

## Accumulatori Pb/acido

### Introduzione.

Le batterie Pb/acido sono state le prime batterie secondarie ad essere commercializzate e la loro produzione è andata sempre più crescendo all'aumentare della richiesta di avere energia portatile e tampone per le più svariate applicazioni: dall'avviamento delle automobili, navi e aerei all'alimentazione dell'impianto elettrico e d'iniezione di questi veicoli, dall'accumulo di energia nelle centrali elettriche ai gruppi di continuità per l'energia di emergenza in genere, dall'uso nei dispositivi per le comunicazioni all'alimentazione di circuiti di memoria dei computers.

Le attività di ricerca sulle batterie Pb/acido sono ancora oggi, nonostante la presenza sul mercato di sistemi alternativi di accumulo e produzione di energia, molteplici e rivolte a migliorare le prestazioni del dispositivo.

Descrizione dell'attività:

- 1 Caratteristiche generali dell'accumulatore Pb/acido;
  - 2 Chimica delle reazioni dell'accumulatore Pb/acido;
  - 3 Illustrazione dei principali modelli di batterie Pb/acido in particolare riguardo a quelli per postazione fissa;
  - 4 Modalità di carica degli accumulatori Pb/acido;
  - 5 Manutenzione e sicurezza.
- 1-1 Gli accumulatori Pb/acido, sia per la semplicità delle reazioni che per la facilità di realizzazione, sono stati sviluppate in diverse tipologie e per svariati utilizzi. Nella Tab. 1 sono state riportate diverse tipologie di batterie, suddivise in base alle caratteristiche di costruzione e le applicazioni.

Tab. 1 Tipo, caratteristiche ed applicazioni delle batterie Pb/acido

Tipo	Componenti	Applicazioni
Batterie per l'autotrazione SLI (Starting Lighting Ignition)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lastre ottenute spalmando una pasta elettrodica su griglie di varie leghe</li> </ul>	Autotrazione - Motori marini – Aerei - Energia stazionaria
Trazione	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lastre ottenute spalmando una pasta elettrodica su griglie di varie leghe.</li> <li>- Lastre costituite da tubolari inguainate.</li> </ul>	Carrelli elevatori
Propulsione veicolare	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lastre ottenute spalmando una pasta elettrodica su griglie di varie leghe.</li> <li>- Lastre costituite da tubolari inguainate.</li> <li>- Combinazione dei due componenti</li> </ul>	Veicoli elettrici – Veicoli ibridi – Veicoli da miniera.
Usi militari	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lastre costituite da tubolari inguainate.</li> <li>- Lastre ottenute spalmando una pasta elettrodica su griglie di varie leghe.</li> </ul>	Sottomarini
Stazionarie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lastre costituite da tubolari inguainate.</li> <li>- Lastre ottenute spalmando una pasta elettrodica su griglie di varie leghe.</li> <li>- Lastre circolari</li> </ul>	Energia di emergenza – Centrali telefoniche – Gruppi di continuità – Livellamento del carico – Impianti fotovoltaici – Segnaletica
Portatili	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lastre con elettrolita gel</li> <li>- Piastre sigillate</li> </ul>	“Consumer” (Dispositivi portatili, computers e strumenti vari)

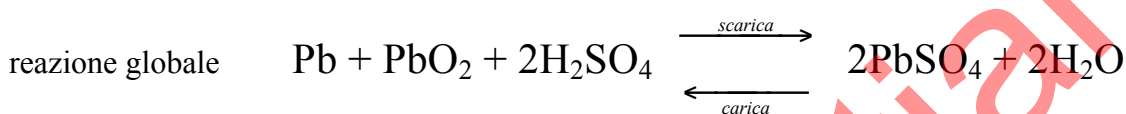
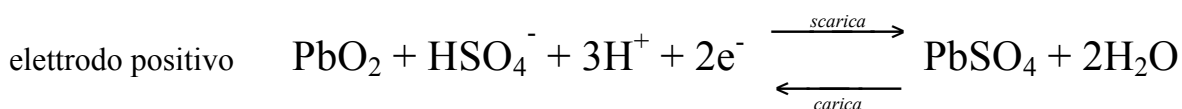
Le sue caratteristiche principali possono essere espresse, in maniera molto schematica, mediante la Tab. 2 che riporta i maggiori vantaggi e gli svantaggi di questo sistema.

Tab. 2 *Vantaggi e svantaggi delle batterie Pb/acido*

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"><li>- Basso costo e facilità di produzione</li><li>- Possibilità di avere tipologie diverse, dalle piccole dimensioni (1Ah) a quelle grandi (&gt;100 Ah)</li><li>- Buone prestazioni per elevate velocità di scarica (avviamento motori)</li><li>- Buone prestazioni sia ad alte che a basse temperature</li><li>- Buona efficienza elettrica (~60%)</li><li>- Alto potenziale di cella 2.2 V (è il più elevato tra le varie batterie che usano elettrolita acquoso)</li><li>- Facile indicazione dello stato di carica</li><li>- Buona ritenzione della capacità per le applicazioni con carica ad intermittenza</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Numero di cicli non elevato</li><li>- Densità di energia limitata (30-40 Wh/kg)</li><li>- Bassa ritenzione della carica (solfatazione)</li><li>- L'immagazzinamento di batterie in condizioni scariche può condurre a polarizzazioni irreversibili degli elettrodi</li><li>- Evoluzione di idrogeno ed ossigeno (miscela esplosiva)</li></ul>

## 2-1 La chimica dell'accumulatore Pb/acido

Le reazioni sono:

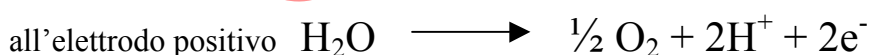
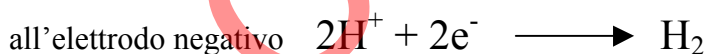


Come si può vedere, alla base dei processi elettrodici, sia sull'elettrodo negativo che su quello positivo, vi è un meccanismo di dissoluzione e precipitazione del solfato di piombo in cui è coinvolto l'acido solforico presente nella soluzione elettrolitica, che viene consumato durante la scarica producendo acqua.

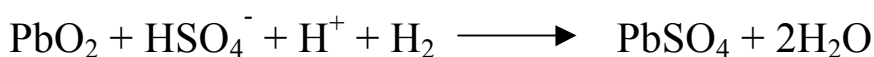
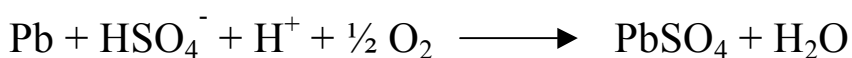
L'eccessiva formazione di  $\text{PbSO}_4$  (solfatazione) può produrre delle croste piuttosto grandi da staccarsi dagli elettrodi facendo perdere materiale attivo alla successiva carica.

L'elettrolita ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) può essere considerato un materiale attivo a tutti gli effetti come il Pb e il  $\text{PbO}_2$  tant'è che in alcune applicazioni può essere l'agente limitante.

Quando la cella si avvicina alla completa carica, il  $\text{PbSO}_4$  è trasformato totalmente in Pb e  $\text{PbO}_2$  e il potenziale di cella raggiunge valori alti (2.39V) iniziano i processi di elettrolisi dell'acqua, e cioè:



Nelle batterie sigillate questa reazione è controllata in modo che i gas idrogeno e ossigeno che si formano non potendo fuoriuscire dalla cella reagiscono secondo le seguenti reazioni:

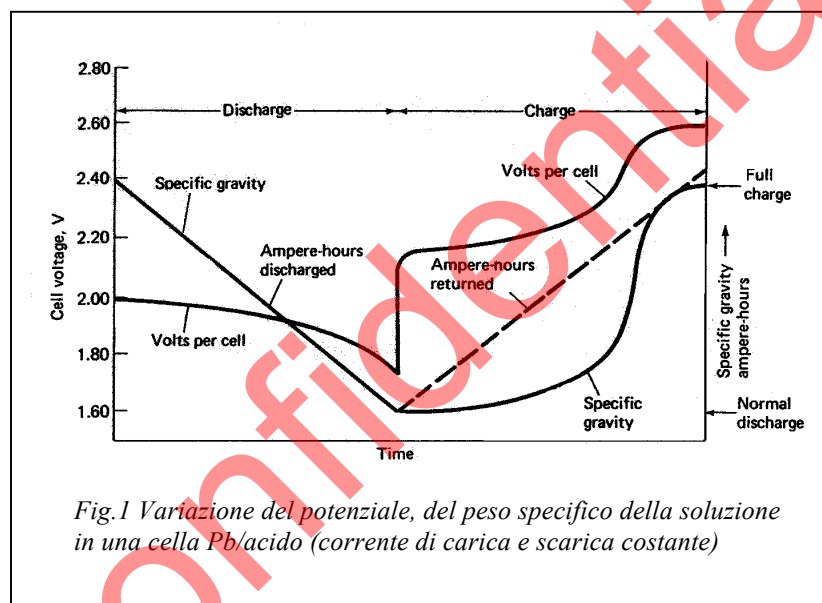




Perché questa reazione avvenga, come è stato già detto, la cella deve essere sigillata, e in fase di carica, la pressione interna raggiungere i 400 kPa (3.95 atm.), in questo caso le celle hanno una valvola di sicurezza che si apre se la pressione raggiunge valori più alti.

