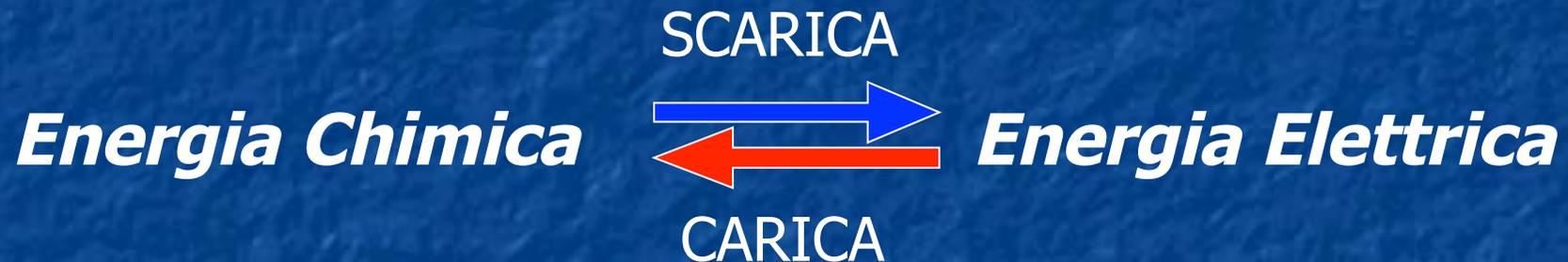
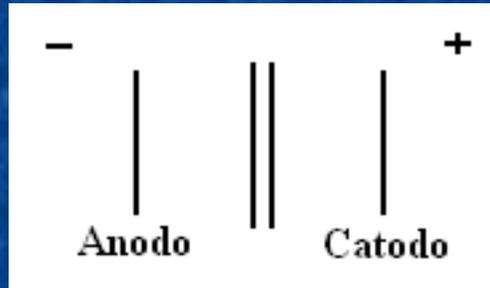


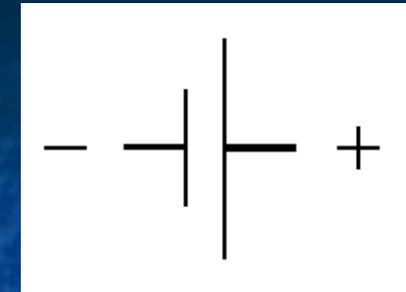
Gli accumulatori elettrochimici o pile secondarie



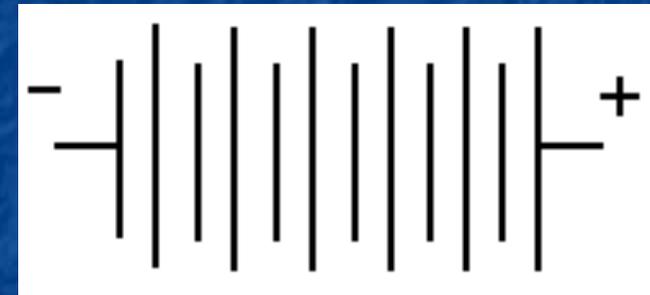
La ricarica dell'accumulatore si ottiene mediante il suo collegamento ad un generatore di corrente continua.

Le batterie

Un accumulatore 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"

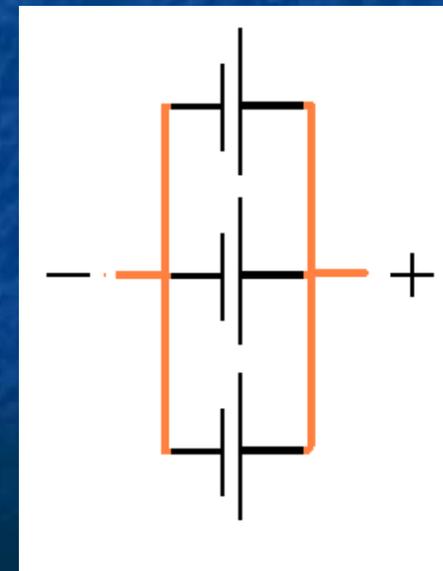


La tensione fra i morsetti di una batteria è quindi determinata, oltre che dal sistema elettrochimico utilizzato, dal numero degli elementi collegati in serie.

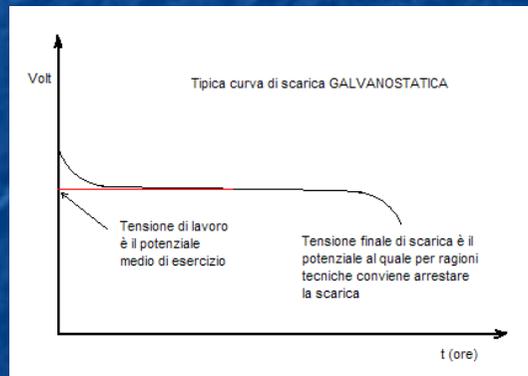
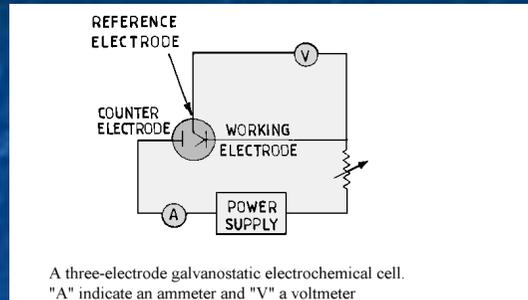
$$V_{\text{batteria}} = V_{\text{cella}} * n$$

Per un collegamento in parallelo il potenziale rimane quello della singola cella.

$$V_{\text{batteria}} = V_{\text{cella}}$$



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; essa dipende dalla massa dei materiali attivi. La **capacità specifica** indica 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 data dalla capacità moltiplicata 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).

Vita di una batteria e rendimento

La *durata (vita) di una batteria* dipende sostanzialmente dalle condizioni di utilizzo dell'accumulatore e quindi può essere assegnata solo per determinati regimi di carica e scarica che vanno specificati. In particolare, quando l'accumulatore è soggetto a successivi cicli di carica e scarica, si considera come *durata di vita il numero di cicli* che un accumulatore può sopportare; quindi la vita è indicata generalmente con il numero di cicli di carica e scarica che danno luogo ad un abbassamento della capacità di un accumulatore ad una percentuale prefissata (generalmente l' 80%) del valore originario.

Per il *rendimento* si considerano:

il *rendimento amperometrico* (rapporto fra il numero di amperora che attraversano l'accumulatore durante la scarica e durante la precedente carica);

il *rendimento di energia* (rapporto tra l'energia erogata durante la scarica e quella assorbita durante la precedente carica).

Classificazione degli accumulatori in base al tipo di applicazione

Per quanto riguarda le applicazioni, gli accumulatori si possono distinguere in: *accumulatori stazionari, per trazione, per avviamento, portatili.*

Accumulatori per impianti fissi (stazionari)

vengono installati per alimentazione di emergenza (illuminazione o altri servizi) presso centrali elettriche, centrali telefoniche, ospedali ecc

Essi sono previsti per una *lunga vita di servizio* (oltre dieci di anni) e il loro requisito principale è *l'affidabilità*; di conseguenza devono essere installati in modo da essere facilmente sorvegliabili.

Regole generali che devono essere osservate sono:

- i locali destinati a contenere le batterie di accumulatori devono essere ben areati e illuminati;
- utilizzo di personale formato;
- il montaggio degli elementi in batterie e gli isolamenti fatti con molta cura;
- Controlli periodici della centrale con particolare cura allo stato delle condutture elettriche.

Classificazione degli accumulatori in base al tipo di applicazione

Accumulatori per trazione

Sono destinati a fornire energia per la trazione di veicoli a motore elettrico (spesso all'interno di stabilimenti, cantieri, parchi ferroviari ecc.) o per la propulsione di natanti.

