

# Sistemi di accumulo elettrochimico

Ottobre 2012

## INDICE

<b>1 Applicazioni e tecnologie (cenni)</b> .....	<b>2</b>
<b>2 Caratteristiche fondamentali</b> .....	<b>3</b>
2.1 Autoscarica .....	6
2.2 Modelli matematici .....	7
2.3 Stima dello stato di carica .....	11
2.4 Vita utile .....	12
2.5 Valori nominali .....	13
<b>3 Modello matematico per simulazioni corso SEB</b> .....	<b>13</b>
3.1 Ipotesi di linearità della relazione E-SOC .....	14
3.2 Efficienza coulombica ed energetica .....	15
3.3 Dinamica elettrica .....	17
<b>4 Tecniche di carica</b> .....	<b>17</b>
<b>5 Accumulatori al Piombo (acido)</b> .....	<b>19</b>
5.1 Principio di funzionamento .....	19
5.2 Tipologie e caratteristiche .....	21
5.3 Batterie di avviamento di tipo automobilistico (SLI) .....	22
<b>6 Accumulatori al Nickel - Idruri metallici</b> .....	<b>23</b>
6.1 Generalità .....	23
6.2 Principio di funzionamento .....	24
6.3 Effetto memoria .....	25
<b>7 Accumulatori al Litio</b> .....	<b>25</b>
7.1 Considerazioni generali .....	25
7.2 Tipologie di batterie al Litio .....	27
7.3 Parametri Caratteristici .....	28
7.4 Sicurezza .....	30
<b>8 Accumulatori Sodio-Nickel Cloro</b> .....	<b>31</b>
<b>9 Elementi di confronto</b> .....	<b>32</b>
<b>10 Elementi di dimensionamento</b> .....	<b>33</b>
<b>11 Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>35</b>
<b>12 Appendice: richiami di elettrochimica</b> .....	<b>36</b>
12.1 Primo principio della termodinamica .....	36
12.2 Il calore nelle trasformazioni a pressione costante: l'Entalpia .....	36
12.3 Combustione .....	38
12.4 Secondo principio della termodinamica .....	38
12.5 Entropia di reazione .....	39
12.6 L'energia libera di Gibbs .....	40
12.7 Conversione elettrochimica dell'energia - Equazione di Nernst .....	41
12.8 Doppio strato elettrico .....	42
12.9 Pila Daniell .....	42
12.10 Potenziali delle pile .....	43

## 1 Applicazioni e tecnologie (cenni)

E' nota a tutti l'importanza della presenza di un accumulatore elettrochimico a bordo delle autovetture: infatti esso deve fornire energia durante le fasi in cui il motore dell'autovettura è fermo e quindi l'alternatore di bordo, ad esso meccanicamente collegato, non è ancora in grado di erogare corrente.

Vi sono peraltro molte altre importanti applicazioni di accumulatori elettrochimici, che distinguiamo, per comodità, in applicazioni *di piccola energia e di grande energia*.

Applicazioni di piccola energia sono, tipicamente, relative all'alimentazione di:

- piccoli elettrodomestici di tipo elettromeccanico (ad es. trapani, rasoi, elettrodomestici portatili da cucina)
- dispositivi elettronici domestici (telefoni cellulari, personal computer portatili, ecc.)
- giocattoli

Applicazioni di grande energia sono:

- alimentazione ausiliaria a bordo di autoveicoli, aerei, navi
- alimentazione della propulsione di sommergibili
- alimentazione della propulsione di veicoli stradali a propulsione elettrica o ibrida (elettrica + meccanica)
- alimentazione di riserva di centrali telefoniche
- alimentazione di riserva di centrali elettriche
- gruppi statici di continuità (UPS, cfr. par. 2.3.4)

Differenti sono le caratteristiche che vengono richieste agli accumulatori in funzione delle applicazioni. In particolare tutte le applicazioni a bordo di dispositivi portatili o di unità semoventi (autoveicoli, aerei, e, in qualche misura, navi) richiedono la presenza di elevata energia per unità di massa (o di peso) e per unità di volume, dette rispettivamente energia massica e volumica.

Le tipologie di accumulatori elettrochimici oggi più utilizzate sono sinteticamente descritte qui di seguito.

Accumulatori al piombo. L'utilizzo più importante di questo tipo di accumulatori è senz'altro a bordo di autoveicoli come fonte ausiliaria di alimentazione elettrica.

Essi sono caratterizzati, rispetto alle altre tecnologie, da energia massica e volumica relativamente modeste, ma da costo per unità di energia accumulata molto basso. Sono pertanto molto utilizzati per tutte le applicazioni di grande energia stazionarie, per le quali non è richiesta un'elevata energia massica, ad esempio nelle centrali telefoniche ed elettriche. Sono inoltre utilizzati a bordo di sommergibili, come si vedrà meglio nel seguito.

Accumulatori nickel-idruro metallico. Questo tipo di accumulatori può essere immaginato come una variante degli accumulatori al nickel-cadmio, rispetto ai quali hanno valori simili di energia massica e volumica. hanno però vantaggio di non contenere all'interno materiali tossico-nocivi. Nell'ultimo decennio essi hanno sostituito gli accumulatori al nickel-cadmio per le applicazioni di piccola energia, ed analoga sostituzione è considerata possibile nei prossimi anni anche per applicazioni di grande energia.

Accumulatori al litio. Rispetto a tutte le altre tipologie qui descritte sono caratterizzate dalla più alta energia massica, ma anche dal più alto costo. Pertanto essi sono molto utilizzati dove si dà un grande valore a bassi pesi e il corrispondente alto costo per unità di energia ha importanza modesta.

Nel caso di alimentazione di taluni dispositivi elettronici (ad es. telefoni cellulari, personal computer portatili) essi sono quindi oggi molto utilizzati in quanto da una parte in queste applicazioni si dà un elevato valore al basso peso, dall'altra l'elevato costo per unità di energia accumulata è un problema secondario, anche per via delle modeste quantità di energia necessarie.

Attualmente (2010) si sta assistendo ad un trasferimento della tecnologia delle batterie al Litio al campo dei veicoli stradali a propulsione elettrica, alcuni veicoli sono infatti già dotati di questa tecnologia, e la maggior parte dei veicoli di prevista introduzione sul mercato per il prossimo biennio fa riferimento a questa tecnologia. Le batterie al Litio, in particolare per trazione stradale sono oggetto di una vivacissima ricerca, e pertanto sono oggi disponibili batterie al Litio varie sottoclassi, che verranno discusse nel seguito di questo documento.

Accumulatori sodio-nichel cloro. Sono accumulatori distribuiti da un unico produttore mondiale con sede in Svizzera, con il nome commerciale di Zebra.

La loro caratteristica peculiare è di funzionare a temperature interne molto al di sopra di quella ambiente: nell'intervallo 270-370°C. Per questa ragione essi vengono commercializzati in moduli contenenti molte celle e molto ben coibentati; comunque è necessario spendere continuamente una certa energia intorno ai 100 W per batterie da 15-20 kWh per mantenere l'accumulatore internamente caldo.

Per contro queste batterie presentano alte energie specifiche, intorno ai 90-100 Wh /kg ad un prezzo già oggi molto competitivo rispetto a quello del Litio.

Nel seguito del capitolo ci si concentrerà sugli accumulatori più interessanti per applicazioni veicolari, cioè quelli al piombo, monopoliste come batterie di avviamento ed ancora utilizzate in veicoli elettrici a batteria, al sodio-nichel cloro e litio, due fondamentali candidati a sostituire le batterie al piombo in applicazioni su veicoli elettrici e ibridi.

## 2 Caratteristiche fondamentali

Visto dai suoi morsetti esterni un accumulatore elettrochimico è un bipolo che scambia energia elettrica con un circuito esterno (fig. 1) il quale opera in corrente continua.

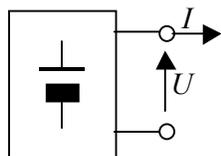


Fig. 1: Rappresentazione di un accumulatore elettrochimico visto dai morsetti esterni.

Quando la corrente entra dal polo positivo si ha un accumulo di energia all'interno dell'accumulatore, quando esce dal medesimo si ha la restituzione al circuito esterno di parte dell'energia accumulata.

Gli accumulatori elettrochimici sono basati su un dispositivo elementare detto *cella elettrochimica*, il cui funzionamento verrà descritto con un certo grado di dettaglio nei successivi paragrafi per due tipologie particolarmente utilizzate.

Qualunque sia la tipologia di cella, essa è un sistema in corrente continua con un polo positivo ed uno negativo, avente una tensione dell'ordine di 1-2 V. Siccome tensioni di questo ordine sono molto piccole per le necessità di potenza presenti a bordo, risulta indispensabile realizzare dei sistemi elettrochimici (o batterie elettrochimiche) in cui si connettono in serie più celle per realizzare sistemi con tensioni dell'ordine delle decine o centinaia di volt.

Dal punto di vista terminologico, la terminologia elettrochimica, risalente ad Ampere prevede che l'elettrodo che eroga corrente sia denominato catodo, l'altro anodo. Pertanto il polo positivo di un accumulatore è catodico in scarica, anodico in carica.

Dal punto di vista pratico, però, la maggior parte degli operatori considera come "catodo" sempre il morsetto positivo e "anodo" quello negativo a prescindere dal verso della corrente, utilizzando quindi la terminologia che sarebbe corretta solo per le pile (reattori elettrochimici non reversibili).

Spesso accade che un numero limitato di celle venga posto all'interno di un contenitore per realizzare un componente meccanicamente omogeneo detto modulo; la batteria sarà poi in generale costituita da più moduli in serie, secondo lo schema riportato in fig. 2.

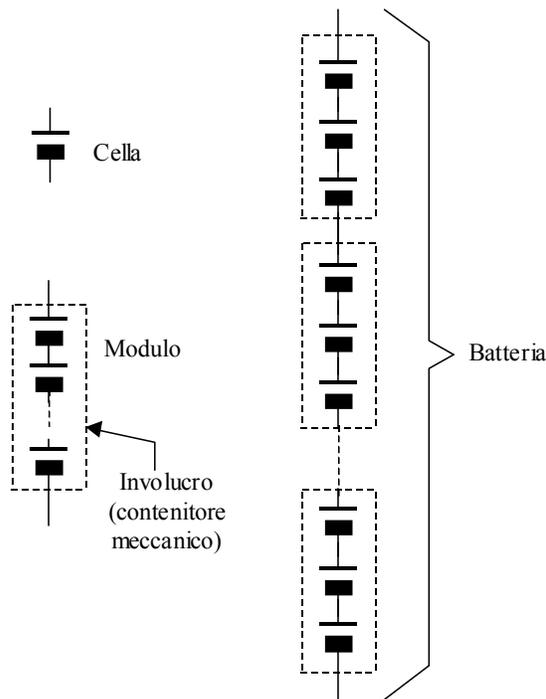


Fig. 2: Elementi costitutivi di una batteria di accumulatori elettrochimici.

Sussiste la possibilità teorica di realizzare anche la connessione in parallelo di più elementi in serie, anche se essa è raramente utilizzata per la difficoltà di ripartire uniformemente la corrente fra i vari rami e non sarà considerata oltre.

In molti casi una batteria di accumulatori elettrochimici è corredata di un sistema di supervisione che ne legge tensioni parziali di cella o di modulo, temperature di cella o di modulo, ed effettua delle elaborazioni per valutare lo stato di salute o di carica. Questo sistema viene normalmente detto *Battery Monitoring System (BMS)*. In caso di temperature eccessivamente alte o basse, o tensioni eccessivamente alte o basse spesso questo tipo di sistema è in grado di interrompere l'esecuzione del processo di carica o scarica in corso e/o di inviare segnalazione del funzionamento ad altro apparato connesso.

In alcuni casi, segnatamente per le batterie al litio (come si vedrà), il BMS ha anche la funzione di riequilibrare la carica fra le celle in serie che si fossero progressivamente sbilanciate. Questa funzione è detta dell'equalizzazione della carica; in tal caso il suo nome più propriamente sta per *Battery Management System*.

In altri casi ancora la batteria è dotata anche di un sistema di condizionamento termico, per riscaldare la batteria se la temperatura ambiente è troppo fredda o raffreddarla in caso contrario. Vedremo che questo tipo di sistema è di vitale importanza per gli accumulatori cosiddetti caldi, fra cui la Sodio-Nickel-Cloro.

Infine si introduce il concetto di *Sistema di accumulo elettrochimico* (detto in ambito internazionale *Rechargeable Energy Storage System – RESS*): in generale è il sistema basato sugli accumulatori ma dotato di tutte le parti accessorie che si ritiene opportuno: eventuale BMS, eventuale involucro contenente i moduli, eventuale sistema di condizionamento termico.

Gli accumulatori vengono spesso studiati con riferimento alla carica elettrica in ingresso o in uscita; se, ad esempio si prende il verso positivo della corrente ai morsetti quello della corrente uscente (come alla fig. 1), si può parlare della carica estratta  $Q_e$  in un certo intervallo di tempo  $T$ :

$$Q_e = \int_T i(t) dt$$

Spesso viene introdotta anche la grandezza SOC (dall'inglese State-Of-Charge, o stato di carica), che è un indicatore normalizzato del livello di carica della batteria pari a 0 a batteria completamente scarica e a 1 a batteria completamente carica.

SOC può essere espresso immediatamente in funzione della capacità della batteria  $C_Q$  e della carica estratta secondo la relazione:

$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_Q} \quad (1)$$

Analogamente è molto importante anche la considerazione dell'energia scambiata con il circuito elettrico; con la solita convenzione dei segni, l'energia erogata in un certo intervallo di tempo  $T$  vale:

$E_e = \int_T u(t)i(t)dt$  Sperimentalmente si osserva che la carica che si riesce ad estrarre da una batteria (quanto meno per le due tipologie considerate nel presente capitolo) durante la scarica è solo una frazione di quella che era stata introdotta nella precedente carica. Si può pertanto introdurre il rendimento di carica come il rapporto fra le due quantità di carica; se la carica avviene nel tempo T1 e la scarica nel successivo tempo T2 si ha<sup>1</sup>:

$$\eta_Q = \left| \frac{Q_{scar}}{Q_{car}} \right| = \frac{\int_{T1} |i(t)| dt}{\int_{T2} |i(t)| dt}$$

Analogamente si definisce il rendimento energetico come segue:

$$\eta_E = \left| \frac{E_{scar}}{E_{car}} \right| = \frac{\int_{T1} |u(t)i(t)| dt}{\int_{T2} |u(t)i(t)| dt}$$

Nel caso di scariche a corrente costante l'energia erogabile durante la scarica può essere ovviamente calcolata moltiplicando la carica erogata per la tensione media durante l'erogazione:

$$E_{scar} = \int_{T1} u(t)I dt = I \int_{T1} u(t) dt = IT_1 U_m = QU_m \quad \text{con} \quad U_m = \frac{1}{T} \int_T u(t) dt \quad (2)$$

A sua volta la tensione media di scarica è dipendente dalla corrente di scarica, seppur non molto fortemente; per esempio per batterie al Piombo - acido ad alta potenza (bassa resistenza interna) si può assumere in prima approssimazione una tensione media di scarica che va da 1,95 V per cella per scariche della durata di un'ora a 2,0 V/cella per scariche di 10 ore.