### *Il potenziale*

Il potenziale nominale della cella è di 2. V a circuito aperto, anche se questo, in effetti, dipende dalla concentrazione della soluzione elettrolitica (es.  $V=2.125$  volt per una cella in cui la soluzione ha un peso specifico di 1.28 g/ml e  $V=2.05$  volt quando il peso specifico è 1.21 g/ml) a fine scarica, se questa viene fatta a bassa corrente, è di 1.75 V ma può raggiungere un valore di 1.0 V per cella se la scarica è ottenuta ad alto “rate” e a bassa temperatura.



*Fig.1 Variazione del potenziale, del peso specifico della soluzione in una cella Pb/acido (corrente di carica e scarica costante)*

### *Peso specifico della soluzione.*

Abbiamo già detto che il potenziale della cella dipende dalla concentrazione della soluzione, la scelta del peso specifico viene fatta in base alle applicazioni cui sono destinate le batterie. In via di principio possiamo dire che la concentrazione della soluzione deve essere tale da avere un'ottima conducibilità ionica e non essere troppo aggressiva nei confronti dei separatori né corrosiva per alcuni componenti della cella come per esempio le griglie metalliche che supportano i materiali elettrodici.

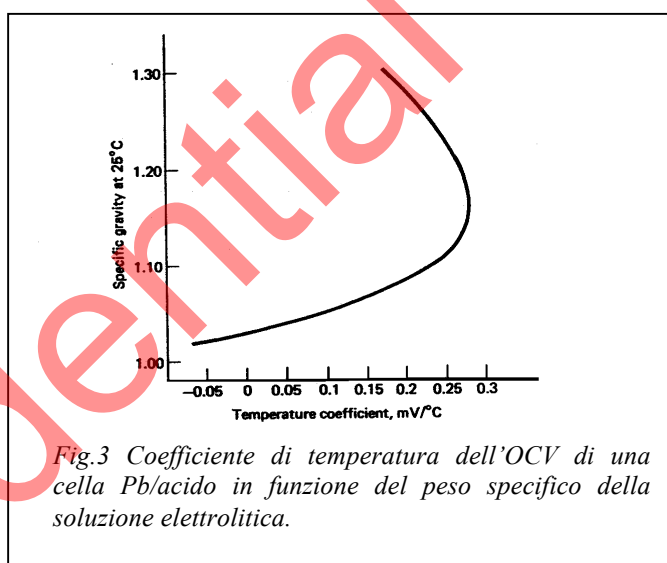
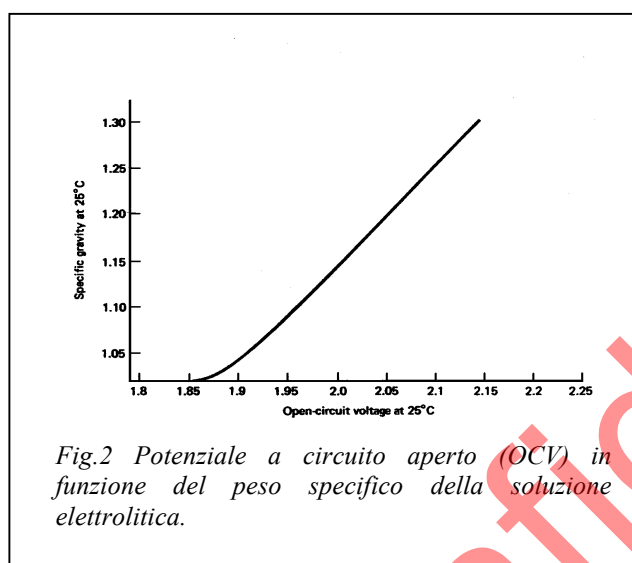
### 2-1-1 Il potenziale a circuito aperto (OCV)

L'OCV per una batteria è funzione della temperatura e della concentrazione della soluzione elettrolitica come espresso dall'equazione di Nernst :

$$E = 2.047 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$$

Poiché la concentrazione dell'elettrolita varia durante la scarica, cambia la relativa attività dell' $H_2SO_4$  nell'equazione di Nernst e di conseguenza varia il suo potenziale a circuito aperto.

La modificazione della concentrazione della soluzione porta ad una variazione proporzionale del suo peso specifico, nella Fig.2 si riporta il valore dell'OCV in funzione del peso specifico della soluzione alla temperatura di 25 °C.



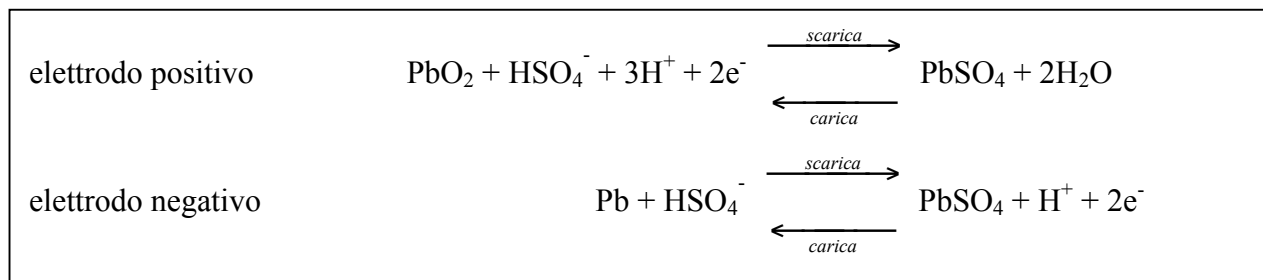
La curva è abbastanza lineare per densità superiori a 1.10 g/ml e mostra una non linearità per valori di densità inferiori.

L'OCV è anche influenzato dalla temperatura; il coefficiente di temperatura dell'OCV delle batterie Pb/acido è mostrato nella Fig. 3, in cui si nota che il  $dE/dT$  è positivo per concentrazioni della soluzione di 0.5 m, il potenziale reversibile del sistema aumenta all'aumentare della temperatura. Al di sotto di 0.5 m, il coefficiente di temperatura è negativo. Normalmente le batterie Pb/acido operano con concentrazioni maggiori di 2.0 m (1.120g/ml) ed hanno un coefficiente termico di circa +0.2 mV/°C.

### 2-1-2 Polarizzazione e perdita di resistività

Quando la batteria viene scaricata, il potenziale sotto carico è minore del potenziale a circuito aperto.

Lo stato di stabilità termodinamica per le batterie è lo stato di scarica. Si deve quindi compiere lavoro (in carica) per spostare l'equilibrio della reazione verso la formazione di PbO<sub>2</sub> sull'elettrodo positivo e Pb sull'elettrodo negativo.



Così per ricaricare una batteria Pb/acido si deve applicare un potenziale più alto del potenziale termodinamico ricavabile dall'equazione di Nernst.

Queste deviazioni dall'OCV durante la carica e la scarica sono dovute in parte alla variazione della resistenza interna della cella e in parte alla variazione della polarizzazione degli elettrodi.

$$[ V = \text{OCV} - (IR + \eta) ]$$

La caduta di potenziale IR può essere calcolata dalla legge di Ohm  $\frac{\Delta E}{\Delta I} = R$  mediante

l'interruzione momentanea della scarica o della carica, il potenziale subirà un rilassamento dopo che il processo viene interrotto aumentando se la cella stava in carica e diminuendo se la cella era in carica.

La resistenza interna della cella è funzione, soprattutto della concentrazione della soluzione e quindi proporzionale al peso specifico Fig 2

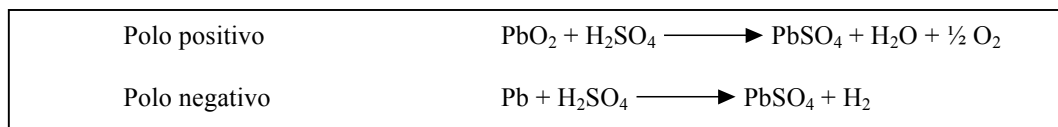
La misura della polarizzazione elettrodica richiede un tempo più lungo, e può prendere anche alcune ore. La lentezza della misura è dovuta al lento processo della diffusione per consentire il riequilibrio all'interno delle piastre. E' molto più facile e rapido misurare la polarizzazione mediante un elettrodo di riferimento. Ultimamente è stato brevettato un elettrodo di II<sup>a</sup> specie Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> con il quale è possibile misurare la polarizzazione direttamente sia in carica che in scarica.

### 2-1-3 Autoscarica

Gli equilibri delle reazioni elettrodiche (vedi quanto riportato nei riquadro sopra), sono normalmente spostati in direzione della scarica; termodinamicamente lo stato di scarica è più stabile dello stato di carica.

Il tasso di autoscarica (perdita di capacità, o stato di carica, quando non è applicato un carico esterno) della cella Pb/acido è abbastanza rapido ma può essere ridotto significativamente mediante

accortezze di fabbricazione. Il tasso di autoscarica dipende da diversi fattori. Il Pb e il PbO<sub>2</sub> sono termodinamicamente instabili nella soluzione di acido solforico, e, a circuito aperto, essi reagiscono con l'elettrolita. All'elettrodo positivo si sviluppa ossigeno mentre al negativo si sviluppa idrogeno con un tasso che dipende dalla sovratensione di formazione dei due gas e dalla concentrazione (il tasso di gas che si sviluppa aumenta all'aumentare della concentrazione)



Per la prima delle due reazioni, la formazione di PbSO<sub>4</sub> per autoscarica è lenta, normalmente molto minore di 0.5%/giorno a 25 °C (Alcuni elettrodi positivi che sono stati fatti con griglie che non contengono antimonio possono fallire a causa di un differente meccanismo che avviene a circuito aperto, cioè, la formazione di uno strato isolante sulla griglia.