I loro requisiti principali sono:

- una lunga durata di scarica
- una buona resistenza alle sollecitazioni meccaniche

I dati di targa devono riportare: tensione nominale e capacità alla scarica in 5 h

Accumulatori per avviamento

Trovano impiego negli autoveicoli per un complesso di funzioni: avviamento e accensione dei motori a combustione interna, illuminazione, servizi ausiliari.

Per applicazioni di questo tipo le batterie di accumulatori devono poter erogare forti intensità di corrente per brevi periodi di tempo senza che la tensione ai morsetti scenda sotto i limiti prescritti.

Classificazione degli accumulatori in base al tipo di applicazione

Accumulatori portatili

Sono caratterizzati da:

- un'elevata compattezza e da una buona resistenza a urti e vibrazioni.
- leggerezza
- ermeticità per impedire la fuoriuscita dell'elettrolita e la corrosione di componenti dell'apparecchio in cui l'accumulatore è incorporato.

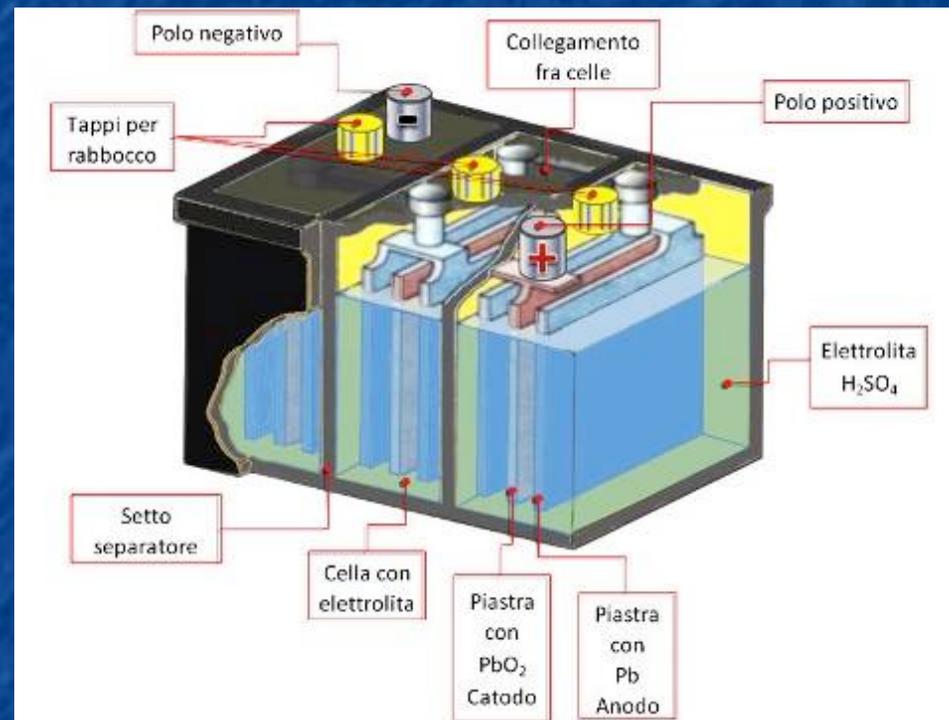
Classificazione degli accumulatori

Secondo il sistema elettrochimico utilizzato, si distinguono diversi tipi di accumulatori.

I sistemi industrializzati sono:

- ▶ ***gli accumulatori al piombo/acido***
- ▶ ***gli accumulatori alcalini (cadmio-nichel o nichel-idruri metallici)***
- ▶ ***gli accumulatori al litio***

Batterie Pb/acido



Vantaggi e svantaggi delle batterie Pb/acido

Vantaggi

- Basso costo e facilità di produzione
- Possibilità di avere tipologie diverse, dalle piccole dimensioni (1Ah) a quelle grandi (>100 Ah)
- Buone prestazioni per elevate velocità di scarica (avviamento motori)
- Buone prestazioni sia ad alte che a basse temperature
- Buona efficienza elettrica (~70%)
- Alto potenziale di cella: 2.2 V (è il più elevato tra le varie batterie che usano elettrolita acquoso)
- Facile indicazione dello stato di carica
- Buona ritenzione della capacità per le applicazioni con carica ad intermittenza

Svantaggi

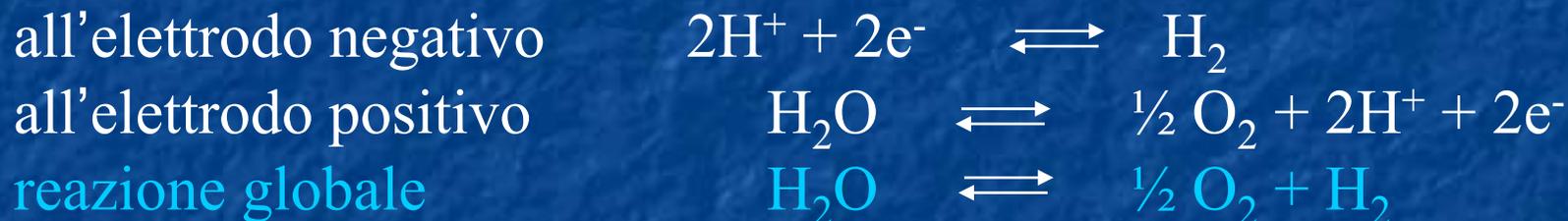
- Numero di cicli non elevato (50-500)
- Densità di energia limitata (30-40 Wh/kg)
- Bassa ritenzione della carica (solfatazione)
- L'immagazzinamento di batterie in condizioni scariche può condurre a polarizzazioni irreversibili degli elettrodi
- Evoluzione di idrogeno ed ossigeno (miscela esplosiva)

La chimica dell' accumulatore Pb/acido

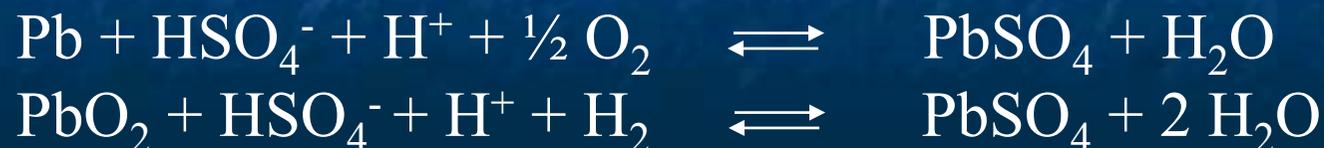
Le reazioni sono:

- elettrodo negativo $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- elettr. positivo $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- reazione globale $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