Le batterie utilizzate a bordo dei sommergibili della classe Sauro, per contro, dimensionati per elevate energie più che per elevate potenze, hanno una tensione media di scarica di 1,78 V per scariche in 1 h, e 1,95 V per scariche in 10 h.

Siccome la tensione durante la carica si mantiene mediamente superiore a quella che si ha durante la scarica, come mostrato qualitativamente nelle fig. 3 nel caso di carica e scarica a corrente costante, si ha che è:  $\eta_E < \eta_Q$ .

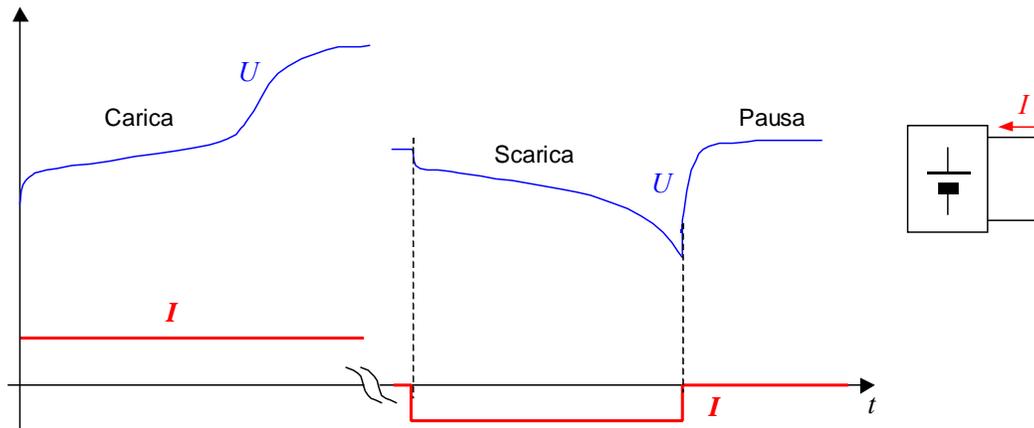


Fig. 3: Andamento qualitativo delle tensioni di batteria durante carica e scarica a corrente costante.

Se, a partire da batteria completamente carica, si eseguono scariche per vari valori della corrente (costante) di scarica e della temperatura ambiente, almeno per le tipologie di batterie analizzate nel presente capitolo, si osserva che la quantità di carica erogata dipende sia dal valore della corrente di scarica che dalla temperatura. In particolare si ha che più è alta la corrente di scarica minore è la carica che si riesce ad erogare.

Per quanto riguarda il comportamento delle batterie al piombo e al nickel-cadmio al variare della temperatura è da osservare una forte dipendenza della capacità erogabile con la temperatura. Andamenti tipici sono riportati in fig. 4, che fornisce anche una prima indicazione in assenza di dati forniti dal costruttore. Si osser-

<sup>1</sup> A numeratore si è introdotto il modulo della corrente in quanto, con il segno preso a riferimento, durante la scarica il valore della corrente è negativo.

va che per le temperature non estreme (fra 0 e 30°C) entrambe le batterie mostrano un incremento della capacità erogabile con la temperatura, dell'ordine dello 0,7÷1% per grado centigrado. Al di fuori della fascia centrale, per contro, il comportamento si differenzia molto, essendo le batterie al nickel cadmio favorite alle basse temperature e sfavorite alle alte.

La maggiore linearità del comportamento termico delle batterie al Piombo consente di definire la regola orientativa di considerare, per calcoli di prima approssimazione e per temperature fra gli 0 e i 40°C, una variazione della capacità erogabile dell'1% per ogni grado di temperatura

Per quanto riguarda le temperature di funzionamento, e le variazioni delle prestazioni in funzione della temperatura, si può far riferimento ai grafici riportati in fig. 4, relativi a due esemplari di batterie rispettivamente al piombo per uso generale e Litio. Si può osservare che le batterie al litio hanno una dipendenza della capacità con la temperatura molto minore di quella delle batterie al piombo, e questo è un importante vantaggio per applicazioni veicolari, dove temperature estreme, (tipicamente fra i -20°C e i 60°C sono da mettere in conto.

Occorre però chiarire che la batteria al piombo di cui sono presentati i dati non è una batteria di avviamento di tipo automobilistico; queste ultime sono esplicitamente progettate per mantenere una ragionevole capacità anche a temperature molto fredde.

La forte dipendenza dalla temperatura della carica erogabile dalle batterie, in particolare quelle al Piombo, fa parte dell'esperienza comune. Tanto per fare un esempio significativo si può citare che fino a qualche decina di anni fa era abbastanza frequente che le automobili avessero difficoltà di avviamento nei giorni più freddi dell'anno, mentre, a parità di altre condizioni, si avviavano perfettamente nelle stagioni miti o calde.

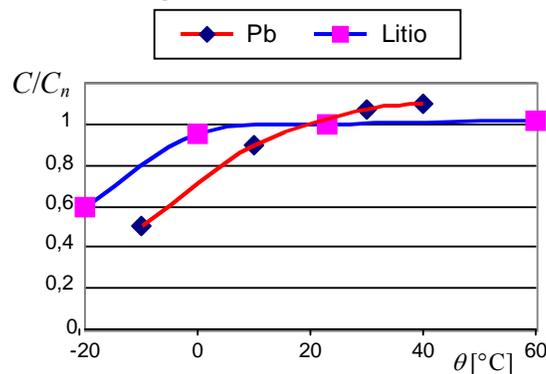


Fig. 4: Andamento con la temperatura della capacità erogabile di due esemplari di batterie (Pb per uso generale e Litio per trazione)

## 2.1 Autoscarica

Le batterie inattive sono soggette ad una progressiva riduzione della carica erogabile, che va sotto il nome di *autoscarica*. L'autoscarica è fortemente dipendente dalla temperatura e cresce con essa.

Inoltre è inizialmente più marcata e si riduce proporzionalmente nel tempo.

L'ordine di grandezza dell'autoscarica dopo un mese di inattività alla temperatura di 20°C varia, a seconda del modello e del costruttore da circa il 2-3% (talune batterie al piombo a ricombinazione) a circa il 20%. L'autoscarica alla temperatura ambiente delle batterie al Litio è nel campo 2-8%.

Per tutte le batterie l'autoscarica aumenta sensibilmente al crescere della temperatura dell'ambiente in cui esse sono situate.

Una forma particolare di autoscarica si ha per le batterie sodio-nichel-cloro. Essendo infatti questa batteria internamente calda, come si è detto, se la batteria è scollegata a fonti esterne di alimentazione essa dovrà necessariamente utilizzare parte dell'energia accumulata per il mantenimento del valore richiesto di temperatura interna. La potenza necessaria a questo obiettivo è nel campo 80-150W, in funzione della taglia della batteria.

Se si considera ad esempio il modello Z21, da 13,6 kWh, la potenza necessaria al mantenimento della temperatura, cioè a compensare la dissipazione termica attraverso le pareti della batteria, è di 95W, con il che si può dire che vi è un'autoscarica di circa il 17% al giorno, con il che la batteria si scarica - e si raffredda - completamente in circa una settimana. Una volta raffreddata la batteria va riscaldata fornendo energia da una

fonte autonoma (la normale rete elettrica a 230 V), prima che essa possa riprendere ad operare; inoltre il raffreddamento e successivo riscaldamento è da evitare perché ogni ciclo termico di questo tipo provoca un certo invecchiamento della batteria (sebbene non esistano accurate informazioni a riguardo, si può affermare che il numero massimo di cicli termici considerato ammissibile nella vita della batteria è di poche decine).

Occorre infine osservare che la maggior parte delle batterie immagazzinate scariche vanno incontro a fenomeni di alterazione irreversibili delle loro caratteristiche (passivazione) Pertanto da un lato occorre che prima dell'immagazzinamento per lunghi periodi esse vengano caricate a fondo; dall'altro che il tempo in cui esse rimangono disconnesse da qualsivoglia alimentazione non sia tale da portare, in conseguenza dell'autoscarica, le batterie a scaricarsi completamente. In pratica è saggio evitare che la carica scenda al di sotto del 20% della capacità totale.

Questo implica che prima di prolungati periodi di inutilizzo di veicoli a propulsione elettrica essi vengano ben caricati; inoltre è opportuno che i costruttori dei veicoli specifichino la massima inattività del veicolo compatibile con lo stato di salute delle batterie stesse.

## 2.2 Modelli matematici

Molti modelli matematici sono stati proposti degli accumulatori elettrochimici, ma in anni recenti sempre più frequentemente la letteratura scientifica si è orientata nella modellazione attraverso circuiti elettrici equivalenti.

Introduciamo la modellazione dell'accumulatore partendo dalla parte indicata come di "pausa" nella figura 3. Come può essere ottenuto un tale andamento con un circuito equivalente?

Si consideri il circuito rappresentato nella fig. 5.

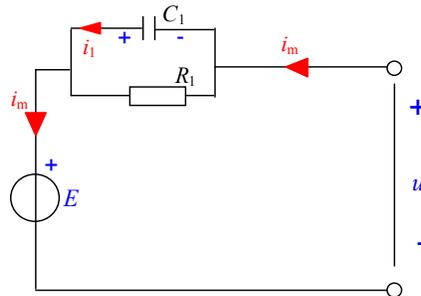


Fig. 5: Come base per la modellazione dell'accumulatore elettrochimico.

Evidentemente è:

$$u_C(t) = E - u(t)$$

da cui, derivando:

$$\frac{du}{dt} = -\frac{du_C}{dt}$$

con

$$u_C(t) = u_{C0} - \frac{1}{C} \int_0^t i_1(\tilde{t}) d\tilde{t} = u_{C0} - \frac{1}{RC} \int_0^t E - u(\tilde{t}) d\tilde{t}$$

da cui, derivando:

$$\frac{du_C}{dt} = -\frac{1}{RC}(E - u) = -\frac{1}{RC}u_C \quad (^\circ)$$

La  $(^\circ)$  è, evidentemente risolta da:

e, sostituendo nella (°):

$$u_C = u_{C0} e^{-t/\tau} \quad \text{con } \tau = RC$$

e, infine:

$$u = E - u_C(t) = E - u_{C0} e^{-t/\tau}$$

L'andamento ha l'aspetto riportato in fig. 6.

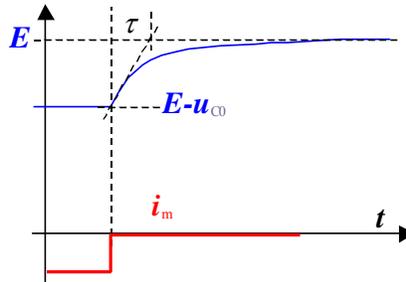


Fig.6: Andamento del transitorio di pausa del circuito di fig. 5.

Tale andamento riproduce in maniera interessante il transitorio di pausa riportato in fig. 5, con le seguenti osservazioni:

- all'inizio della pausa appare un salto sulla tensione sostanzialmente verticale, mentre la derivata iniziale dell'andamento di fig. 6 non può essere verticale. Questo primo tratto può essere correttamente schematizzato da una resistenza nel circuito attraversata da tutta la corrente entrante in batteria, e di cui, quindi la tensione riproduce il gradino presente sulla corrente all'inizio della pausa
- anche aggiungendo il tratto verticale l'andamento non è riprodotto in maniera accurata da un andamento di tipo esponenziale negativo, in quanto si osserva che se si sceglie un'esponenziale (cioè un valore del prodotto RC) con andamenti che approssimano la parte terminale del transitorio, la parte iniziale sarà approssimata male, e viceversa. Una migliore approssimazione si ottiene sommando due esponenziali negative, di cui una con costante di tempo veloce, l'altra con costante di tempo lenta.

Un miglioramento della riproducibilità degli andamenti sperimentali si ottiene quindi arricchendo il circuito di fig. 6 con ulteriori elementi, ottenendo così il circuito rappresentato in fig. 7.

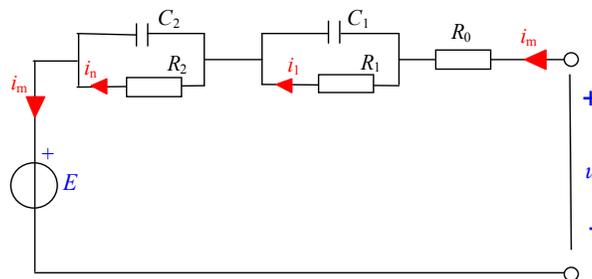


Fig. 7: Circuito per la modellazione di accumulatore elettrochimico migliorato rispetto a quello di fig. 9.

Infatti la presenza del resistore  $R_0$  realizza il gradino di tensione a fronte del gradino di corrente, e la presenza di due gruppi R-C, con costanti di tempo sensibilmente diverse, consente mi migliorare molto la rispondenza del transitorio simulato a quello reale.

Anche se il circuito di fig. 7 ha una rispondenza accettabile durante la pausa, non è in grado di simulare correttamente l'andamento della scarica. Infatti L'applicazione di una corrente di scarica alla batteria a ripo-

so produrrebbe un andamento della scarica simile a quello successivo della pausa, quindi assolutamente inaccettabile, come riportato nella fig. 8.

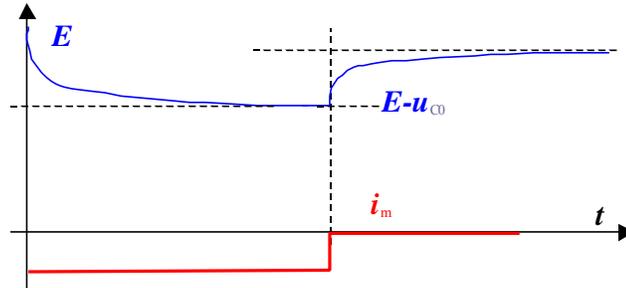


Fig. 8: Transitorio di corrente negativa seguita da pausa del circuito di fig. 7.

In effetti occorre aggiungere ora la più importante caratteristica dell'accumulatore: la dipendenza dei parametri dallo stato di carica.

Fra tutti gli elementi riportati nel circuito di fig. 7 di gran lunga il più importante dal punto di vista della dipendenza dallo stato di carica è la forza elettromotrice  $E$ . In tutte le batterie la  $E$  cresce monotonicamente al crescere della carica immagazzinata, e questo fatto, di fondamentale importanza, è usato anche dagli stimatori dello stato di carica più semplici: misurare la tensione a riposo della batteria, e correlarla, secondo una legge empirica precalcolata, allo stato di carica.

Questo argomento verrà sviluppato nel seguente par. 2.3.

Introduciamo ora un modello generale della batteria, valido prevalentemente in scarica ma utilizzabile anche in carica, che riassume quanto detto finora e lo completa.

Una rappresentazione generale di questo modello è riportata nello schema di figura 9.

