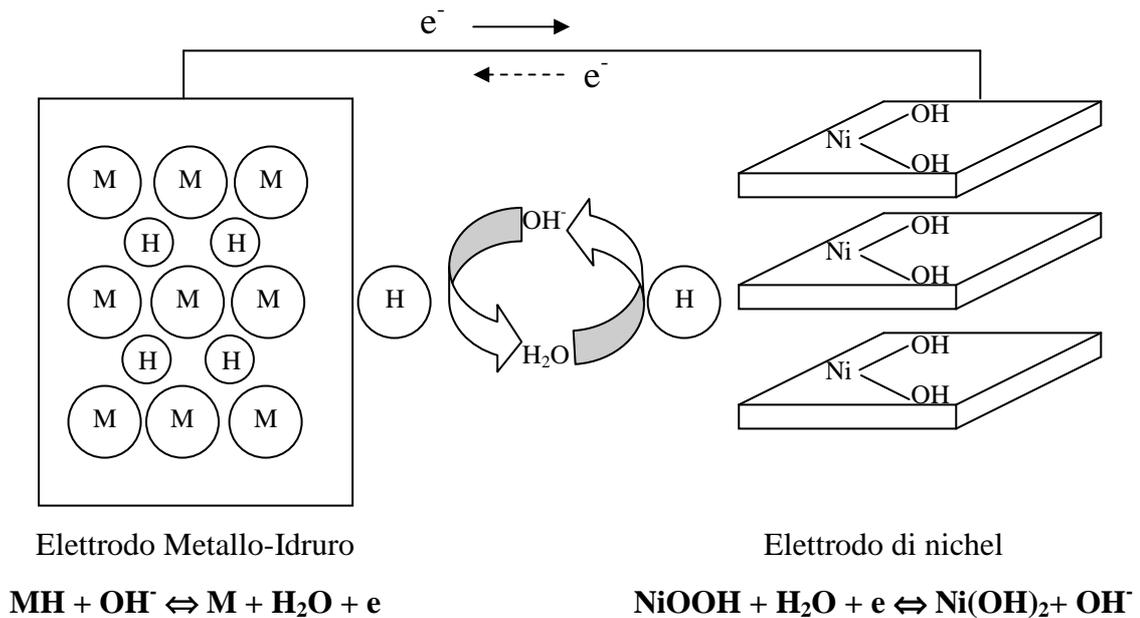
Questo accumulatore offre prestazioni compatibili se non superiori a quella dell'accumulatore nichel-cadmio senza però utilizzare materiali ad altro rischio ecologico. L'accumulatore è infatti basato su un elettrodo negativo di ossido di nichel e uno positivo costituito da una lega in grado di assorbire e rilasciare idrogeno, quali per esempio leghe al lantanio ( $\text{LaNi}_5$ ) o allo zirconio ( $\text{ZrNi}_2$ ).

L'elettrolita è anche in questo caso una soluzione acquosa alcalina. Lo schema di questo sistema può essere rappresentato dalla catena:



La lega, indicata come MH, agisce come idruro metallico in grado di ricevere l'idrogeno in carica e di rilasciarlo in scarica, secondo il processo:

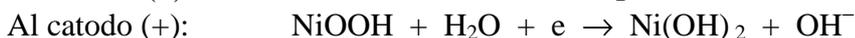
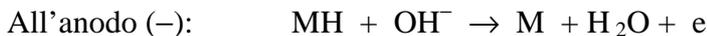




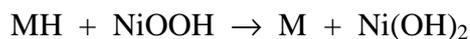
L'aspetto più critico di questo accumulatore è costituito dalla lega metallica e dalla sua capacità di funzionare come accumulatore idrogeno. Infatti più elevata è la capacità, più elevata risulta la capacità dell'accumulatore e quindi la sua energia specifica. Ad esempio, nel caso della citata lega  $LaNi_5$  si ottengono valori di energia specifica dell'ordine dei 60-70 Wh/kg, cioè in media superiori a quelli ottenibili con il Nichel-cadmio. Questa caratteristica, associata alla fattibilità operativa, rende l'accumulatore Ni-MH tra i più promettenti sistemi, cosiddetti avanzati, tuttora in fase di sviluppo.

Sistema: Ni/KOH/idruri metallici

Le reazioni sono:



Reazione complessiva:



Tensione di cella: 1,3 V

Energia specifica teorica: 278 Wh/kg

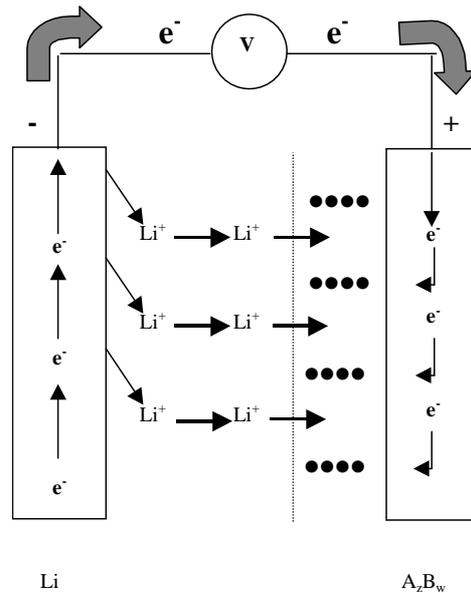
Energia specifica pratica (scarica lenta): 65 Wh/kg

Potenza specifica (per tempi brevi): 200 W/kg

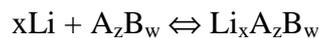
Vita (n. di cicli): 300-600

### Sistemi secondari al litio

Lo sfruttamento delle potenzialità energetiche del litio è stato ed è uno degli obiettivi della ricerca tecnologica. I risultati più promettenti sono stati ottenuti combinando l'elettrodo di litio con elettrodi cosiddetti ad intercalazione vale a dire costituiti da materiali con strutture particolari ("strutture aperte") tali da consentire l'intercalazione reversibile di ioni litio. Alcuni esempi di elettrodi ad intercalazione sono il solfuro di molibdeno,  $MoS_2$ , il solfuro di titanio,  $TiS_2$  e l'ossido di vanadio,  $V_6O_{13}$ . Il processo che avviene è schematizzato nella figura di seguito.



