



Le pile chimiche



Prof. M. Pasquali

Accoppiamenti di semielementi per la formazione di pile

Tabella — Potenziali standard di semielementi in soluzione acquosa e a 25 °C, riferiti all'elettrodo standard di idrogeno (SHE; nota 25).

| Semireazione | E_0 (V) | Semireazione | E_0 (V) |
|---|--------------|---|--------------|
| $Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ | -3,040 | $S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$ | 0,081 |
| $K^+ + e \rightleftharpoons K$ | -2,931 | $S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$ | 0,142 |
| $Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$ | -2,868 | $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} (HCl\ 1F)$ | 0,151 |
| $Na^+ + e \rightleftharpoons Na$ | -2,7109 | $Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$ | 0,153 |
| $Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$ | -2,372 | $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ | 0,2681 |
| $H_3O^+ + e \rightleftharpoons H_2O + H$ | -2,10 | $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ | 0,342 |
| $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ | -1,662 | $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ | 0,401 |
| $Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$ | -1,630 | $Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$ | 0,521 |
| $ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$ | -1,215 | $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ | 0,535 |
| $Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$ | -1,185 | $O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$ | 0,682 |
| $Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$ | -0,913 | $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 0,771 |
| $2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ | -0,8277 | $Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$ | 0,7973 |
| $Te + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Te + 2H_2O$ | -0,783 | $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ | 0,7996 |
| $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ | -0,7618 | $2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 6H_2O$ | 0,803 |
| $Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$ | -0,744 | $NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + 4H_2O$ | 0,934 |
| $As + 3H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons AsH_3 + 3H_2O$ | -0,608 | $NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 6H_2O$ | 0,957 |
| $H_3PO_2 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons P + 3H_2O$ | -0,508 | $Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ | 1,065 |
| $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ | -0,447 | $Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$ | 1,118 |
| $Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | -0,407 | $MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 6H_2O$ | 1,224 |
| $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ | -0,403 | $O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6H_2O$ | 1,229 |
| $Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Se + 2H_2O$ | -0,400 | $Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$ | 1,232 |
| $Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$ | -0,336 | $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ | 1,358 |
| $Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$ | -0,277 | $ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 9H_2O$ | 1,451 |
| $Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$ | -0,257 | $PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 6H_2O$ | 1,455 |
| $Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$ | -0,200 | $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$ | 1,507 |
| $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$ | -0,1374 | $HClO + H_3O^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$ | 1,611 |
| $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ | -0,1263 | $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 4H_2O$ | 1,776 |
| $2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$ | 0 | $Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} (H_2SO_4\ 2F)$ | 1,83 |
| $NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$ | 0,01 | $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$ | 2,866 |

Le Pile chimiche

- Ogni volta che si accoppiano due elettrodi qualsiasi, tra quelli che abbiamo visto sopra (nella tabella dei potenziali standard), si ottiene un dispositivo in grado di sfruttare la differenza di potenziale ai capi dei due elettrodi per generare corrente elettrica continua. Questo dispositivo si dice pila ed è, quindi, in grado di trasformare l'energia chimica in energia elettrica.
 - ▶ Pile primarie
 - ▶ Pile secondarie (accumulatori)

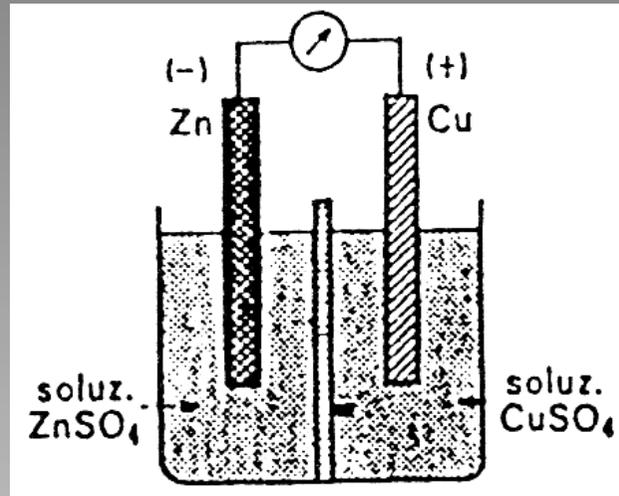
Esempio 1

Equilibrio elettrodico

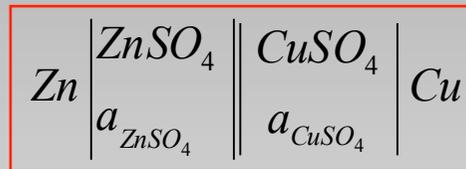


Potenziale elettrodico

$$E_{(-)} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$



Schematizzazione della cella



$$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

$$\text{f.e.m.} = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

$$\text{f.e.m.} = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \right) + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Pila Daniel

Equilibrio elettrodico



Potenziale elettrodico

$$E_{(+)} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

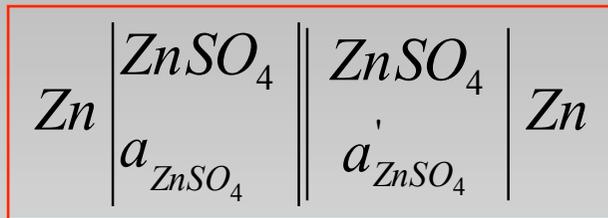
Pile a concentrazione

La f.e.m. di una pila è data dalla differenza di potenziale tra due elettrodi;

si dicono **pile chimiche** quando i due elettrodi sono diversi cioè su di essi avvengono due diverse reazioni elettrodiche;

si dicono **pile a concentrazione** quando i due elettrodi sono uguali cioè sui due elettrodi avviene la stessa reazione elettrodica.

Esempio 1



In cui $a \neq a'$; supponiamo che $a' > a$

Equilibrio elettrodico



Potenziale elettrodico

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

$$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

$$\text{f.e.m.} = \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log a'_{\text{Zn}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

$$\text{f.e.m.} = \frac{0.0591}{2} \log \frac{a'_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Legge di Faraday

Faraday fu il primo a stabilire una relazione quantitativa tra le quantità di specie elettrochimicamente attive, reagenti e prodotte, in una reazione di ossidoriduzione con la quantità di corrente che circola nel circuito esterno.

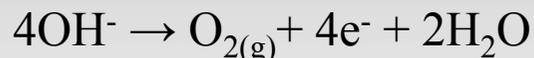
Infatti per la reazione $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ si può osservare che la formazione di una mole di Ag metallico (108.0 g) è legato al passaggio nel circuito di una quantità di carica elettrica pari ad 1.0 mole di elettroni.

Questa quantità di carica, detta costante di Faraday, è pari a:

| carica di un elettrone | * Numero di Avogadro

$$1.6022 \cdot 10^{-19} * 6.0221694 \cdot 10^{23} = 96485 \text{ Coulomb}$$

Se la stessa quantità di carica elettrica venisse utilizzata nella di riduzione dello zinco $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ si avrebbe la formazione di mezza mole di Zn ($65.39/2 = 32.695$ g); ed ancora se venisse utilizzata nell'ossidazione dell' OH^- secondo la reazione:

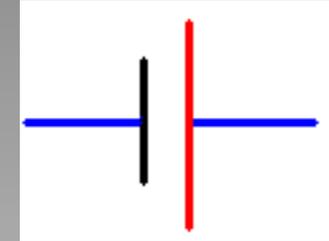


si avrebbe la formazione di $\frac{1}{4}$ di mole di ossigeno molecolare gassoso ($32/4 = 8$ g).

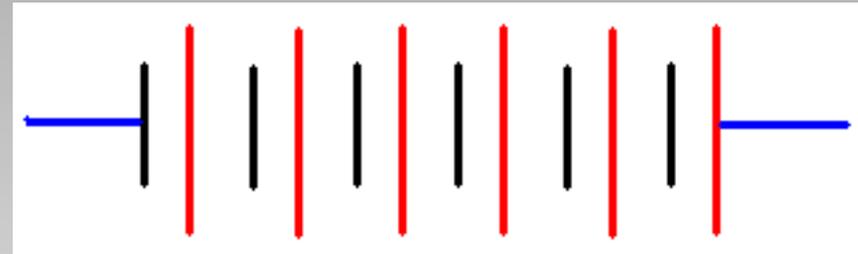
Faraday si esprime dicendo che: al passaggio di un equivalente di corrente si ha la formazione o il consumo di un equivalente di sostanza elettrochimicamente attiva.

Le batterie

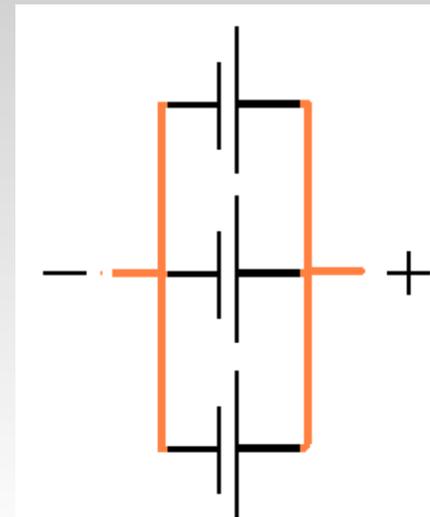
Una pila può consistere o in un solo elemento o da più elementi collegati fra loro in serie o in parallelo; in questo caso si chiama "batteria"



La tensione fra i morsetti di una batteria è quindi determinata, oltre che dal sistema elettrochimico utilizzato, dal numero degli elementi collegati in serie. $V_{\text{batteria}} = V_{\text{cella}} * n$

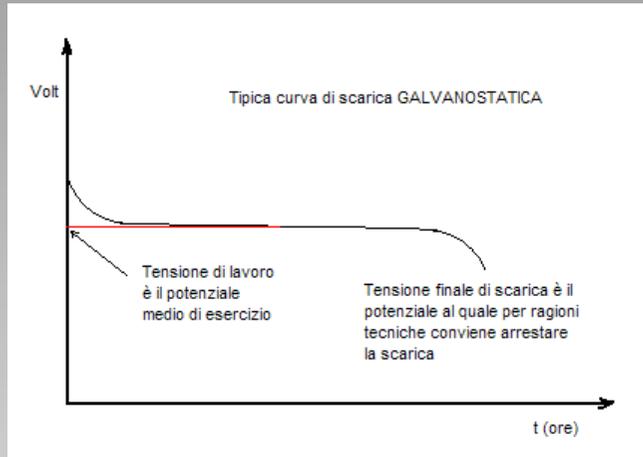


Per un collegamento in parallelo il potenziale rimane quello della singola cella mentre la capacità sarà la somma delle capacità delle celle che sono collegate in parallelo



Caratteristiche di merito di una batteria

La **tensione nominale** può essere riferita a ciascun elemento dell'accumulatore o all'intera batteria, se questa è composta da più elementi collegati in serie.



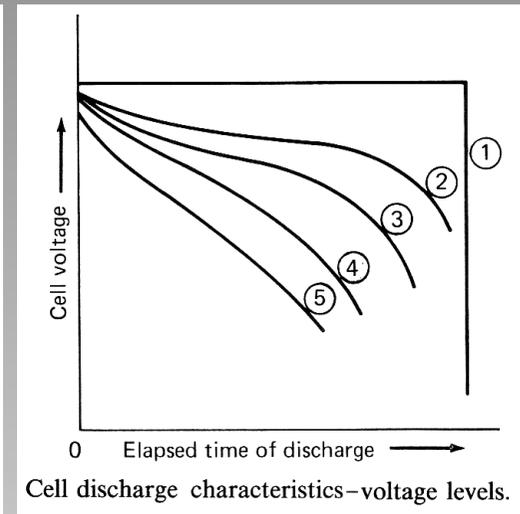
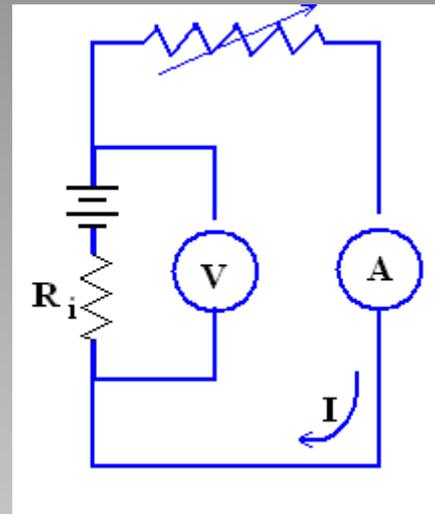
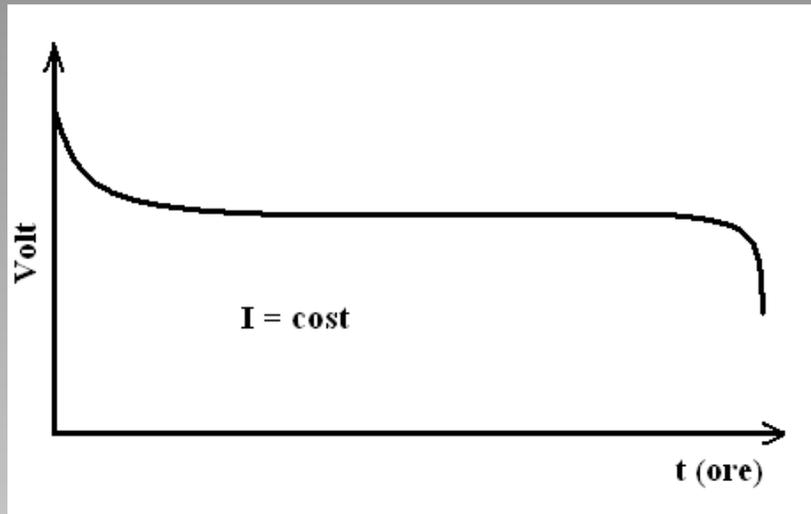
La **capacità** è la quantità di carica elettrica, generalmente espressa in amperora (Ah), che l'accumulatore può erogare al circuito elettrico utilizzatore, durante la sua scarica; dipende dai materiali utilizzati e dalla massa dei materiali attivi. La **capacità specifica** è la capacità dell'accumulatore per unità di massa (ad esempio Ah/kg) o per unità di volume (ad esempio Ah/dm³).