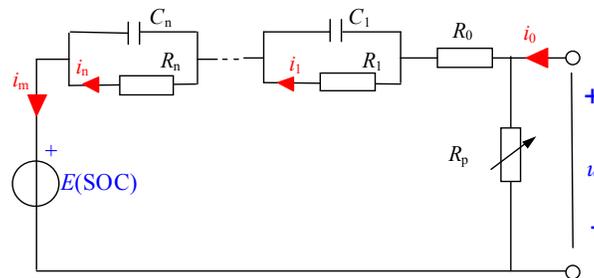


Fig. 9: Circuito elettrico equivalente di una cella elettrochimica.

Si fanno le seguenti osservazioni:

- il numero di blocchi in generale è  $n$ , con  $n$  che può essere 0, se il circuito è ridotto alla sola f.e.m.  $E$  avente in serie il resistore  $R_0$ , 1 nel caso di presenza di un unico blocco  $R$ - $C$ , 2 o anche più di 2. Naturalmente al crescere dell'ordine  $n$  cresce sia la precisione che la difficoltà di trovare i valori numerici per tutti i parametri che si introducono
- E' presente il blocco algebrico  $R_p$ , che può essere immaginato come un resistore di valore variabile in funzione della tensione ad esso applicata. Questo elemento consente di modellizzare il fatto che l'efficienza coulombica è inferiore all'unità: infatti, nel circuito in cui è presente  $R_p$ , solo l'aliquota  $i_m$ , che entra nella fem  $E$ , determina fenomeno di accumulo di carica, mentre una parte  $i_0 - i_m$  viene bypassata da  $R_p$  e produce una dissipazione energetica.
- La forza elettromotrice  $E$  è posta funzione dello stato di carica della batteria SOC, essendo SOC, come già detto ricavabile da:

$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_Q} = 1 + \frac{1}{C_Q} \int_0^t i_m(t) dt$$

se all'istante  $t=0$  la batteria è supposta completamente carica o, più in generale:

$$SOC(t) = SOC(0) + \frac{1}{C_Q} \int_0^t i_m(t) dt .$$

La resistenza  $R_p$  indica gli effetti delle *reazioni parassite* della batteria, cioè reazioni che si aggiungono a quella fondamentale del processo di scarica/scarica. In sostanza la corrente  $i_0$  si spezza in due rami. La componente  $i_m$  (m sta per “main” cioè principale) che entra in  $e$  modella gli effetti della reazione principale, e contribuisce quindi alla carica e scarica della batteria, e la corrente  $i_p$ , invece è una corrente parassita che genera fenomeni indesiderati.

Due esempi di reazioni parassite sono i seguenti:

- la reazione di elettrolisi dell’acqua, che si innesca alla fine della carica della batteria al piombo che determina scissione di una parte dell’acqua della soluzione elettrolitica in ossigeno e idrogeno
- le reazioni che portano ad autoscarica della batteria. In effetti una batteria lasciata a riposo tende a scaricarsi più o meno lentamente, e se nel modello non fosse presente il ramo  $R_p$ , questo fenomeno non verrebbe modellizzato in alcun modo.

Se  $R_p$  è utilizzato per modellizzare la sola autoscarica, il ramo che la contiene può essere riportato in alternativa in parallelo a  $e(t)$ , senza differenze significative nella modellazione.

Taluni autori, che utilizzano  $R_p$  solo per modellizzare l’autoscarica, la denominano  $R_{sd}$  (i pedici da *self-discharge*) e tracciano il circuito in una maniera equivalente a quella di fig. 9, riportata in fig. 10. La differenza consiste nel fatto che il circuito della figura 10 esplicita tramite il condensatore  $C_Q$  la creazione del SOC. In sostanza integra, alle spese di una maggiore complessità strutturale, il circuito di fig. 9 e l’eq. (1).

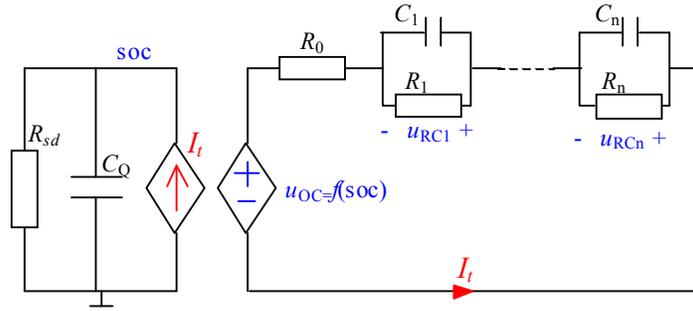


Fig. 10: Rappresentazione alternativa del modello equivalente di cella elettrochimica.

In effetti si può verificare facilmente, ancora una volta trascurando per un attimo gli effetti della resistenza  $R_{sd}$ , che il circuito di sinistra determina la relazione:

$$soc(t) = soc(0) + \frac{1}{C_Q} \int_0^t i_t(t) dt \tag{3}$$

che è equivalente alla (1). La tensione del nodo superiore della rete di sinistra del circuito, è quindi numericamente pari al SOC.

Qualunque rappresentazione si utilizza, occorre scegliere il numero di blocchi  $C_i$ - $R_i$  da inserire. tale scelta è legata al compromesso complessità-accuratezza che si vuole realizzare. Nella maggior parte dei casi i ricercatori si limitano a  $n=1$  o  $n=2$ . In casi estremi taluni utilizzano addirittura  $n=0$ , con il che la dinamica del sistema è solo quella rappresentata dall’evoluzione dello stato di carica, cioè dalla parte sinistra della fig. 10.

**Nota importante.**

La modellazione accurata di accumulatori elettrochimici è attività complessa e oggetto ancora di ricerche da parte della comunità scientifica internazionale.

Infatti le reti proposte sono in grado di riprodurre i risultati accuratamente, soltanto considerando i vari elementi circuitali (forza elettromotrice, resistenze, capacità) come funzioni dello stato di carica e della tem-

peratura interna della cella, che a sua volta normalmente non è misurata e va stimata sempre sulla base di modellazione.

Per molte applicazioni si usano modelli semplificati che rinunciano a parte della precisione a favore della semplicità di utilizzo. In particolare il resistore  $R_p$  ha una dipendenza complessa da temperatura, stato di carica, nonché dalla tensione ai morsetti stessi della batteria.

### 2.3 Stima dello stato di carica

Uno dei problemi più sentiti per le applicazioni veicolari, consiste nella stima dello stato di carica della batteria presente a bordo. La stima del SOC non è essenziale per le batterie di alimentazione del sistema ausiliario di bordo, in quanto esse vengono gestite, come si dice *in tamponne*, con il che la batteria se è scarica viene caricata, se è carica resta carica.

La stima dello stato di carica è molto importante per una corretta gestione dei veicoli ibridi, in quanto è opportuno che la batteria abbia sempre energia a sufficiente per fornire assistenza nelle accelerazioni, e non sia completamente piena per esser in grado di accettare carica durante le decelerazioni a recupero di energia, ed infine non va mai sovrascaricata per evitarne un invecchiamento precoce.

La stima dello stato di carica diventa addirittura critica per i veicoli a propulsione elettrica, per i quali un'errata valutazione porterebbe l'utente a dover abbandonare il veicolo, né possibile utilizzare troppi margini di sicurezza in quanto la limitata autonomia di questo tipo di veicoli, richiede di sfruttarne una parte considerevole nell'uso quotidiano.

La maniera più semplice per stimare lo stato di carica della batteria di bordo consiste nell'utilizzare la definizione del SOC; e quindi, partendo dall'eq. (1), fare:

$$SOC(t) = SOC(0) + \frac{1}{C_Q} \int_0^t i_m(t) dt \quad (4)$$

in cui  $i_m$  è la corrente così denominata in fig. 9.

Quando si fanno integrali però, con l'integrazione si accumulano anche gli errori. Un errore anche piccolo nella misura di  $i_m$ , integrato per giorni e giorni può portare a valori completamente errati della stima di SOC.

E' quindi indispensabile provvedere ad un meccanismo di correzione di tale errore.

Una tecnica particolarmente semplice consiste nel resettare periodicamente l'errore sulla base della correlazione fra la tensione  $e(t)$  e SOC.

Quando la batteria sta a riposo per un tempo sufficientemente lungo, infatti, come si può vedere dai modelli circuitali riportati nelle figure 9 e 10, la tensione ai morsetti coincide con la  $e$ , (o  $E$ , visto che ormai è costante).

Dalla conoscenza di  $E$ , e della relazione funzionale di legame fra  $E$  e il SOC si può aggiornare il valore del SOC calcolato durante il funzionamento attraverso la  $e$ .

In molti casi l'aggiornamento può essere effettuato alla fine della giornata, quando il veicolo è inattivo.

In effetti, molte batterie presentano fenomeni dinamici che si esauriscono molto lentamente, e pertanto per valutare la  $E$  occorre aspettare un tempo piuttosto lungo (ad es. 30 minuti). Pertanto la pausa serale appare idonea.

In fig. 11 sono riportate alcune curve di correlazione OCV-SOC. Si osserva che le curve (a) e la (c) sono idonee alla determinazione del SOC, mentre la curva b) avendo un tratto pressoché costante molto ampio, non consente tale determinazione.

Per tali tipo di batterie la correzione dell'errore di valutazione del SOC con la sola correlazione con l'OCV non è utilizzabile, e occorre ricorrere ad altre tecniche su cui qui si sorvola.

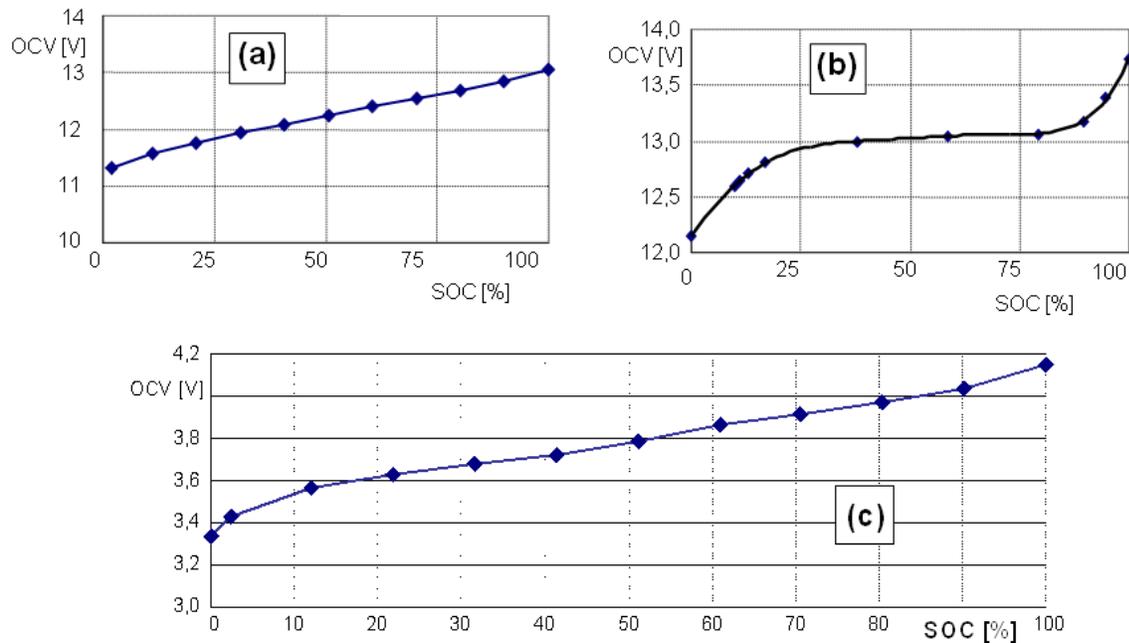


Fig. 11: Esempi di correlazione OCV-SOC:  
 a) di batteria al piombo, b) di batteria al LFP; c) di batteria al Litio di tipo NMC.<sup>2</sup>

## 2.4 Vita utile

Man mano che si prosegue nel tempo e nell'utilizzo di una batteria si assiste ad un cambiamento delle sue caratteristiche; dopo un iniziale possibile incremento della capacità, tipicamente di un 10% (fenomeno cosiddetto di allenamento), si ha una sua progressiva riduzione.

E' prassi corrente assumere raggiunta la fine vita di un accumulatore elettrochimico quando la capacità erogabile in condizioni standard (corrente di scarica e temperatura pari ai valori nominali) si è ridotta all'80% del valore nominale.

Gli accumulatori elettrochimici tendono ad invecchiare sia in funzione del tempo trascorso dalla loro produzione (*shelf life*) che del numero di cicli di carica/scarica a cui vengono sottoposte (*cycle life*).

L'invecchiamento in funzione del tempo trascorso dalla produzione degli accumulatori è conseguenza dell'inevitabile progressione di fenomeni chimici indipendenti dalla reazione di carica e scarica. E' ad esempio noto che per effetto di una non perfetta impermeabilità degli involucri delle batterie alle molecole dell'acqua l'elettrolita di batterie per le quali non è possibile reintrodurre ulteriore acqua (ad esempio le batterie al piombo ad elettrolita immobilizzato) perde progressivamente acqua, con deterioramento della capacità globale.

L'invecchiamento in funzione del numero di cicli di carica/scarica è invece dovuto al fatto che alla fine di ognuno dei cicli la materia attiva presente ai due elettrodi non si deposita in maniera perfettamente uniforme; la disuniformità della deposizione della materia attiva comporta una progressiva perdita di capacità; inoltre i cicli di carica/scarica possono attivare (tipicamente in condizioni estreme di batteria molto carica o molto scarica) reazioni parassite indesiderate e irreversibili che tendono a ridurre la capacità della batteria di portare a termine la reazione principale di carica/scarica, per la quale è progettata.

In particolare si può dire che più profonde sono le scariche più si attivano reazioni parassite irreversibili, quindi la cycle-life è molto marcatamente funzione della cosiddetta profondità di scarica, cioè quale percentuale della capacità nominale viene erogata per ognuno dei cicli. Spesso la cycle-life viene espressa in cicli di carica completa / scarica all'80% della capacità nominale.

<sup>2</sup> Per le sigle LFP e NMC v. par. 7.2.

Molte batterie hanno una shelf-life dell'ordine dei 10 anni; per quanto riguarda la cycle-life, si hanno i valori indicativi riportati nella seguente tabella.

Batteria	tipico cycle life (90%)
Piombo	300-500
Litio	1000-5000
Na-NiCl	3500

## 2.5 Valori nominali

Le batterie sono componenti che devono essere inseriti adeguatamente nel contesto di un sistema elettrico complesso. Come per gli altri componenti, quindi, è importante interpretare i dati nominali della batteria stessa, che in qualche modo ne costituiscono i "dati di targa".

I dati nominali prendono a riferimento una scarica della batteria in condizioni controllate, quindi con valori costanti della corrente e della temperatura dell'ambiente in cui è posizionata la batteria.

Quando la batteria, inizialmente completamente carica e posta in ambiente alla *temperatura nominale* ( $\theta_n$ ) è scaricata con una corrente perfettamente costante pari alla *corrente nominale* ( $I_n$ ), essa erogherà una carica pari alla sua *capacità nominale* ( $C_n$ ; cfr. fig. 12).