Per quanto riguarda l'autoscarica che avviene sull'elettrodo negativo (la seconda reazione) è generalmente più rapida, specialmente quando la cella è contaminata da vari ioni metallici; per esempio, l'antimonio rilasciato dalla griglia positiva per corrosione, può diffondere verso il polo negativo dove si deposita, provocando una locale ossidoriduzione in cui l'Sb si riduce e il Pb si ossida convertendosi in PbSO<sub>4</sub>.

In alcune batterie, contenenti griglie fatte di una lega Pb-Sb, perdono circa 1% della carica per giorno a 25 °C, e la perdita di capacità aumenta passando ad un fattore 2 o 5 non appena la batteria invecchia. Batterie con griglie a basso contenuto di Sb perdono meno dello 0.5% di carica al giorno e non peggiora con l'invecchiamento. La Fig.4 mostra l'andamento del tasso di autoscarica al passare dei giorni per alcune celle costruite con differenti griglie.

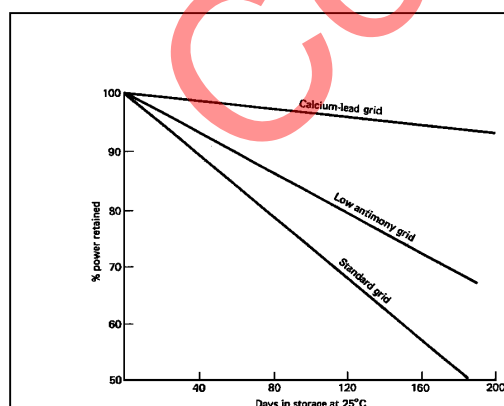


Fig.4 Perdita di capacità durante un periodo di immagazzinamento a 25 °C

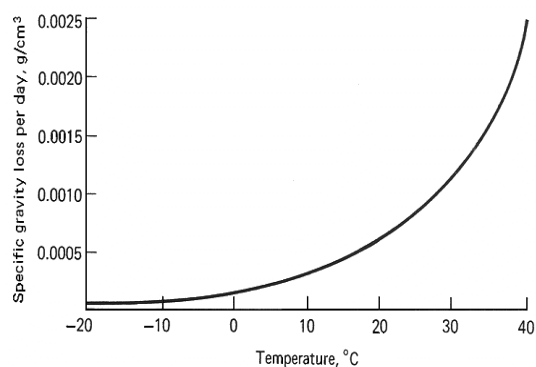


Fig.5 Variazione del peso specifico per giorno con la temperatura

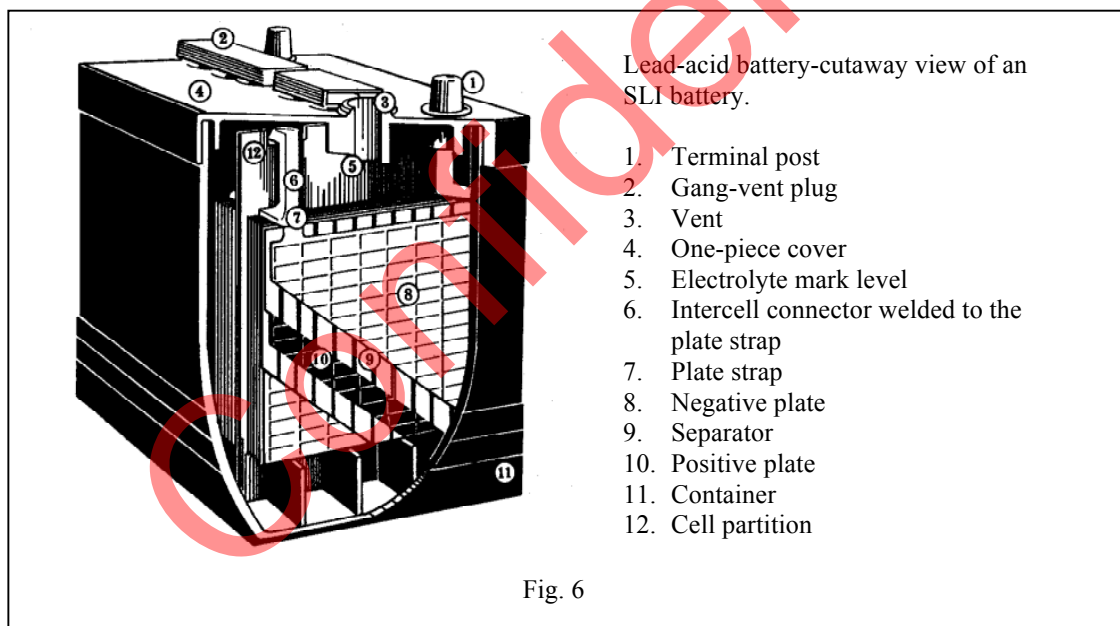
Le batterie del tipo sigillate o senza manutenzione e quelle così dette *a ritenzione di carica*, in cui l'autoscarica è stata minimizzata usano griglie di leghe a basso contenuto di antimonio o addirittura

senza Sb, come per esempio le griglie fatte con una lega di Ca-Pb. Comunque essendoci altri effetti benefici derivanti dall'uso di leghe contenenti antimonio come per esempio la stabilità meccanica, questo elemento non è stato bandito dalle griglie ma si è trovato un utile compromesso usando leghe a basso contenuto di Sb.

L'autoscarica dipende anche dalla temperatura, come mostrato dalla Fig. 5. Il grafico mostra la variazione del peso specifico della soluzione, che indica lo stato di carica della batteria, al giorno per una batteria nuova e completamente carica che è stata costruita con griglie contenenti il 6% di antimonio. L'autoscarica può così essere ridotta conservando le batterie in un area in cui la temperatura è compresa tra 5 e 15 °C.

### 3-1 Caratteristiche costruttive, materiali e metodi di fabbricazione

Le batterie Pb/acido sono costituite da diversi componenti principali come mostrato dalla sezione di una batteria mostrata nella Fig.6. La figura mostra i componenti costruttivi di una batteria per automobile, le batterie per altre applicazioni hanno analoghi componenti, come illustrato e descritto successivamente.



Le diverse applicazioni delle batterie Pb/acido condizionano il numero di celle e di batterie, il disegno, le dimensioni, la quantità e il tipo di materiali da utilizzare.

I componenti attivi di una tipica batteria Pb/acido costituiscono meno della metà del suo peso, nella Fig.7 sono riportati i pesi dei vari componenti per diversi tipi di batterie Pb/acido.

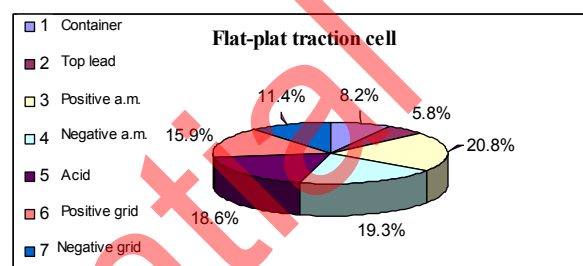
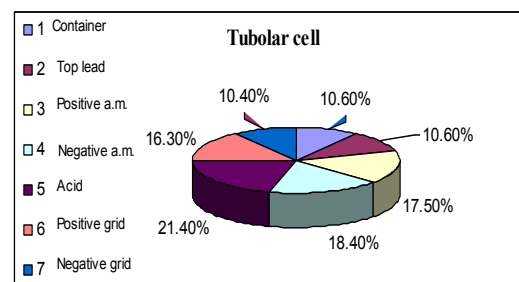
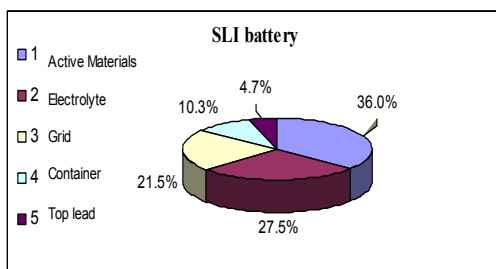
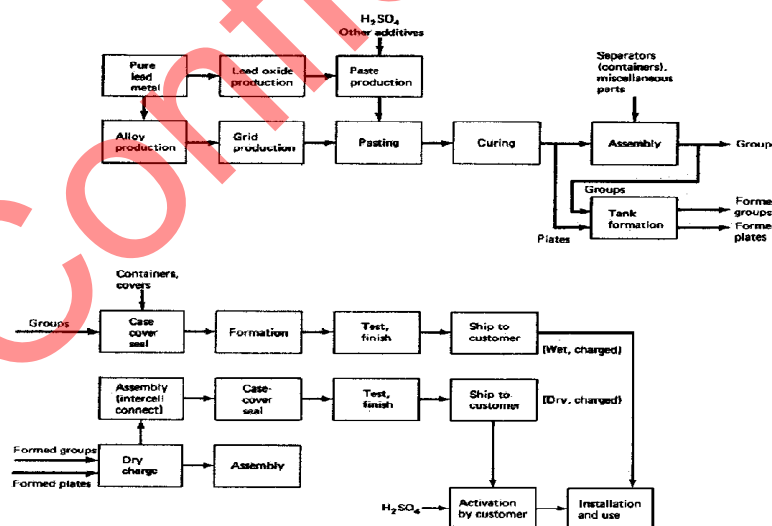