L'energia, che l'accumulatore è in grado di erogare, è dato dal prodotto dalla capacità per la tensione media di scarica ed è espressa generalmente in wattora (Wh).

L'energia specifica indica l'energia che può essere erogata dall'accumulatore per unità di massa (Wh/kg) o per unità di volume (Wh/dm³).

La **potenza** erogabile dall'accumulatore è data dalla tensione media di scarica moltiplicata per la corrente ed è espressa in watt (W). Corrispondentemente **la potenza specifica** per unità di massa è espressa in watt/chilogrammo (W/kg) e la potenza specifica per unità di volume in watt/decimetro cubo (W/dm³).

$$V = E - IR_i - (\eta_a + |\eta_c|)$$



Caratteristiche di merito

$$Cap_{spc.teor} = \frac{96485 \text{ (coulomb} \cdot \text{mol}^{-1})}{3600 \text{ (sec h}^{-1}) \cdot MF \text{ (g mol}^{-1})} = \frac{26.801}{MF} \frac{Ah}{g}$$

Capacità specifica Ah/kg

Energia specifica Wh/kg

Densità di energia Wh/cm³

Potenza specifica W/kg

$$Cap_{sp} \cdot V = \text{Energia}_{sp}$$

Dove I = corrente di scarica (A)

$$I = \frac{C_{teor}}{N}$$

C_{teor} = Tasso di Capacità della cella ad un regime di scarica molto blando

N = ore di scarica

$$V = E - IR_i - (\eta_a - |\eta_c|)$$

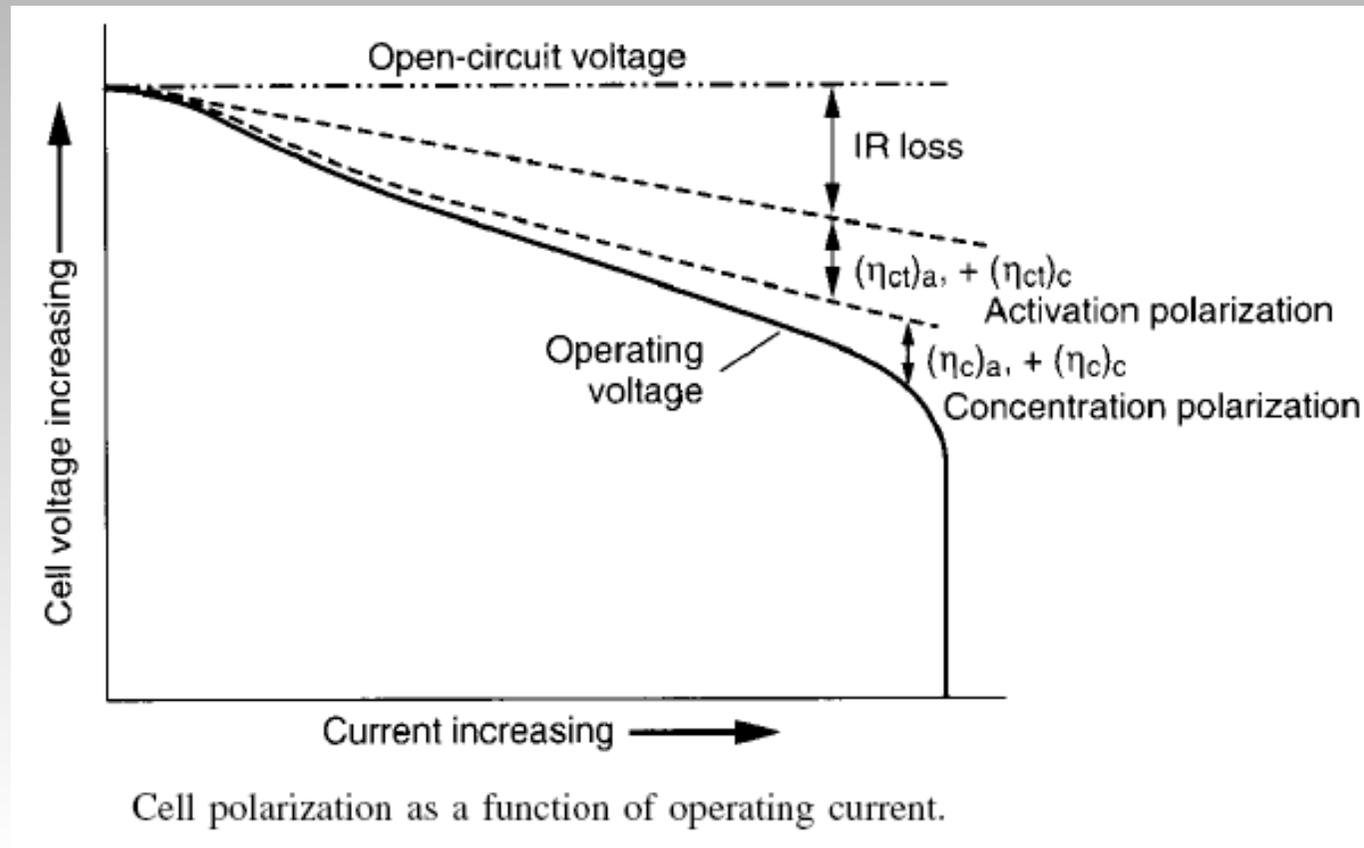
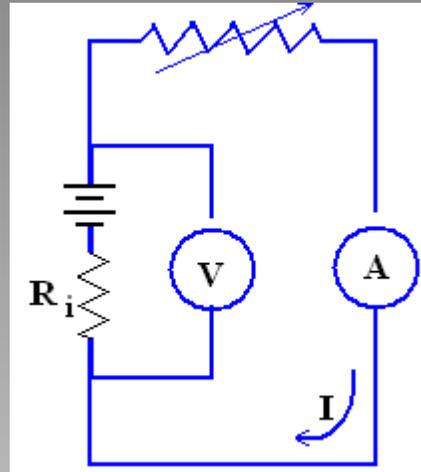
E = f.e.m. o anche detto OCV open-circuit voltage

$\eta_a = [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a]$ Polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica +Pol. Concent.

$\eta_c = [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c]$ Polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica +Pol. Concent.

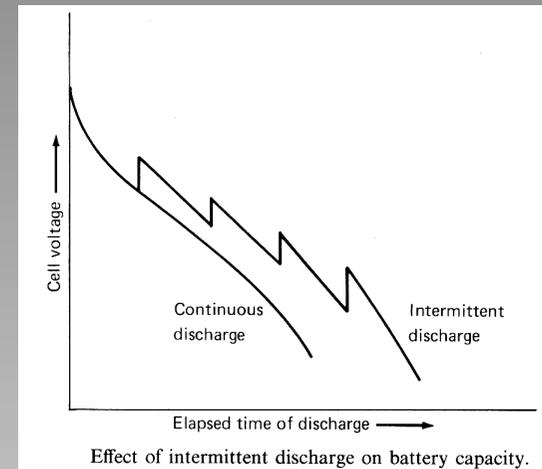
I = Corrente che transita nella cella o sul carico

R_i = Resistenza della cella



Tipi di scarica:

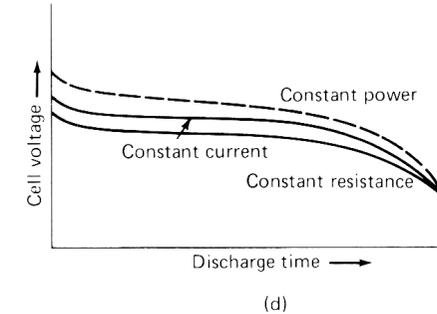
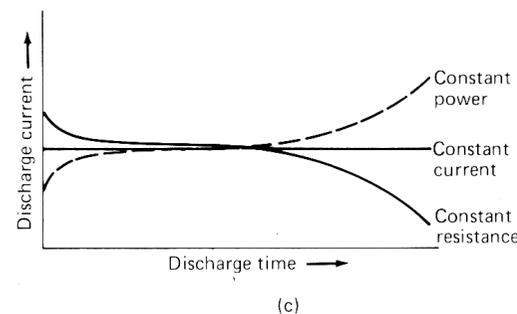
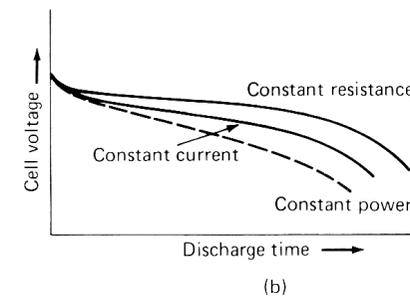
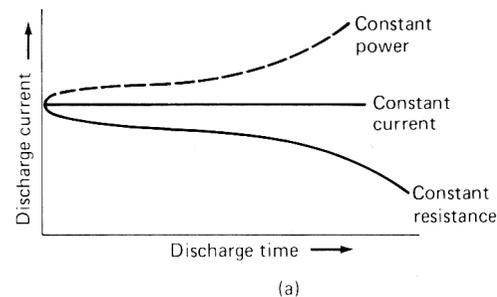
continua o ad
intermittenza



A corrente costante

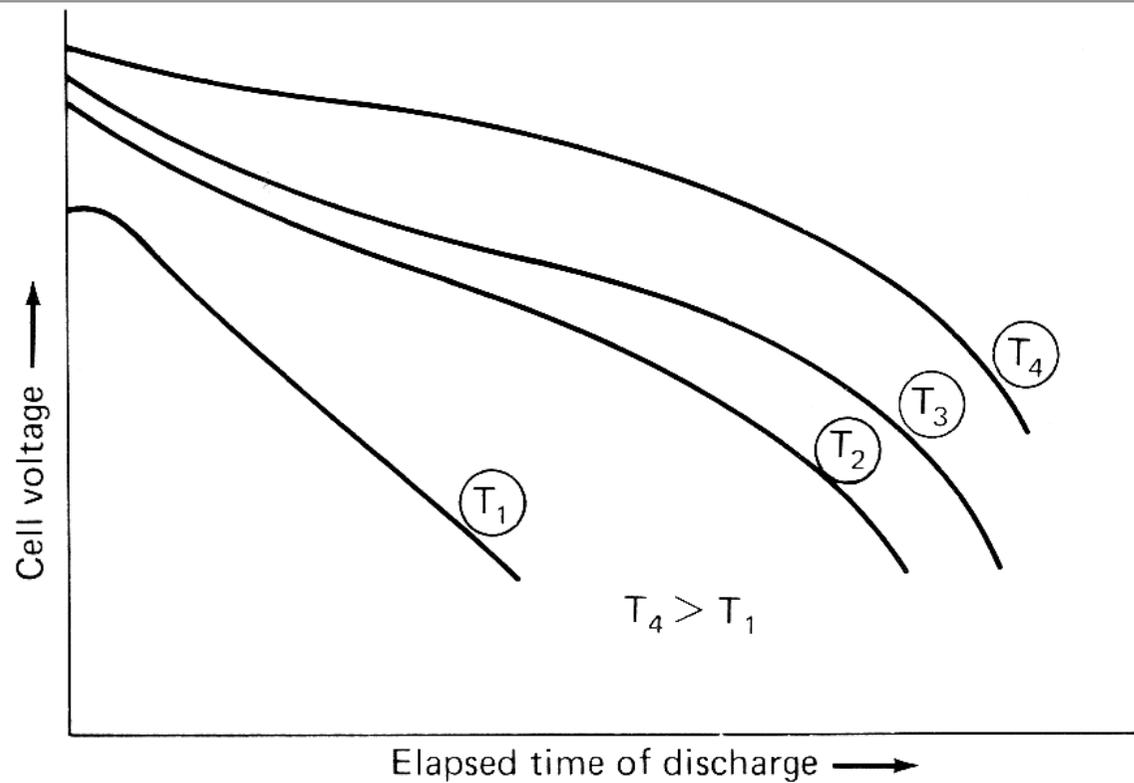
A carico costante

A potenza costante



Discharge profiles under different discharge modes. (a) Current profile (same starting current); (b) voltage profile (same starting current); (c) current profile (same average current); (d) voltage profile (same average current).

Effetto della temperatura sulla scarica



Effect of temperature on battery capacity. (T_1 to T_4 represent increasing temperature.)