Durante la scarica il litio si dissolve al polo negativo (litio metallico) producendo ioni litio che migrano verso l'elettrodo positivo (composto di intercalazione), attraverso l'elettrolita. Nel processo opposto di carica, gli ioni litio abbandonano il polo positivo per rientrare nell'elettrolita e raggiungere il polo negativo dove si depositano come litio metallico. Il processo può essere così riassunto:



La capacità dell'accumulatore, e quindi anche l'energia, aumenta all'aumentare della quantità (o grado di intercalazione) del litio intercalato. In generale, gli accumulatori litio-intercalati hanno energia elevata (ad esempio il sistema Li-TiS<sub>2</sub> è 480 Wh/kg teorici) ed in linea di principio una elevata reversibilità. L'accumulatore è costituito da una struttura "a spirale" realizzata sovrapponendo in sequenza un sottile strato di litio (montato su una lamina metallica, porta corrente negativo), un feltro microporoso (separatore) e uno strato composto di solfuro di molibdeno, carbone legante (montato su una lamina metallica, portacorrente positivo). Le tre lamine sono poi avvolte su se stesse per ottenere un impacchettamento con elevato sviluppo superficiale. L'insieme viene poi alloggiato in un contenitore cilindrico di acciaio. Dopo aver riempito con elettrolita liquido, il contenitore viene sigillato e l'accumulatore è pronto per l'uso. In condizioni normali (temperatura compresa tra -20° e 50°C), l'accumulatore fornisce una energia specifica dell'ordine di 80 Wh/kg.

Il problema che limita la diffusione di questo tipo di accumulatore è la ciclabilità. Infatti il litio reagisce con l'elettrolita con cui viene a contatto, con la conseguente formazione di uno strato passivante che purtroppo per i sistemi ricaricabili è deleterio perché limita le caratteristiche di carica e scarica. La passivazione porta ad una superficie non uniforme con formazione di depositi dendritici durante il processo di carica che, con il procedere dei cicli, possono provocare corto circuiti interni. Inoltre, l'alta reattività del litio potrebbe anche causare accidentalmente delle esplosioni, rendendo particolarmente grave il problema della sicurezza e dell'affidabilità di questi sistemi.

### Sistemi litio ione

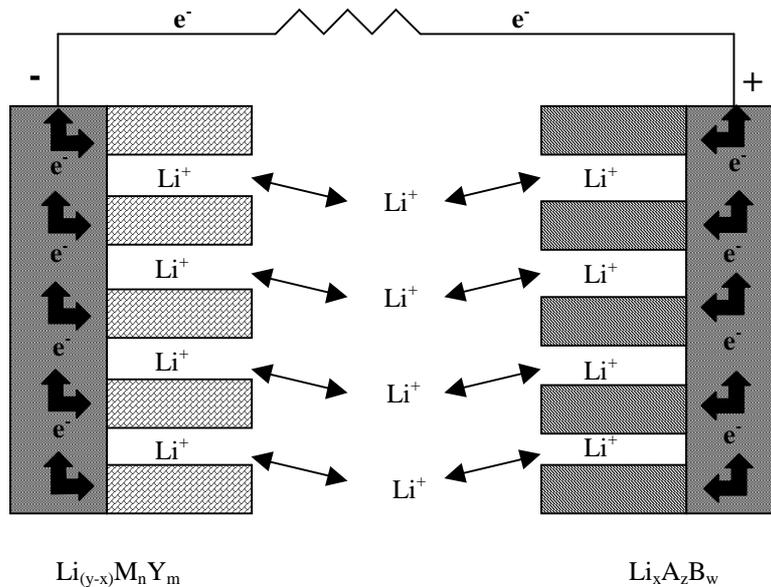
Per risolvere soprattutto i problemi di ciclabilità e sicurezza, l'accumulatore litio-ione ha rappresentato una alternativa, pur mantenendo le caratteristiche di elevata energia.

Il concetto di base prevede la sostituzione del metallo con un secondo elettrodo ad intercalazione del tipo generale Li<sub>y</sub>MnY<sub>m</sub>, in grado di accumulare e scambiare una quantità elevata di ioni litio. In questo modo, anziché la deposizione e dissoluzione del litio come nei sistemi convenzionali, il

processo elettrochimico si sviluppa con l'intercalazione degli ioni litio in carica e il loro rilascio in scarica (al polo negativo); analogamente, ma in modo inverso, avviene al polo positivo. Quindi il processo totale implica il trasferimento ciclico di x equivalenti di ioni litio tra due elettrodi:



Pertanto questi sistemi possono sembrare delle celle a concentrazione dove gli ioni litio vengono trasferiti da una parte all'altra, e da questo comportamento deriva il nome accumulatore litio-ione.



In questo modo viene evitato il processo di deposizione-dissoluzione del litio, e quindi viene anche eliminato il rischio di corto circuito e la sicurezza è molto più elevata.