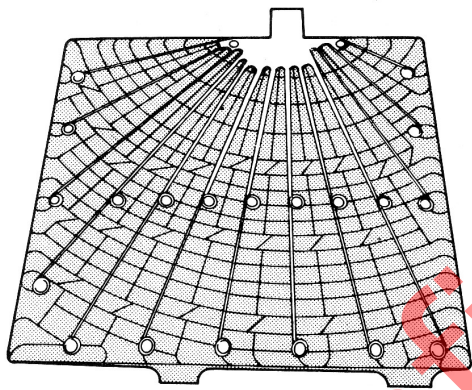
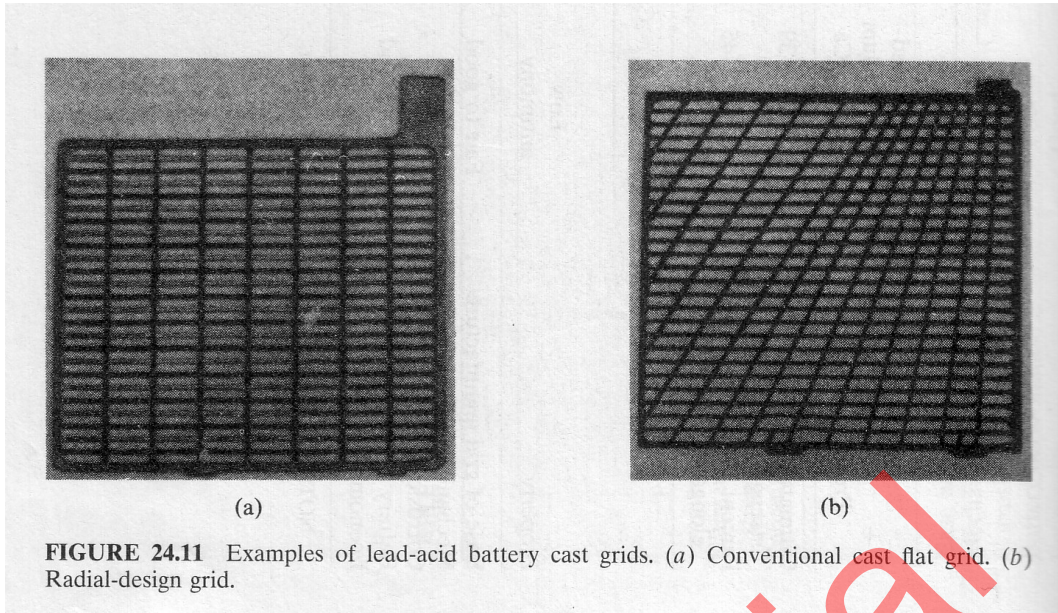
Fig. 7 Weight analyses of typical lead-acid batteries.

I componenti delle batterie sono costruiti e lavorati seguendo un iter che è riportato nel seguente diagramma.

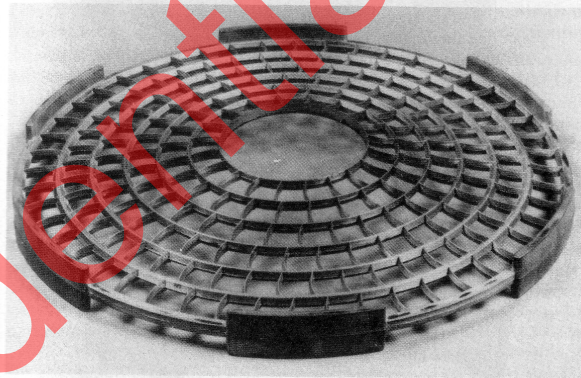


Il componente principale di partenza è ovviamente il piombo puro. Il Pb viene utilizzato sia per produrre le leghe che verranno poi utilizzate come piastre anodiche (elettrodi negativi) e per produrre l'ossido  $PbO_2$  con il quale si formano delle paste che vengono poi spalmate su griglie ottenendo così gli elettrodi positivi. Nelle figure successive si possono vedere alcune forme delle griglie sulle quali viene spalmato il  $PbO_2$  o la polvere di Pb questo per dare una maggiore stabilità meccanica agli elettrodi.

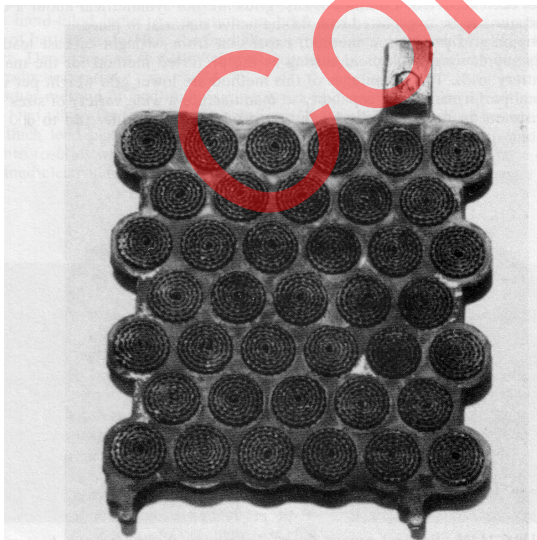




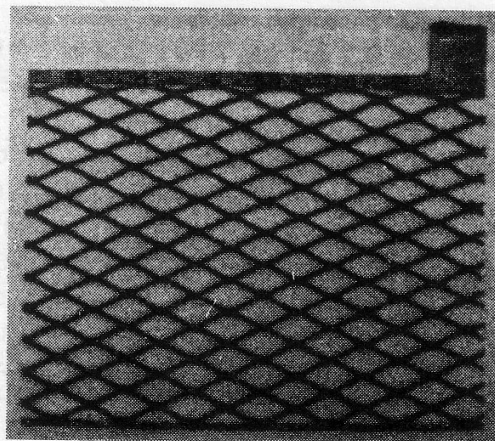
**FIGURE 24.12a** Composite grid, radial conductor. Grid combines diagonal conducting members with light robust plastic frame.



**FIGURE 24.12b** Balanced positive design<sup>27</sup> incorporates the grid constant  $k_2$  (surface area to cross-sectional area) for the concentric members  $G = k_1 k_2 t^2$ . This concept has also been carried into the prismatic grid structure.<sup>36</sup> (Courtesy of AT&T, formerly the Bell Telephone System.)



**FIGURE 24.13** Planté and Manchester plates. (a) Planté. (b) Manchester.



**FIGURE 24.14** Expanded wrought grid for lead-acid batteries.



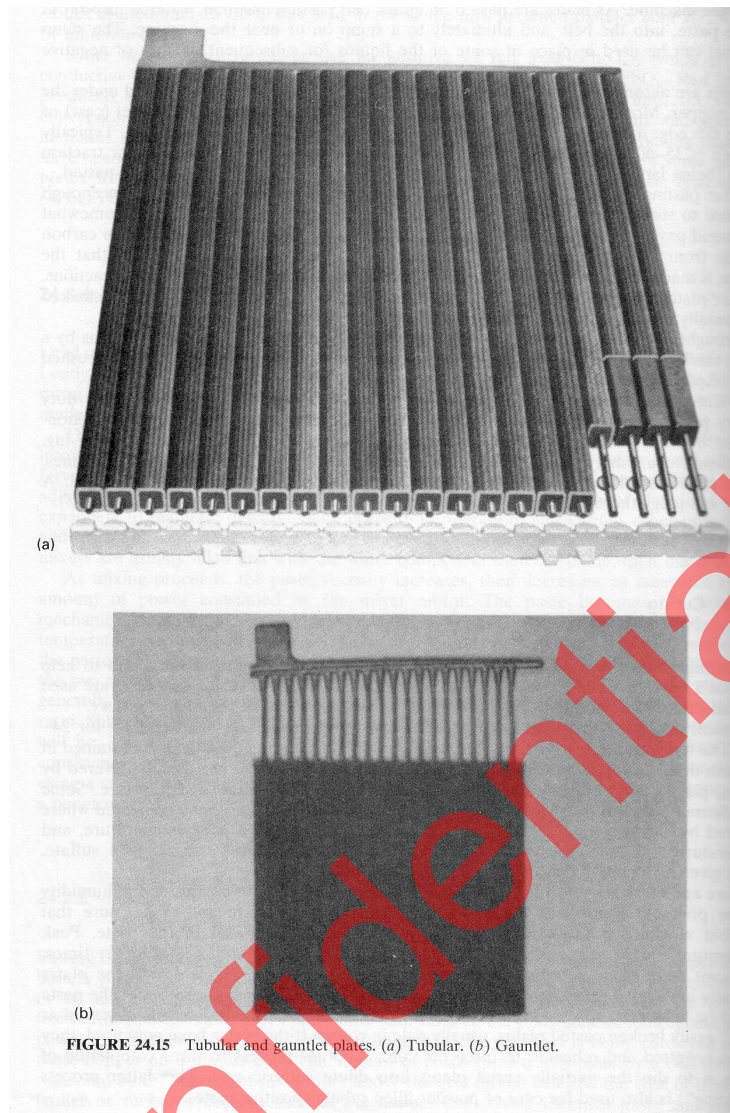


FIGURE 24.15 Tubular and gauntlet plates. (a) Tubular. (b) Gauntlet.