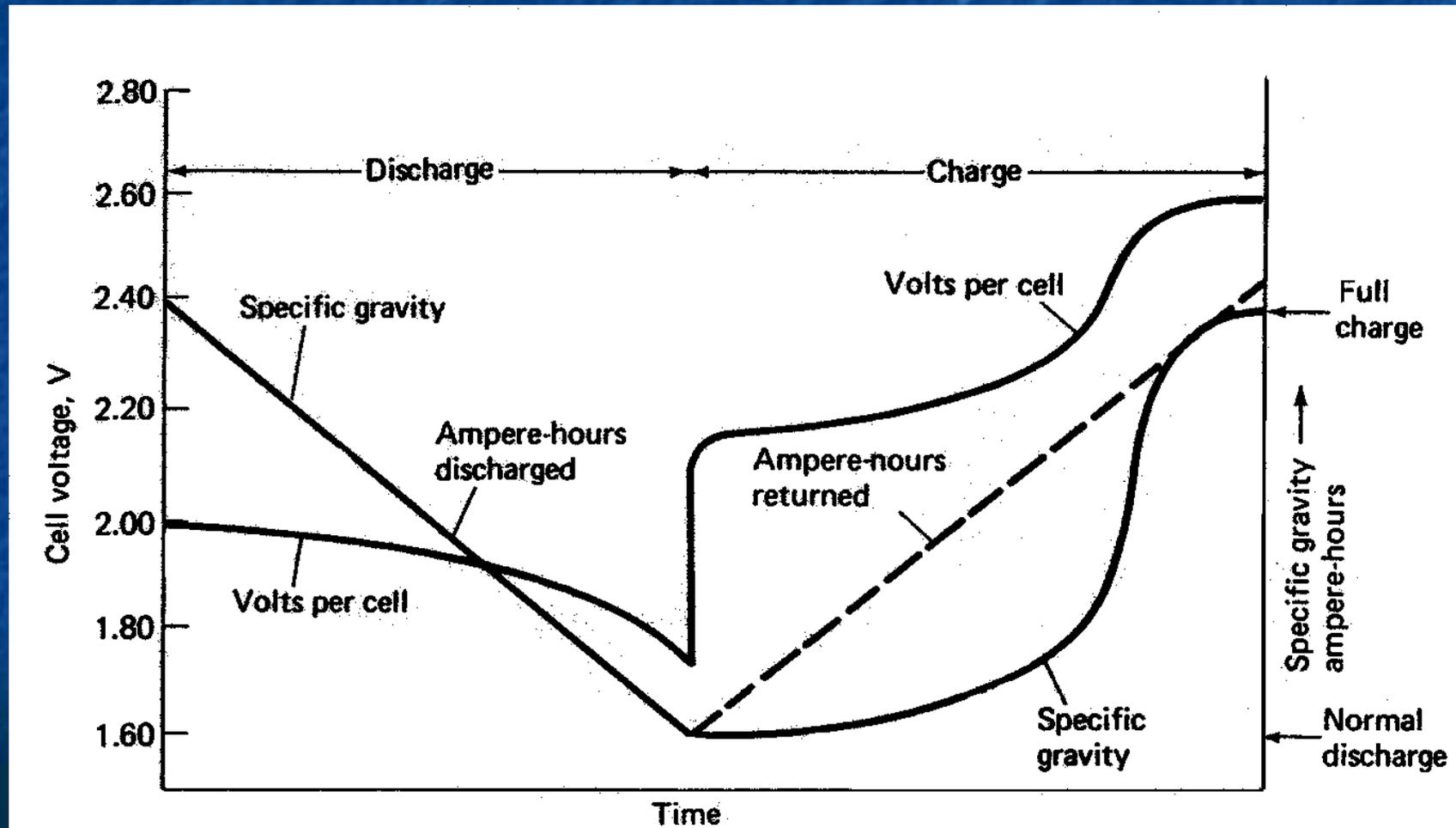
Se il potenziale di cella raggiunge valori alti (2.39V) iniziano i processi di elettrolisi dell'acqua, e cioè:



Nelle batterie sigillate questa reazione è controllata in modo che l'idrogeno e l'ossigeno che si formano reagiscono secondo le reazioni:



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

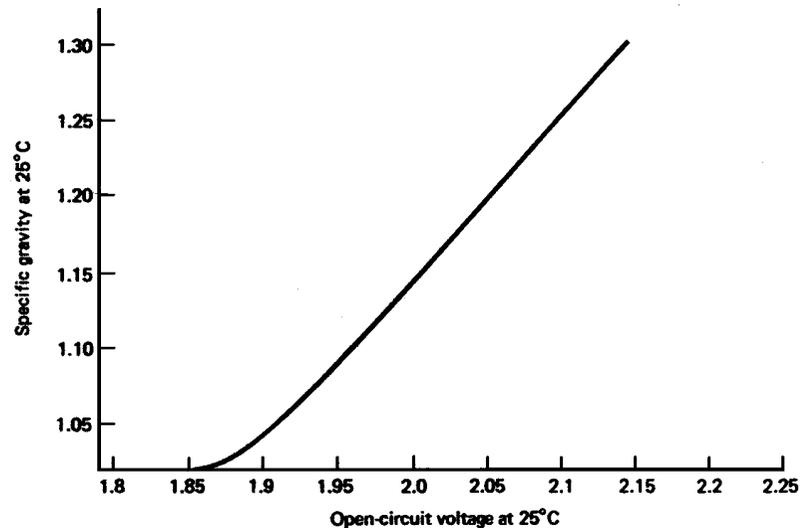


Il potenziale a circuito aperto (OCV)

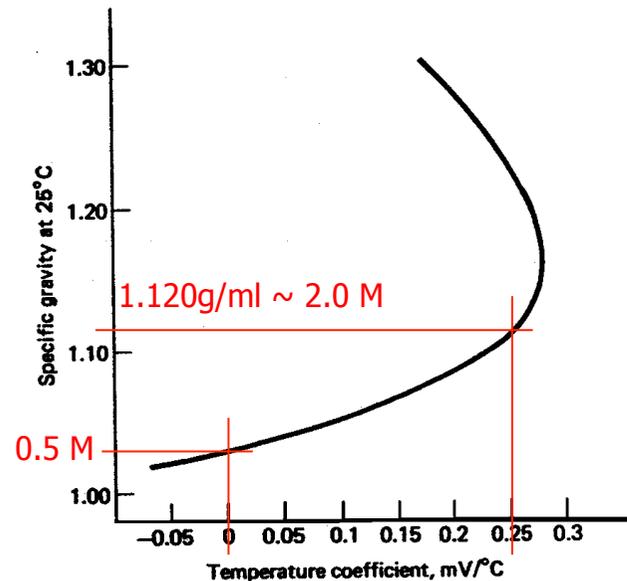


dall'equazione di Nernst :

$$E = 2.047 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$



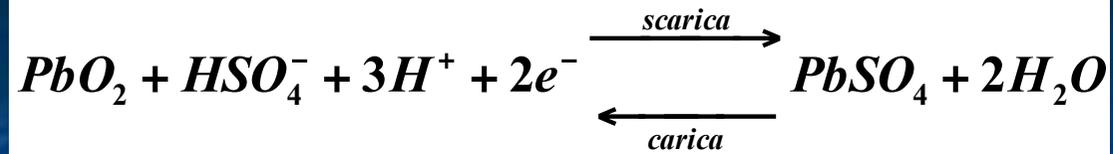
Potenziale a circuito aperto (OCV) in funzione del peso specifico della soluzione elettrolitica.



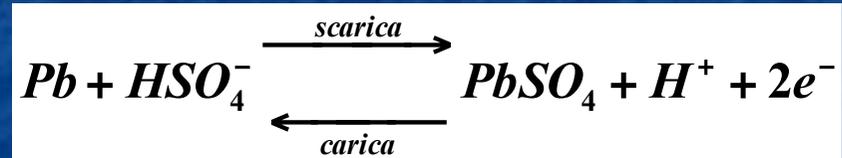
Coefficiente di temperatura dell'OCV di una cella Pb/acido in funzione del peso specifico della soluzione elettrolitica.