TABLE IEC Designation and Dimensions of Round Cells and Batteries*

| Designation | | Nominal cell dimensions, mm | | Maximum battery, dimensions, mm | | Approx. weight, kg |
|-------------|------|-----------------------------|--------|---------------------------------|--------|--------------------|
| IEC | ANSI | Diameter | Height | Diameter | Height | |
| R 08 | | ... | ... | 11.6 | 3.5 | |
| R 06 | | 10 | 22 | ... | ... | |
| R 03 | AAA | ... | ... | 10.5 | 44.5 | 8.2 |
| R 01 | | ... | ... | 12.0 | 14.7 | |
| R 0 | | 11 | 19 | ... | ... | |
| R 1 | N | ... | ... | 12.0 | 30.2 | |
| R 3 | | 13.5 | 25 | ... | ... | |
| R 4 | R | 13.5 | 38 | ... | ... | 10.4 |
| R 6 | AA | ... | ... | 14.5 | 50.5 | 15 |
| R 8 | A | 16 | 47.8 | ... | ... | 21 |
| R 9 | | ... | ... | 16.0 | 6.2 | |
| R 10 | | ... | ... | 21.8 | 37.3 | |
| R 12 | B | ... | ... | 21.5 | 60.0 | 35 |
| R 14 | C | ... | ... | 26.2 | 50.0 | 45 |
| R 15 | | 24 | 70 | ... | ... | |
| R 17 | | 25.5 | 17 | ... | ... | |
| R 18 | | 25.5 | 83 | ... | ... | |
| R 19 | | 32 | 17 | ... | ... | |
| R 20 | D | ... | ... | 34.2 | 61.5 | 100 |
| R 22 | E | 32 | 75 | ... | ... | 132 |
| R 25 | F | 32 | 91 | ... | ... | 159 |
| R 26 | G | 32 | 105 | ... | ... | 181 |
| R 27 | J | 32 | 150 | ... | ... | 272 |
| R 40 | 6 | ... | ... | 67.0 | 172.0 | 998 |
| R 41 | | ... | ... | 7.9 | 3.6 | |
| R 42 | | ... | ... | 11.6 | 3.6 | |
| R 43 | | ... | ... | 11.6 | 4.2 | |
| R 44 | | ... | ... | 11.6 | 5.4 | |
| R 45 | | ... | ... | 9.5 | 3.6 | |
| R 48 | | ... | ... | 7.9 | 5.4 | |
| R 50 | | ... | ... | 16.4 | 16.8 | |
| R 51 | | ... | ... | 16.5 | 50.0 | |
| R 52 | | ... | ... | 16.4 | 11.4 | |
| R 53 | | ... | ... | 23.2 | 6.1 | |

*Where a single-cell battery is specified, the maximum dimensions are given instead of nominal dimensions; weight is approximate, not specified in standards.

SOURCE: International Electrotechnical Commission (IEC Standard)² and American National Standards Institute C 18.1 (1965).

ministilo

stilo

torcia

torcione

TABLE Characteristics of Electrode Materials*

| Material | Atomic or molecular weight, g | Standard reduction potential at 25°C, V | Valence change | Melting point, °C | Density, g/cm ³ | Electrochemical equivalents | | |
|-------------------|-------------------------------|---|----------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|-------|----------------------|
| | | | | | | Ah/g | g/Ah | Ah/cm ³ ‡ |
| Anode materials | | | | | | | | |
| H ₂ | 2.01 | 0 | 2 | — | — | 26.59 | 0.037 | |
| Li | 6.94 | -3.01 | 1 | 180 | 0.54 | 3.86 | 0.259 | 2.06 |
| Na | 23.0 | -2.71 | 1 | 98 | 0.97 | 1.16 | 0.858 | 1.14 |
| Mg | 24.3 | -2.38 -2.69† | 2 | 650 | 1.74 | 2.20 | 0.454 | 3.8 |
| Al | 26.9 | -1.66 | 3 | 659 | 2.69 | 2.98 | 0.335 | 8.1 |
| Ca | 40.1 | -2.84 -2.35† | 2 | 851 | 1.54 | 1.34 | 0.748 | 2.06 |
| Fe | 55.8 | -0.44 | 2 | 1528 | 7.85 | 0.96 | 1.04 | 7.5 |
| Zn | 65.4 | -0.76 -1.25† | 2 | 419 | 7.14 | 0.82 | 1.22 | 5.8 |
| Cd | 112.4 | -0.40 | 2 | 321 | 8.65 | 0.48 | 2.10 | 4.1 |
| Pb | 207.2 | -0.13 | 2 | 327 | 11.34 | 0.26 | 3.87 | 2.9 |
| Cathode materials | | | | | | | | |
| O ₂ | 32.0 | 1.23 | 4 | — | — | 3.35 | 0.30 | |
| Cl ₂ | 71.0 | 1.36 | 2 | — | — | 0.756 | 1.32 | |
| SO ₂ | 64.0 | — | 1 | — | — | 0.419 | 2.38 | |
| MnO ₂ | 86.9 | 1.23‡ | 1 | — | 5.0 | 0.308 | 3.24 | 1.54 |
| NiOOH | 91.7 | 0.49† | 1 | — | 7.4 | 0.292 | 3.42 | 2.16 |
| CuCl | 99.0 | 0.14 | 1 | — | 3.5 | 0.270 | 3.69 | 0.95 |
| FeS ₂ | 119.9 | — | 4 | — | — | 0.89 | 1.12 | 4.35 |
| AgO | 123.8 | 0.57† | 2 | — | 7.4 | 0.432 | 2.31 | 3.20 |
| Br ₂ | 159.8 | 1.07 | 2 | — | — | 0.385 | 2.95 | |
| HgO | 216.6 | 0.10† | 2 | — | 11.1 | 0.247 | 4.05 | 2.74 |
| Ag ₂ O | 231.7 | 0.35† | 2 | — | 7.1 | 0.231 | 4.33 | 1.64 |
| PbO ₂ | 239.2 | 1.69 | 2 | — | 9.4 | 0.224 | 4.45 | 2.11 |

* See also Appendixes B and C and Table 14.4.

† Basic electrolyte; all others, aqueous acid electrolyte.

‡ Based on density values shown.

Confronto di batterie primarie

TABLE Comparison of Primary Batteries (Cylindrical Cells)

| | Zinc-carbon (standard) | Zinc-carbon (heavy-duty ZnCl ₂) | Zn/MnO ₂ (alkaline) | Zn/HgO | Mg/MnO ₂ | Li/SO ₂ | Li/SOCl ₂ (bobbin type) | Li/MnO ₂ | Li/CuO | Secondary cells | |
|--------------------------------------|---------------------------|---|-----------------------------------|--------|---------------------|--------------------|--|---------------------|--------|-------------------|-----------------|
| | | | | | | | | | | Sealed Pb-acid | Sealed Ni-Cd |
| Working voltage, V | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.25 | 1.75 | 2.8 | 3.3 | 2.8 | 1.5 | 2.0 | 1.2 |
| D-size cells (54 cm ³) | | | | | | | | | | | |
| Ah | 4.5 | 6 | 10 | 14 | 7 | 8 | 10.2 | | | 2.7 | 3.5 |
| Wh | 5.4 | 7.2 | 12 | 17.5 | 12.2 | 22.4 | 34 | | | 5.4 | 4.3 |
| Weight, g | 85 | 93 | 125 | 165 | 105 | 85 | 100 | | | 180 | 140 |
| Wh/kg | 65 | 75 | 95 | 105 | 115 | 260 | 340 | | | 30 | 31 |
| Wh/L | 100 | 135 | 220 | 325 | 225 | 415 | 675 | | | 100 | 80 |
| N-size cells (3.0 cm ³) | | | | | | | | | | | |
| Ah | 0.42 | | 0.65 | | 0.5 | | | 1.0* | | | |
| Wh | 0.5 | | 0.78 | | 0.87 | | | 2.8 | | | |
| Weight, g | 6.3 | | 9.5 | | 5.0 | | | 13 | | | |
| Wh/kg | 75 | | 80 | | 170 | | | 215 | | | |
| Wh/L | 160 | | 260 | | 290 | | | 410 | | | |
| AA-size cells (7.7 cm ³) | | | | | | | | | | | |
| Ah | 1.0 | | 1.7 | | | 1.0 | 1.6 | | 3.4 | | 0.5 |
| Wh | 1.2 | | 2.0 | | | 2.8 | 5.2 | | 5.0 | | 0.6 |
| Weight, g | 14.7 | | 23 | | | 14 | 19 | | 17.4 | | 28 |
| Wh/kg | 80 | | 86 | | | 200 | 275 | | 275 | | 2 |
| Wh/L | 170 | | 250 | | | 360 | 670 | | 650 | | 200 |

*2N size.

Confronto di batterie primarie

TABLE Comparison of Primary Batteries (Button Cells)

Size: "44" IEC, 1154; 11.6 mm diam. \times 5.4 mm high; volume: 0.55 cm³.

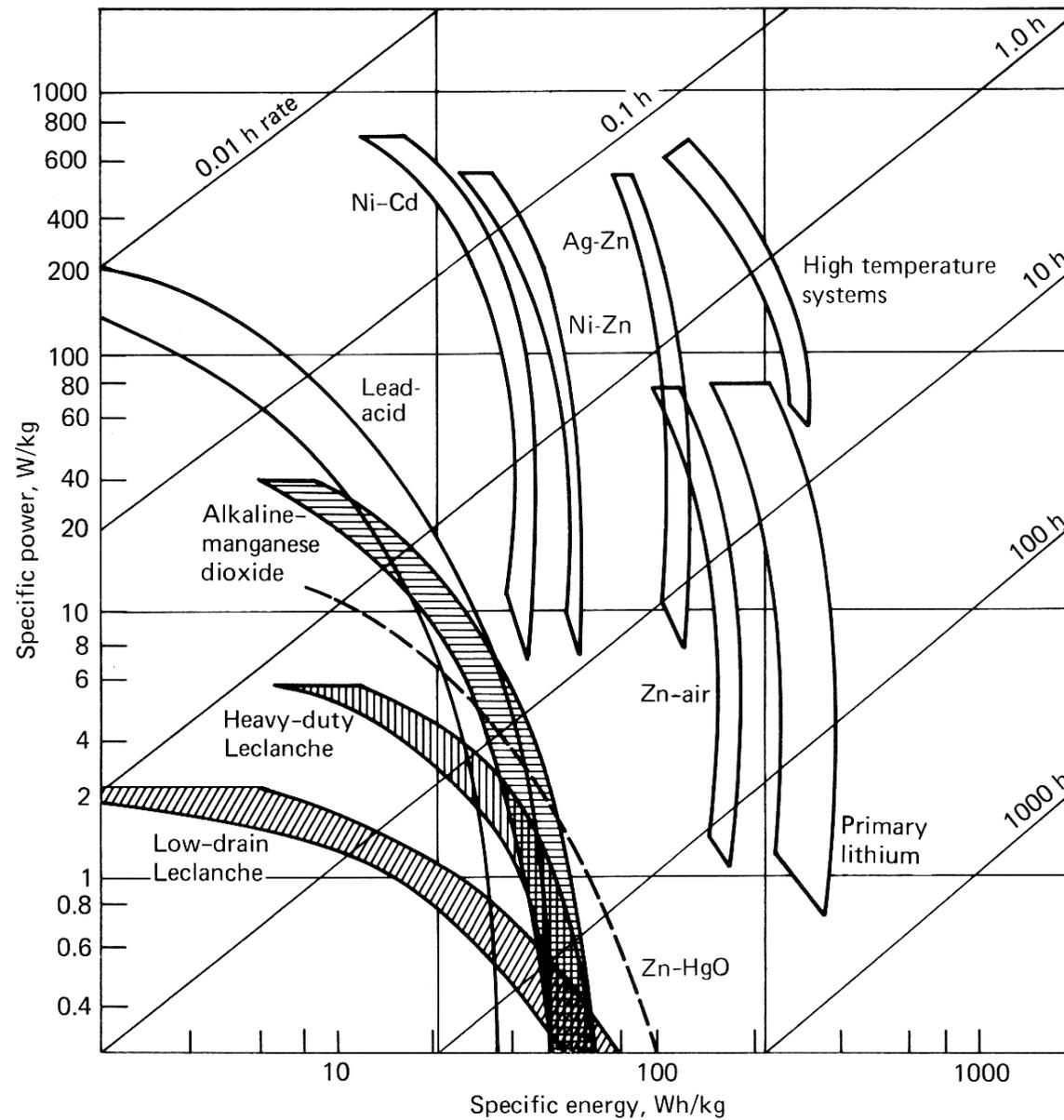
| System | Voltage, V | | Capacity* | | Weight, g | Energy density* | |
|---|------------|---------|-----------|-----|-----------|-----------------|------|
| | Nominal | Working | mAh | mWh | | mWh/g | Wh/L |
| Zn/alk/MnO ₂ | 1.5 | 1.25 | 60 | 75 | 2.0 | 37.5 | 135 |
| Zn/HgO | 1.35 | 1.3 | 180–230 | 260 | 2.6 | 100 | 470 |
| Zn/Ag ₂ O | 1.5 | 1.55 | 175–200 | 285 | 2.2 | 130 | 515 |
| Zn/AgO | 1.5 | 1.55 | 245 | 380 | 2.2 | 170 | 690 |
| Zn/air | 1.25 | 1.25 | 400 | 500 | 1.7 | 290 | 905 |
| Li/FeS [†] | 1.5 | 1.4 | 100 | 140 | 1.1 | 125 | 370 |
| Li/FeS ₂ | 1.5 | 1.4 | 160 | 220 | 1.7 | 130 | 400 |
| Li/CuO | 1.5 | 1.4 | 225 | 315 | 1.7 | 135 | 570 |
| Li/Bi ₂ Pb ₂ O ₅ | 1.5 | 1.5 | 185 | 275 | 1.85 | 145 | 500 |
| Li/MnO ₂ [‡] | 3.0 | 2.85 | 160 | 450 | 3.0 | 150 | 410 |
| Li/Ag ₂ CrO ₄ | 3.0 | 3/2.7 | 130 | 370 | 1.7 | 215 | 670 |

*At approximately C/500 rate.