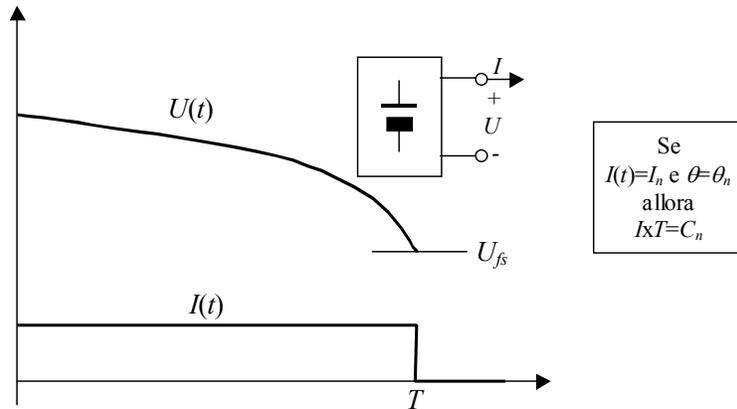


Fig. 12: Prova di scarica a corrente costante e tensione di fine scarica.

Altri parametri nominali sono la *tensione di fine scarica nominale* ( $U_{fs}$  in fig. 12), e il tempo di scarica nominale  $T_n = C_n / I_n$ . Il valore più diffuso per il tempo di scarica nominale è 10 ore ( $C_n = C_{10}$ ).

Essendo capacità nominale, corrente nominale e tempo di scarica nominale legate dalla relazione  $T_n = C_n / I_n$ , è sufficiente specificare due di queste grandezze per ottenere la terza. La prassi corrente è di specificare  $C_n$  e  $T_n$ .

Per quanto riguarda la tensione nominale di una batteria di accumulatori, essa viene assunta pari alla tensione nominale di cella, prefissata per ogni tipologia di batteria, per il numero di celle poste in serie.

La tensione nominale di cella per gli accumulatori al Piombo-acido e Nickel-Idruri metallici è, rispettivamente, di 2,0 e 1,2 V.

## 3 Modello matematico per simulazioni corso SEB

Al fine di trarre profitto dalla rassegna testé effettuata sulla modellazione di accumulatori elettrochimici, ma senza dover ricorrere a modelli troppo complessi, nelle esercitazioni di SEB si useranno i due modelli entrambi semplici, ma di differente complessità.

- 1) modello Bat0, del tipo di quello rappresentato in figura 9, con  $n=0$
- 1) modulo Bat1 del tipo di quello rappresentato in figura 9, con  $n=1$

In entrambi i casi:

- si trascurano le dipendenze dalla temperatura di tutti i parametri e dal SOC di tutti i parametri eccetto la  $E$
- si utilizza una relazione lineare fra  $E$  e SOC che, come si è visto nel par. 2.3, è ragionevolmente accettabile per le batterie al Piombo ed alcuni tipi di batterie al litio (le NMC)
- si mantiene una significativa differenza fra efficienza coulombica e energetica, il che implica che si introduce in qualche modo una resistenza non lineare  $R_p$ .

### 3.1 Ipotesi di linearità della relazione E-SOC

In prima approssimazione la relazione E-SOC di alcune batterie, ad esempio la celle al piombo e la cella NMC le cui caratteristiche sono mostrate in fig. 11, può essere schematizzata con un segmento di retta ad intercetta positiva sull'asse delle  $E$ , come mostrato in fig. 13.

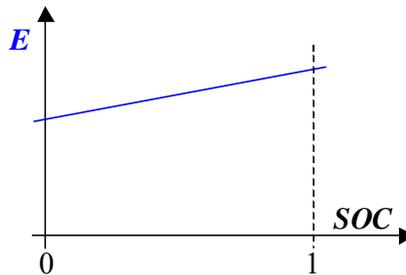


Fig. 13: Relazione lineare E-SOC, come modellazione semplificata della relazione effettiva di alcune celle.

Questa relazione può essere tradotta in termini circuitali in maniera estremamente semplice, pensando ad un condensatore equivalente alla batteria: in effetti i condensatori sono caratterizzati da relazione di linearità fra carica accumulata e tensione:

$$Q = CU$$

La curva rappresentata nella fig. 13 può quindi essere considerata come il tratto destro della curva di carica di un condensatore, immaginando che tale condensatore, anche a cella completamente scarica, non eroga mai l'intera carica in esso accumulata (fig. 14).

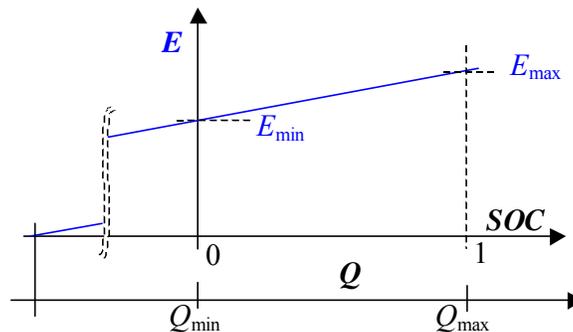


Fig. 14: relazione fra carica accumulata  $Q$  un condensatore, tensione e SOC di cella elettrochimica.

Pertanto l'artificio di utilizzare un condensatore (che verrà di capacità in Faraday estremamente elevata) a condizione di abbinare la condizione di batteria totalmente scarica SOC=0 a quella di carica accumulata diversa da zero (la  $Q_{e0}$  in fig. 14).

La capacità del condensatore simulante il comportamento della  $E$  rappresentato in fig. 14 è l'inverso della pendenza della retta:

$$C = \frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} = \frac{C_n}{E_{\max} - E_{\min}}$$

E' quasi superfluo osservare che il simboli "C" e "C<sub>n</sub>" nella precedente relazione indica due quantità completamente differenti: il primo è la capacità, in faraday, di un condensatore il secondo la capacità di un accumulatore (quindi in Ah o coulomb).

La capacità C può essere determinata internamente dal modello di batteria dai dati, più di interesse dell'utente di E<sub>min</sub>, E<sub>max</sub>, C<sub>n</sub>.

Il valore di SOC può essere calcolato come segue:

$$SOC = \frac{Q - Q_{\min}}{Q_{\max} - Q_{\min}} = \frac{E - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}}$$

La seconda uguaglianza sarà utilizzata nel nostro modello in quanto la tensione ai capi di un condensatore è immediatamente disponibile in Modelica.

### 3.2 Efficienza coulombica ed energetica

Le perdite di energia possono essere scomposte in perdite di tensione, e perdite di corrente.

Le prime fanno sì che la tensione applicata all'elemento reversibile del modello, cioè la E, sia diversa da quella ai morsetti (inferiore in carica e superiore in scarica), e cioè le perdite per effetto Joule nelle resistenze da R<sub>0</sub> a R<sub>n</sub> nel nostro circuito equivalente.

Le seconde fanno sì che la corrente che entra in E sia inferiore di quella ai morsetti per effetto della corrente drenata dalla resistenza non lineare R<sub>p</sub>.

Adottiamo un approccio pragmatico alla modellazione della R<sub>p</sub>. Immaginiamo che l'utilizzatore del modello conosca l'efficienza globale di carica/scarica, in condizioni nominali. Allora si può determinare la il blocco R<sub>p</sub> in maniera tale che assorba proprio le perdite di potenza aggiuntive rispetto a quelle che si hanno nei componenti R<sub>0</sub>, R<sub>1</sub> al fine di ottenere un'efficienza di carica/scarica pari a quella data.

Prima di tutto calcoliamo l'efficienza di una batteria, modellizzata secondo lo schema di fig. 9, in cui si ponga n=0, e si elimini priva di R<sub>p</sub>. e si supponga una relazione lineare fra E e SOC.

L'efficienza di carica/scarica di questa batteria può essere calcolata analiticamente. Immaginiamo di partire da cella completamente carica (E=E<sub>max</sub>), scaricarla completamente (fino a E=E<sub>min</sub>) erogando la corrente I<sub>out</sub> e poi ricaricarla completamente utilizzando la corrente di carica I<sub>in</sub>.

Essendo il rendimento coulombico costante, sarà ovviamente T<sub>in</sub>I<sub>in</sub>=T<sub>out</sub>I<sub>out</sub>=Q=Q<sub>max</sub>-Q<sub>min</sub>.

Se E<sub>out</sub> è l'energia erogata ai morsetti durante la scarica e E<sub>in</sub> è l'energia che rientra durante la ricarica, sarà:

$$\eta = \frac{E_{out}}{E_{in}} = \frac{\frac{1}{2}C(E_{\max}^2 - E_{\min}^2) - R_0 I_{out}^2 T_{out}}{\frac{1}{2}C(E_{\max}^2 - E_{\min}^2) + R_0 I_{in}^2 T_{in}} \quad (^\circ)$$

Si ricorda che per un condensatore di capacità C vale la relazione:

$$\frac{1}{2}CU^2 = \frac{1}{2C}Q^2$$

essendo Q=CU.

La (°) si può quindi trasformare come segue (Q=Q<sub>max</sub>-Q<sub>min</sub>=IT):

$$\eta_{id} = \frac{E_{out}}{E_{in}} = \frac{\frac{1}{2C}(Q_{\max}^2 - Q_{\min}^2) - R_0 I_{out} Q}{\frac{1}{2C}(Q_{\max}^2 - Q_{\min}^2) + R_0 I_{in} Q} = \frac{(Q_{\max}^2 - Q_{\min}^2) - 2CR_0 I_{out} Q}{(Q_{\max}^2 - Q_{\min}^2) + 2CR_0 I_{in} Q} = \frac{(Q_{\max} + Q_{\min}) - 2CR_0 I_{out}}{(Q_{\max} + Q_{\min}) + 2CR_0 I_{in}}$$

e quindi, nel caso più semplice di uguaglianza delle correnti di carica e scarica:

$$\eta_{id} = \frac{\mathcal{E}_{out}}{\mathcal{E}_{in}} = \frac{E_{max} + E_{min} - 2R_0I}{E_{max} + E_{min} + 2R_0I} \quad (5)$$

La (5) è un'equazione molto semplice che dà l'efficienza cercata per la nostra batteria a legge lineare  $E$ -SOC, resistenza interna  $R_0$ , e efficienza coulombica unitaria. Il pedice "id" suggerisce che si tratta di un'efficienza ideale.

La modellazione della nostra Rp può partire dall'efficienza, supposta nota della nostra cella, calcolando la Rp in maniera che l'efficienza complessiva, derivante dalla composizione dell'efficienza ideale e degli effetti della Rp sia pari a quella nota.

Una maniera semplice per ottenere questo consiste ne far transitare, sempre dal morsetto positivo a quello negativo, una corrente nel ramo "p" che sia una frazione della corrente totale  $i_0$  che entra nella cella, secondo lo schema della fig. 15.

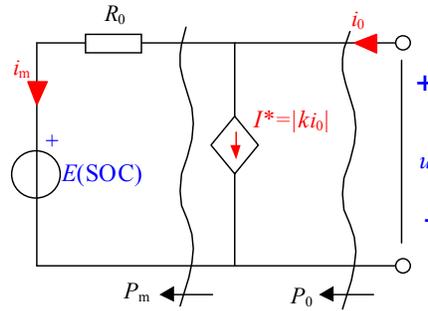


Fig. 15: Modellazione degli effetti di Rp tramite frazione della corrente entrante nella cella.

Con questo modello evidentemente sarà (indicando con i pedici "in" quello che avviene durante la carica e "out" quello che avviene durante la scarica):

$$P_{m,in} = ui_{m,in} = u(1-k)i_0 = (1-k)P_0$$

$$P_{m,out} = ui_{m,out} = u(1+k)i_0 = (1+k)P_0$$

In questo caso la carica e la scarica avranno durate differenti, in quanto la carica sarà rallentata dal drenaggio di corrente del ramo parassita, la scarica sarà accelerata dal medesimo drenaggio. Sarà:

$$Q_{in} = Q_{out} \Rightarrow T_{in}i_{m,in} = T_{out}i_{m,out} \Rightarrow \frac{T_{in}}{T_{out}} = \frac{i_{m,out}}{i_{m,in}} = \frac{1+k}{1-k}$$

Saltando la dimostrazione, si enuncia la seguente relazione, che consente di determinare il km essendo noto l'efficienza della cella complessiva, che tiene cioè conto sia del ramo parassita che di  $R_0$ :

$$k = \frac{(1-\eta)(E_{max} + E_{min}) - 2(1+\eta)R_0I}{(1+\eta)(E_{max} + E_{min}) - 2(1-\eta)R_0I}$$

Si suggerisce soltanto allo studente di verificare la congruenza con (5), imponendo  $k=0$  e ricavando  $\eta$ , che dovrà avere l'espressione della (5).

Il modello di batteria denominato "Batt0new.mo", avrà quindi lo schema riportato in figura 15, e all'interno di esso il valore di  $k$  è ricavato automaticamente dai valori di  $\eta$  di,  $E_{max}$ ,  $E_{min}$ , stabiliti dall'utente. Per ulteriore comodità il modello della batteria consente di specificare il numero di celle in serie per filare e il numero di filari in parallelo: esso determinerà il comportamento della batteria semplicemente moltiplican-

do la corrente di cella per il numero di filari e la tensione di cella per il numero di celle in serie.

### 3.3 Dinamica elettrica

E' stato ampiamente discusso in precedenza che un modello della cella completamente algebrico per la parte elettrica del circuito (se si eccettui la dipendenza di  $E$  dal SOC) è inadeguato per la maggior parte delle applicazioni.

Oltre al modello "Batt0new.mo", quindi, verrà utilizzato il modello "Batt1new.mo", il quale avrà le caratteristiche del circuito di fig. 9, ma ancora con legge di variazione lineare di  $E$  col SOC, e ramo  $R_p$  simulato sulla base delle efficienze secondo la stessa tecnica illustrata nel precedente paragrafo, ma con numero  $n=1$  di blocchi  $R-C$ .

## 4 Tecniche di carica

Le tecniche di ricarica suggerite dai vari costruttori di accumulatori elettrochimici sono molto varie.

Prima di descrivere le caratteristiche peculiari delle più importanti, si premette una definizione

### Tensione di tampone.

E' il valore di tensione che può essere permanentemente applicato alla batteria, senza danneggiamento della stessa; nel seguito esso verrà indicato con il simbolo  $U_{float}$ .

Tale valore, che dipende dalla temperatura, è indicato dal costruttore; ad esempio un costruttore nazionale di batterie al piombo a ricombinazione suggerisce di adottare tensioni di tampone esprimibili con la seguente formula, relativa alla singola cella:

$$U_{float} = 2,27 - 0,0025 \cdot (\theta - 20) \quad (U_{float}: \text{tensione di tampone in V, } \theta: \text{temperatura in } ^\circ\text{C}).$$

I principi su cui si basano le varie leggi di ricarica proposte dai costruttori sono abbastanza generali e possono essere così riassunte:

- la corrente di carica non deve superare dei valori massimi ammissibili, determinati dalla costruzione interna della batteria;
- verso la fine della carica la capacità della batteria di assorbire corrente si riduce, e pertanto la corrente di carica si deve ridurre. Qualora questo non venisse fatto si attiverebbero reazioni parassite diverse da quella reversibile di carica/scarica, tipicamente la dissociazione elettrolitica dell'acqua.