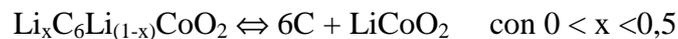
Gli accumulatori litio-ione sono prodotti soprattutto in Giappone.

Il sistema più noto è quello prodotto dall'industria SONY, basato sul seguente schema:



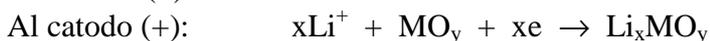
Dove l'elettrodo negativo è costituito da carbone litiato, il polo positivo è un ossido di litio e cobalto e l'elettrolita è una soluzione di un sale di litio ( $\text{LiPF}_6$ ) in una miscela di carbonato di etilene (EC) e dimetilcarbonato (DMC).

Il processo elettrochimico implica il trasferimento di ioni litio attraverso la cella:

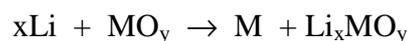


Sistema: Li/elettrolita organico/ossido

Le reazioni sono:



Reazione complessiva:



Tensione di cella: 3,5 – 4,1 V

Energia specifica teorica: 750 Wh/kg

Energia specifica pratica (scarica lenta): 80-90 Wh/kg

Potenza specifica (per tempi brevi): 100 W/kg

Vita (n. di cicli): 400-1200

## **Pile a combustibile – principali caratteristiche**

### **AFC (Alkaline Fuel Cells)**

Temperatura di lavoro: fino a 90°C

Elettrolita: KOH 30%

Materiali elettrodi: carbone PTFE-bonded con carica di metalli nobili

Ulteriori materiali impiegati: materiali polimerici

Componenti aggiuntivi: evaporatore dell'acqua

Reagenti: idrogeno puro, ossigeno

Stato: piccole unità commerciali fino a circa 100 kW

Costi: 1000-2000 Euro/kW

Rendimento di conversione:

cella sola: fino al 55%

cella più reformer:

Problemi: costo elevato

Commenti: tecnologia matura; non deve esserci CO e CO<sub>2</sub>

### **SPFC (Solid Polymer Fuel Cells)**

Temperatura di lavoro: fino a 80°C

Elettrolita: membrana polimerica a conduttività protonica

Materiali elettrodi: sottili strati di metalli nobili (dispersi su carbone)

Ulteriori materiali impiegati: materiali polimerici

Componenti aggiuntivi: separatore dell'acqua

Reagenti: idrogeno puro, ossigeno o aria

Stato: piccole unità commerciali fino a circa 500 kW

Costi: 2000-4000 Euro/kW

Rendimento di conversione:

cella sola: fino al 55%

cella più reformer:

Problemi: costo elevato

Commenti: contenuto di CO < 100 ppm

### **PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)**

Temperatura di lavoro: fino a 220°C

Elettrolita: acido fosforico concentrato in una matrice di supporto

Materiali elettrodi: grafite in feltro con carica di metalli nobili

Ulteriori materiali impiegati: materiali polimerici

Componenti aggiuntivi: separatore dell'acqua, scambiatore di calore, reformer

Reagenti: idrogeno, metano, gas naturale, ossigeno o aria

Stato: unità commerciali da 200 kW; prototipi da 11 MW

Costi: 1500 Euro/kW

Rendimento di conversione:

cella sola: 55%

cella più reformer: 40%

Problemi: affidabilità, durata, costi di manutenzione, costo

Commenti: contenuto di CO < 1%

### **MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)**

Temperatura di lavoro: fino a 650°C

Elettrolita: carbonati fusi di Li e di K su supporto ceramico

Materiali elettrodi: anodo di nichel; catodo di ossido di nichel litiato

Ulteriori materiali impiegati: materiali ceramici, acciaio  
Componenti aggiuntivi: evaporatore, scambiatore di calore, reformer, ciclo combinato  
Reagenti: idrogeno, metano, gas naturale, ossigeno o aria  
Stato: sistema sperimentale; prototipi fino a 1 MW  
Costi: 750-1500 Euro/kW  
Rendimento di conversione:  
    cella sola: 55-65%  
    cella più reformer: 55%  
Problemi: stabilità degli elettrodi, costo  
Commenti: notevoli problemi di sviluppo

### **SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)**

Temperatura di lavoro: fino a 1000°C  
Elettrolita: ceramici conduttori (ionici):  $ZrO_2 - 15\% Y_2O_3$   
Materiali elettrodici: anodo di nichel; catodo di  $LaMnO_3$  drogato con Sr  
Ulteriori materiali impiegati: materiali ceramici, acciaio  
Componenti aggiuntivi: evaporatore, scambiatore di calore, reformer, ciclo combinato  
Reagenti: idrogeno, metano, gas naturale, ossigeno o aria  
Stato: sistema sperimentale; prototipi di qualche kW  
Costi: non noti  
Rendimento di conversione:  
    cella sola: 55-65%  
    cella più reformer: 55%  
Problemi: attività degli elettrodi, resistenza dell'elettrolita, problemi di tenuta  
Commenti: notevoli problemi di sviluppo

### **Problematiche del veicolo elettrico**

Recentemente l'interesse per i veicoli elettrici è notevolmente aumentato a causa delle preoccupazioni di carattere ambientale connesse con l'impiego dei motori a combustione interna. Veicoli elettrici alimentati con batterie al piombo risalgono a circa un secolo fa. Tuttavia i vantaggi della maggior energia disponibile con la benzina, del minor peso del veicolo e la facilità e velocità del rifornimento hanno causato l'enorme sviluppo dei motori a combustione interna lasciando i veicoli elettrici soltanto per usi molto particolari.