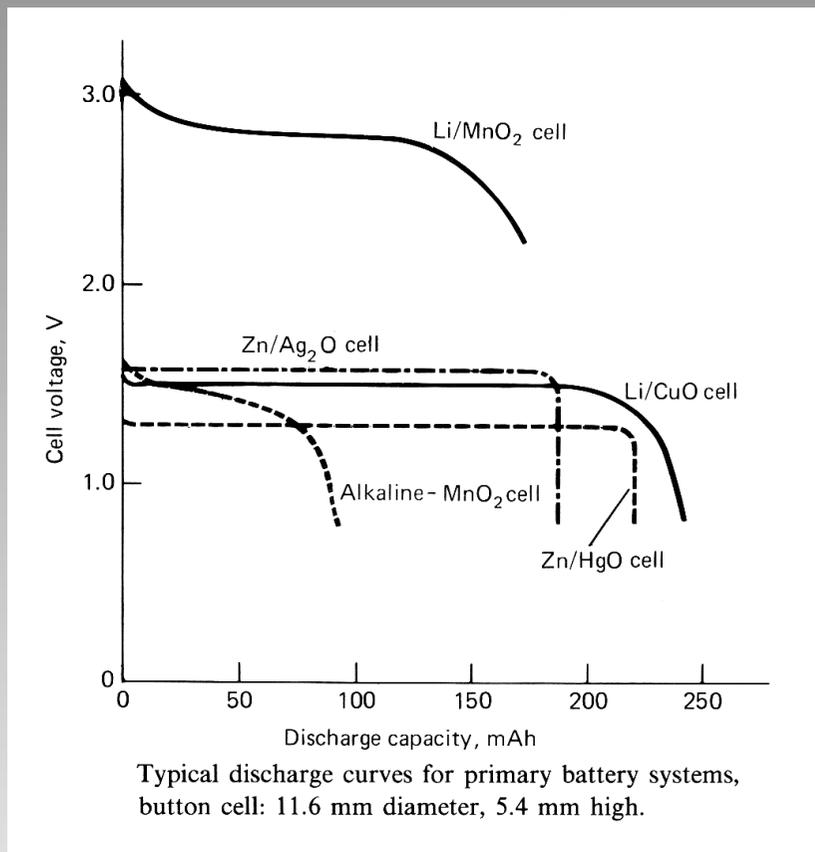
[†]Experimental 11.6 mm diam. \times 3.6 mm high.

[‡] $\frac{1}{3}M$, equivalent to two each "44" cells, 11.6 mm diam. \times 10.8 mm high.

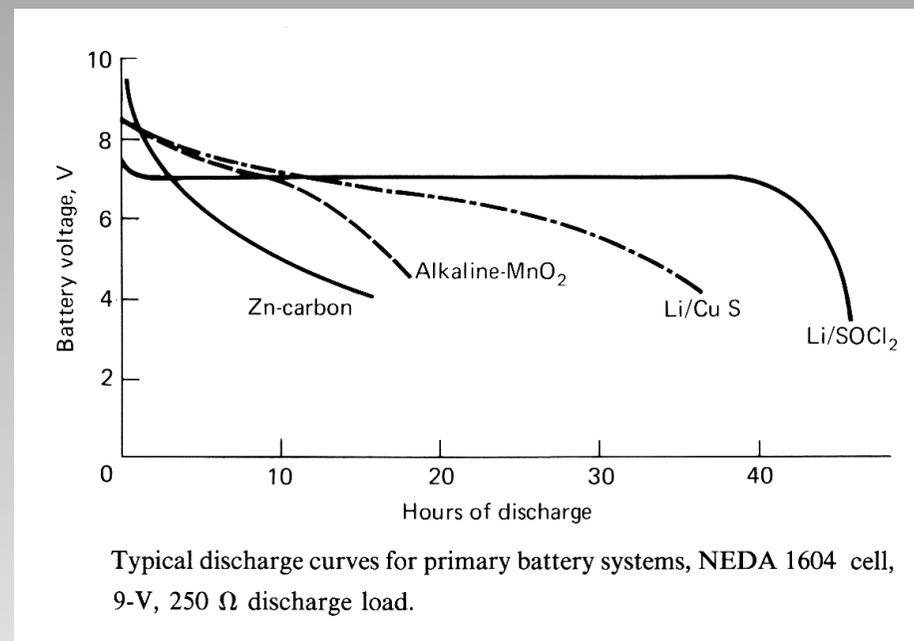
Confronto di batterie primarie



Performance capabilities of various battery systems.

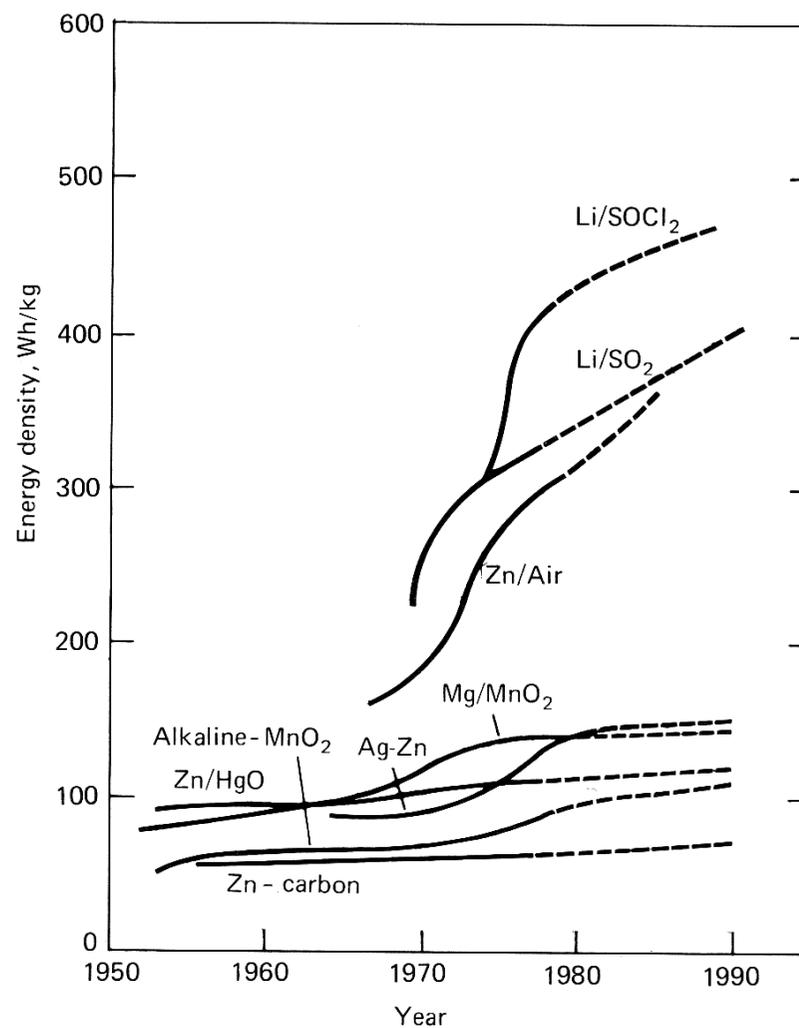


Confronto di pile a bottone (11.6 mm di diametro e 5.4 mm di altezza)



Confronto di pile da 9 V scaricate su una resistenza da 250 Ω

Miglioramenti delle prestazioni delle batterie primarie negli anni

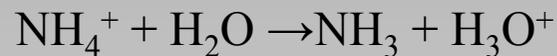
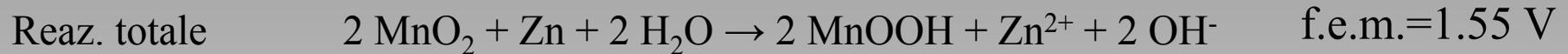


Advances in the development of primary cells, continuous discharge at 20°C, 40- to 60-h rate, D or similar size cell (solid line, historical data; broken line, forecast).

Pile Zinco – Carbone (Leclanche)

Chimica della batteria

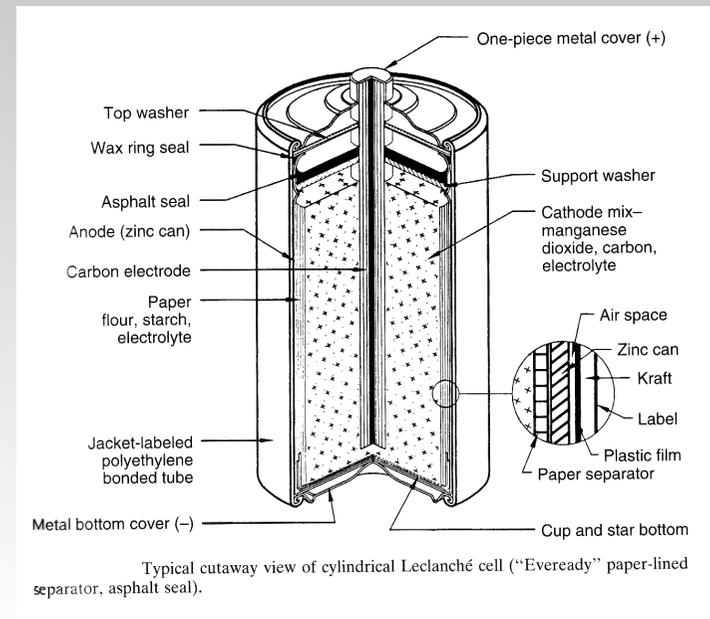
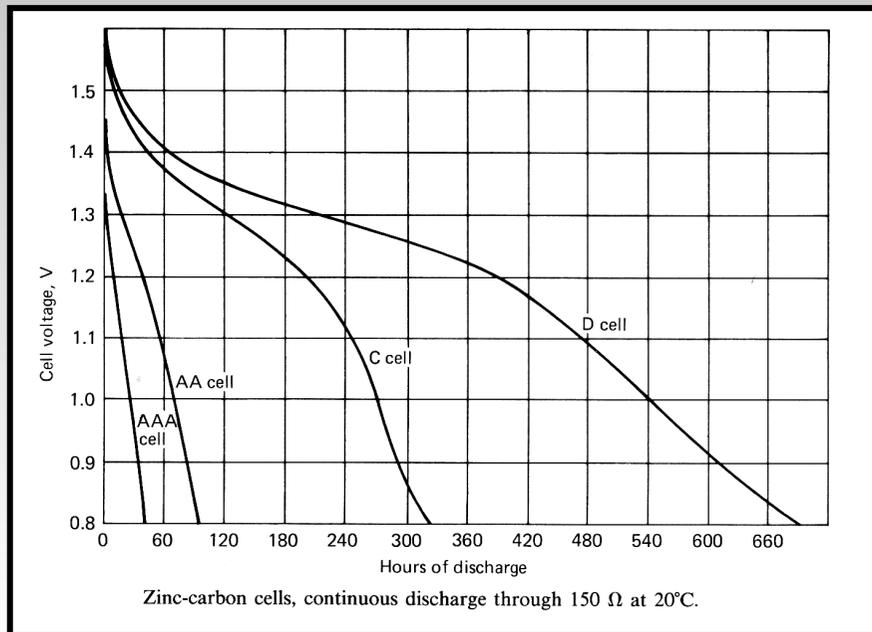
Elettrolitica: soluz. Acq. di NH_4Cl