### 3-1-1 Produzione delle leghe

Il Pb puro è troppo morbido per essere usato da solo come materiale per costruire una griglia o una piastra per poterla poi utilizzare come elettrodo in batterie Pb/acido. Ci sono comunque delle eccezioni e queste si riferiscono esclusivamente a batterie stazionarie (es. la Bell Telephone System commercializza delle batterie cilindriche in cui si usa Pb puro).

Il Pb puro è stato tradizionalmente indurito mediante l'aggiunta di antimonio (Sb) metallico, la quantità di Sb varia tra il 12 e 5 % in peso.

Nelle moderne batterie e specialmente per le applicazioni in cui sono richiesti dei cicli profondi la lega contiene tra il 4 – 6 % di Sb, vi è comunque la tendenza a diminuire il contenuto di Sb (1.5 – 3 %) per limitare al minimo i problemi di aut scarica e di conseguenza limitare al massimo gli interventi per ripristinare l'acqua nelle celle, ma quando si scende sotto il 4% è necessario aggiungere delle piccole quantità di altri elementi per prevenire la fragilità delle griglie e i difetti di fabbricazione. Vi sono una serie di elementi che favoriscono la fluidità del metallo nella lavorazione come l'antimonio e l'arsenico, altri come l'argento e il cobalto aumentano la resistenza



alla corrosione. Vi è un'altra serie di leghe del Pb ottenute con l'uso del calcio o di altri elementi alcalino terrosi (II gruppo nella tavola periodica) che sono molto tenaci consentendo la diminuzione dell'antimonio.

Per tutte quelle applicazioni in cui è conveniente rendere minima la manutenzione si usa una lega che contiene lo 0.03 – 0.1 % di Ca o Sn. Lo stagno per esempio aumenta la resistenza meccanica e previene la corrosione ma è molto costoso. Ultimamente si stanno usando delle leghe ternarie Pb – Ca – Sn con una minima quantità di stagno per ottimizzare il rapporto prestazioni costi.

### **3-1-2 Produzione degli ossidi di piombo.**

La produzione del  $PbO_2$  è delicata e prevede una serie di operazioni per ottenere del Pb puro ed evitare la presenza d'impurezze. Nell'ossidazione del Pb si ottengono quantità diverse di altri ossidi come il  $PbO$  ed il  $Pb_3O_4$  questo non è particolarmente grave perché questi ossidi si trasformano, in cella per via elettrochimica in  $PbO_2$ . Infatti alcuni usano aggiungere alla polvere il  $Pb_3O_4$  (piombo rosso) che è molto più conduttore del  $PbO$  e facilita la formazione elettrochimica del  $PbO_2$ . Altri ancora usano delle piastre fatte con il solfato di piombo tetrabasicco TTB ( $4PbO \cdot PbSO_4$ ) che è un precursore dell' $\alpha$ - $PbO_2$ .

La polvere dell'ossido di piombo viene poi mescolata con acqua ed acido solforico per avere una pasta facile da lavorare, e ottenere così diversi tipi di piastre catodiche, ultimamente quelle più utilizzate sono le così dette tubolari le quali sono ottenute mediante l'estrusione della pasta all'interno di griglie tubolari che consente una buona conducibilità elettrica e consistenza meccanica.

Gli elettrodi sono poi imbustati in separatori di differenti materiali: cellulosa, lana di vetro, PVC, polietilene microporoso, polipropilene.

Le piastre negative e quelle positive sono infine alloggiate nei contenitori e saldati.

Un'ultima operazione importante è la fase di formazione della batteria che consiste nell'aggiunta della soluzione elettrolitica e portare la batteria allo stato di carica, a questo punto la batteria è pronta per essere utilizzata.

### **3-2 Batterie stazionarie: caratteristiche costruttive e prestazioni.**

Il "design" delle batterie stazionarie è stato modificato molto meno di quello delle batterie per l'avviamento e la gestione delle automobili (SLI) e di quello delle batterie per la trazione, questo non è sorprendente se si considera che le batterie stazionarie hanno una vita di esercizio molto più lunga.

Le batterie stazionarie, proprio per la loro funzione, possono essere più pesanti e ingombranti di quelle per l'avviamento e per la trazione, infatti, queste sono costituite da piatti spessi ottenuti con paste che hanno elevata densità. Le piastre sono accuratamente seccate per prevenire la degradazione dell'interfaccia pasta-griglia.

Per ottenere prestazioni più elevate dell' $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, contenuto negli elettrodi positivi, vengono fatti due processi di formazione in modo da ottimizzare lo stato di carica.

Nelle batterie stazionarie è previsto un eccesso di soluzione elettrolitica in primo luogo per minimizzare la manutenzione e le aggiunte d'acqua e cosa più importante, dovuta proprio all'eccesso di soluzione, è che la capacità della cella è limitata dalla quantità di catodo, al contrario delle batterie per l'avviamento e la trazione nelle quali la capacità è invece limitata dall'elettrolita.

Le condizioni operative delle batterie stazionarie sono di tenerle per lungo tempo in stato di leggera sovraccarica senza comprometterne le prestazioni, e questo richiede una grande quantità (in volume) di elettrolita che può essere messo nella batteria dopo che questa è stata posizionata.

Gli spessi piatti usati nelle batterie stazionarie riflettono il fatto che a queste batterie non è richiesta un'alta densità di energia ed alta potenza come nel caso delle batterie SLI e per le batterie per la trazione.

Nelle batterie stazionarie, proprio perché non soggette a scossoni, (non è necessario utilizzare griglie con elevata stabilità meccanica) normalmente si usano griglie che non contengono antimonio limitando così notevolmente il processo di autoscarica, e come abbiamo visto nella sezione 2-1-3 questo limita le aggiunte di acqua.

La lunga sovraccarica causa una leggera corrosione delle griglie positive provocando una espansione e per questo le dimensioni delle piastre positive sono costruite in scala con le dimensioni interne del contenitore in modo da consentire un aumento di volume del 10% prima di toccare le pareti. Se la crescita supera il 10% il rigonfiamento è tale che gli elettrodi perdono parte del materiale attivo causando una perdita rapida della capacità scendendo in poco tempo al di sotto del limite utile e quindi la pila deve essere cambiata.

Ci sono stati nel passato, diversi "designs" per le batterie stazionarie, in cui gli elettrodi o sospesi o appoggiati su appositi sostegni erano disposti verticalmente in differenti contenitori di forma prismatica, fatti con materiali perlopiù termoplastici e parzialmente o totalmente trasparenti per consentire un agevole controllo dei livelli della soluzione. Ultimamente c'è stato un significativo cambiamento del "design" per questo tipo di batterie che consiste principalmente nella disposizione degli elettrodi, orizzontali, e nella forma, circolare, come si può vedere dalla **Fig 9**.