Un sistema estremamente semplice e naturale per andare incontro a queste necessità fisiche è la cosiddetta carica I-U, raffigurata schematicamente in fig. 16 un primo tratto a corrente costante ed un secondo tratto a tensione costante.

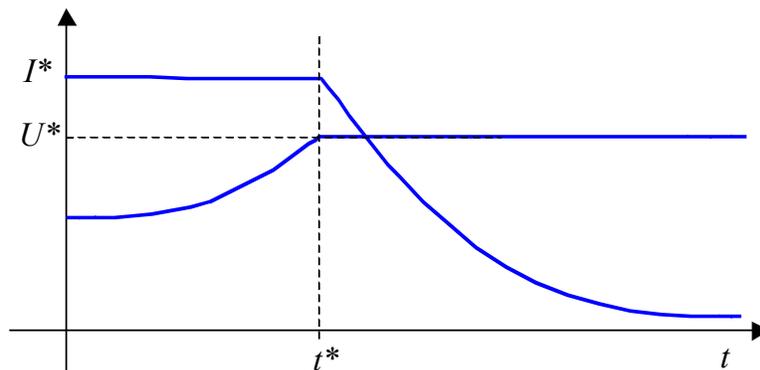


Fig. 16: Andamento qualitativo di tensione e corrente per carica I-U.

Per comprendere come questo tipo di ricarica possa essere ottenuto in maniera particolarmente semplice ed efficace, si può introdurre un modello semplificato, ma sufficiente per lo scopo, della batteria di accumulatori. Innanzitutto si introduce una variabile numerica indicativa dello stato di carica: la grandezza, detta SOC<sup>3</sup>, che vale 0 a batteria completamente scarica e 1 a batteria completamente carica. Allora si modella la batteria come una forza elettromotrice in serie con una resistenza interna, entrambi dipendenti dallo stato

<sup>3</sup> Dalla terminologia anglosassone corrispondente all'espressione stato di carica: State-Of-Charge.

di carica, secondo lo schema e il diagramma riportati nella fig. 17 a): la forza elettromotrice e la resistenza interna rispettivamente crescono e decrescono al crescere del SOC. Di conseguenza la caratteristica esterna della batteria, secondo questo modello, hanno l'aspetto riportato nella fig. 17 b)

E' da notare che il modello qui proposto è estremamente semplificato e non può essere utilizzato per simulazioni del comportamento della batteria che richiedano precisioni sui risultati relativamente elevate (pochi percento di scarto fra valori predetti e stimati).

Per analisi quantitative è indispensabile ricorrere a complessi modelli dinamici, ad esempio quelli discussi nel par. 2.2, o presentato, per il solo caso delle batterie al piombo, in [2] e [3]. Il modello qui utilizzato è riconducibile a quelli del par. 2.2, ponendo  $n=0$ .

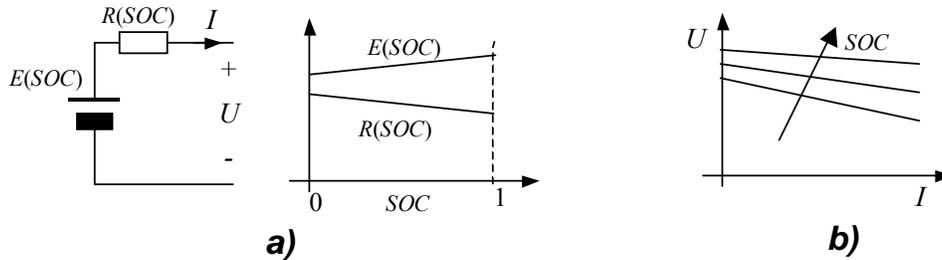


Fig. 17 Modello semplificato di una batteria di accumulatori elettrochimici.

Se si connette la batteria ad un alimentatore che abbia la caratteristica statica mostrata nella parte sinistra della figura 18, il quale può essere immaginato come alimentatore a tensione costante limitato in corrente ovvero a corrente costante limitato in tensione, il sistema alimentatore - batteria andrà ad operare su dei punti di lavoro che possono essere individuati dall'intersezione della caratteristica esterna dei due dispositivi.

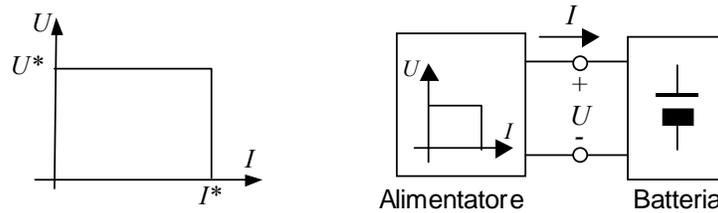


Fig. 18: Accoppiamento alimentatore e batteria di accumulatori.

Prendendo ad esempio il grafico rappresentato nella fig. 19, si ha che il punto di lavoro si sposta inizialmente sul tratto a corrente costante della caratteristica (punto 1), raggiunge il confine con il tratto a tensione costante (punto 2), e poi si sposta verso le correnti decrescenti. Se si riporta questo comportamento in funzione del tempo, si ritrova proprio un andamento del tipo di quello desiderato per una carica di tipo I-U, già presentato nella fig. 19. L'istante  $t^*$  in quest'ultima figura corrisponde al punto 2 in fig. 19. E' da notare che nel comportamento osservato l'aumento della forza elettromotrice durante la carica ha prevalenza sulla riduzione della resistenza interna.

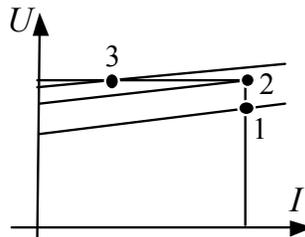


Fig. 19: Spostamento del punto di lavoro durante la carica I-U.

Per quanto riguarda la scelta dei valori  $I^*$  e  $U^*$ , valgono le seguenti considerazioni:

- $I^*$  non deve superare il massimo valore accettabile per la batteria in carica. I costruttori solitamente esprimono tale massimo come una frazione delle capacità nominale della batteria; ad es. un valore tipico è  $I^*_{max}=0,25C_{10}$ , intendendosi la corrente espressa in A e la capacità in Ah.
- $U^*$  deve essere tale da evitare eccessivi assorbimenti di corrente a fine carica, i quali potrebbero causare

dissociazione elettrolitica dell'acqua della soluzione elettrolitica e conseguente parziale disseccamento di quest'ultimo.

Due scelte di  $U^*$  sono particolarmente usate e significative:

1. usare  $U^*=U_{float}$ . In tal modo la batteria alla fine della carica potrà rimanere sotto tensione indefinitamente nel tempo, prevenendo quindi anche fenomeni di autoscarica (v. oltre "carica in tampone")
2. usare un valore  $U^*>U_{float}$ . Ad esempio per le batterie al piombo a ricombinazione tale valore potrebbe essere portato a 2,4 V/cella. Evidentemente in tal caso al raggiungimento della fine carica (individuata dal fatto che la corrente di carica è scesa al di sotto di una soglia prefissata) occorrerà disconnettere l'alimentatore interrompere la carica, oppure commutare la tensione di alimentazione al valore  $U_{float}$ .

### **Carica in tampone**

La cosiddetta carica tampone si ottiene mantenendo la batteria costantemente connessa alla tensione di tampone  $U_{float}$ . In tal modo se la batteria è già carica, essa manterrà la carica indefinitamente nel tempo. Infatti l'autoscarica tende ad abbassare la forza elettromotrice della batteria, ma questo causa un contestuale incremento della corrente assorbita dalla batteria stessa, che la ricarica.

La carica in tampone è molto utilizzata per tutte quelle applicazioni in cui la batteria deve rimanere carica e pronta per l'uso per lungo tempo, ad es. negli UPS (cfr. par. 2.2.4).

## **5 Accumulatori al Piombo (acido)**

Le batterie di accumulatori al piombo costituiscono la categoria di accumulatori ampiamente più diffusa per applicazioni che richiedono grosse quantità di energia, e sono utilizzate ad es. nei gruppi di continuità (cfr. cap. 2), nelle centrali telefoniche che devono garantire la piena funzionalità del sistema telefonico anche in assenza di alimentazione da parte della rete in corrente alternata, nei sistemi di alimentazione di sicurezza delle centrali elettriche, come fonte di alimentazione ausiliaria in tutti i veicoli stradali.

Essendo la soluzione elettrolitica acida, ed essendo gli accumulatori al piombo l'unico utilizzato industrialmente a soluzione acida, essi vengono spesso denominati anche accumulatori al piombo-acido.

Esse sono disponibili a partire da capacità molto piccole (pochi Ah) fino a capacità di alcune migliaia di Ah, nel qual caso i moduli sono costituiti da celle singole.

In particolare esse trovano ampia applicazione a bordo dei sommergibili nei quali, evidentemente, sono richieste grandissime quantità di energia e quindi moduli da moltissimi Ah.

### **5.1 Principio di funzionamento**

Questo accumulatore si caratterizza per la seguente struttura, valida in condizione di accumulatore completamente carico:

- elettrodo positivo costituito da diossido di piombo ( $PbO_2$ )
- elettrodo negativo costituito da piombo spugnoso (Pb)
- soluzione elettrolitica costituita da soluzione acquosa di acido solforico ( $H_2SO_4$ )

In un accumulatore la soluzione elettrolitica ha lo scopo di consentire il transito di cariche elettriche dall'anodo al catodo o viceversa, le quali cariche sono sostituite da ioni.

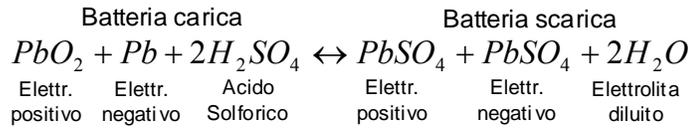
Con il termine *elettrolita* in chimica si identifica il soluto di una tale soluzione. Nel linguaggio corrente dei libri applicativi sulle pile e sugli accumulatori, e nelle normative tecniche ad essi relative, il termine elettrolita (o *elettrolito*) viene utilizzato per designare l'intera soluzione elettrolitica.

Esistono alcuni tipi di accumulatori elettrochimici in cui in luogo della soluzione elettrolitica è presente una membrana polimerica che possiede un'elevata permeabilità ionica e consente quindi il transito di ioni. In questo caso si usa comunemente ancora, in analogia con gli accumulatori più diffusi, il termine *elettrolita* (e, più precisamente elettrolita polimerico) per designare tale membrana.

Anche nel presente capitolo, qualora non sussista possibilità di confusione, si utilizzerà talvolta il termine elettrolita per indicare l'intera soluzione elettrolitica.

Nella soluzione elettrolitica l'acido solforico, che è una molecola elettricamente neutra, si dissocia in ione solforico  $SO_4^{--}$  e due ioni idrogeno  $H^+$ .

I processi di carica e scarica sono sintetizzati dalla seguente equazione.



Sulla base di essa il funzionamento può essere spiegato con riferimento alla figura 20, che è realizzata con riferimento al processo di scarica (le frecce verdi in basso ovviamente non stanno ad indicare emissione di materia, ma in cosa le varie parti dell'accumulatore si trasformano durante la scarica)

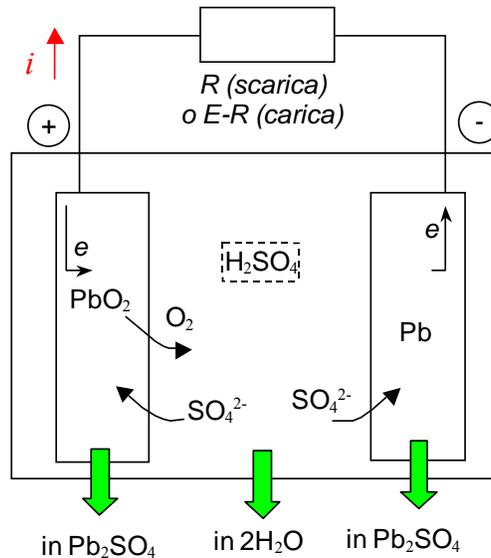


Fig. 20: Funzionamento di principio della batteria al Piombo (processo di scarica).

Si pensi di partire da batteria completamente carica. Se si chiude il circuito esterno, fluisce corrente dentro e fuori l'accumulatore. Internamente, in particolare, alcuni  $SO_4^{2-}$  si muoveranno verso l'elettrodo negativo, altri verso l'elettrodo positivo.

Di conseguenza:

- all'elettrodo negativo al sopraggiungere degli ioni il Pb metallico cede due elettroni, e diventa lo ione  $Pb^{2+}$  che si combina con lo ione solfato ( $SO_4^{2-}$ ) formando solfato di piombo, ovvero  $PbSO_4$ . I due elettroni percorrono il circuito esterno alla cella nel verso opposto al verso convenzionale della corrente
- all'elettrodo positivo il piombo cede  $O_2$ , rimanendo con un eccesso di quattro cariche positive ( $Pb^{4+}$  <sup>(4)</sup>), riceve due elettroni dal circuito elettrico e diviene  $Pb^{2+}$ . Quest'ultimo si combina a sua volta con lo ione solfato, ritornando neutro. L'ossigeno rilasciato si combina con gli ioni idrogeno liberi nell'acqua (derivanti dalla dissociazione dell'acido solforico) e forma acqua.

E' interessante notare come nella batteria al piombo, a differenza di altre tipologie, la soluzione elettrolitica non ha solo il compito di consentire il transito di ioni, ma partecipa attivamente alla reazione, e infatti compare nella formula chimica sopra riportata. In particolare si osserva che a batteria completamente carica la soluzione elettrolitica è ricca di acido solforico, il quale scompare durante la scarica, rendendo la soluzione più diluita e quindi più densa. Questo consente di misurare con una discreta precisione lo stato di carica delle batterie al piombo del tipo a soluzione elettrolitica liquida semplicemente misurandone la densità.

A seconda del costruttore e dell'utilizzo della batteria, la sua densità quando è completamente carica, alla temperatura di 27°C varia da 1,20 a 1,33. Le densità più basse di norma consentono prestazioni inferiori, ma una maggiore durata, soprattutto nei climi tropicali.

La densità della soluzione elettrolitica di una batteria pienamente carica diminuisce leggermente al crescere della temperatura; tale variazione non può essere trascurata se si usa una lettura della densità per stimare lo stato di carica della batteria. Ad es. una batteria di un costruttore nazionale con densità relativa di 1,25 a 20°C varia da 1,264 alla temperatura di 0°C a 1,243 alla temperatura di 30°C.

<sup>4</sup> Il piombo possiede i due stati di ossidazione  $Pb^{2+}$  e  $Pb^{4+}$ .