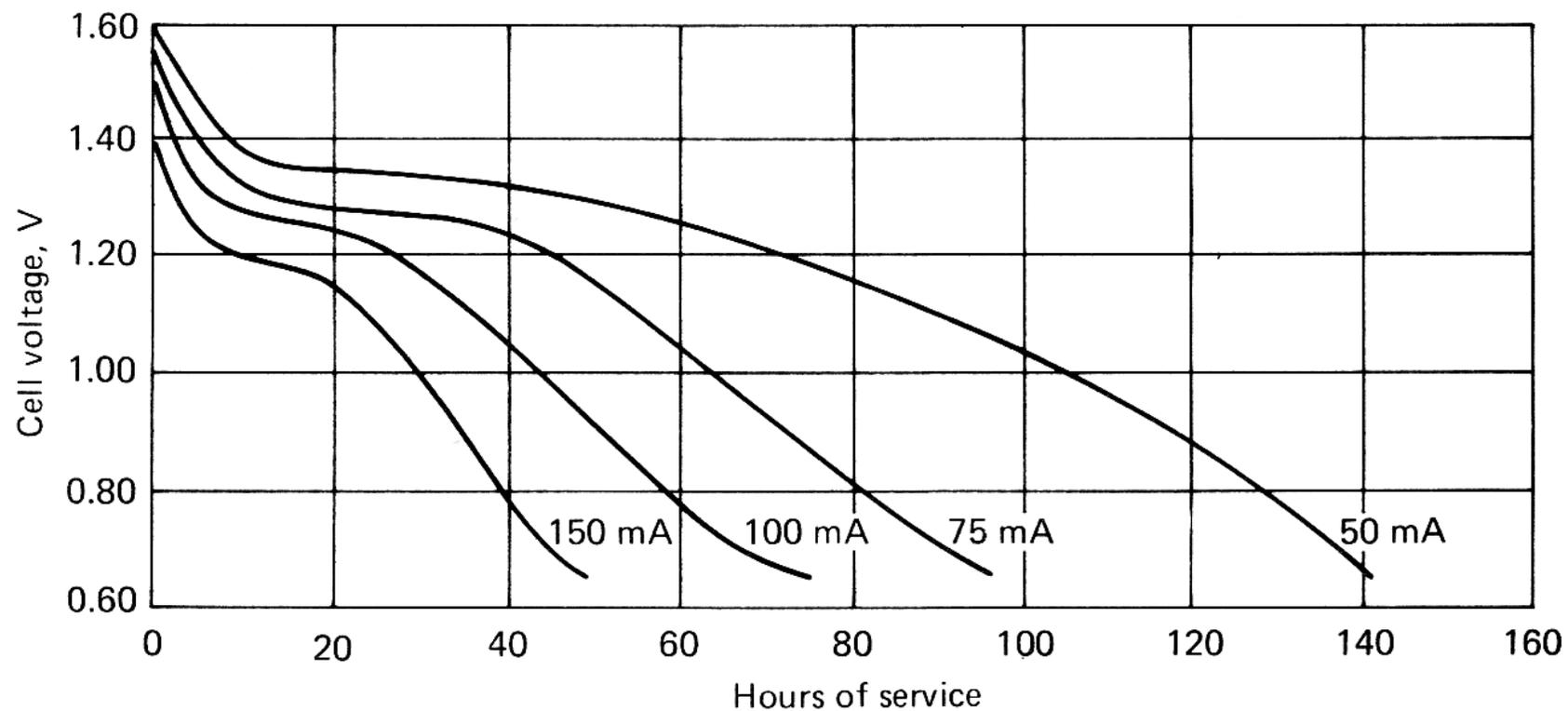
Potenziale di esercizio ~1.2 V

Densità di energia

85 Wh/kg 165 Wh/lit

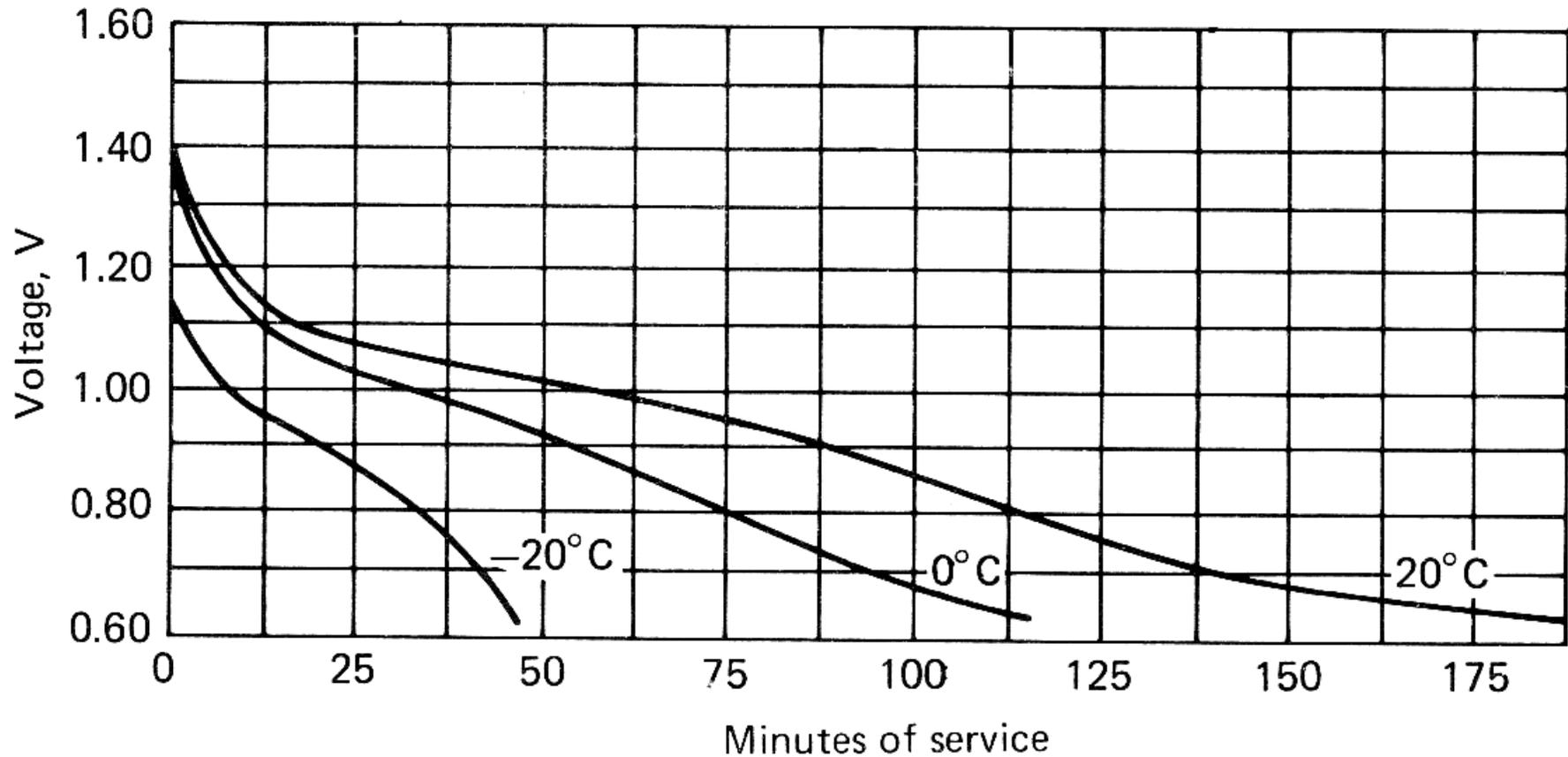


Pile Zinco – Carbone (Leclanche)



Typical discharge curves for Leclanche zinc-carbon cell (D size), discharged 2h/day at 20°C.

Pile Zinco – Carbone (Leclanche)



Effect of temperature on voltage characteristics of D size zinc-carbon cell, continuous discharge starting at 667 mA.

Pile Zinco – MnO₂ (Leclanche alcalina)

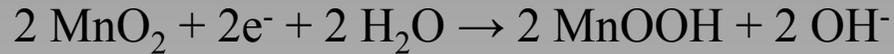
Soluzione elettrolitica di KOH

Chimica della batteria

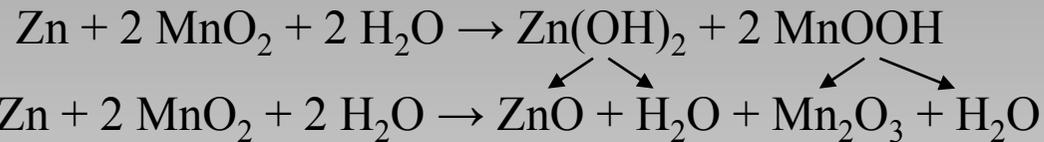
All' anodo (-)



Al Catodo (+)



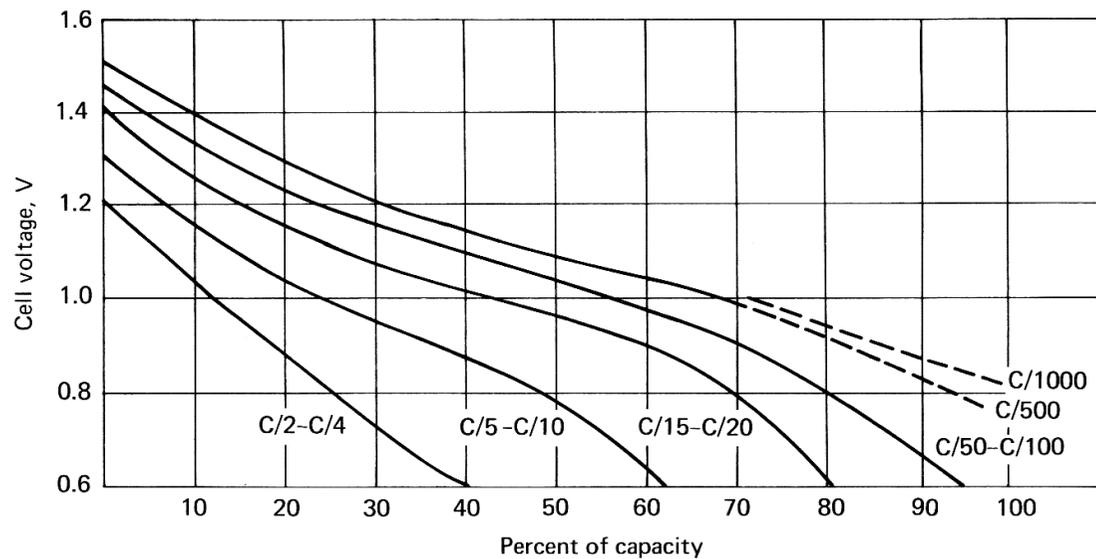
Reaz. Globale



Densità di energia

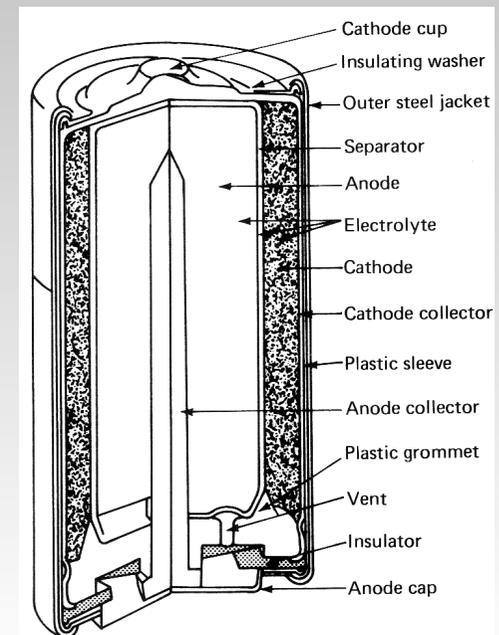
85 Wh/kg 165 Wh/lit

f.e.m.=1.55 V

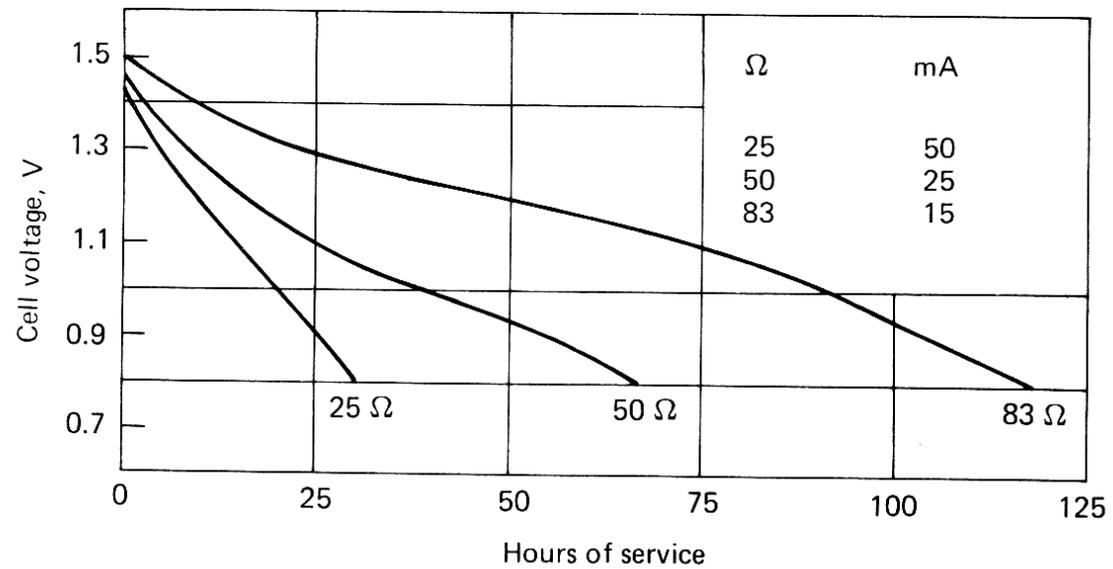
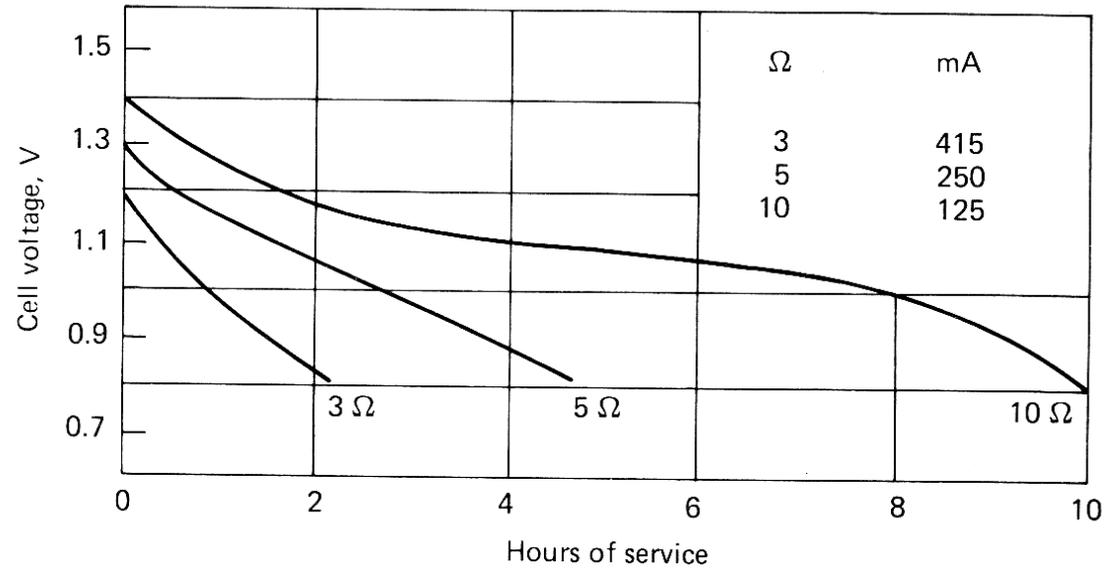


Voltage and capacity of alkaline manganese dioxide cells as a function of discharge rate at 20°C.