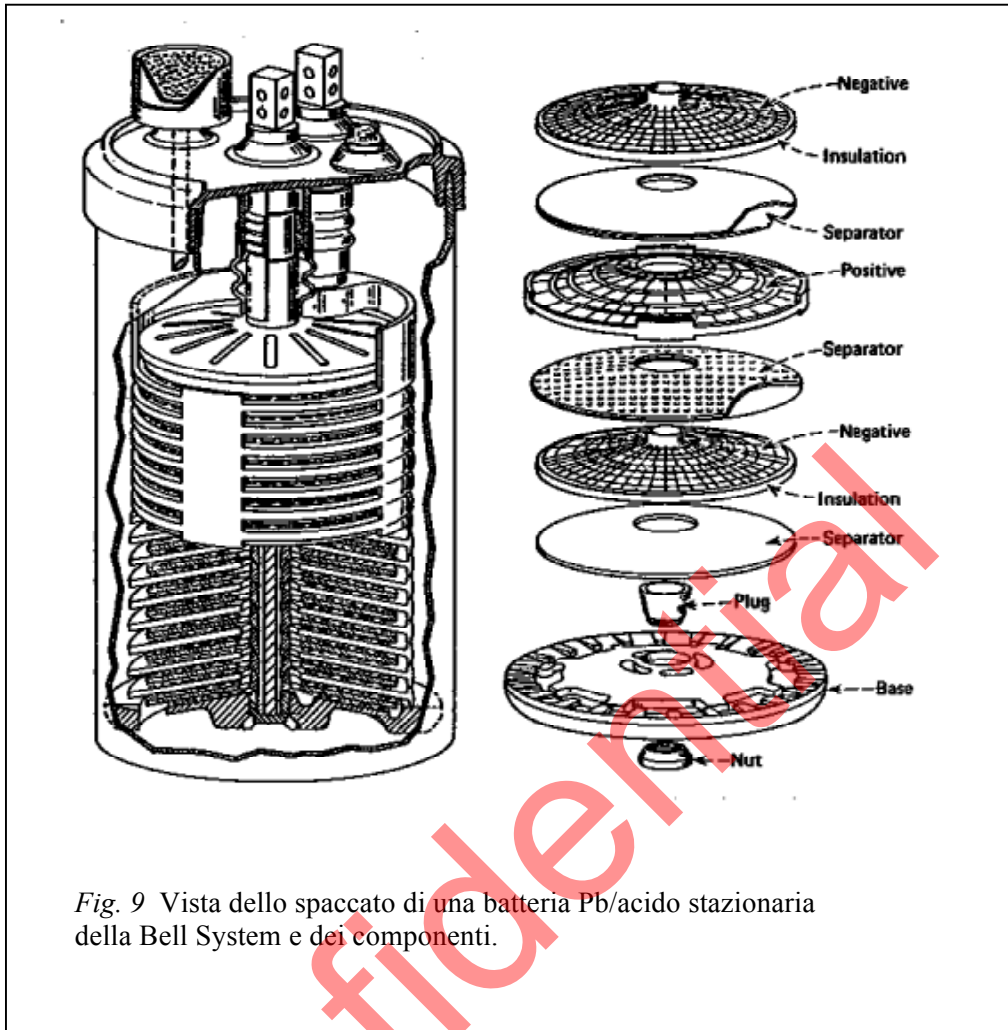


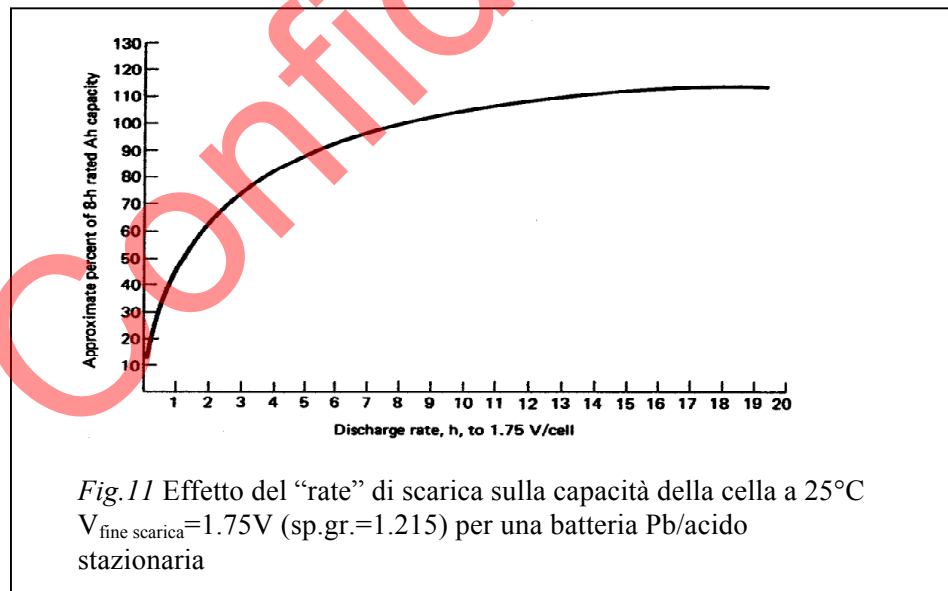
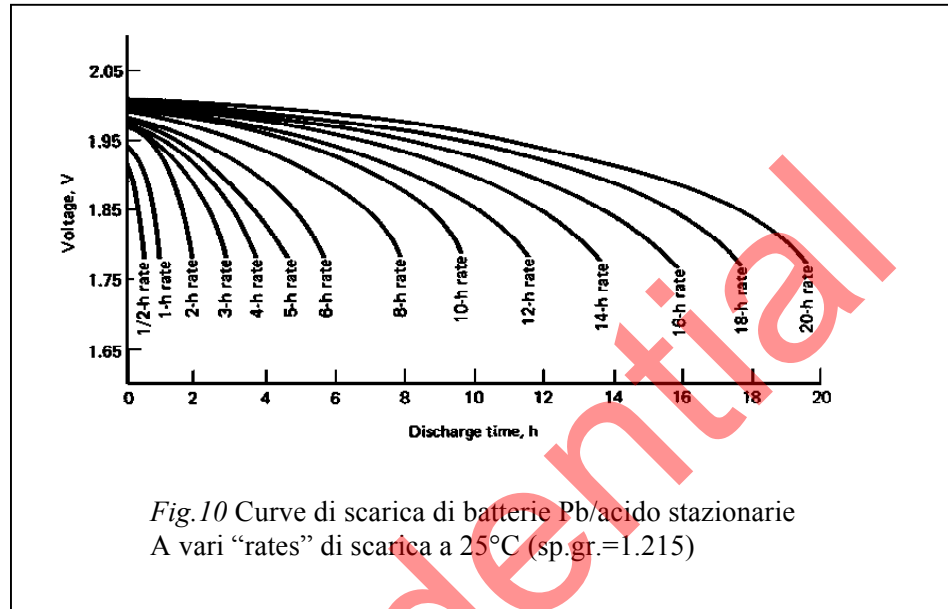
Fig. 9 Vista dello spaccato di una batteria Pb/acido stazionaria della Bell System e dei componenti.

Le griglie negative di piombo puro e di forma circolare e leggermente convesse sono interposte tra le piastre positive, anch'esse convesse, le quali contengono solfato di piombo tetrabasicco ( $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ). Le piastre positive sono saldate tra loro nella circonferenza esterna mentre quelle negative di piombo sono saldate ad un connettore di corrente centrale.

L'uso di Pb puro supportato su griglie di Pb-Ca è stato fatto per ridurre la crescita delle piastre, mentre la forma circolare e la leggera concavità delle piastre oltre a contenere l'effetto di crescita assicura un buon contatto elettrico del materiale attivo alla griglia per tutta la durata di vita della batteria.

### 3-2-1 Prestazioni e caratteristiche.

Tipiche curve di scarica di batterie stazionarie a varie correnti e alla temperatura di 25 °C sono mostrate nella Fig. 10 e l'effetto della velocità di scarica sulla capacità della cella è riportato nella Fig. 11.



Generalmente, per le celle stazionarie, si esprime il regime (o la velocità) di scarica per le batterie con il così detto "hourly rate" (la corrente in ampere che la batteria dovrebbe erogare per le ore stimate) piuttosto che il "C rate" usato per altri tipi di batterie.

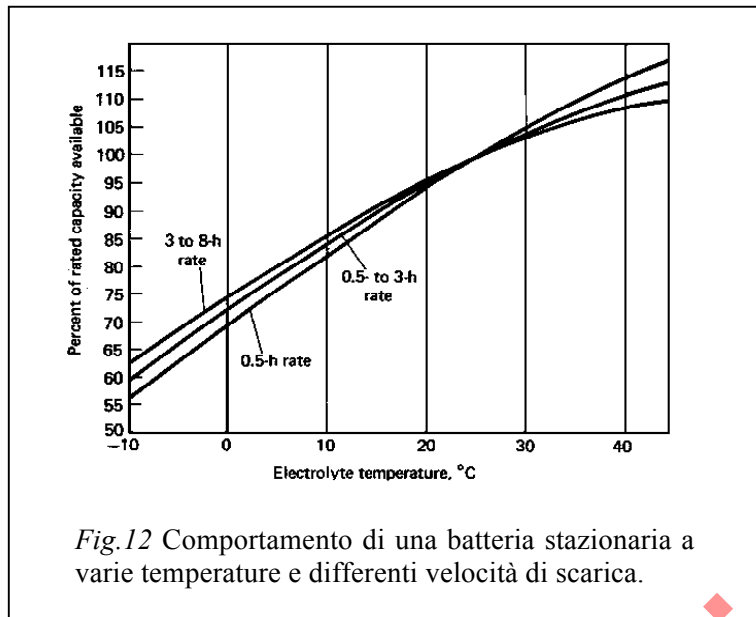


Fig. 12 Comportamento di una batteria stazionaria a varie temperature e differenti velocità di scarica.

Nella Fig 12 è riportato l'effetto della temperatura sulla capacità delle batterie stazionarie quando queste sono state scaricate in differenti condizioni, e come si vede la capacità aumenta all'aumentare della temperatura, ovviamente si aumenta la conducibilità della soluzione elettrolitica riducendo la resistenza interna della cella, il 100% della capacità viene ottenuta alla temperatura di 25 °C per tutte le celle scaricate in maniera diversa. L'alta temperatura di esercizio della batteria comunque aumenta l'autoscarica, riduce la durata del ciclo creando quindi più danni che benefici per la vita della batteria.

Nella Fig 13 si parla di autoscarica e si riporta un confronto della corrente di autoscarica di batterie diverse, rispetto al potenziale di cella (per valori compresi tra 2.15 e 2.40). E' stato trovato che è necessaria una sovratensione di 50 mV per prevenire l'autoscarica.

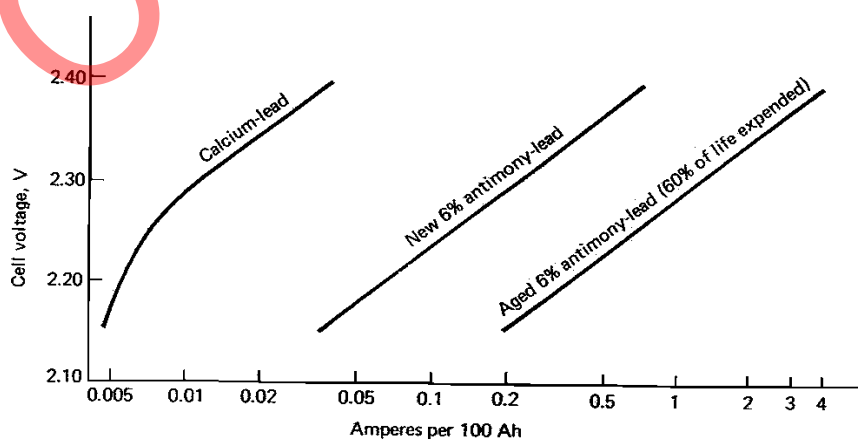


Fig. 13 Confronto della corrente di autoscarica di batterie diverse, rispetto al potenziale di cella a 25 °C, celle da 100Ah completamente cariche e peso specifico della soluzione 1.210 g/cm<sup>3</sup>

Così che per una batteria di 100Ah di capacità che utilizza griglie Pb-Ca è necessaria una corrente di 0.005A mentre per le batterie con griglie Pb-Sb, di uguale capacità, quando sono nuove ci vogliono come minimo 0.06A e questo valore aumenta fino a 0.6A quando la batteria invecchia. La più alta corrente necessaria per prevenire l'autoscarica oltre ad abbassare i rendimenti energetici provoca un maggior sviluppo di gas e consumo di acqua.