Il risveglio dell'interesse per i veicoli elettrici iniziò con la crisi del petrolio del 1973 ed è poi continuato sotto la spinta, anche normativa in alcuni paesi, di ridurre le emissioni gassose. Conseguentemente si sono sviluppate le ricerche di sistemi elettrochimici di prestazioni superiori alle batterie al piombo per soddisfare le esigenze dei veicoli.

#### **Requisiti di energia e di potenza**

Consideriamo per semplicità quattro diversi tipi di veicolo elettrico:

1. Piccoli veicoli da città del peso a vuoto di 500 kg, con una velocità media di 50 km/h, velocità massima di 70 km/h cui corrispondono requisiti di potenza di 2 kW e di 5 kW rispettivamente; autonomia di 100 km.
2. Veicoli medi per percorsi suburbani e per consegna di merci: 800 kg di peso a vuoto, 80 km/h di velocità media e 100 km/h di velocità massima; potenza 6-12 kW, autonomia 240 km.
3. Automobili familiari e veicoli commerciali di maggiori dimensioni; 1100 kg di peso a vuoto, 100 km/h di velocità media e 130 km/h di velocità massima; potenze 23-40 kW, autonomia 300 km.
4. Veicoli di alte prestazioni; 1200 kg di peso, 150 km/h velocità media, 180 km/h velocità massima; potenza 60-90 kW, autonomia 450 km.

Secondo un calcolo di massima le batterie di un veicolo elettrico non dovrebbero superare un terzo del peso totale. Da questo requisito si può facilmente ricavare l'espressione per la potenza specifica  $P_s$ :

$$P_s = \frac{\text{Potenza alla velocità massima}}{\text{Peso a vuoto} \times 0,33}$$

L'energia richiesta alla batteria vale:

$$W_b = \frac{\text{Autonomia} \times \text{potenza alla velocità media} \times 1,5}{\text{velocità media}}$$

Il fattore 1,5 tiene conto in prima approssimazione dell'ulteriore energia richiesta per le accelerazioni. L'energia specifica della batteria è quindi data da:

$$W_s = \frac{W_b}{\text{Peso a vuoto} \times 0,33}$$

I valori di  $P_s$ ,  $W_b$  e  $W_s$  calcolati per le quattro tipologie di veicolo sopra indicate sono riportati nella seguente tabella:

Tipo di veicolo	$W_s$ (Wh/kg)	$P_s$ (W/kg)	$W_b$ (kWh)
1	30	36	6
2	45	100	27
3	110	280	100
4	230	680	270

L'analisi dei dati della tabella consente di valutare la realizzabilità di veicoli elettrici sulla base di generatori secondari attualmente disponibili e di quelli in via di sviluppo.

I veicoli di tipo 1 sono tecnicamente possibili con le batterie odierne, tra le quali, per il basso costo, le batterie al piombo sono molto favorevoli. Miglioramenti delle batterie al piombo che vari fabbricanti stanno realizzando le rende ancora più appetibili. Piccoli veicoli per percorsi suburbani sono realizzabili ad esempio con batterie zinco-aria o ZEBRA<sup>1</sup> (oppure con fuel cell a metanolo diretto come la sorgente principale di energia in una configurazione ibrida che comprende anche una piccola batteria secondaria).

Tuttavia la realizzazione di veicoli elettrici con un'autonomia di 300 km rimane per ora al di fuori delle prestazioni delle batterie attuali, così come per i veicoli ad alte prestazioni del tipo 4 visto sopra.

Vi è stato però un certo sviluppo di autocarri e autobus, particolarmente negli Stati Uniti, in Giappone, in Germania e nel Regno Unito, nei quali le batterie al piombo rimangono la fonte principale di energia. L'esperienza ha portato ad un notevole miglioramento delle conoscenze da parte dei costruttori di batterie dei requisiti di tali veicoli.

#### Impiego di fuel cells

Si è visto che l'energia specifica delle fuel cells a idrogeno, sia con idrogeno in contenitori di acciaio, sia ottenuto da reforming di metanolo o altri combustibili, può avvicinarsi a quella di un motore a combustione interna. Anche le autonomie di percorrenza chilometrica sono confrontabili con quelle dei veicoli convenzionali, però la potenza specifica è inferiore a quella necessaria per le prestazioni di velocità massima richieste. Sono pertanto necessari miglioramenti della potenza specifica, oppure, in alternativa, si può pensare ad un sistema ibrido costituito da una fuel cell che

<sup>1</sup> Questa batteria (Na/NiCl<sub>2</sub>) può essere considerata il successore del sistema sodio-zolfo e si basa sulla reazione:  $2\text{Na} + \text{NiCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Ni}$ , impiega un elettrolita a base di NaAlCl<sub>4</sub>, che fonde a 200 °C, assorbito su  $\beta$ -allumina (buon conduttore ionico). L'acronimo ZEBRA significa "Zero Emission Battery Research Activities".

fornisce la prestazione di energia specifica, combinata con una batteria al piombo o con un altro generatore di elevata potenza specifica. Quest'ultimo generatore entra in funzione soltanto quando i picchi di potenza lo richiedono (accelerazioni, salite ecc.) e viene ricaricato dal generatore principale quando la richiesta di potenza è bassa.

Oltre alle fuel cell a idrogeno sono state più recentemente sviluppate (e sono tuttora oggetto di ricerca e di studio) fuel cells che impiegano combustibili liquidi. Tra queste la più importante è la cosiddetta fuel cell a metanolo diretta (DMFC), che pur avendo il vantaggio energetico dovuto all'immagazzinamento del combustibile, presenta anch'essa una potenza specifica piuttosto bassa.