Polarizzazione e perdite ohmiche

elettrodo positivo



elettrodo negativo



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

La caduta di potenziale IR può essere calcolata dalla legge di Ohm mediante l'interruzione momentanea della scarica o della carica

$$\left(R = \frac{\Delta E}{\Delta I} \right)$$

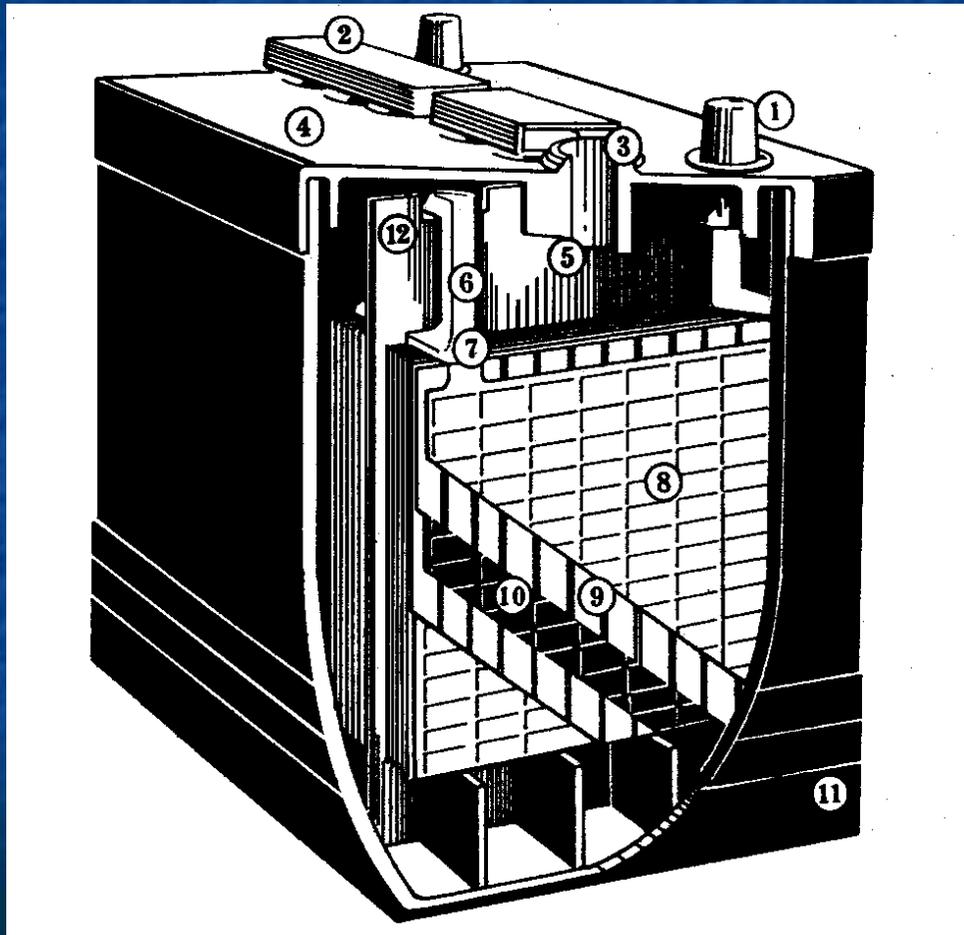
Resistenza di una batteria Pb/acido (SLI)

- resistenza di una batteria durante la scarica
- effetto della temperatura sulla resistenza

Per la misura della polarizzazione elettrodica si può utilizzare un elettrodo di riferimento di II specie



Caratteristiche costruttive, materiali e metodi di fabbricazione



1. Terminale di contatto
2. Serie fori otturatori
3. Foro
4. Coperchio
5. Indicatore livello soluzione
6. Connettore di cella saldato con la piastra elettrodica
7. Linguetta della piastra
8. Piastra negativa
9. Separatore
10. Piastra positiva
11. Contenitore plastico
12. Partitore di cella

Caratteristiche costruttive, materiali e metodi di fabbricazione

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

Il Pb viene utilizzato

sia per produrre le leghe che verranno poi utilizzate come piastre anodiche (elettrodi negativi)

che per produrre l'ossido PbO_2 con il quale si formano delle paste che vengono poi spalmate su griglie ottenendo così gli elettrodi positivi.

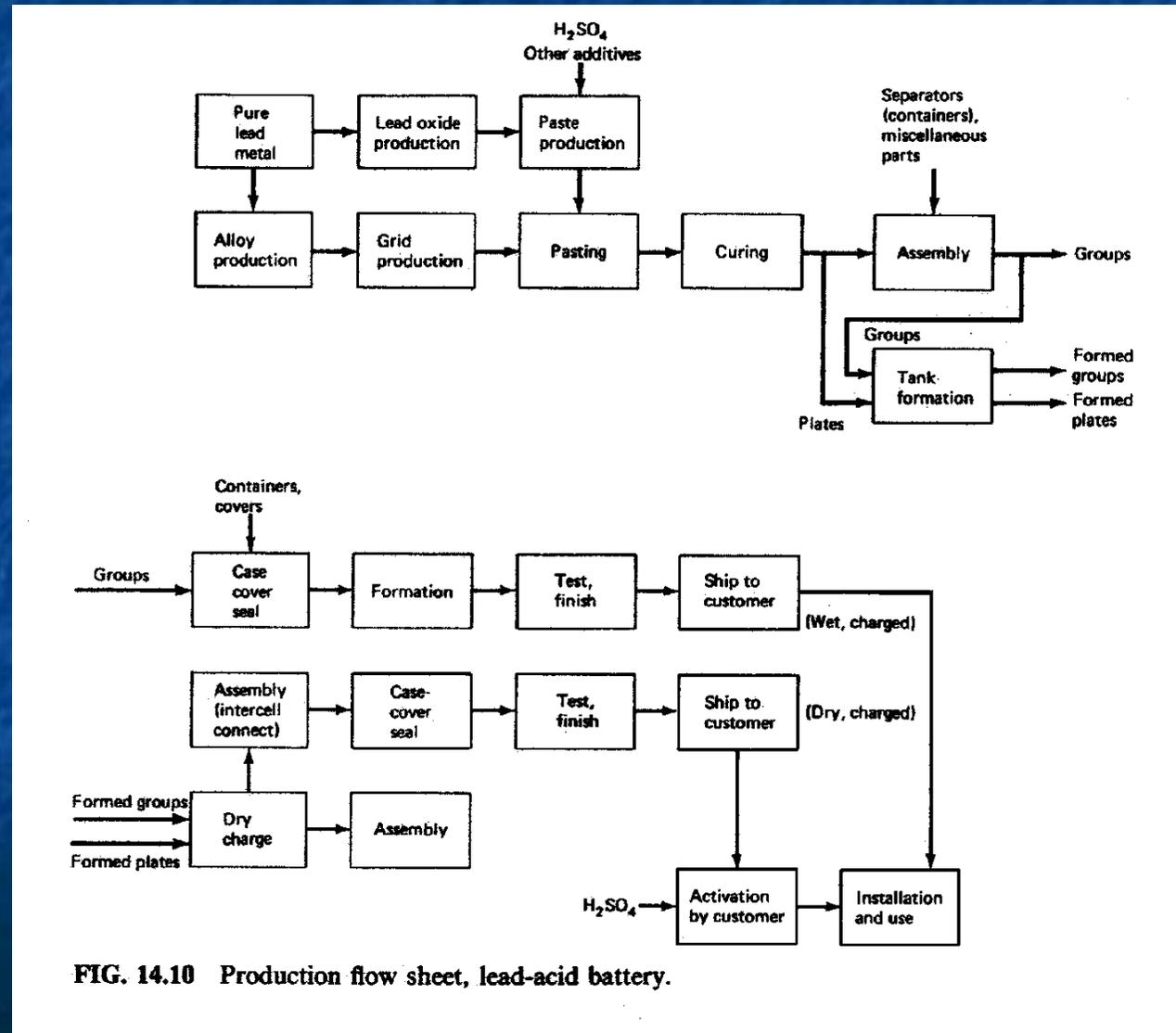


FIG. 14.10 Production flow sheet, lead-acid battery.

Produzione delle leghe di Pb

Il Pb puro è troppo morbido per essere usato da solo.