Potenziale di esercizio ~1.2 V



Pile Zinco – Carbone (Leclanche alcalina)



Typical discharge curves, alkaline manganese dioxide cell (AA size) at 20°C.

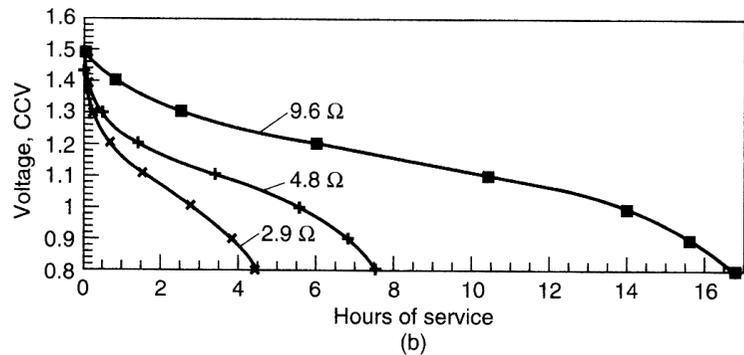
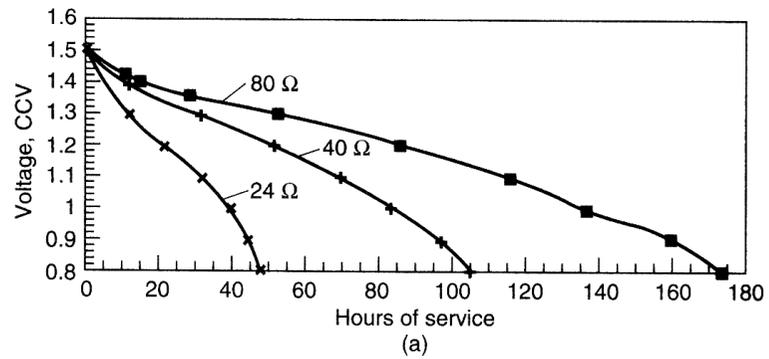


FIGURE Typical discharge performance characteristics for AA-size alkaline-manganese dioxide battery. (a) Continuous moderate-drain discharge at 21°C. (b) Continuous heavy-drain discharge at 21°C. (Courtesy of Eveready Battery Company.)

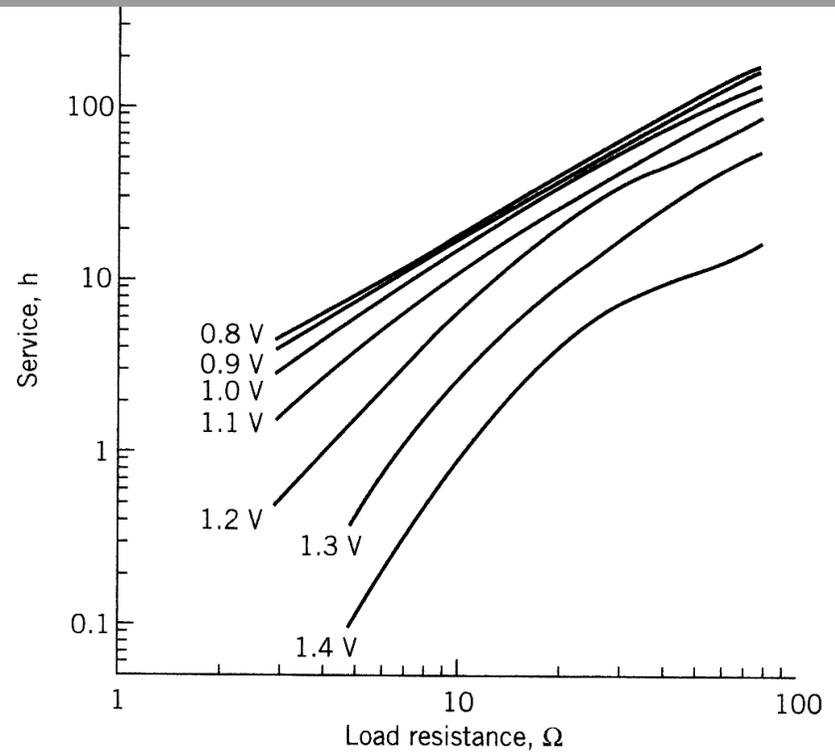
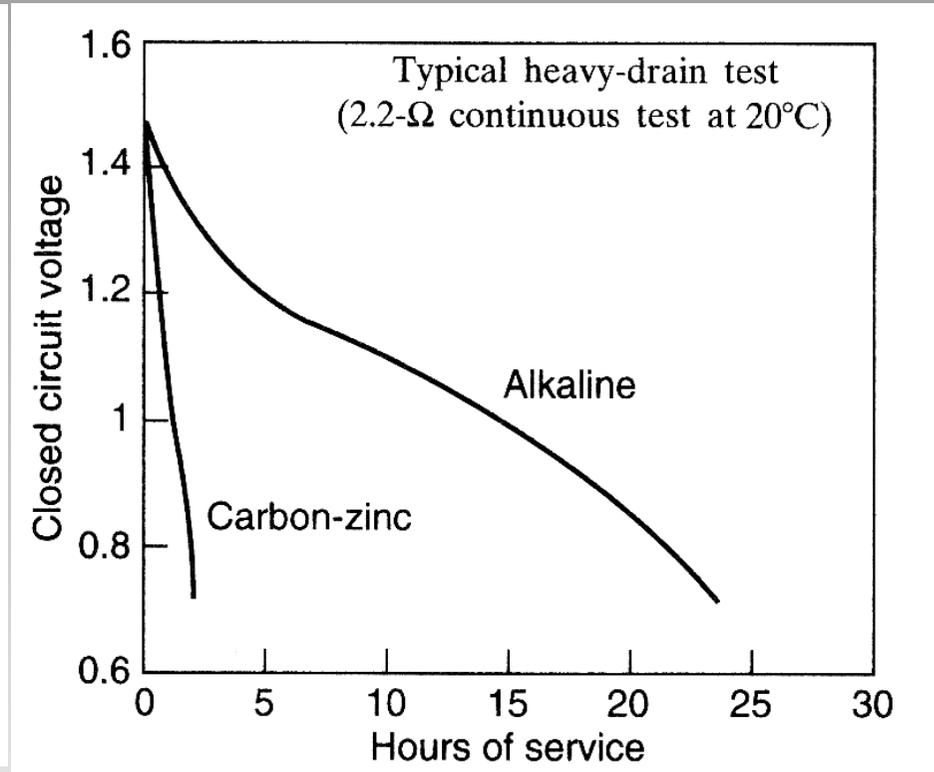
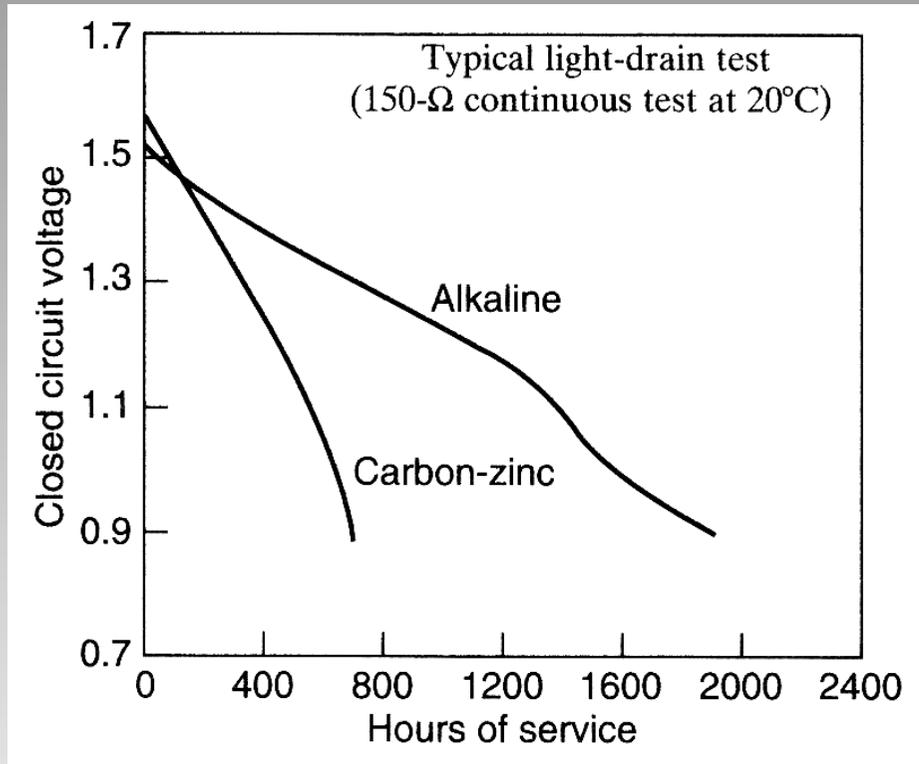


FIGURE Typical continuous discharge service to various cutoff voltages at various loads for AA-size alkaline-manganese dioxide battery at 21°C. (Courtesy of Eveready Battery Company.)

Pile Zinco – MnO₂ a confronto: (Leclanche classica e alcalina)

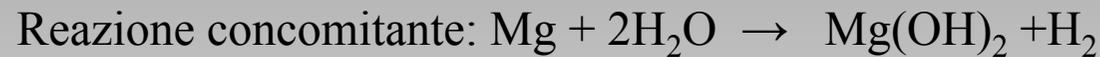
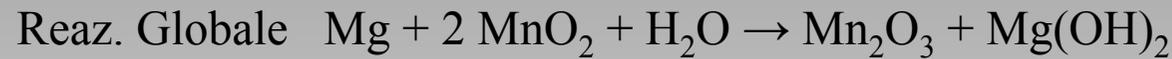
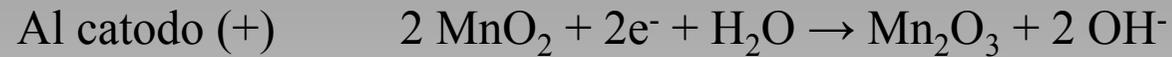
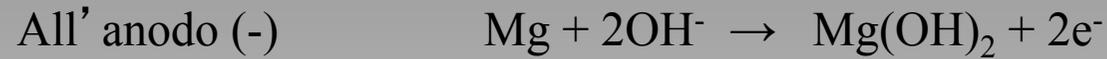


Pile Magnesio Manganese

Soluzione elettrolitica di KOH

f.e.m.=1.9 V

Chimica della batteria



Potenziale di esercizio ~1.7 V

Densità di energia

125 Wh/kg 330 Wh/lit

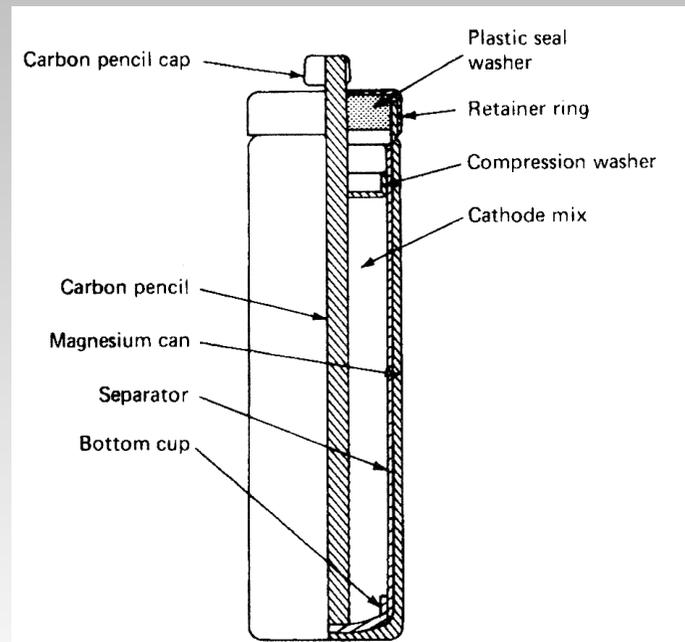
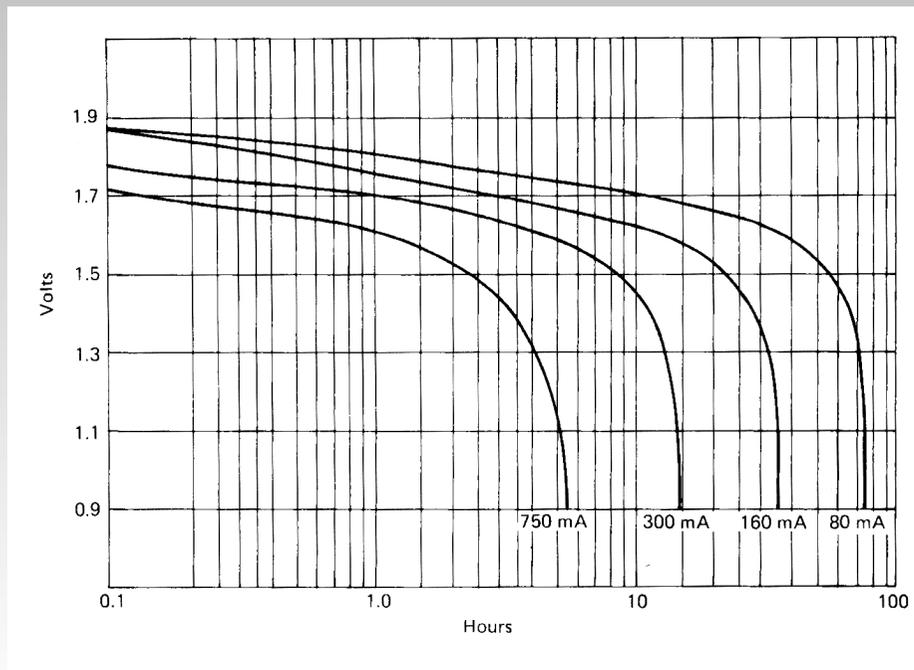


FIGURE Cylindrical construction of magnesium primary cell.