La batteria di un sommergibile classe Sauro ha soluzione elettrolitica con densità relativa di 1,28 alla temperatura di 20°C; in condizioni di batteria scarica essa arriva intorno a 1,16 (dati ricavati da batterie analoghe, non da documentazione ufficiale del sommergibile).

E' quasi superfluo rilevare che nel processo di carica (almeno dal punto di vista di principio) le reazioni che si sviluppano sono le opposte di quelle del processo di scarica, con ioni  $\text{SO}_4$  che abbandonano gli elettrodi per ricombinarsi alla soluzione che nuovamente si raddensa arricchendosi progressivamente di molecole di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## **5.2 Tipologie e caratteristiche**

Le batterie al piombo vengono attualmente costruite secondo due tipologie costruttive:

- a soluzione elettrolitica liquida<sup>5</sup>
- a ricombinazione

Le batterie primo tipo hanno caratteristiche di grande robustezza ed affidabilità, ma richiedono una manutenzione particolarmente onerosa.

Infatti nel normale funzionamento di questo tipo di batterie risulta inevitabile un certo prosciugamento della soluzione elettrolitica, prevalentemente per la dissociazione elettrolitica dell'acqua in esso contenuta in prossimità della fine del processo di carica, e quindi risulta necessario periodicamente introdurre nuova acqua distillata per ripristinarne la composizione ottimale. Questa operazione è detta di rabboccamento. Anche in taluni casi sono stati realizzati sistemi di rabboccamento automatico, molto spesso questa operazione viene effettuata manualmente.

Sono normalmente utilizzate a bordo di sommergibili.

Le batterie a ricombinazione, dette anche VRLA (Valve-Regulated Lead Acid) sono costituite da moduli realizzati in contenitore stagno, cioè non dotato di aperture per il l'aggiunta dell'acqua alla soluzione elettrolitica.

In queste batterie l'elettrolita (cioè la soluzione elettrolitica) non è in forma liquida ma è gelificato o adsorbito su microfibre di vetro.

Questo ed altri accorgimenti consentono che durante la carica venga attivata una particolare reazione chimica, detta di ricombinazione, che consente all'idrogeno e ossigeno che si sviluppano per dissociazione elettrochimica di ricombinarsi a ricostituire acqua. In tal modo non si ha disseccamento della soluzione elettrolitica e non è mai necessario procedere al rabboccamento (che peraltro non è consentito per via della costruzione stagna).

E' comunque presente una valvola di sicurezza che si apre per fare fuoriuscire il gas che si dovesse produrre a seguito di una ricombinazione insufficiente, per evitare eccessive pressioni all'interno del modulo, e il conseguente rischio di esplosione.

Il meccanismo della ricombinazione ha però anche effetti sfavorevoli.

Infatti capita di norma che durante la carica di una lunga serie di celle alcune di esse vengano a caricarsi prima di altre.

Essendo necessario riempire in maniera sufficiente tutte le celle, il processo di carica quindi continua anche in condizioni in cui alcune celle sono già completamente cariche.

Può allora capitare che la corrente di ricarica superi la capacità di ricombinazione delle celle che si sono caricate per prime, e di conseguenza che idrogeno e ossigeno si accumulino all'interno dei moduli contenenti queste celle; di conseguenza può accadere che si superi la pressione di taratura della valvola di sicurezza, che si apre.

L'apertura della valvola di sfiato causa l'emissione di ossigeno ed idrogeno, che quindi vengono sottratti alla soluzione elettrolitica che in tal modo vede ridursi la quantità di acqua rispetto a quella ottimale inizialmente presente, e quindi causa una riduzione delle prestazioni del modulo interessato.

In definitiva si può dire che le batterie a ricombinazione se da una parte hanno il vantaggio di non richiedere il rabbocco, dall'altro hanno il difetto che, in caso di apertura della valvola di sfiato, interviene una disidratazione parziale e irreversibile della soluzione elettrolitica.

Per le conseguenze sfavorevoli di disomogeneità nel processo di carica in caso di apertura della valvola di sicurezza le batterie a ricombinazione sono considerate meno affidabili di quelle ad elettrolita liquido, e quindi meno adatte a missioni critiche.

---

<sup>5</sup> O, più compattamente, ad elettrolita liquido.

### Dipendenza della capacità dalla corrente

Le batterie al piombo sono caratterizzate da una forte dipendenza della capacità erogabile dalla corrente di erogazione stessa.

Esiste anche una certa dipendenza della capacità erogabile dalla tensione minima ammessa per l'elemento detta tensione di fine scarica. Valori usuali di tensione di fine scarica per le batterie al piombo sono ad esempio 1,7 V, 1,75 V, 1,80 V.

Per avere un'idea della dipendenza dalla corrente i valori numerici relativi ad una batteria a ricombinazione commercializzata da un costruttore nazionale sono riportati nella fig. 21 ponendo sull'asse delle ascisse sia la corrente di scarica che il tempo di scarica (tensione di fine scarica: 1,70 V).

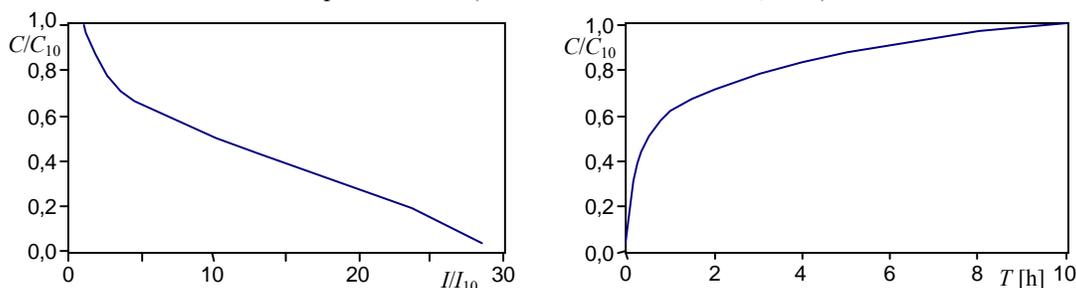


Fig. 21: Esempio di dipendenza della capacità dalla corrente.

In assenza di dati specifici del costruttore la curva riportata in fig. 21 può essere in prima approssimazione utilizzata per la valutazione dell'andamento della capacità con la corrente di scarica per una generica batteria al piombo.

### 5.3 Batterie di avviamento di tipo automobilistico (SLI)

Le batterie comunemente denominate "batterie di avviamento" degli autoveicoli sono anche denominate in ambito internazionale batterie *Starting-Lighting-Ignition* (SLI).

Salvo pochissime eccezioni, si tratta sempre di batterie al piombo, delle seguenti possibili tipologie:

- Batterie a manutenzione ridotta.

A differenza delle batterie con manutenzione, usate fino alla fine degli anni '70, queste batterie hanno una composizione degli elettrodi che comporta decomposizione dell'acqua della soluzione elettrolitica molto ridotta, con conseguente ridotta manutenzione (la manutenzione serve per ripristinare l'acqua che si disperde nell'atmosfera dopo decomposizione in ossigeno ed idrogeno). Questo tipo di batterie è adoperata su veicoli di tipo *heavy-duty*, ma non è usata nelle autovetture, per le quali si preferiscono batterie completamente prive di manutenzione.

- Batterie *maintenance-free* senza ricombinazione

Queste batterie sono progettate per innescare a fine carica un'elettrolisi talmente modesta che l'ossigeno e l'idrogeno prodotti, e successivamente emessi nell'atmosfera, riducono la quantità di acqua della soluzione elettrolitica trascurabilmente. In pratica la soluzione a inizio vita viene fornita leggermente diluita ed in abbondanza in modo che a fine vita il livello della soluzione elettrolitica è ancora sufficiente a coprire interamente le piastre anodica e catodica.

In caso il processo di carica sia difettoso, e comporti l'applicazione di tensioni eccessive per lungo tempo, la produzione di ossigeno e idrogeno supera i valori fisiologici, e i gas devono essere emessi nell'atmosfera per evitare scoppio dell'involucro del modulo. Per questa ragione le batterie sono dotate di aperture a labirinto, che lasciano fuoriuscire i gas, ma non consentono la fuoriuscita di liquido fino ad inclinazioni della batteria di 70 gradi.

- Batterie *maintenance-free* a ricombinazione (VRLA: AGM o gel)

In queste batterie la soluzione elettrolitica non è liquida ma assorbita in appositi blocchetti di materiale vetroso (le cosiddette *Absorbed-Glass Mat*, o AGM) oppure è gelificata.

In entrambi i casi questa strutturazione della soluzione elettrolitica favorisce la ricombinazione: l'ossigeno prodotto a fine carica al morsetto positivo rientra in una sequenza di reazioni chimiche che coinvolgono elettrolita, piastra e ioni idrogeno (prodotti assieme all'ossigeno gassoso durante la decomposizione elettrolitica) che porta al ripristino dell'acqua iniziale. Per far questo si attiva un processo di diffusione nella soluzione elettrolitica che consente la movimentazione dell'ossigeno dalle piastre positive

a quelle negative, dove si ricombina.

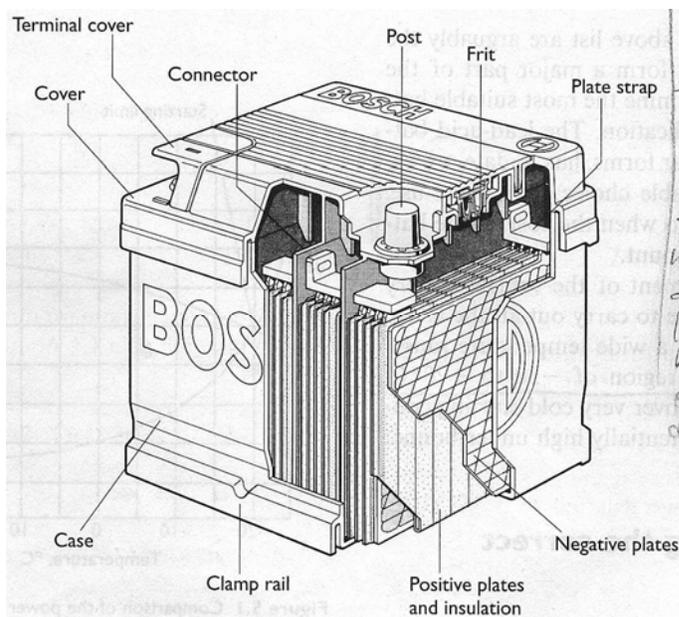
In caso il processo di carica sia difettoso, e comporti l'applicazione di tensioni eccessive per lungo tempo, la produzione di ossigeno e idrogeno supera i valori fisiologici, e i gas devono essere emessi nell'atmosfera per evitare scoppio dell'involucro del modulo.

Per questa ragione queste batterie sono dotate di una valvola di sfiato di sicurezza e sono denominate Valve-Regulated Lead Acid (VRLA), ovvero batterie al piombo regolate a valvola.

Le batterie SLI sono ottimizzate per il tipo di esercizio che ad esse è richiesto, in particolare:

- numero elevato di scariche di piccola entità nell'arco della vita: Ogni accensione del veicolo è una piccola scarica (microscarica). La batteria è chiamata molto raramente ad erogare tutta la sua capacità
- grande richiesta di corrente all'avviamento del motore, tipicamente fino a 250-300A, anche a basse temperature
- mantenimento delle prestazioni a un buon livello anche a temperature molto basse (tipicamente  $-18^{\circ}\text{C}$  o  $20^{\circ}\text{C}$ )
- la tensione all'avviamento a freddo può scendere fino a 8V. Per evitare che tensioni così basse possano interagire negativamente con gli altri carichi, talune autovetture sono dotate di due batterie, una dedicata al solo avviamento. Il sistema è progettato in modo che ognuna delle due batterie possa alimentare la sezione di impianto normalmente alimentata dall'altra, in maniera da avere piena riserva.

Nella seguente immagine è riportata una tipica batteria *maintenance-free* senza ricombinazione



Parametri caratteristici:

- Capacità alle 20 ore (fino a 1,75V/el)
- Capacità di riserva (Minuti di scarica a 25A)
- "Cold Crankig Ampacity" (CCA) (EN: corrente erogabile per 1 min a  $-18^{\circ}\text{C}$ )

## 6 Accumulatori al Nickel - Idruri metallici

### 6.1 Generalità

Una famiglia particolarmente importante di accumulatori è costituita dai cosiddetti accumulatori alcalini, nei quali, per l'appunto, l'elettrolita è una soluzione alcalina.

Molto importante per ragioni storiche fra gli accumulatori alcalini sono gli accumulatori al Nickel Cadmio (Ni-Cd), i quali sono stati molto utilizzati nel recente passato sia nell'elettronica di consumo che a bordo di veicoli a propulsione elettrica, per le loro caratteristiche di elevata energia e potenza specifica, robustezza, vita.

Esse tendono però oggi ad essere progressivamente abbandonate, in conseguenza dei timori connessi con la possibile dispersione nell'ambiente del Cadmio, materiale tossico e del fatto che esse possono essere ade-

guatamente sostituite dalle batterie Nickel-idruri metallici (Ni-MH), ad esse simili per costruzione e caratteristiche di utilizzo, ma prive del Cadmio. Esso sono però un poco più costose in conseguenza della maggiore quantità di Nickel che contengono.

In conseguenza nel resto del presente paragrafo si tratterà della sola batteria Ni-MH.

### 6.2 Principio di funzionamento

Gli accumulatori Nickel – idruro metallico hanno il medesimo elettrodo positivo delle batterie Nickel – Cadmio, ma diverso elettrodo negativo.

Esse sono quindi composte da:

- elettrodo positivo costituito da ossi-idrossido di nichel ( $NiOOH$  o  $NiO(OH)$ )
- elettrodo negativo costituito un metallo nel quale viene incorporato dell'idrogeno a formare una lega  $MH_x$ , dove con M si indica un generico metallo
- elettrolita costituito da soluzione alcalina, normalmente soluzione acquosa di idrossido di Potassio ( $KOH$ ).

Anche per queste batterie è possibile descrivere il principio di funzionamento aiutandosi con uno schema di principio (fig. 22.)