Ci sono comunque delle eccezioni e queste si riferiscono esclusivamente a batterie stazionarie

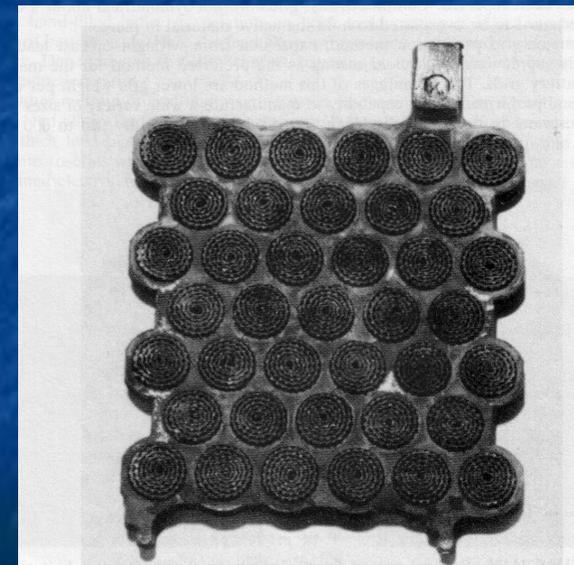
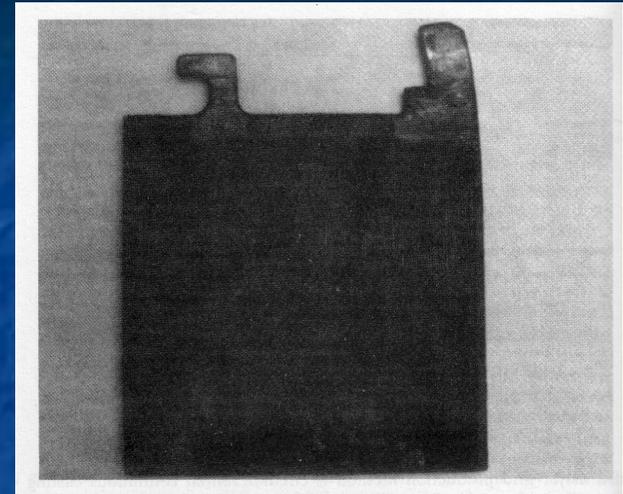
Il Pb puro è stato tradizionalmente indurito mediante l'aggiunta di antimonio (Sb) metallico, la quantità di Sb varia tra il 12 e 5 % in peso.

Nelle moderne batterie 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 autoscarica

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

Lega contenente lo 0.03 – 0.1 % di Ca o St

Leghe ternarie Pb – Ca – Sn

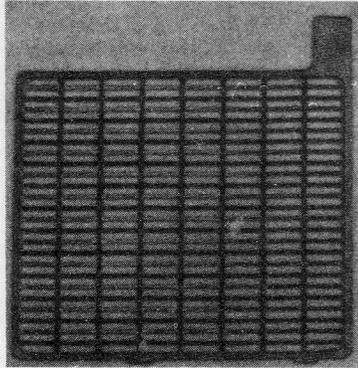


(b)
FIGURE 24.13 Planté and Manchester plates. (a) Planté. (b) Manchester.

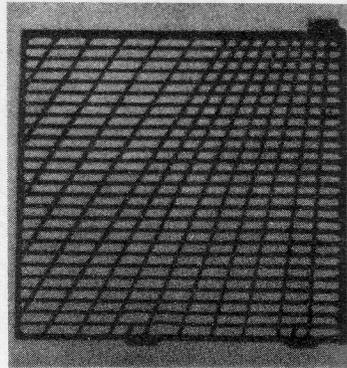
Produzione dell'ossido di Pb (PbO_2)

- La produzione del PbO_2 è delicata e prevede l'uso di Pb puro.
- 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 ($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) che è un precursore dell' $\alpha\text{-PbO}_2$.
- 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,

Esempi di griglie



(a)



(b)

FIGURE 24.11 Examples of lead-acid battery cast grids. (a) Conventional cast flat grid. (b) Radial-design grid.

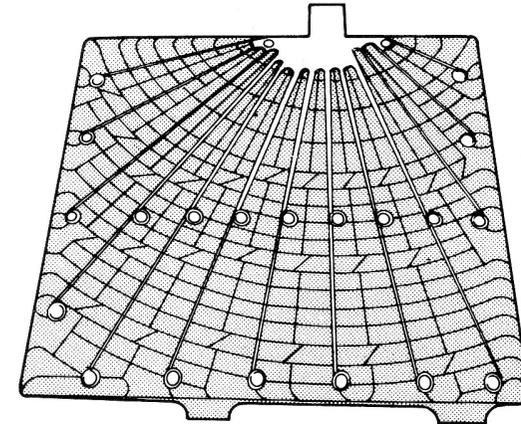


FIGURE 24.12a Composite grid, radial conductor. Grid combines diagonal conducting members with light robust plastic frame.

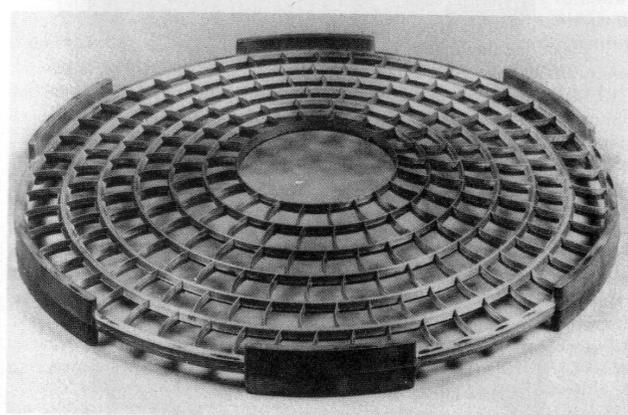


FIGURE 24.12b Balanced positive design²⁷ incorporates the grid constant k_2 (surface area to cross-sectional area) for the concentric members $G = k_1 k_2 r^2$. This concept has also been carried into the prismatic grid structure.³⁶ (Courtesy of AT&T, formerly the Bell Telephone System.)