In conclusione possiamo dire che molti, e spesso contrastanti, sono i fattori che influenzano la vita delle batterie, e tutti sono riconducibili ai diversi materiali usati per preparare le piastre e al modo con cui viene supportato il materiale attivo.

Confidential

## Modalità di carica degli accumulatori Pb/acido

### 4-1 Carica e dispositivo di carica

Nel processo di carica, l'energia elettrica sotto forma di corrente elettrica viene utilizzata per riottenere i componenti chimici attivi della batteria nel loro stato di carica con alta energia.

Nel caso delle batterie Pb/acido, questo comporta come noto la conversione del  $\text{PbSO}_4$  nell'elettrodo positivo in  $\text{PbO}_2$  e nell'elettrodo negativo in Pb metallico (spugnoso), e il riottenimento di una soluzione elettrolitica ad alta concentrazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  che comporta l'aumento del suo peso specifico

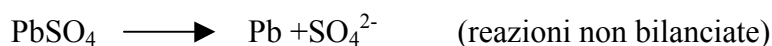
Tab3 Peso specifico dell'elettrolita delle batterie Pb/acido a differenti stati di carica.

Stato carica	Peso specifico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )			
	A	B	C	D
100% (completam. carica)	1.330	1.280	1.265	1.215
75%	1.300	1.250	1.225	1.185
50%	1.270	1.220	1.190	1.150
25%	1.240	1.190	1.155	1.115
Completamente scarica	1.210	1.160	1.120	1.080

A) Veicoli elettrici; B) Veicoli per Trazione;

C) Avviamento e gestione autovetture; D) Batterie stazionarie

Nella carica delle batterie Pb/acido si ha un cambiamento di fase da solido a soluzione che vede coinvolto lo ione solfato:



pertanto acquista particolare importanza la diffusione e il processo risulta molto sensibile alla temperatura. Durante la carica e la scarica abbiamo quindi che un materiale solido passa in soluzione come ioni, i quali sono riprecipitati sotto forma di differenti composti solidi. Questo causa anche una redistribuzione del materiale attivo. Il riarrangiamento porterebbe a far possedere al materiale attivo una più perfetta struttura cristallina con il risultato di una minore attività chimica ed elettrochimica. Inoltre la batteria Pb/acido non è fisicamente così reversibile come lo è chimicamente.

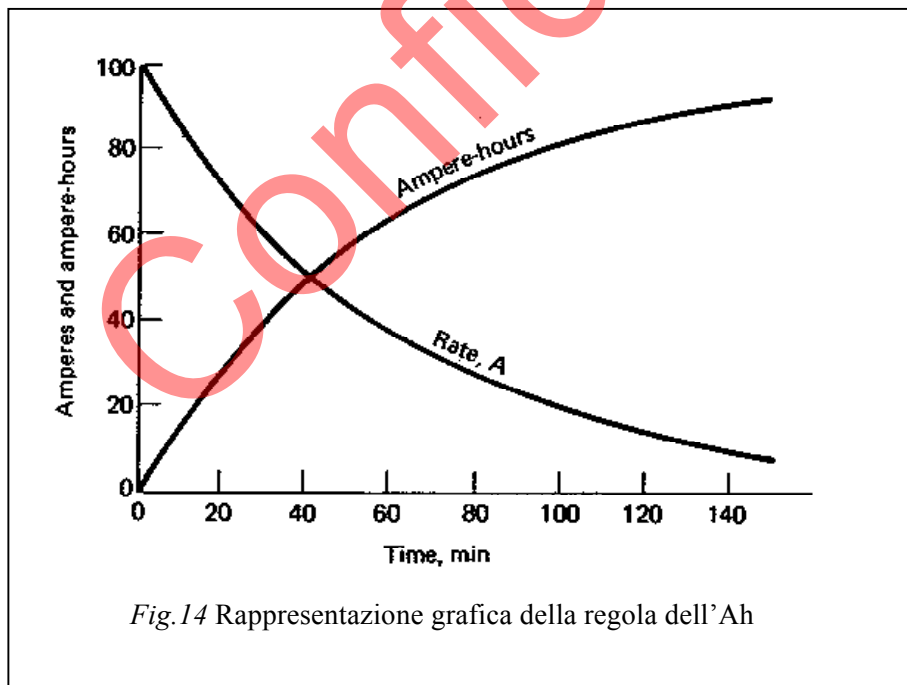
Questa degradazione fisica può essere minimizzata da appropriate cariche e spesso batterie scariche, praticamente morte, possono essere rianimate con una lunga e lenta ricarica (3-4 giorni a 2 o 3 A per le SLI).

Una Pb/acido può essere caricata ad un qualsiasi regime che non produca eccessiva quantità di gas, sovraccarica e alte temperature. La batteria può assorbire molta corrente nella parte iniziale della carica, ma quando questa raggiunge lo stato di carica bisogna imporre un limite di sicurezza alla corrente per evitare i fenomeni dannosi che abbiamo sopra riportato.

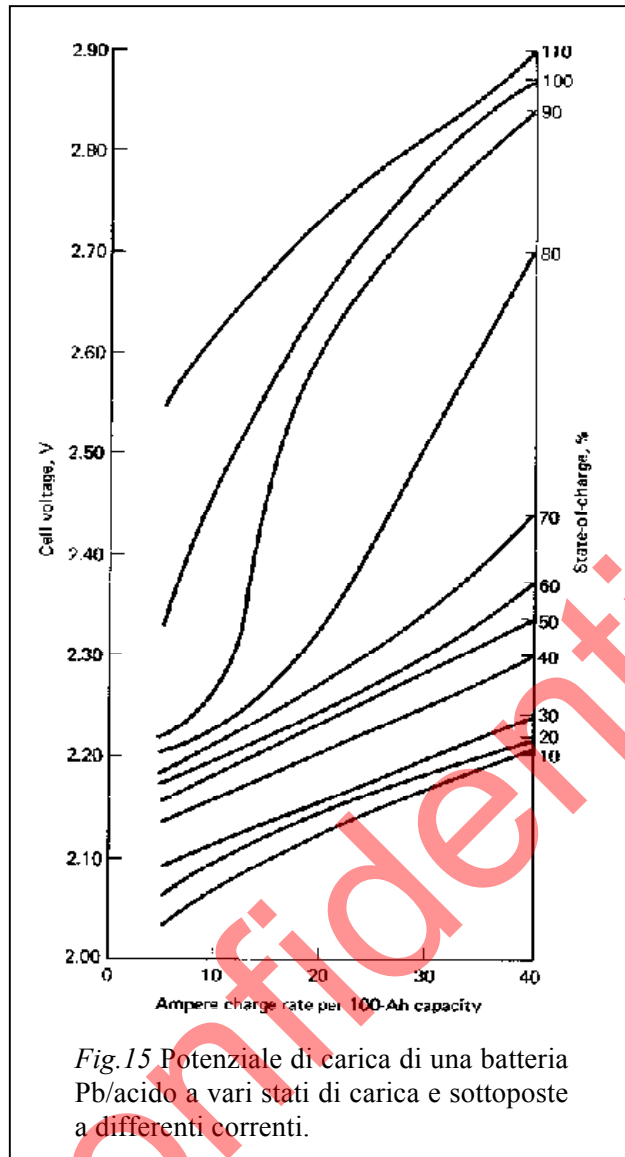
Questo concetto è espresso sinteticamente dalla regola degli Ah, la cui rappresentazione grafica è riportata nella Fig.14 è:

$$I = A e^{-t}$$

Dove I è la corrente di carica ed A è il numero di Ah forniti dalla batteria nella precedente scarica.







La Fig 15 mostra il valore del potenziale di cella, per una batteria da 100 Ah di capacità, che viene raggiunto allorché viene applicata una certa corrente (in A). Il potenziale è funzione dello stato di scarica della batteria.

Dal grafico risulta che una batteria scarica può sopportare un'elevata corrente mantenendo il suo potenziale a valori relativamente bassi, mentre se la batteria si trova ad uno stato di carica superiore al 70% l'applicazione di correnti elevate provoca un innalzamento del potenziale a valori così alti da provocare sovraccarica e sviluppo di gas.

Nelle applicazioni su veicoli come le automobili e le imbarcazioni, il dispositivo di carica è a bordo ed è collegato con un alternatore funzionante con il motore primario ed è predisposto per erogare una corrente limite da impedire una sovraccarica. Il limite dipende dal tipo di batteria, cioè dalle sue

caratteristiche fisiche (come sono state ottenute le piastre) e chimiche (il tipo di materiali utilizzati). Per le tradizionali batterie per le automobili nelle quali si usa una griglia di lega Pb-Sb e piastre tubolari di PbO<sub>2</sub>, i limiti di voltaggio sono nel range 14.1 – 14.6 V per una batteria nominale di 12 V. Con le recenti batterie ermetiche (le così dette senza manutenzione) che usano griglie Pb-Ca o altre griglie che hanno una elevata sovratensione dell'idrogeno si può arrivare a valori più alti 14.5 – 15.0 V, senza problemi di sovraccarica. Inoltre tali batterie sono chiuse e i gas prodotti si ricombinano con gli elettrodi minimizzando il consumo di acqua.