---

## CORROSIONE E PROTEZIONE DEI MATERIALI METALLICI

---

La corrosione dei materiali metallici provoca il deterioramento, generalmente lento (altrimenti si parla di attacco chimico), del materiale stesso causato dall'interazione chimico-fisica con l'ambiente circostante. Per effetto del processo corrosivo il materiale metallico subisce un progressivo e irreversibile decadimento, di natura chimica, delle sue proprietà tecnologiche.

I fenomeni corrosivi vengono distinti in *corrosione umida* quando si è in presenza di acqua allo stato condensato, oppure di *corrosione secca* in assenza di acqua condensata (a temperature elevate).

Anche se non è sempre evidente, la corrosione umida è un fenomeno di natura elettrochimica che avviene per il tramite della reazione anodica di dissoluzione del metallo:  $Me = Me^{z+} + ze$  e di una reazione catodica che, a seconda dell'ambiente, può essere la reazione di scarica dell'idrogeno oppure la riduzione dell'ossigeno atmosferico. In ogni caso è necessaria la presenza di un elettrolita che, nel caso della cosiddetta *corrosione atmosferica* è costituito da un velo di umidità condensata sulla superficie del metallo in cui sono presenti ioni sia per la presenza di gas disciolti ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ), sia per l'eventuale presenza di sali contaminati sulla superficie.

I danni prodotti dalla corrosione sono molto rilevanti e vengono normalmente distinti in:

- **danni diretti:** relativi alla sostituzione di strutture e componenti, per perdite di prodotto, per manutenzione e ripristino, per ridondanza di apparecchiature, per oneri di progetto e assicurativi;
- **danni indiretti:** dovuti alla perdita di produzione per la fermata degli impianti, per la limitazione della produttività, per le bonifiche ambientali conseguenti lo spandimento di prodotti, per la riduzione della vita utile degli impianti e delle strutture;
- vi sono infine danni che non possono essere quantificati economicamente: sono i danni che colpiscono il patrimonio etico e culturale dell'uomo. Questi riguardano la salute e la vita, il patrimonio culturale, l'ambiente. In questi casi il danno è moralmente inaccettabile e il rischio deve essere ridotto a valori molto bassi indipendentemente dai costi delle azioni protettive.

Per quanto riguarda i provvedimenti che possono essere adottati per contrastare la corrosione, essi riguardano:

- La progettazione: con particolare attenzione alla presenza di interstizi, di cavità di raccolta di acqua, e umidità, di sfiati, di sollecitazioni meccaniche e termiche.
- La scelta dei materiali in relazione all'aggressività dell'ambiente.
- La scelta dei metodi di protezione che può essere *attiva* quando le azioni mirano a ridurre la velocità delle reazioni elettrochimiche, oppure *passiva* quando l'azione consiste nella presenza di una barriera che impedisce alle specie aggressive (acqua, ossigeno, ioni) di giungere sulla superficie metallica.
- La manutenzione che deve prevedere ispezioni periodiche con osservazione diretta e con metodi non distruttivi.

Se si considera il caso molto frequente e di grande interesse pratico degli acciai al carbonio esposti all'atmosfera, si osserva che essi normalmente subiscono un attacco che interessa tutta la superficie metallica. In questo caso si parla di corrosione generalizzata ed il materiale tende progressivamente a ricoprirsi di uno strato di prodotti di corrosione (ruggine) non protettivi.

In altri casi si possono verificare fenomeni di corrosione localizzata. Tra questi, quelli più usuali nella corrosione atmosferica sono la corrosione per contatto o per accoppiamento galvanico, che si verifica quando materiali a diversa nobiltà termodinamica vengono posti in contatto metallico tra loro e risultano coperti da condense di notevole spessore e conducibilità, oppure la corrosione sotto sforzo, che si verifica specialmente con acciai basso legati ad elevato snervamento e si manifesta con il cedimento di componenti sollecitati a trazione a causa della formazione e della propagazione di cricche.

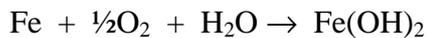
Se il sottile film di umidità presente sul metallo ha un valore del pH vicino alla neutralità, il processo catodico è quello della riduzione dell'ossigeno, che a temperatura ambiente si scioglie nell'acqua in ragione di circa 7 ppm, pertanto il processo corrosivo è dovuto alle reazioni di dissoluzione anodica del metallo (ad esempio il ferro) e di riduzione dell'ossigeno in ambiente neutro o alcalino:



che portano alla reazione complessiva di ossidazione del ferro:

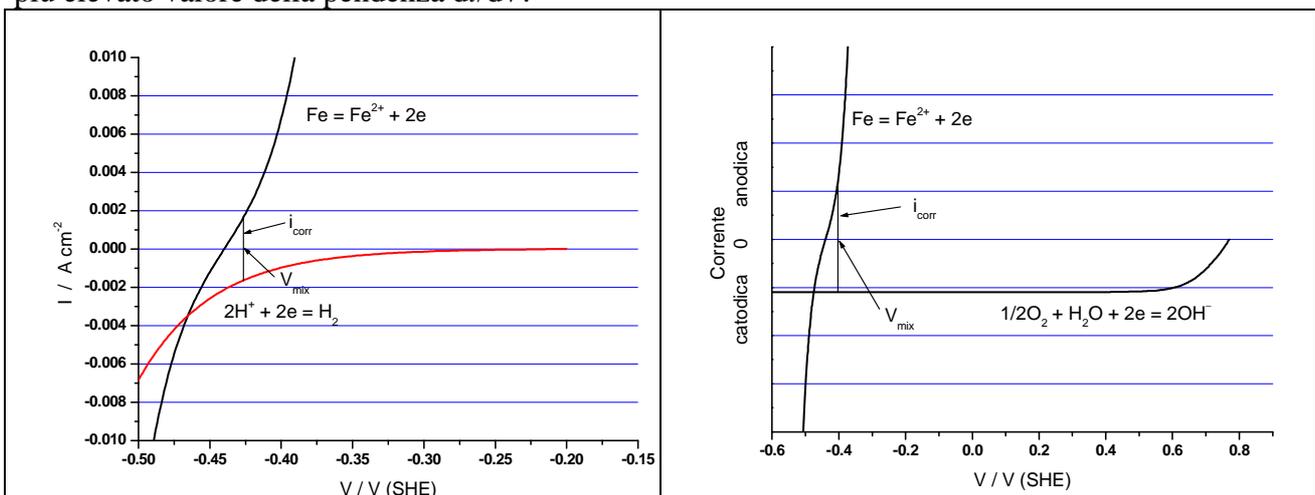


che, tenendo conto del basso valore del prodotto di solubilità dell'idrossido ferroso:



indica la formazione del prodotto di corrosione solido costituito da idrossido di ferro (precursore della ruggine).

Considerando le correnti parziali delle due reazioni elettrochimiche si osserva che, in assenza di corrente esterna, l'intensità di corrente della reazione anodica deve uguagliare, in valore assoluto, quella della reazione catodica. Questa condizione si verifica ad un potenziale che prende il nome di *potenziale misto* o potenziale di *isopolarizzazione*. Il valore di tale potenziale è più positivo rispetto a quello reversibile della reazione anodica e più negativo di quello reversibile della reazione catodica. Il sistema non è pertanto in equilibrio e il processo corrosivo procede fino ad esaurimento di uno dei reagenti. Il potenziale misto è più vicino a quello reversibile della reazione che presenta il più elevato valore della pendenza  $di/dV$ .



Potenziale misto nel caso della corrosione del ferro, quando il processo catodico è lo sviluppo di idrogeno (diagramma di sinistra) oppure la riduzione dell'ossigeno (diagramma di destra). Il valore del potenziale misto deriva dalla condizione che per tale potenziale la corrente anodica e quella catodica devono essere uguali in valore assoluto. Questo è anche il valore della corrente di corrosione  $i_{\text{corr}}$ .

## Misura dell'entità dei fenomeni corrosivi

Da un punto di vista pratico è molto importante conoscere o poter valutare l'intensità con cui avviene il processo di corrosione che è naturalmente legato alla cinetica delle reazioni elettrochimiche e quindi ai fenomeni dissipativi che avvengono all'interfase metallo/elettrolita. Poiché le reazioni anodica e catodica avvengono con la stessa intensità di corrente, corrente che interessa anche il circuito ionico, la velocità del processo complessivo può essere ridotta sia diminuendo la velocità della reazione anodica che quella catodica, oppure aumentando la resistenza del circuito ionico.

Per indicare l'intensità del processo corrosivo si può considerare la *perdita di massa* del metallo per unità di superficie e di tempo  $dg/dt$  (ad esempio in mdd, milligrammi per decimetro quadrato per giorno), oppure, se si vuole mettere in evidenza la profondità dell'attacco in *velocità di penetrazione*  $dy/dt$  ( $\mu\text{m}/\text{anno}$ ), oppure ancora, quando si fa riferimento alle reazioni elettrochimiche, in densità di corrente  $i$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Il passaggio dall'uno all'altro dei diversi metodi di esprimere l'intensità del processo corrosivo richiede soltanto semplici passaggi numerici, ad esempio per calcolare la velocità di penetrazione conoscendo la perdita di peso per unità di superficie e di tempo si esegue la seguente trasformazione:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{d\left(\frac{V}{S}d_{Me}\right)}{d_{Me}dt} = \frac{dg}{dt} \frac{1}{d_{Me}}, \text{ dove } S=1 \text{ è la superficie unitaria, } d_{Me} \text{ è la densità del metallo e } V=Sy \text{ è il}$$

volume del metallo asportato dal processo corrosivo. In modo simile si può passare dalla velocità di corrosione espressa come densità di corrente alla perdita di peso:

$$\frac{dg}{dt} = \frac{i}{2F} M_{Fe}, \text{ nell'ipotesi che il metallo che si corrode sia ferro.}$$

Naturalmente nelle relazioni precedenti si deve tener conto delle diverse unità di misura comunemente impiegate per esprimere tali grandezze. Ad esempio, per il ferro, il passaggio dalla perdita di massa espressa in mdd alla velocità di penetrazione in  $\mu\text{m}/\text{anno}$  si ottiene con l'equivalenza  $1 \text{ (mdd)} = 4,68 \text{ } (\mu\text{m}/\text{anno})$ , mentre il passaggio dalla densità di corrente alla perdita di massa corrisponde a:  $1 \text{ } (\mu\text{A}/\text{cm}^2) = 2,51 \text{ (mdd)}$ .

Nella maggior parte dei casi la velocità di un processo corrosivo varia nel tempo, se si considerano periodi lunghi. In questo senso si possono distinguere:

- processi autostimolanti: quando la velocità tende ad aumentare nel tempo; un esempio significativo è proprio quello del ferro esposto all'atmosfera, perché la ruggine, non solo non è protettiva, ma agisce da trasportatore di ossigeno, stimolando la corrosione;
- processi autorallentanti: quando i prodotti di corrosione danno luogo a patine relativamente protettive;
- processi che tendono ad annullarsi: quando si formano strati di prodotti di corrosione fortemente protettivi che giungono a bloccare il trasporto delle specie aggressive sulla superficie del metallo;
- processi a velocità costante: è un caso che si verifica raramente, un esempio è dato dallo zinco esposto ad atmosfere non troppo aggressive.