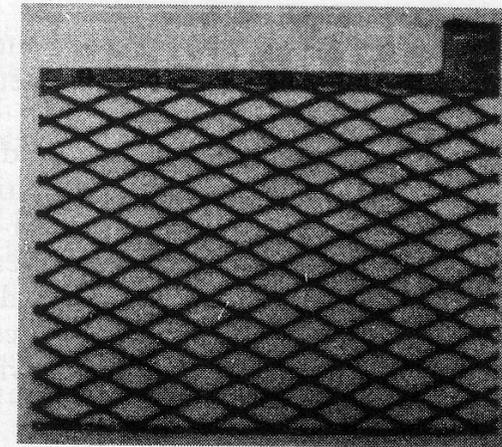
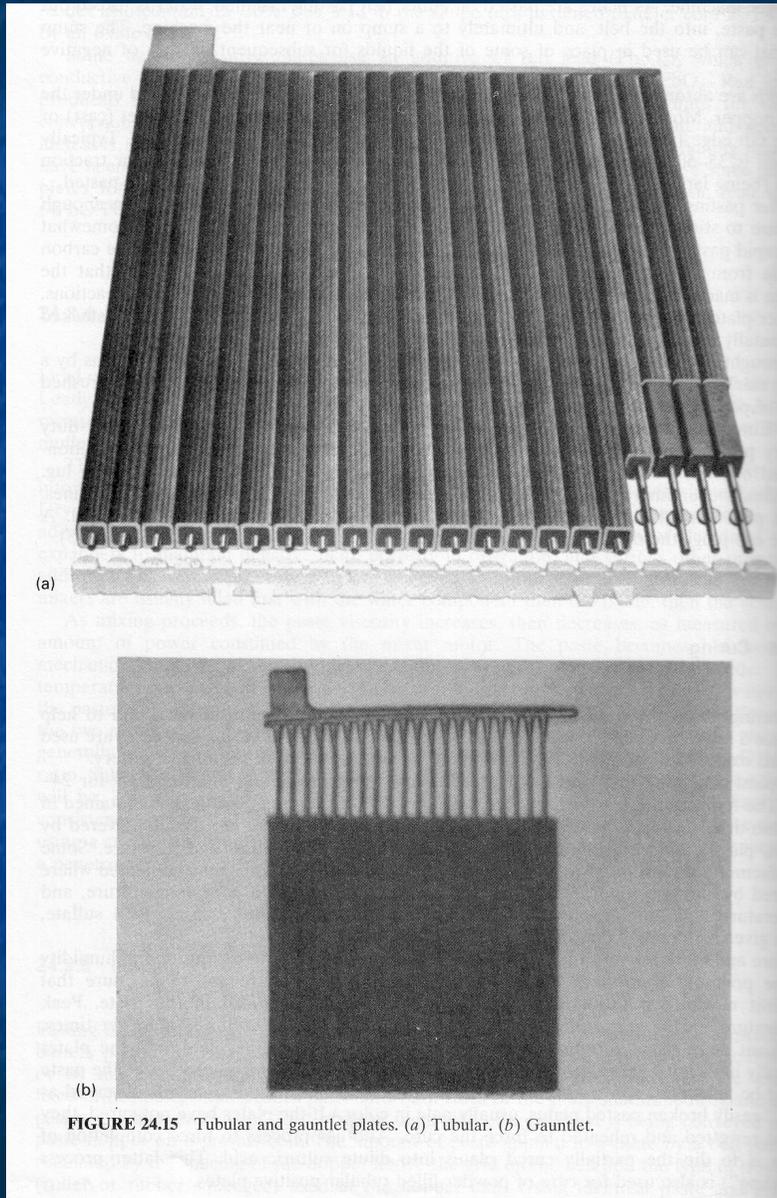


FIGURE 24.14 Expanded wrought grid for lead-acid batteries.

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.

Autoscarica

Perdita di capacità, o stato di carica, quando non è applicato un carico esterno

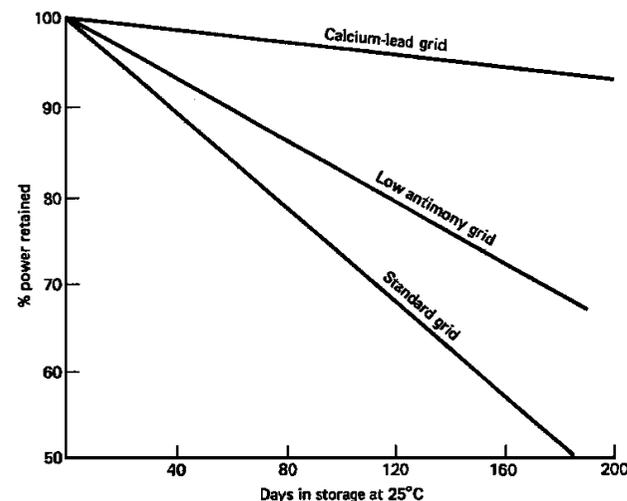
Il Pb e il PbO₂ sono termodinamicamente instabili nella soluzione di acido solforico

Polo positivo: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ Reazione lenta ($\ll 0.5\%$ /giorno a 25°C)

Polo negativo: $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ Reazione molto rapida

Specialmente se la cella è contaminata da 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 PbSO₄.

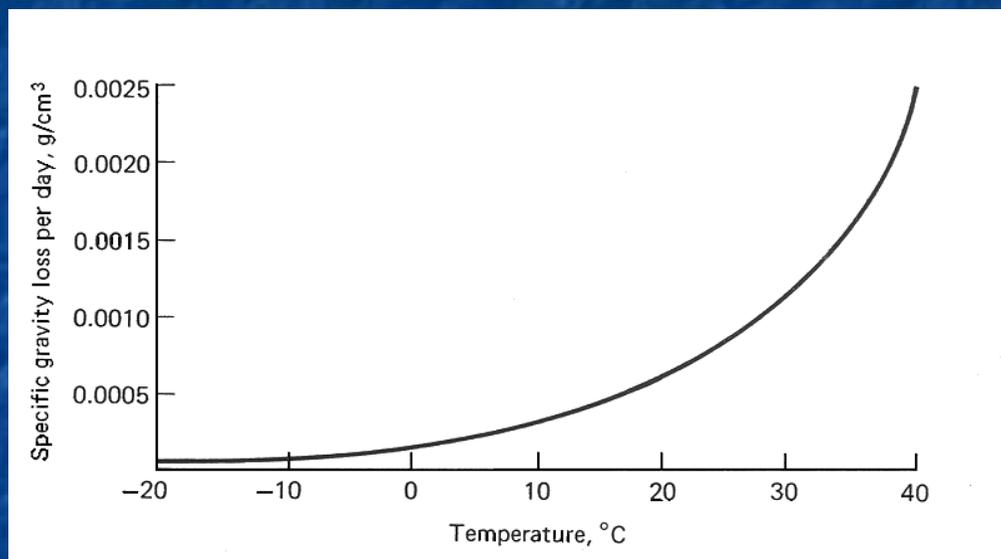
Le batterie, contenenti griglie fatte di una lega Pb-Sb, perdono circa 1% della carica per giorno a 25 °C, e la perdita di capacità aumenta passando ad un fattore 2 o 5 non appena la batteria invecchia