Per le batterie che vengono utilizzate in applicazioni diverse da quelle appena descritte, la carica viene fatta in maniera del tutto separata da quello che è il sistema con cui sono collegate, e la corrente continua necessaria per caricarle è normalmente ottenuta da un raddrizzatore di corrente alternata. I più moderni caricabatterie hanno un controllo fatto con un microprocessore che può intuire le condizioni della batteria come la sua temperatura, il potenziale, la corrente di carica ecc... e sono capaci di cambiare i regimi di carica in tempo reale.

La maggior parte dei raddrizzatori producono una corrente continua "sporca" (con aggiunta di una debole corrente alternata) che causa un riscaldamento addizionale della batteria, e questo dovrebbe essere minimizzato specialmente vicino alla fine della carica quando la batteria tende a riscaldarsi.

Una carica pulsante e l'uso di corrente alternata asimmetrica è stata proposta come mezzo per superare questo problema, ma le batterie Pb/acido hanno una così elevata capacità che gli impulsi si attenuano e non hanno grandi effetti.

#### **4.2 Metodi di carica delle batterie**

E' molto importante usare appropriate condizioni di ricarica delle batterie Pb/acido per ottenere le migliori prestazioni sia in termini di capacità di scarica che di numero di cicli. Vi sono delle regole comuni a tutti i tipi di batterie al Pb.

- A) La corrente di carica all'inizio della ricarica può essere un qualunque valore purché non produca un voltaggio troppo alto (2.39V) da produrre sviluppo di gas.
- B) Durante la ricarica e fino alla restituzione del 100% della capacità di scarica, la corrente deve essere controllata per mantenere il potenziale al di sotto del valore di sicurezza.
- C) Quando il 100% della capacità della scarica è stata riottenuta con il controllo della sovraccarica, il "rate" di carica dovrà diminuire fino ad un valore finale. La carica dovrebbe finire ad una corrente costante non più alta di quella che si ottiene calcolando per la batteria un "rate" di C/5 (per esempio 5A per una batteria da 100 Ah)

Ci sono vari metodi per caricare le batterie Pb/acido, che sono stati messi a punto proprio per soddisfare queste condizioni e sono:

- 1) Metodi a corrente costante
  - a) carica in un solo step a corrente costante;
  - b) carica a più step con correnti costanti decrescenti;
  - c) corrente costante continuamente modificata

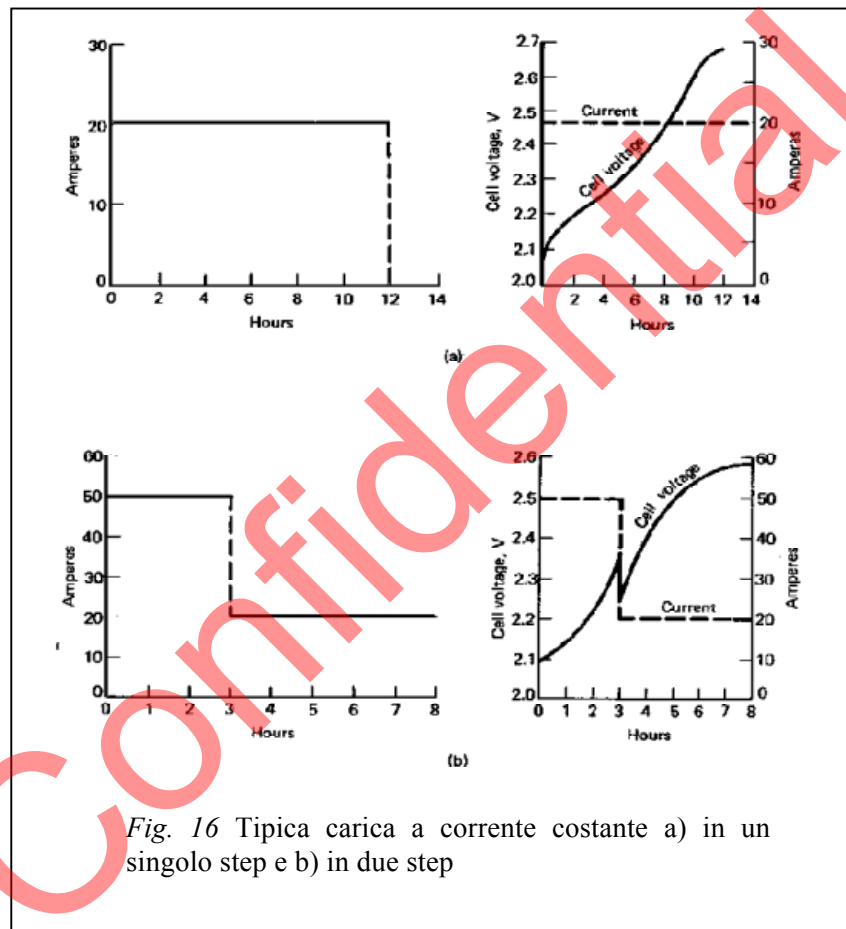
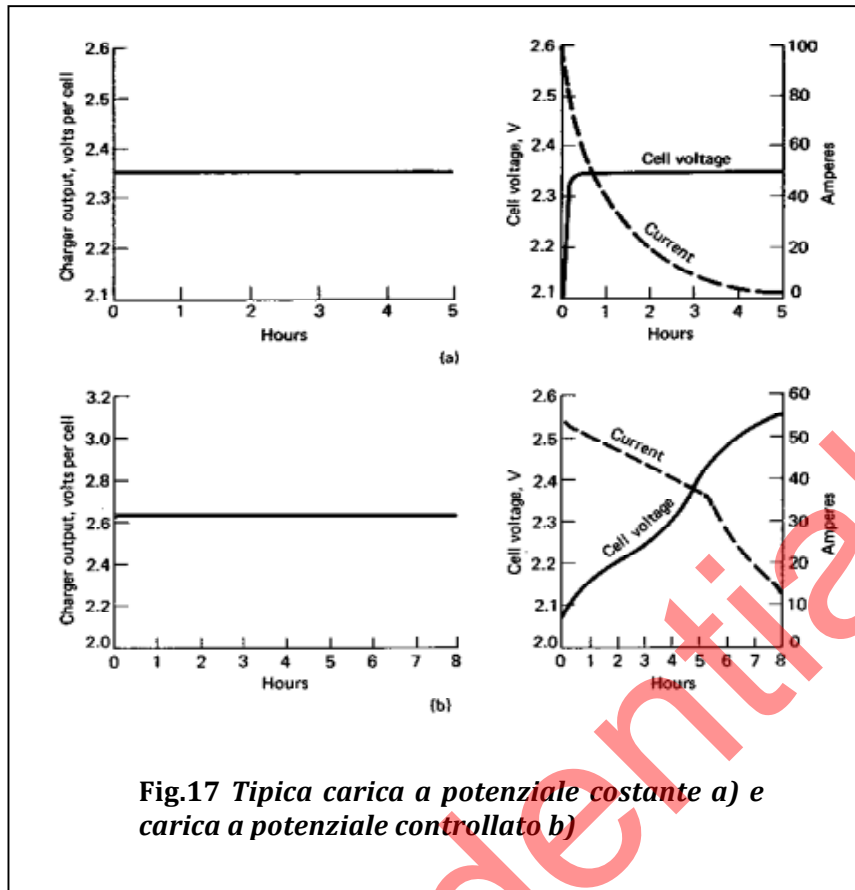


Fig. 16 Tipica carica a corrente costante a) in un singolo step e b) in due step

- 2) Metodi a potenziale costante
  - a) potenziale costante continuamente modificato con corrente costante iniziale;
  - b) potenziale costante continuamente modificato con un "rate" a corrente costante finale;
  - c) potenziale costante continuamente modificato con corrente iniziale e finale costante



- 3) Carica morbida
- 4) Carica ad impulsi
- 5) Carica fluttuante

### 5-1 Manutenzione e sicurezza.

Di norma, le industrie di batterie Pb/acido producono elementi il cui funzionamento è dato per 10 anni o più, ovviamente è necessaria un'appropriata manutenzione per avere garantita una così lunga vita delle batterie.

Le regole che devono essere seguite sono:

- 6) Avere un buon accoppiamento tra il dispositivo di controllo della carica e le batterie;
- 7) Evitare sovraccarica alla batteria;
- 8) Mantenere l'elettrolita a livello e con appropriata concentrazione;
- 9) Evitare il riscaldamento eccessivo alle batteria

10) Mantenere la batteria pulita

I problemi di sicurezza sono associati all'utilizzo di acido solforico concentrato e alla possibilità di esplosione della miscela idrogeno ossigeno, e alla generazione di gas tossici come arsine e stibine.

Ovviamente questi problemi vengono minimizzati con opportune accortezze:

11) Mantenere la parte superiore pulita ed asciutta per prevenire corrosioni e correnti passive

12) Non lasciare mai oggetti metallici sulla batteria ed isolarla quando vi è un intervento di lavoro nelle vicinanze;

13) Togliere sempre i contatti elettrici quando s'ispeziona la cella;

14) Fare attenzione ai gas che si possono accumulare anche fuori della batteria.

Confidential