Pile ad ossido di mercurio Ruben- Mallory

Soluzione elettrolitica di KOH

Chimica della batteria

f.e.m.=1.35 V

Al catodo (+) $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$

Potenziale di esercizio~1.25 V

All' anodo (-) $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$

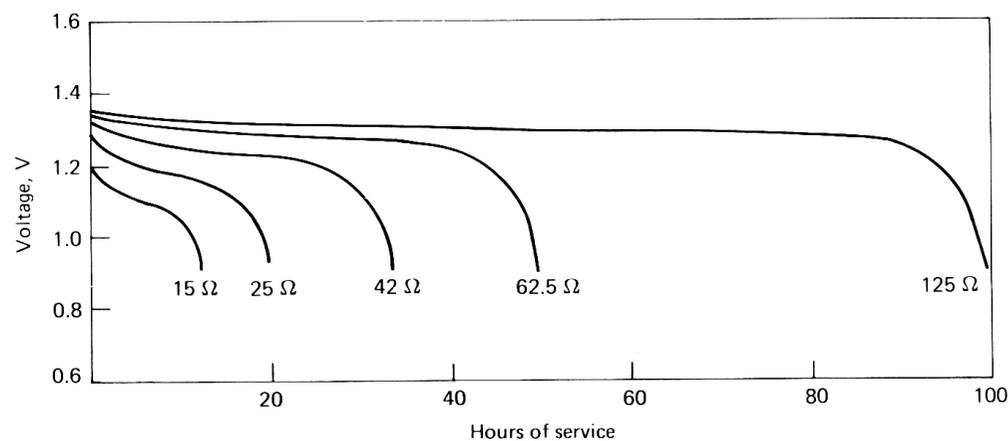
Reaz. Globale $\text{Zn} + \text{HgO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$

Densità di energia

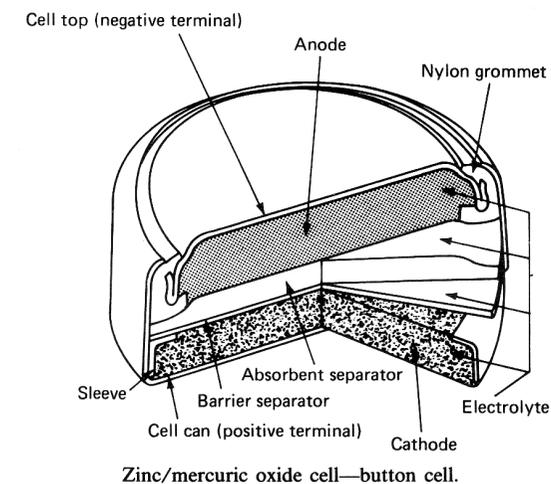
Rimane costante la composizione dell' elettrolita

100 Wh/kg 470 Wh/lit

Hg che si forma essendo un metallo mantiene elevata la conducibilità elettronica del catodo

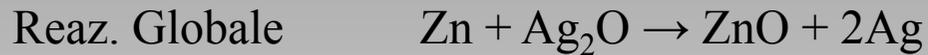


Discharge curves, R50 size zinc/mercuric oxide cell, 20°C.



Pile ad ossido di argento

Chimica della batteria



Rimane costante la composizione dell' elettrolita

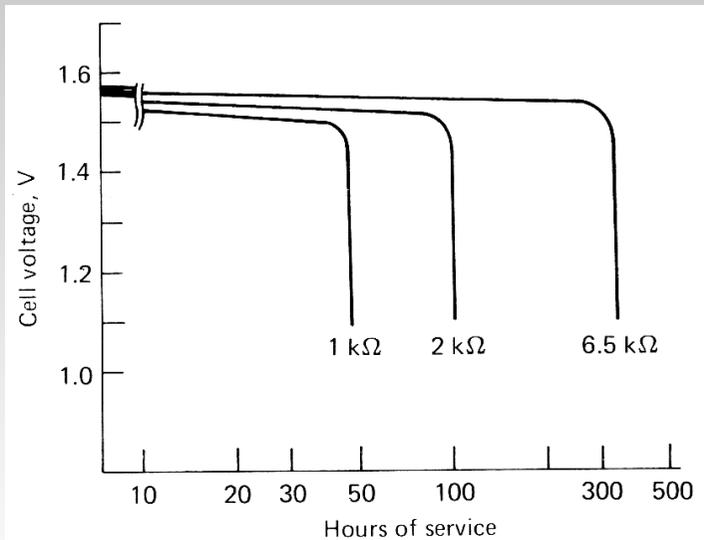
Ag che si forma essendo un metallo mantiene elevata la conducibilità elettronica del catodo

Soluzione elettrolitica di KOH

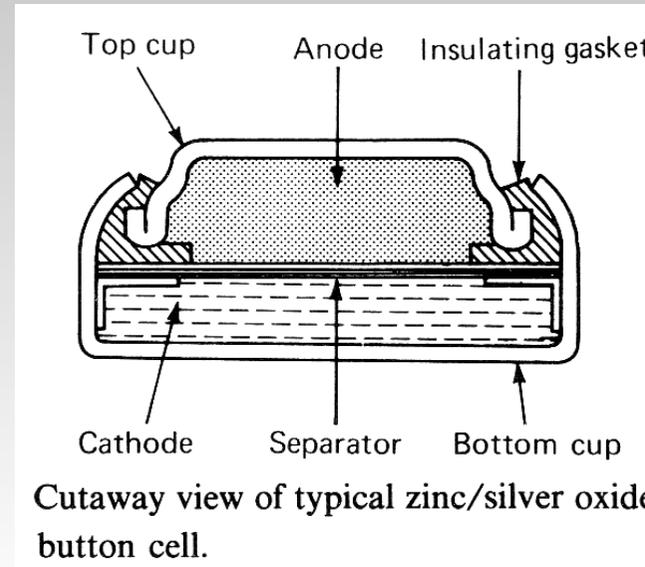
f.e.m.=1.8 V

Densità di energia

120 Wh/kg 500 Wh/lit



Typical discharge curves of zinc/silver oxide cell at 20°C (size: 11.6 × 3.0 mm).



Accoppiamenti di semielementi per la formazione di pile

Tabella — Potenziali standard di semielementi in soluzione acquosa e a 25 °C, riferiti all'elettrodo standard di idrogeno (SHE; nota 25).

| Semireazione | E_0 (V) | Semireazione | E_0 (V) |
|---|--------------|---|--------------|
| $Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ | -3,040 | $S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$ | 0,081 |
| $K^+ + e \rightleftharpoons K$ | -2,931 | $S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$ | 0,142 |
| $Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$ | -2,868 | $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} (HCl\ 1F)$ | 0,151 |
| $Na^+ + e \rightleftharpoons Na$ | -2,7109 | $Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$ | 0,153 |
| $Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$ | -2,372 | $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ | 0,2681 |
| $H_3O^+ + e \rightleftharpoons H_2O + H$ | -2,10 | $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ | 0,342 |
| $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ | -1,662 | $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ | 0,401 |
| $Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$ | -1,630 | $Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$ | 0,521 |
| $ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$ | -1,215 | $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ | 0,535 |
| $Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$ | -1,185 | $O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$ | 0,682 |
| $Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$ | -0,913 | $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 0,771 |
| $2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ | -0,8277 | $Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$ | 0,7973 |
| $Te + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Te + 2H_2O$ | -0,783 | $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ | 0,7996 |
| $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ | -0,7618 | $2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 6H_2O$ | 0,803 |
| $Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$ | -0,744 | $NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + 4H_2O$ | 0,934 |
| $As + 3H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons AsH_3 + 3H_2O$ | -0,608 | $NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 6H_2O$ | 0,957 |
| $H_3PO_2 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons P + 3H_2O$ | -0,508 | $Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ | 1,065 |
| $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ | -0,447 | $Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$ | 1,118 |
| $Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | -0,407 | $MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 6H_2O$ | 1,224 |
| $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ | -0,403 | $O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6H_2O$ | 1,229 |
| $Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Se + 2H_2O$ | -0,400 | $Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$ | 1,232 |
| $Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$ | -0,336 | $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ | 1,358 |
| $Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$ | -0,277 | $ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 9H_2O$ | 1,451 |
| $Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$ | -0,257 | $PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 6H_2O$ | 1,455 |
| $Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$ | -0,200 | $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$ | 1,507 |
| $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$ | -0,1374 | $HClO + H_3O^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$ | 1,611 |
| $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ | -0,1263 | $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 4H_2O$ | 1,776 |
| $2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$ | 0 | $Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} (H_2SO_4\ 2F)$ | 1,83 |
| $NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$ | 0,01 | $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$ | 2,866 |

PILE AL LITIO

Solvente assolutamente non acquoso

■ Caratteristiche del solvente

- Aprotico
- Termodinamicamente e cineticamente stabile rispetto al litio
- Bassa viscosità
- Alta costante dielettrica
- Alto potere solvatante
- Finestra elettrochimica tra 0 e 5 Vol
- Non tossico
- Facilmente disponibile
- Basso costo
- Buona conducibilità
- Termicamente stabile (sopra i 70 °C)
- Compatibilità con i componenti della cella

Proprietà di alcuni solventi organici

TABLE 11.5 Properties of Organic Electrolyte Solvents for Lithium Primary Batteries

| Solvent | Structure | Boiling point (at 10 ⁵ Pa), °C | Melting point, °C | Flash point, °C | Density (at 25°C), g/cm ³ | Specific conductivity, with 1 M LiClO ₄ , Ω ⁻¹ cm ⁻¹ |
|---------------------------------|--|---|-------------------------|-----------------------|--|---|
| Acetonitrile (AN) | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ | 81 | -45 | 5 | 0.78 | 3.6×10^{-2} |
| γ -Butyrolactone (BL) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | 204 | -44 | 99 | 1.1 | 1.1×10^{-2} |
| Dimethylsulfoxide (DMSO) | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ | 189 | 18.5 | 95 | 1.1 | 1.4×10^{-2} |
| Dimethylsulfite (DMSI) | $\text{O}=\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$ | 126 | -141 | | 1.2 | |
| 1,2-Dimethoxyethane (DME) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ | 83 | -60 | 1 | 0.87 | |
| Dioxolane (1,3-D) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ | 75 | -26 | 2 | 1.07 | |
| Methyl formate (MF) | $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ | 32 | -100 | -19 | 0.98 | 3.2×10^{-2} |
| Nitromethane (NM) | $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ | 101 | -29 | 35 | 1.13 | 1×10^{-2} |
| Propylene carbonate (PC) | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | 242 | -49 | 135 | 1.2 | 7.3×10^{-3} |
| Tetrahydrofuran (THF) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ | 65 | -102 | -15 | 0.89 | |

Principali solventi utilizzati

γ -BL: γ -Butirrolattone

THF: Tetraidrofurano

1,2 DME: 1,2 Dimetossietano

PC: Propilen Carbonato

DMC: Dimetil Carbonato

DEC: Dietil Carbonato

DEE: Dietil Etere

DIOX: Diossolano

Principali elettroliti Utilizzati

LiPF_6 Esafluoro fosfato di litio

LiBF_4 Tetrafluoro borato di litio

LiClO_4 Perclorato di litio

LiAsF_6 Esafluoro arseniato di litio

Alcune soluzioni utilizzate nelle celle litio-ione

PC/DEC 1 M LiPF_6

Sony

EC/DMC 1 M LiPF_6

Sanyo

PC/DME 1 M LiPF_6

Rayovac

PC/DME 1 M LiAsF_6

Saft

EC/DMC 1 M LiPF_6

Bellcore

Materiali catodici usati in pile al litio primarie

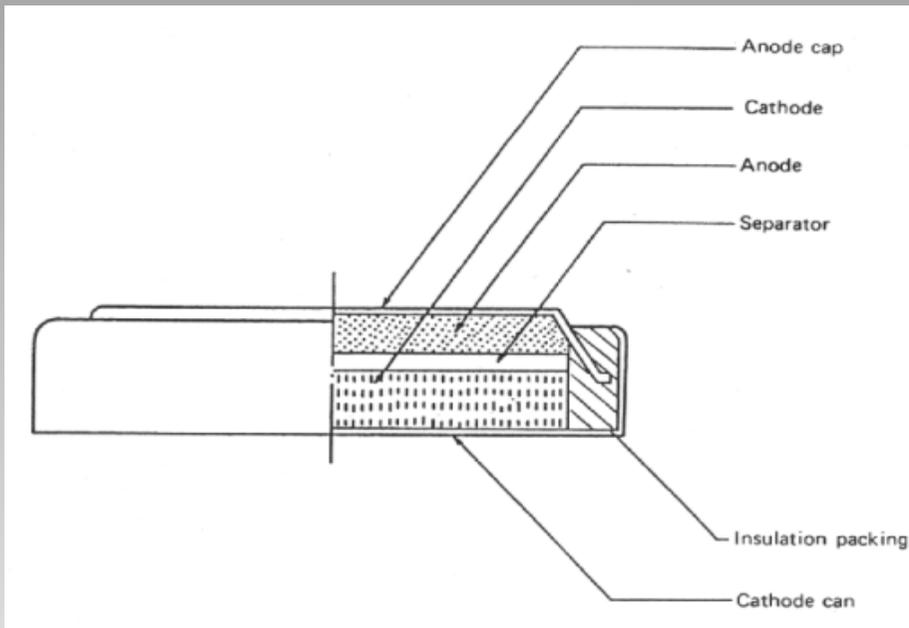
TABLE 14.4 Cathode Materials Used in Lithium Primary Batteries