Perdita di capacità durante un periodo di immagazzinamento a 25 °C

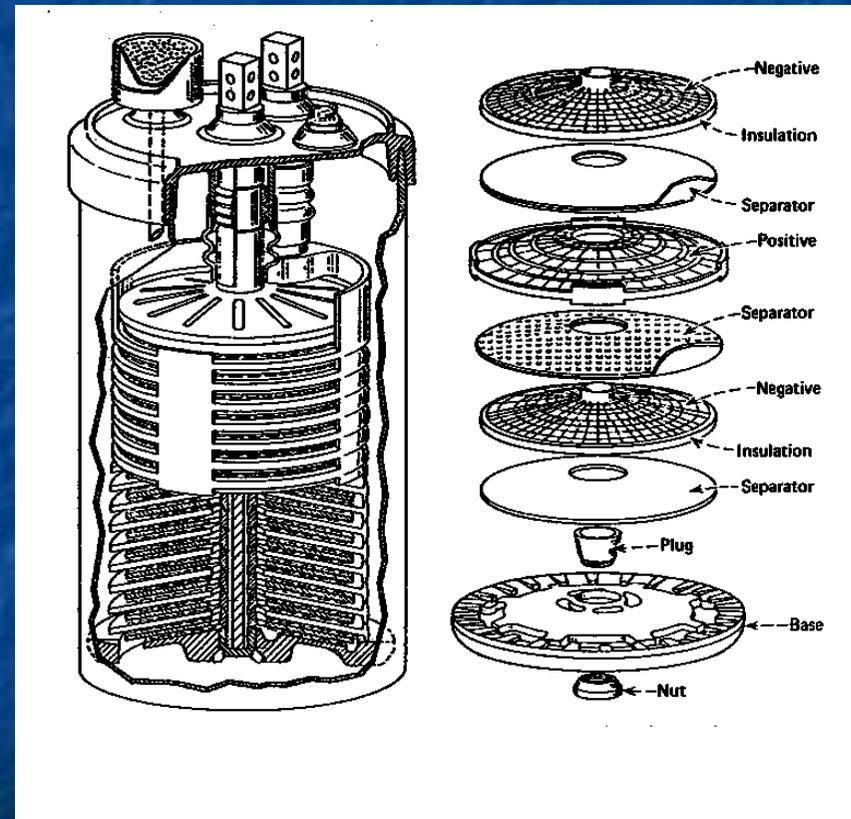
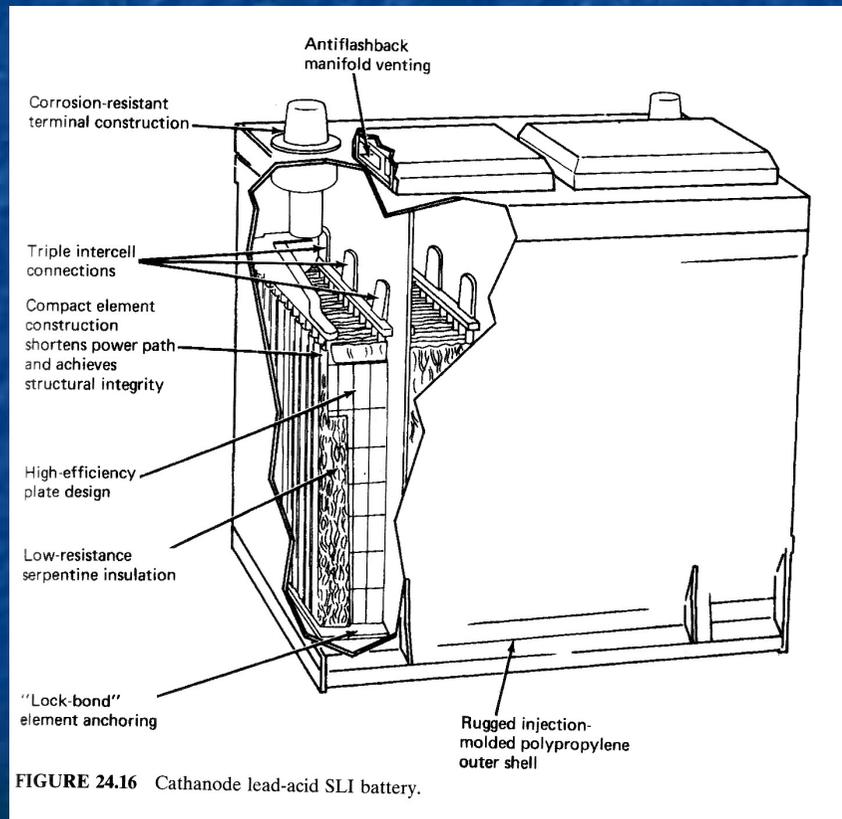
Autoscarica

L'autoscarica dipende anche dalla temperatura alla quale sono tenute le batterie



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.

Esempi di batterie per la trazione e stazionarie



Prestazioni e caratteristiche

$Cap_{spec} = Ah$ Volendo scaricare la batteria in 2 h, $\frac{Cap_{spec}}{2} = A$ cioè un rate di $0.5C$
la corrente di scarica sarà

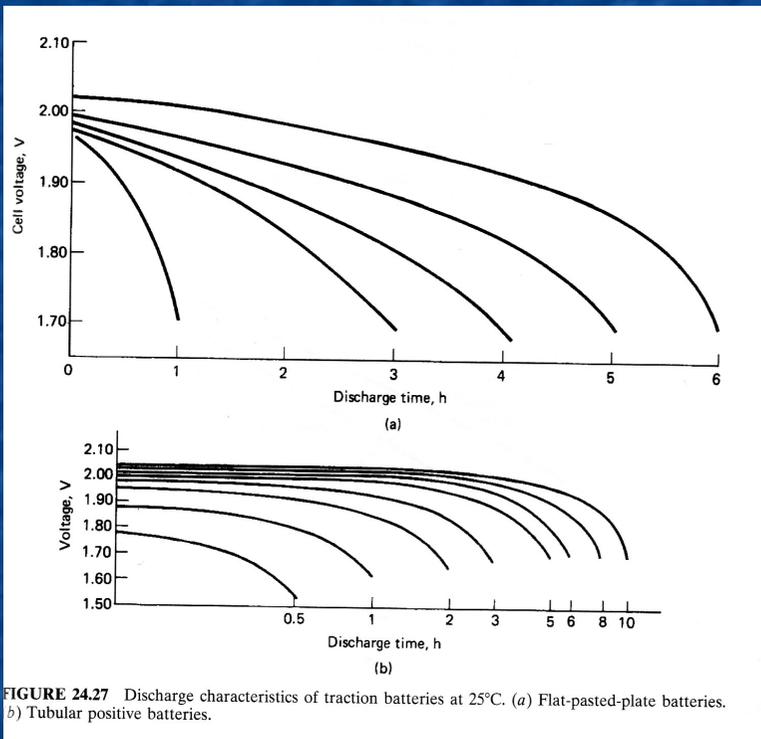
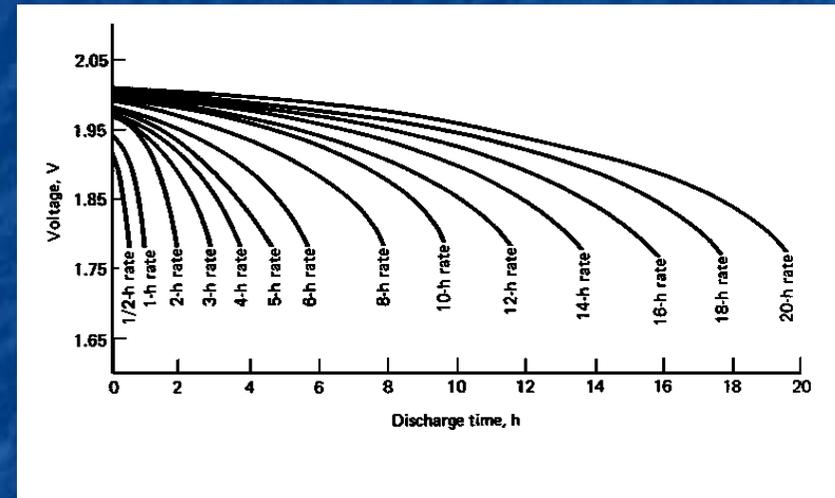


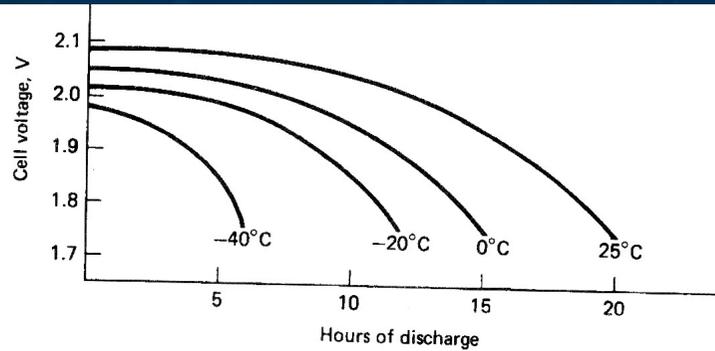
FIGURE 24.27 Discharge characteristics of traction batteries at 25°C. (a) Flat-pasted-plate batteries. (b) Tubular positive batteries.