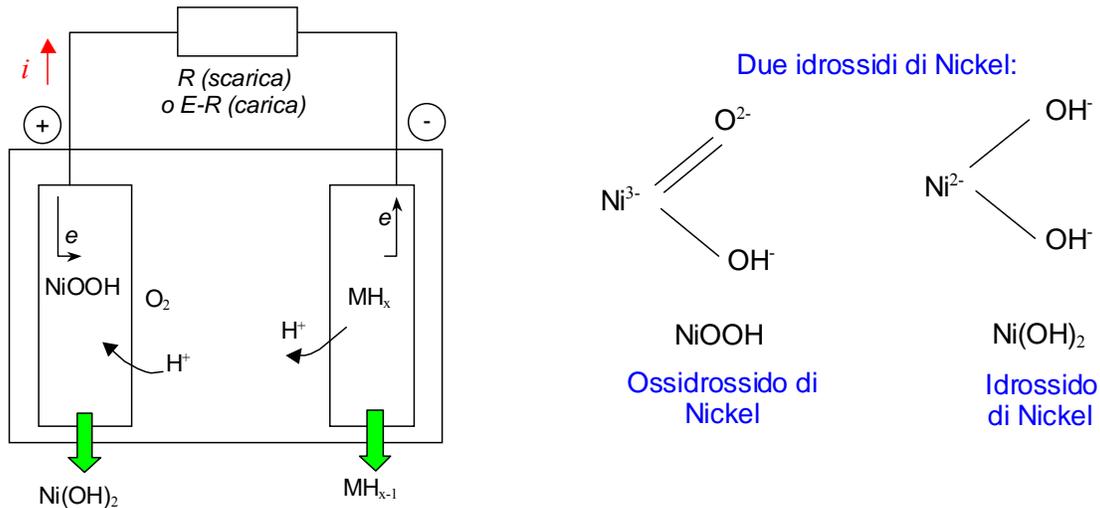
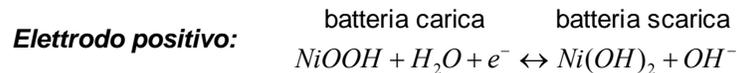
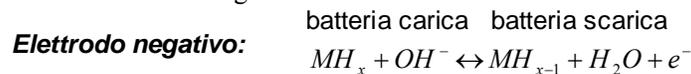


Fig. 22: Funzionamento di principio della batteria agli idruri metallici (processo di scarica).

La reazione che si realizza all'elettrodo positivo, la stessa delle batterie nichel-cadmio è la seguente ( $NiOOH$  o  $NiO(OH)$  è detto ossi-idrossido di nickel):



All'elettrodo negativo la reazione è la seguente:



Pertanto durante la scarica l'elettrodo positivo consuma una molecola di acqua (prelevandola dall'elettrolita) ed un elettrone (prelevandolo dal circuito esterno), i quali vengono ceduti dall'elettrodo negativo.

Questo accade attraverso il trasferimento dello ione ossidrilico  $OH^-$  dall'elettrodo positivo all'elettrodo negativo dove reagisce, prelevando un atomo di idrogeno dalla materia attiva del polo formando una molecola di acqua.

Come per la batteria al nichel – Cadmio, e diversamente dalla batteria al piombo acido, l'elettrolita non entra nella reazione della batteria, e dunque non cambia la sua composizione durante i processi di carica/scarica.

Le reazioni di carica e scarica possono essere ovviamente rappresentate anche simultaneamente, ottenendo la:

batteria carica      batteria scarica



La batteria NiMH ha una tensione a vuoto, a piena carica, di circa 1,4V.

Vari tipi di metallo sono utilizzati in sostituzione del generico  $M$  riportato nelle precedenti formule. Spesso si hanno formule complesse, talvolta anche brevettate.

La maggior parte dei metalli usati ha la forma :



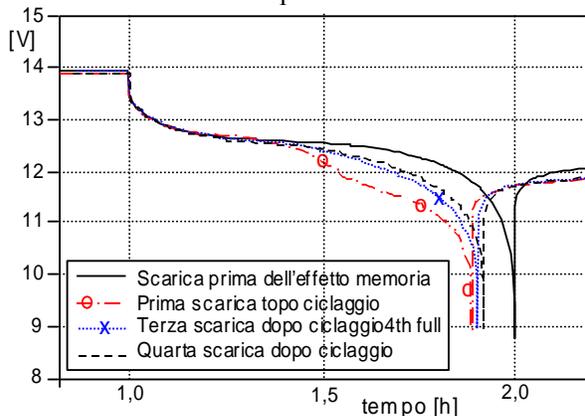
nella quale  $A$  è solitamente una terra rara (ad es. il Lantanio), e  $B$  è costituito da Nichel o una lega di Nichel.

Pertanto, a differenza della batteria Ni-Cd, la batteria Ni-MH contiene Nickel, materiale particolarmente costoso, anche all'elettrodo negativo, e questo è la principale causa del loro maggior costo.

### 6.3 Effetto memoria

Una caratteristica negativa delle batterie Ni-MH è costituito dal cosiddetto "effetto memoria".

Esso è caratterizzato dalla riduzione della capacità apparente della batteria se essa è sottoposta a ripetuti cicli di carica/scarica non profonda.



Il fenomeno può essere analizzato con riferimento alla figura accanto, dove sono visualizzate tensioni di batteria soggetta a scarica a corrente costante.

La curva nera è relativa a batteria nuova. Prima di effettuare le scariche rappresentata da altre curve, la batteria è stata assoggettata a molti cicli di scarica parziale della durata di circa 0,5h, durante i quali quindi la carica interna ha oscillato fra il 50 e il 100%.

Alla prima scarica dopo questo trattamento, come si vede, al raggiungimento del 50% di scarica si osserva una brusca riduzione di tensione.

Se l'apparecchiatura che utilizza questa batteria non è compatibile con questa tensione ridotta, la carica effettivamente utilizzabile viene sostanzialmente dimezzata.

E' importante svolgere comunque i seguenti commenti:

- il carico alimentato dalla batteria è reso compatibile con la ridotta tensione che si ha in seguito dell'effetto memoria, la riduzione apparente della capacità è molto inferiore a quanto accadrebbe in caso contrario
- il fenomeno dell'abbassamento di tensione è comunque reversibile, in quanto può essere eliminato con un progressivo ciclaggio profondo della batteria, come mostrato dalle altre curve riportate in figura.

## 7 Accumulatori al Litio

### 7.1 Considerazioni generali

La possibilità di utilizzare il Litio in celle elettrochimiche (inizialmente non reversibili) risale agli anni '70.

La ragione principale per l'interesse verso questo elemento risiede nel fatto che, per via della sua estrema leggerezza (massa atomica pari a 6,94) comporta una carica teorica massima che può essere messa in gioco dalla sua ionizzazione ( $Li \rightarrow Li^+$ ) di 3,86 Ah/g, ampiamente superiore a quella di molti altri componenti.

Inoltre questo materiale presenta caratteristiche fisiche (punto di fusione, proprietà meccaniche, ecc.) che ne rendono abbastanza agevole l'utilizzo in celle elettrochimiche.

A partire dagli anni '90, batterie al litio hanno cominciato ad apparire sul mercato inizialmente come piccole batterie ricaricabili con elevate energie specifiche, da utilizzarsi in piccoli dispositivi elettrici di consumo quali telefoni cellulari laptop computer, ecc.

Negli ultimi anni, peraltro, sono apparse sul mercato batterie di questa tipologia con energie e potenze per unità di cella tali da renderle utilizzabili anche per i veicoli elettrici, e oggi esiste, come verrà ampiamente discusso in seguito, un'ampia scelta di costruttori e modelli in grado di rispondere alle richieste di mercato di questo settore, sebbene esso sia in rapida evoluzione, con modelli che si succedono rapidamente, e con una dinamica dei prezzi sensibilmente in calo.

Il principio di funzionamento della batteria al Litio a temperatura ambiente può essere illustrato con riferimento alla fig. 23. La struttura del polo positivo è tipicamente costituita da un ossido litiato di un particolare metallo.

Composizioni molto diffuse del polo positivo fanno riferimento come metallo al Co, Ni, Mn, e quelle sono riportate nella figura 23. Esso si basa sulla caratteristica riscontrata di alcune sostanze di contenere atomi di Litio all'interno della struttura cristallina (Litio interstiziale). Utilizzando sostanze differenti per anodo e catodo si possono realizzare campi elettrici risultanti che hanno l'andamento, dentro la cella, dal polo negativo a quello positivo.

L'elettrodo negativo è normalmente costituito da carbone o grafite che è in grado di ospitare litio interstiziale, in ragione, al massimo di un atomo di litio ogni 6 di carbone o grafite.

Quando il circuito viene chiuso all'esterno, ad esempio su una resistenza, atomi di Litio, che si ionizzano in  $\text{Li}^+$ , attraversano l'elettrolita per andare verso il polo negativo; contemporaneamente l'elettrone che si libera attraversa il circuito esterno. Al polo positivo elettrone e ione si ricombinano formando nuovamente una molecola di litio interstiziale.

Se nel circuito esterno però si mette una forza contro elettromotrice di valore superiore alla tensione di cella, il campo elettrico all'interno della cella ha verso opposto di quello naturalmente presente e il processo si inverte. Si realizza in tal modo il processo di carica.

Per questa caratteristica del Litio di muoversi dall'anodo al catodo e viceversa questa batteria viene talvolta indicata come "batteria a sedia a dondolo" (*rocking-chair battery* con terminologia anglosassone)<sup>6</sup>.

L'elettrolita è utilizzato solo come mezzo per il transito degli ioni, e non partecipa direttamente alle reazioni. Pertanto la sua densità non varia durante i processi di carica e scarica.

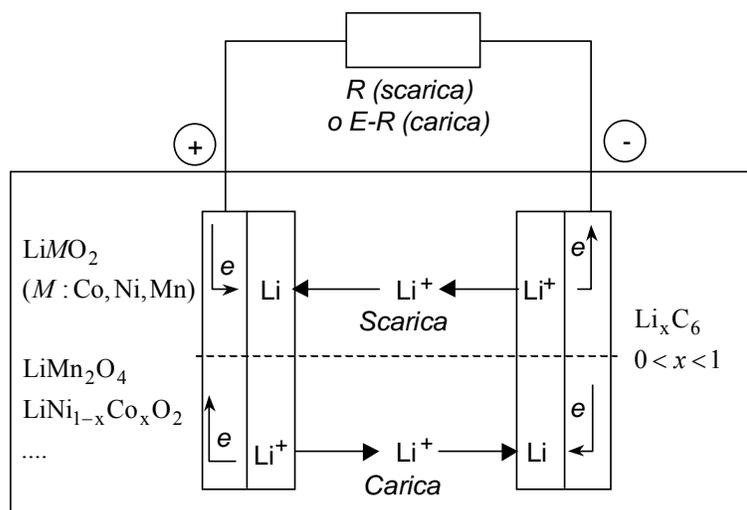


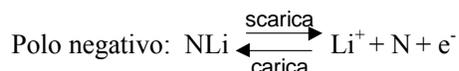
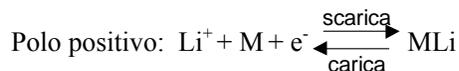
Fig. 23: Principio di funzionamento delle batterie agli ioni di litio.

Le reazioni anodica, catodica e generale della batteria al Litio pertanto, posto  $M$ = matrice realizzativa del polo positivo

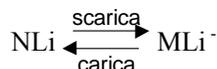
<sup>6</sup> Come si è già osservato nel relativo paragrafo, la stessa espressione è usata anche per le batterie NiMH, nelle quali è l'idrogeno a muoversi.

N= matrice realizzativa del polo negativo

è molto semplicemente:

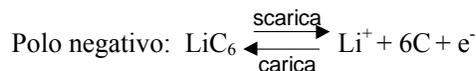
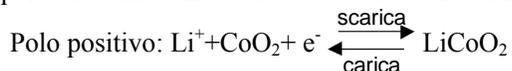


complessiva:



cioè il litio passa dall'essere incapsulato nella matrice M alla matrice N e viceversa.

A titolo di esempio concreto, per la batteria con catodo a base di cobalto si ha:



Le batterie al litio, presentando alte densità volumiche e massiche di energia, presentano importanti problemi potenziali di sicurezza.

In particolare esse non sopportano che vengano sovraccaricate oltre un certo limite, pena la possibilità di emissione di gas roventi, o addirittura esplosione.

La temperatura deve essere tenuta sotto controllo in quanto la carica diviene sempre più problematica al crescere della temperatura, e anzi va evitata oltre i 60°C.

Pertanto le batterie al litio devono essere dotate di dispositivi di supervisione e controllo che effettuino le seguenti funzioni:

- mantengono la tensione delle varie celle in serie durante la carica, soprattutto a fine carica (*cell balancing*).
- tengano sotto controllo la temperatura attraverso misura della temperatura dell'involucro (*overtemperature protection*)
- evitino carica e scarica troppo profonde (*overcharge and overdischarge protection*)

## 7.2 Tipologie di batterie al Litio

Nella descrizione generale delle batterie al Litio è stata considerata la costituzione più classica. In realtà si sono recentemente sviluppate molte differenti tipologie, ognuna con le seguenti caratteristiche:

1. Batterie con catodo formato da ossido litiato di metallo del tipo  $\text{LiMO}_n$ , con ( $M$  tipicamente Co, o Ni, o Mn)<sup>7</sup>, e anodo di grafite con litio interstiziale. Sono caratterizzate da buona potenza ed energia specifica, ma costo elevato per via dei metalli preziosi che ne costituiscono il catodo.
2. Batterie "NCA" (Nickel-Cobalto-Alluminio). Hanno il catodo formato di  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ . Queste hanno consentito una riduzione dei costi per via della riduzione delle quantità di Cobalto.
3. Batterie "NCM" (Nickel-Cobalto-Manganese). Hanno il catodo formato di  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ . Anche questa composizione consente migliori prestazioni e costi ridotti rispetto ad una matrice M monolitica di soli Ni Co o Mn.
4. Batterie "LFP" (Litio-Ferro-Fosforo). Sono caratterizzate da un catodo a base di  $\text{LiFePO}_4$ .rispetto alle precedenti tipologia presentano una maggiore robustezza di utilizzo in quanto più stabili alle altre temperature. Sono caratterizzate da una tensione tipicamente più bassa delle batterie dei precedenti tipi (finestra di tensione 1,5-2,8V contro 2,7-4,2V), e corrispondentemente da energia e potenza massica

<sup>7</sup> Es.:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

ridotta di circa il 25%; ciononostante il più basso costo e la più elevata sicurezza le rende attualmente tra le più attraenti per l'impiego veicolare.

- Batterie LFP nanostrutturate. Si tratta di una tipologia commercializzata dal costruttore A123, caratterizzata da altissima potenza specifica sia in erogazione che in assorbimento: si arriva a valori dell'ordine di 2 kW/kg, che le rende quasi uniche, e in diretta competizione con un altro tipo di sistema di accumulo dell'energia elettrica caratterizzato da modesta energia massica e alta energia massica: i cosiddetti supercondensatori (o ultracondensatori).

Per tutti i tipi sopra riportati (da 1 a 4) l'anodo, o, per meglio dire il polo negativo, è sempre costituito da una matrice di carbonio in forma di grafite.

Occorre però notare che anche sul fronte della chimica dell'anodo sono in atto importanti ricerche. Molto promettenti appaiono batterie al litio con anodo di titanato di litio ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) che, oltre ad eccellenti doti di sicurezza, hanno la capacità di accettare correnti di carica e scarica molto superiori a quelle di alte tipologie (correnti di breve durata anche 30 volte il valore relativo alla scarica in un'ora nominale contro 2-8 volte). Queste batterie sono in diretta competizione con le batterie LFP nanostrutturate sopra rammentate, e quindi anche con i supercondensatori.

L'elettrolita delle batterie al litio può essere liquido oppure polimerico.