In generale si può affermare che la velocità di corrosione risulta elevata nelle condizioni in cui tutti i processi coinvolti (reazione anodica, reazione catodica, trasporto di corrente attraverso l'elettrolita) possono avvenire rapidamente.

Queste condizioni, per la corrosione atmosferica, si verificano quando sulla superficie del metallo si forma uno strato di soluzione elettrolitica di spessore sufficiente ma non tale da ostacolare il trasporto di ossigeno verso le aree catodiche e se i prodotti di corrosione non danno luogo a patine

protettive. Il film liquido sulla superficie metallica esposta all'atmosfera si forma per tre diversi meccanismi: condensazione per variazione di temperatura; condensazione capillare; condensazione chimica.

## **Ambienti corrosivi**

### ***Acque per uso industriale e soluzioni acquose***

Questo ambiente riguarda principalmente le applicazioni industriali e impiantistiche e, naturalmente, può comprendere casi di vero e proprio attacco chimico in presenza di soluzioni acide o fortemente basiche. In generale si può dire che un'acqua dura per durezza carbonatica (cioè con un elevato contenuto di bicarbonati di calcio e di magnesio) è di solito meno corrosiva di un'acqua dolce perché le incrostazioni di carbonato di calcio conferiscono un certo grado di protezione, anche se possono causare restringimenti della sezione dei tubi e otturazioni. Al variare della temperatura la corrosione subisce due influenze contrastanti, aumenta per effetto dell'aumento della diffusività dell'ossigeno e si riduce, invece, per la diminuzione della solubilità dell'ossigeno stesso. Si osserva così un aumento della velocità di corrosione fino ad un valore massimo nell'intorno di 80°C e quindi, per temperature più elevate, una diminuzione dell'intensità della corrosione.

### ***Atmosfera***

L'atmosfera rappresenta un ambiente aggressivo per effetto congiunto dell'umidità e dell'ossigeno. Se anche uno solo di questi due componenti viene a mancare o è presente in piccola quantità, la corrosione non avviene. Questo si verifica per esempio nei deserti e nelle regioni polari. I fenomeni corrosivi aumentano in modo rilevante in presenza nell'atmosfera di inquinanti come l'anidride solforosa  $SO_2$  o l'idrogeno solforato  $H_2S$ , oppure ancora in presenza di contaminanti della superficie metallica quali sali e, in particolare, i cloruri. Pertanto la corrosione atmosferica è particolarmente intensa nelle zone industriali e urbane, oppure in vicinanza del mare. Inoltre la corrosione può essere intensificata dalla presenza di particelle solide (pulviscolo) sulla superficie del metallo.

### ***Terreno***

La corrosione nel terreno può essere molto importante, la corrosività di questo ambiente è infatti determinata dal valore della resistività elettrica del terreno stesso. Bassi valori di resistività (quindi elevati valori di corrosività) si hanno in presenza di forte umidità e di sali solubili.

A profondità elevate la corrosività del terreno è limitata dallo scarso ricambio dell'ossigeno. Talvolta però la presenza di particolari batteri (solfato-riduttori) possono provocare elevata velocità di corrosione anche in assenza di ossigeno. Questo particolare tipo di corrosione prende il nome di *corrosione biologica*. A causa della elevata aggressività dei terreni, tutte le strutture metalliche interrate importanti devono essere protette (strati bitumati, protezione catodica).

## **Prevenzione dalla corrosione atmosferica**

Sulle strutture esposte all'atmosfera la prevenzione si effettua principalmente mediante rivestimenti oppure adottando, invece degli acciai al carbonio, materiali metallici più resistenti alla corrosione come: acciai inossidabili, alluminio e sue leghe ecc.

Per proteggere il metallo base (ad esempio acciaio al carbonio) mediante rivestimenti si possono impiegare svariati metodi:

### ➤ ***strati metallici***

- placcatura e incamiciatura;

- rivestimenti sottili formati in loco (costi minori, semplicità tecnologica, oggetti di forma complessa), mediante:
  - deposizione a caldo
    - immersione nel metallo fuso
    - applicazione a spruzzo
    - Zn, Sn, Pb, Al
  - Deposizione galvanica (Elettrodeposizione)
  - Deposizione chimica (Electroless deposition)

➤ **Strati non metallici, inorganici**

- Smalti
- Strati di conversione
  - Ossidazione anodica
  - Cromatizzazione
  - Fosfatizzazione
- Materiali cementizi

➤ **Strati organici**

- Strati a spessore
  - Gomme, ebanite, materiali polimerici e bituminosi
- Strati organici sottili (prodotti vernicianti)
  - Veicolo o legnate:** la parte resinosa o oleosa a carattere filmogeno;
  - solventi e diluenti:** la frazione volatile che ha la funzione di disciogliere la resina e di conferire alla massa la viscosità più adatta all'applicazione;
  - additivi:** sostanze che conferiscono caratteristiche specifiche (plastificanti, catalizzatori, inibitori, tensioattivi, coloranti, ecc.)
  - pigmenti:** particelle solide in sospensione che danno le caratteristiche di opacità, di potere ricoprente o di protezione richiesti a quel particolare tipo di pittura (mano di fondo, mano di finitura).