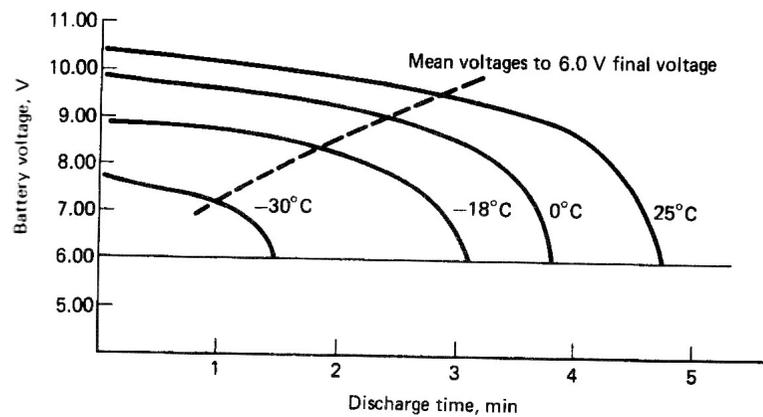
Curve di scarica di batterie per l'avviamento e la gestione delle automobili (SLI)

Curve di scarica di batterie Pb/acido stazionarie a vari "rate" di scarica a 25 °C sp.gr.=1.215

Effetto della temperatura

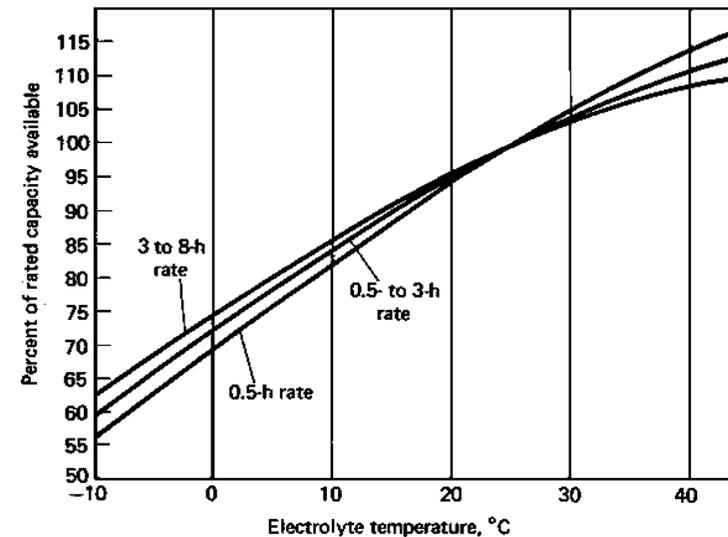


(a)



(b)

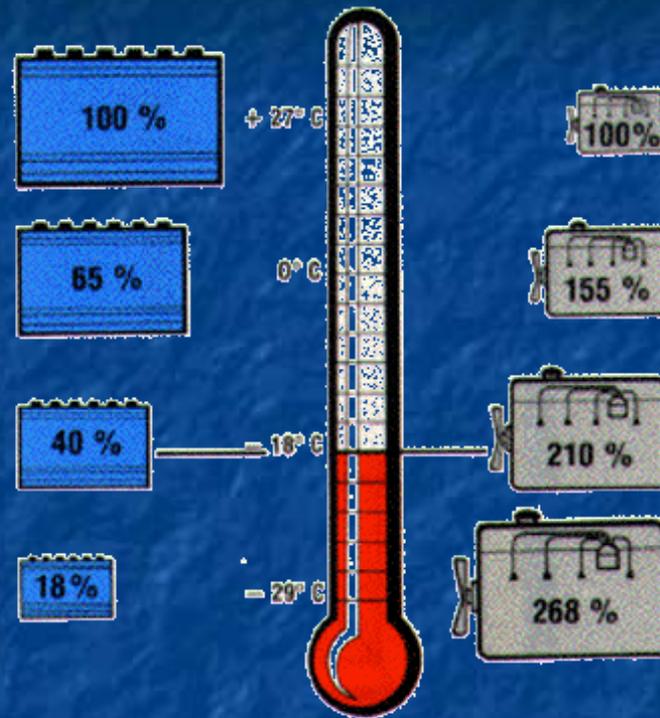
FIGURE 24.18 Discharge curves of lead-acid SLI batteries at various temperatures. (a) At $C/20$ rate. (b) At 340 A. 12-V battery, nominal capacity 60 Ah, 20-h rate at 25°C.



Comportamento di batterie per l'avviamento e la gestione delle automobili (SLI)

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

Effetto della temperatura



Potenza erogabile
dalla batteria
all'avviamento

Potenza meccanica
necessaria
per l'avviamento

Confronto fra la potenza erogabile dalla batteria e la potenza meccanica necessaria per l'avviamento di un motore a scoppio, alle diverse temperature

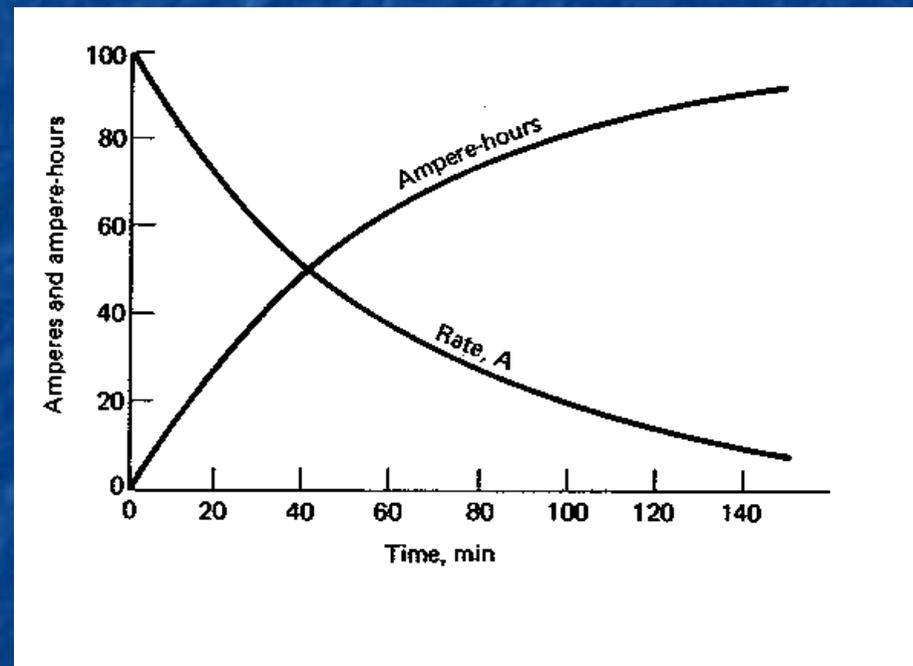
Fonte: Tudor

Modalità di carica degli accumulatori Pb/acido

Una batteria Pb/acido può essere caricata ad un qualsiasi regime purché non produca **eccessiva quantità di gas (O₂ e H₂)**, e **alte temperature**, effetti questi della sovraccarica.

Regola degli Ah $I = A e^{-t}$

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



La 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 della sovraccarica.

Modalità di carica degli accumulatori Pb/acido

Per le tradizionali batterie per le automobili nelle quali si usa una griglia di lega Pb-Sb e piastre tubolari di PbO₂, i limiti di voltaggio sono nel range 14.1 – 14.6 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.

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.

Regole di ricarica comuni a tutti i tipi di batterie al Pb.

- ♣ 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.
- ♣ 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.
- ♣ 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)

Manutenzione e sicurezza

Le regole che devono essere seguite sono:

- 1) Scegliere un caricabatteria adeguato alle condizioni di ricarica delle batterie;
- 2) Evitare sovraccarica alla batteria;
- 3) Mantenere l'elettrolita a livello e con appropriata concentrazione;
- 4) Evitare il riscaldamento eccessivo della batteria;
- 5) Mantenere la batteria pulita;

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

- 6) Mantenere la parte superiore pulita ed asciutta per prevenire corrosioni e corti circuiti;
- 7) Non lasciare mai oggetti metallici sulla batteria ed usare strumenti di lavoro isolati;
- 8) Fare attenzione ai gas che si possono accumulare nella batteria prima di rimuoverla.