| Cathode material | Molecular weight | Valence change | Density, g/cm ³ | Theoretical faradic capacity (cathode only) | | | Cell reaction mechanism (with lithium anode) | Theoretical cell | |
|--|-------------------|----------------|----------------------------|---|--------------------|------|--|------------------|-----------------|
| | | | | Ah/g | Ah/cm ³ | g/Ah | | Voltage, V | Capacity, Wh/kg |
| SO ₂ | 64 | 1 | 1.37 | 0.419 | — | 2.39 | 2Li + 2SO ₂ → 2Li ₂ S ₂ O ₄ | 3.1 | 1170 |
| SOCl ₂ | 119 | 2 | 1.63 | 0.450 | — | 2.22 | 4Li + 2SOCl ₂ → 4LiCl + S + SO ₂ | 3.65 | 1470 |
| SO ₂ Cl ₂ | 135 | 2 | 1.66 | 0.397 | — | 2.52 | 2Li + SO ₂ Cl ₂ → 2LiCl + SO ₂ | 3.91 | 1405 |
| Bi ₂ O ₃ | 466 | 6 | 8.5 | 0.35 | 2.97 | 2.86 | 6Li + Bi ₂ O ₃ → 3Li ₂ O + 2Bi | 2.0 | 640 |
| Bi ₂ Pb ₂ O ₅ | 912 | 10 | 9.0 | 0.29 | 2.64 | 2.41 | 10Li + Bi ₂ Pb ₂ O ₅ → 5Li ₂ O + 2Bi + 2Pb | 2.0 | 544 |
| (CF) _n | (31) _n | 1 | 2.7 | 0.86 | 2.32 | 1.16 | nLi + (CF) _n → nLiF + nC | 3.1 | 2180 |
| CuCl ₂ | 134.5 | 2 | 3.1 | 0.40 | 1.22 | 2.50 | 2Li + CuCl ₂ → 2LiCl + Cu | 3.1 | 1125 |
| CuF ₂ | 101.6 | 2 | 2.9 | 0.53 | 1.52 | 1.87 | 2Li + CuF ₂ → 2LiF + Cu | 3.54 | 1650 |
| CuO | 79.6 | 2 | 6.4 | 0.67 | 4.26 | 1.49 | 2Li + CuO → Li ₂ O + Cu | 2.24 | 1280 |
| Cu ₄ O(PO ₄) ₂ | 458.3 | 8 | — | 0.468 | — | 2.1 | 8Li + Cu ₄ O(PO ₄) ₂ → Li ₂ + 2Li ₃ PO ₄ + Cu | 2.7 | — |
| CuS | 95.6 | 2 | 4.6 | 0.56 | 2.57 | 1.79 | 2Li + CuS → Li ₂ S + Cu | 2.15 | 1050 |
| FeS | 87.9 | 2 | 4.8 | 0.61 | 2.95 | 1.64 | 2Li + FeS → Li ₂ S + Fe | 1.75 | 920 |
| FeS ₂ | 119.9 | 4 | 4.9 | 0.89 | 4.35 | 1.12 | 4Li + FeS ₂ → 2Li ₂ S + Fe | 1.8 | 1304 |
| MnO ₂ | 86.9 | 1 | 5.0 | 0.31 | 1.54 | 3.22 | Li + Mn ^{IV} O ₂ → Mn ^{III} O ₂ (Li ⁺) | 3.5 | 1005 |
| MoO ₃ | 143 | 1 | 4.5 | 0.19 | 0.84 | 5.26 | 2Li + MoO ₃ → Li ₂ O + Mo ₂ O ₅ | 2.9 | 525 |
| Ni ₃ S ₂ | 240 | 4 | — | 0.47 | — | 2.12 | 4Li + Ni ₃ S ₂ → 2Li ₂ S + 3Ni | 1.8 | 755 |
| AgCl | 143.3 | 1 | 5.6 | 0.19 | 1.04 | 5.26 | Li + AgCl → LiCl + Ag | 2.85 | 515 |
| Ag ₂ CrO ₄ | 331.8 | 2 | 5.6 | 0.16 | 0.90 | 6.25 | 2Li + Ag ₂ CrO ₄ → Li ₂ CrO ₄ + 2Ag | 3.35 | 515 |
| Ag ₂ V ₄ O ₁₁ * | 595.4 | — | — | — | — | — | — | 3.24 | — |
| V ₂ O ₅ | 181.9 | 1 | 3.6 | 0.15 | 0.53 | 6.66 | Li + V ₂ O ₅ → LiV ₂ O ₅ | 3.4 | 490 |

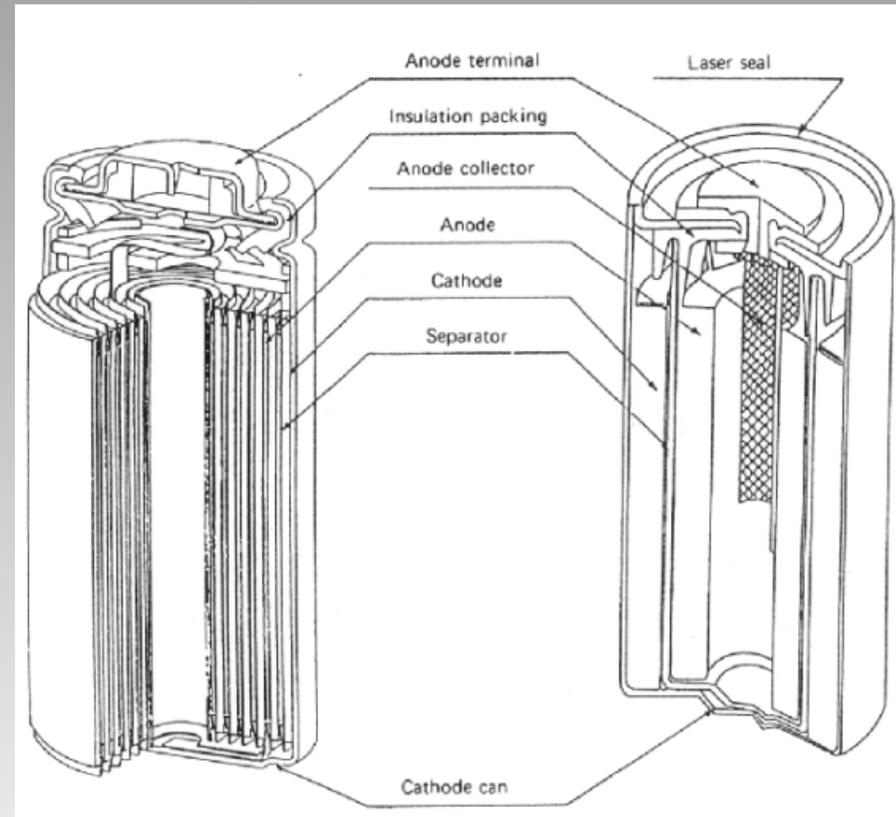
* Multiple-step discharge; see Ref. 9.

Tipi di Batterie

Coin Type Lithium Primary Battery



Cylindrical Type Lithium-ion Battery



Spiral Structure

Inside-Out Structure

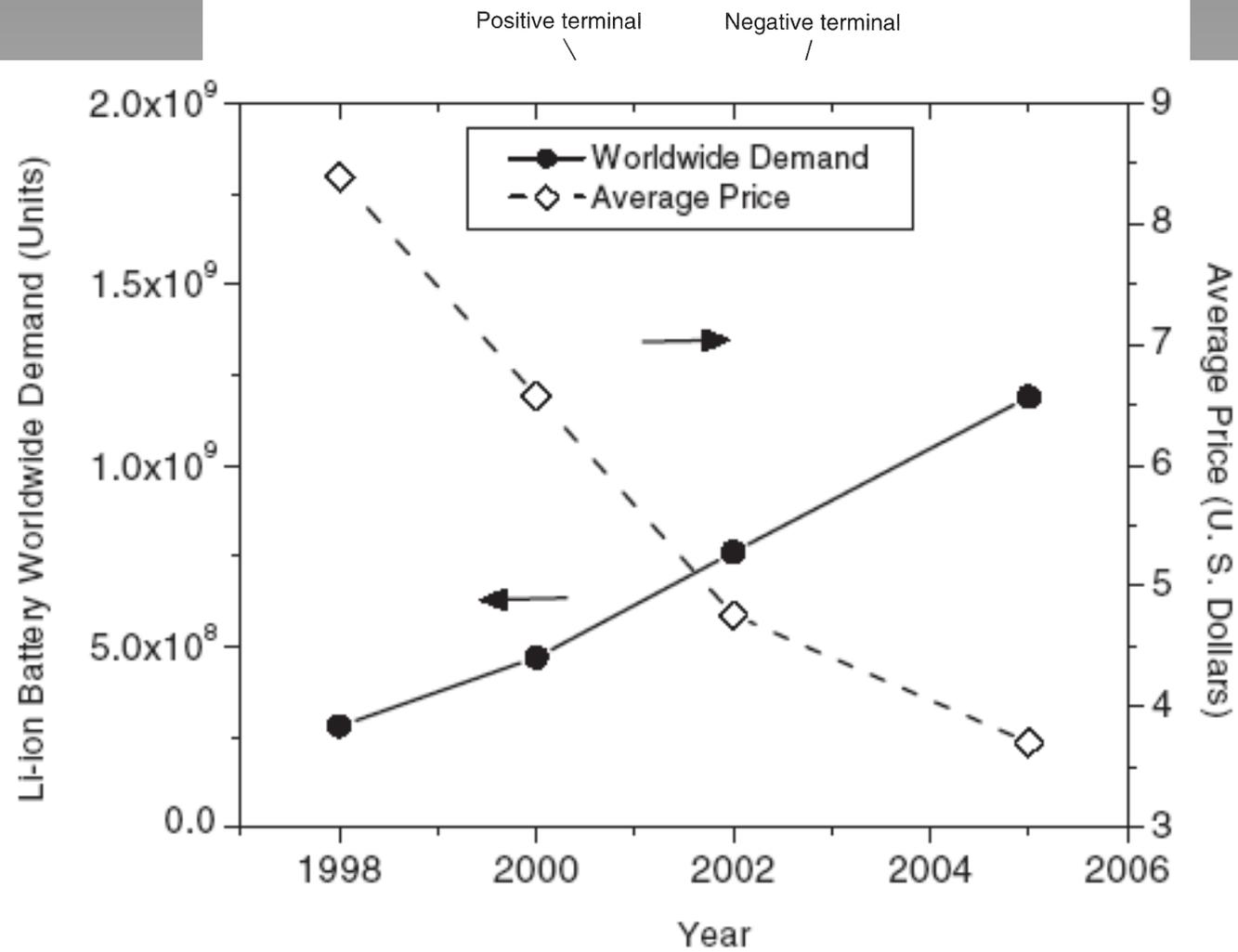
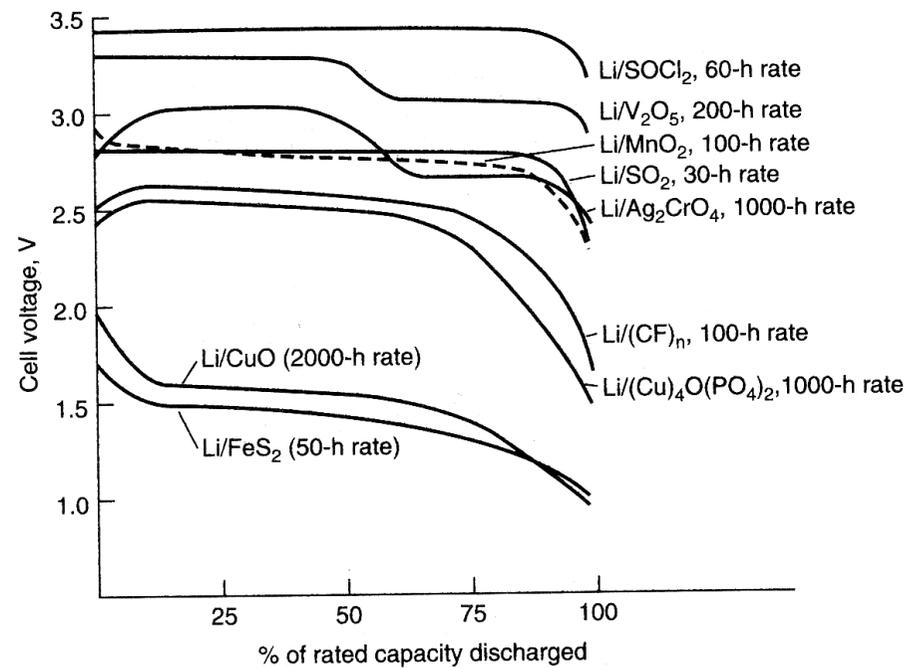


FIGURE Current and anticipated worldwide demand and average price for Li-ion batteries.

esempi di pile primarie



Typical discharge curves of lithium/solid-cathode cells.