Per quanto riguarda i rivestimenti usualmente impiegati nella corrosione atmosferica, i metodi più importanti sono la zincatura e l'impiego di pitture.

La zincatura consiste nel rivestire l'acciaio da proteggere con un sottile strato di zinco che, essendo meno nobile del ferro, funziona come metallo di sacrificio e protegge catodicamente il ferro.

La zincatura può essere realizzata con diversi procedimenti:

- immersione in bagno di zinco fuso (zincatura a caldo o "galvanizzazione"), 80÷100 µm;
- spruzzatura a caldo (metallizzazione), 200÷300 µm;
- pitture con elevato tenore di polvere di zinco: 70÷75 µm (mano di fondo) oppure 120÷200 µm (mani a finire);
- elettrodeposizione (zincatura elettrolitica), 5÷25 µm;

**Meccanismi di protezione della zincatura**

Lo strato di zinco protegge il metallo a base ferro sottostante con diverse azioni: con un'azione passiva o di barriera che evita il contatto diretto tra l'acciaio e l'ambiente aggressivo; una certa capacità dei prodotti di corrosione dello zinco di sigillare piccole discontinuità del rivestimento; un'azione attiva di *protezione catodica*, che interviene nelle zone di discontinuità del rivestimento quando questo è danneggiato. La zincatura a caldo presenta, rispetto agli altri metodi di applicazione, il vantaggio di formare un sottilissimo strato di ferriti di zinco al contatto tra lo zinco e l'acciaio, fortemente aderente, che aumenta la capacità protettiva dello zinco stesso.

### **Protezione mediante pitture**

Le pitture sono sistemi eterogenei costituiti da un insieme di pigmenti dispersi in un composto filmogeno (legante) portati alla viscosità desiderata, per poter essere applicati alla superficie da proteggere, mediante l'aggiunta di solventi.

Le pitture esplicano la loro azione protettiva attraverso il meccanismo di barriera e, quando sono presenti pigmenti specifici, anche tramite quello attivo. Come visto in precedenza, il primo si basa sull'impervietà all'acqua, all'ossigeno e agli ioni, il secondo sull'azione di pigmenti attivi.

L'assorbimento di acqua e la permeabilità dell'ossigeno dipendono sia dal tipo di legante che dai pigmenti (forma, dimensioni, distribuzione dimensionale, quantità) e anche dalla composizione e dalla quantità di solventi usati.

In alcuni casi si impiegano anche altri tipi di film protettivi, da soli o più spesso unitamente alle pitture, di cui favoriscono l'ancoraggio alla superficie metallica.

Un esempio è la fosfatazione delle lamiere di acciaio, che consiste nell'immergere il metallo in una soluzione che contiene fosfato acido di zinco,  $Zn(H_2PO_4)_2$ ; si forma un film fortemente insolubile di  $Zn_3(PO_4)_2$ , che impedisce ulteriori attacchi corrosivi.

### **Rivestimenti organici per elettroforesi**

Industrialmente si sono via via sostituiti i metodi di applicazione manuale delle pitture (rivestimenti protettivi organici) con metodi automatici, sia per ridurre i costi che per ottenere una maggiore uniformità e costanza di qualità.

Soprattutto nell'industria automobilistica sono in uso da diversi anni metodi basati sulla deposizione elettroforetica. In questi processi il metallo da proteggere che può essere anodo o catodo della cella di deposizione (anaforesi, cataforesi) viene rivestito da un film polimerico che si forma in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale tra il metallo da rivestire e un contro elettrodo, immersi in una sospensione acquosa del prodotto. Il composto organico viene parzialmente solubilizzato (soluzione colloidale) in acqua originando micelle che sono dotate di carica elettrica che può essere, a seconda della sospensione, positiva o negativa. L'applicazione del campo elettrico provoca la migrazione elettroforetica delle micelle che, giunte alla superficie del metallo, danno origine a fenomeni di agglomerazione, depositandosi in forma di film compatto. L'agglomerazione avviene per due diversi meccanismi: a) le micelle perdono la loro carica elettrica a contatto con il metallo che funziona da elettrodo della cella di elettroforesi e quindi, non essendo più sottoposte all'azione elettrica repulsiva dovuta alla carica di ugual segno, si attraggono e coalescono; b) le particelle che si addensano sulla superficie tendono a formare tra di loro e con la superficie metallica legami secondari che favoriscono la costituzione di un film compatto.

Il processo è molto interessante da un punto di vista pratico poiché conduce alla formazione di un film sottile molto uniforme e compatto, riducendo i costi ed i tempi di applicazione. Inizialmente il deposito avviene ai bordi e agli spigoli del metallo, nelle zone dove il campo elettrico è più intenso, ma, dal momento che il film polimerico è isolante dal punto di vista elettrico, la deposizione si sposta man mano fino ad interessare tutte le zone della superficie metallica anche quelle più nascoste o sfavorite. E' anche importante osservare che il processo di deposizione è molto rapido e le correnti richieste sono molto basse, in pochi minuti si ottiene un rivestimento di 10  $\mu m$ .

All'inizio di questa tecnologia si impiegava il processo anodico (anaforesi), ma si è poi passati a quello catodico (cataforesi) che presenta notevoli vantaggi: il pH nelle vicinanze del metallo da rivestire è basico e non acido, risultando così meno aggressivo nei confronti del metallo stesso. Di conseguenza non avviene la piccola dissoluzione di metallo che porterebbe ad incorporare ioni metallici nel film polimerico, modificandone le caratteristiche. Oggi il processo catodico è molto più usato, in particolare nell'industria automobilistica.