Si può infatti mostrare come sia possibile una certa conduzione ionica attraverso sottili lamine di sostanze solide. In particolare, utilizzando lamine dello spessore di 10-100  $\mu\text{m}$ , di materiali aventi conducibilità specifica dell'ordine di 0,01-0,1 S/m (il che è tecnicamente possibile con molti materiali), si realizzano con l'applicazione di tensioni di 10 mV transiti di correnti dell'ordine di 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Pertanto, nell'ipotesi di considerare tollerabile una caduta di tensione di 10 mV sull'elettrolita, validi elettroliti possono essere ottenuti con materiali aventi le citate conducibilità e i citati spessori.

### 7.3 Parametri Caratteristici

Nella Tab. I sono riportati alcuni dati caratteristici di alcune batterie commercialmente disponibili. Le batterie SAFT serie VLE sono "orientate all'energia", quindi privilegiano l'energia specifica rispetto alla potenza specifica; l'opposto accade con la serie VLP.

Le batterie GBP, di costruzione cinese, sono paragonabili alle Saft VLE.

Tab. I Alcune caratteristiche di alcune batterie al Litio per applicazioni veicolari

	Kokam (NMC) high energy $C_n=30\text{Ah}$	Kokam (NMC) high power $C_n=30\text{Ah}$	Saft VL20P	GPB GMP
Energia massica (Wh/kg)	156	133	89	110
Energia Volumica (Wh/L)	339	288	187	202
Potenza massica (W/kg)	750	1255 <sup>(2)</sup>	1413 <sup>(2)</sup>	470 <sup>(1)</sup>
Potenza volumica (W/L)	1635	2716	1974 <sup>(2)</sup>	851 <sup>(1)</sup>
Vita utile	1500 <sup>(2)</sup>	1500 <sup>(2)</sup>		>500 cicli <sup>(3)</sup>
Temperatura di funzionam.	-20 ÷ +60°C	-20 ÷ +60°C		-20 ÷ +60°C
Autoscarica	-			< 7%/mese

<sup>(1)</sup> Scariche di 30 s con SOC=50% <sup>(2)</sup> scariche al 100%

<sup>(3)</sup> Scariche all'80%

Le batterie al Litio attualmente sul mercato di dimensioni adeguate all'uso su veicoli elettrici e ibridi hanno un costo nel campo dei 300-600 €/kWh con forti variabilità da costruttore a costruttore. Il costo cresce di molto quando si considerano anche i dispositivi di controllo e supervisione indispensabili per la sicurezza (si arriva a costi di 600-900 €/kWh).

Un'altra rappresentazione delle varie tipologie di batterie, e dei relativi parametri caratteristici è riportata in tab. II.

Tab. II: Alcune caratteristiche di batterie al litio in funzione della topologia realizzativa di anodo e catodo.

Chemistry Type	“+” pin Material	“-” pin Material	Specific Energy Wh/kg (*)	Spec. Pow. Ch/disch W/kg (°)	Cost €/kWh
Li-Co Oxide (LCO)	LiCoO <sub>2</sub>	Graphite			
Li-Mn Oxide (LMO)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Graphite			
Li-Ni-Mn-Co Oxide (NMC- high energy)	LiNiMnCoO <sub>2</sub>	Graphite	150-180	300/500	500
(NMC- high power)	LiNiMnCoO <sub>2</sub>	Graphite	60-130	300/2000	500
Li-Ni-Co-Al Oxide (NCA)	LiNiCoAlO <sub>2</sub>	Graphite			
Li-Fe Phosphate (LFP)	LiFePO <sub>4</sub>	Graphite	100-120		300
LFP nanostr. (LFP high power)	LiFePO <sub>4</sub>				
Li-Ti Oxide (LTO)	-	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	70	2500/2500	
Supercap			3	2500/3000 (+)	

Anche le batterie al Litio, come quelle al piombo, presentano una capacità che si riduce al crescere della corrente di scarica e al ridursi della temperatura.

A titolo di esempio si riportano in fig. 24 alcune curve caratteristiche fornite da un costruttore di batterie ad elettrolita polimerico di notevole diffusione sul mercato al momento in cui vengono scritte queste note (2011).

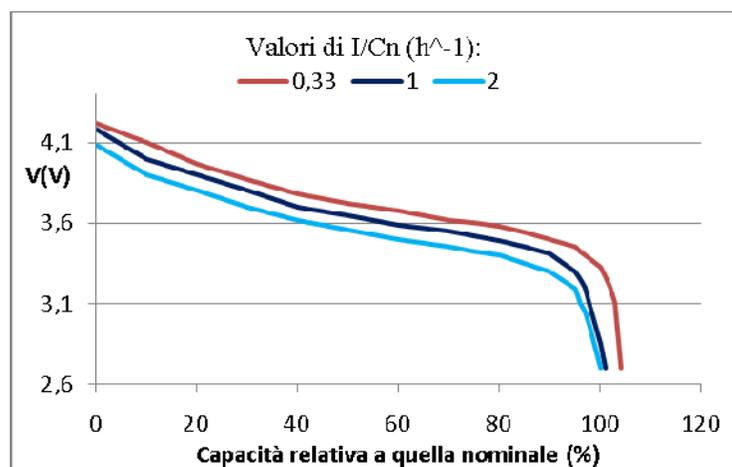


Fig.24: Andamento della tensione in funzione della corrente di scarica (espressa come rapporto, in  $h^{-1}$ , fra corrente di scarica e capacità nominale) con temperatura ambiente pari a 25°C.

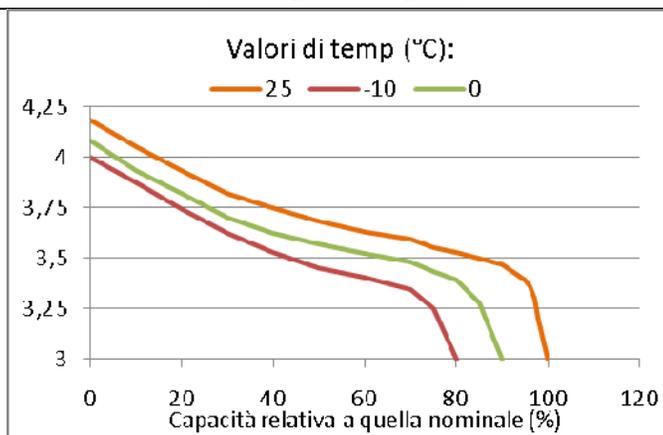


Fig. 25: Andamento della tensione in funzione della temperatura a cui avviene la scarica, con corrente pari a quella nominale.

#### 7.4 Sicurezza

Gli accumulatori al Litio presentano significativi problemi di sicurezza in quanto in speciali situazione possono esplodere.

Pertanto il loro esercizio richiede la presenza di un sistema di gestione e supervisione (Battery Management System - BMS) che effettui le seguenti funzioni:

- controlli la temperatura in modo da evitare che essa superi valori di sicurezza, intorno ai 60°, oltre i quali la corrente (che sia di carica o scarica) va immediatamente interrotta
- faccia in modo che lo stato di carica sia uniforme fra i vari elementi in serie. Questo è ottenuto con metodi detti di *equalizzazione della carica* che possono essere realizzati in vario modo, ma tutti hanno la caratteristica di caricare selettivamente gli elementi che risultano più scarichi
- eviti che la tensione e corrente di scarica non oltrepassino i valori massimo e minimo ammissibile rispettivamente.

La presenza del sistema di gestione e supervisione ha un impatto non trascurabile sulla complessità e costo delle batterie al Litio, e va quindi tenuta adeguatamente in conto nei calcoli economici.

Se il BMS è di solo monitoraggio (Battery Monitoring System), esso, per mezzo della misura di tutte le tensioni di cella, eviterà che ognuna di esse superi i valori limite previsti dal costruttore.

Accade infatti che nel tempo la carica presente in ognuna delle celle in serie che costituiscono normalmente una batteria diverga da un valore comune. E questo accade nonostante la corrente che le attraversa, e quindi anche la carica immessa ed estratta, sia la medesima.

Esiste però il fenomeno dell'autoscarica delle celle elettrochimiche: nel tempo celle anche mantenute disconnesse da qualunque carico perdono parte della carica per fenomeni chimici interni. L'autoscarica delle batterie al litio è dell'ordine di poche unità percentuali al mese, ma con forti differenze individuali fra le varie celle. In conseguenza della diversità dei valori di autoscarica la carica accumulata nel tempo si differenzia da cella a cella. Se le celle messe in serie sono particolarmente selezionate, la disomogeneizzazione può raggiungere valori elevati (quindi da correggere) anche dopo mesi di esercizio; in altri casi, invece, essa va corretta entro pochi giorni, pena riduzione eccessiva della capacità utilizzabile della batteria.

Infatti, quando una batteria contiene celle in serie fortemente disomogenee in termini di carica accumulata, non si riuscirà a caricare completamente la batteria in quanto la carica non può proseguire oltre al punto in cui la tensione sulla cella più carica raggiunge il massimo valore consentito (ad es. 4,2V, per le Li-NMC). Analogamente la scarica della batteria deve essere interrotta quando la più scarica fra le celle in serie raggiunge la tensione minima (ad es. 2,8V per talune celle Li-NMC). Il BMS si prende cura di monitorare le tensioni di tutte le celle e far sì che i valori limiti di tensione non siano superati.

E' evidente come sia fondamentale ripristinare, prima o poi, un livello di carica omogeneo fra le celle, per

riottenere la piena capacità della batteria. Questo processo viene detto di *equalizzazione*.

In taluni casi l'equalizzazione viene effettuata durante la manutenzione periodica del veicolo, connettendo la batteria ad un sistema in grado di scaricare (o caricare) selettivamente le varie celle, in maniera da compensare ogni diversità.

Oggi però si tende a dotare ogni batteria al litio di un sistema on-line che sia in grado di effettuarne l'equalizzazione senza necessità di connessione ad apparecchiature esterne. I BMS dotati oltre che di capacità di monitoraggio (*Monitoring*, sempre necessario) anche di equalizzazione (quindi gestione, *Management*) sono detti *Battery Monitoring&Management Systems*, o, talvolta *BM<sub>2</sub>S*.

L'equalizzazione può essere di due tipi:

- passiva
- attiva

L'equalizzazione passiva si ottiene predisponendo in parallelo ad ogni cella dei resistori di piccola potenza attivabili da interruttori allo stato solido (*solid-state switch*). Essi vengono attivati per scaricare (con correnti di piccola entità) le celle più cariche, in maniera da raggiungere il bilanciamento della carica con le celle meno cariche.

L'equalizzazione attiva si fa cercando di evitare di dissipare energia in eccesso, per migliorare l'efficienza globale del sistema-batteria. Essa può essere realizzata travasando direttamente dell'energia da celle più cariche a celle più scariche, o spostandola temporaneamente in un supercondensatore (che in tal caso fa da *buffer* energetico), prima di riversarla in altre celle.

Sia l'equalizzazione attiva che passiva possono essere effettuate verso fine carica o verso fine scarica. Se ad esempio si effettua equalizzazione passiva a fine carica, quando il BMS si rende conto che una cella sta per raggiungere la sua massima tensione, incomincia a scaricarla, in maniera da poter mantenere più a lungo attiva nell'intera batteria la corrente di carica, e caricare ancora un po' le celle che in effetti erano meno cariche. Quando una delle celle ha raggiunto il valore massimo di tensione la carica va interrotta, ed eventuali sbilanciamenti residui saranno compensati nelle successive fasi di carica.

Se si effettua l'equalizzazione a fine scarica, invece, quando una delle celle in serie ha raggiunto la tensione minima, si attiva la resistenza di equalizzazione sulle celle ancora non completamente scariche, per scaricarle ulteriormente.

Occorre notare che le correnti di equalizzazione sono sempre molto modeste rispetto alla corrente principale di carica/scarica della batteria. Questo consente di mantenere bassi i costi dell'hardware di equalizzazione, sebbene restino sempre delle aggiunte di costo significative per tutte le batterie al litio dotate di equalizzazione.

Per quanto riguarda la scelta fra attiva e passiva si può osservare che il sistema di equalizzazione attivo è più costoso, ma consente risparmi energetici lungo la vita della batteria. Pertanto esso verrà scelto in caso di batterie che necessitano di equalizzazione molto frequente; batterie invece costituite con celle che per loro natura richiedono piccoli flussi energetici di equalizzazione saranno invece vantaggiosamente realizzate con sistemi di equalizzazione passiva.

In definitiva il costruttore di batterie può scegliere se realizzare le batterie con celle economiche (quindi poco selezionate dal punto di vista dell'autoscarica) e investire una parte del risparmio nell'adozione di un sistema di equalizzazione attiva, oppure celle di qualità e ben selezionate, da dotare di equalizzazione passiva. Avrà così modo, in funzione dei costi dell'elettronica e delle celle, di minimizzare il costo totale (primo acquisto ed esercizio durante la vita utile) dell'intero sistema.

## **8 Accumulatori Sodio-Nickel Cloro**

Come per gli altri tipi di accumulatori illustriamo il principio di funzionamento con uno schema di principio, riportato in questo caso in fig. ##.

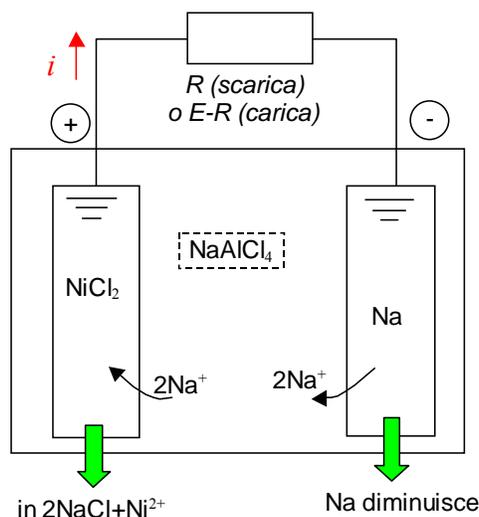


Fig. 26: Funzionamento di principio della batteria al Na-NiCl (processo di scarica)

La reazione elementare di scarica di questo tipo di batteria prevede l'erogazione da parte del terminale negativo di sodio, che attraversa la "soluzione elettrolitica" (in realtà un solido permeabile, alle temperature considerate, al sodio) e si va a combinare con cloruro di nickel del terminale positivo, che si trasforma in cloruro di sodio (normale sale da cucina) e Nickel.

In sintesi si ha:



L'elettrodo negativo è connesso a sodio liquido che si consuma durante la scarica e si ripristina durante la carica; l'elettrodo positivo è composto nel normale funzionamento da una miscela di  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{Ni}$ , la cui composizione relativa cambia durante i processi di carica e scarica in accordo con la  $(^\circ)$ .

La reazione  $(^\circ)$  è attiva a temperature intorno a  $300^\circ\text{C}$ , e genera una tensione di circuito aperto di  $2,58\text{V}$ .

La disposizione degli elementi nella cella è di tipo circolare: la cella è costituita da un elemento di forma cilindrica avente all'esterno il terminale negativo e all'interno, da esso separato all'elettrolita ceramico, il morsetto positivo.

Per consentire il mantenimento della temperatura ai valori di funzionamento, un notevole numero di celle elementari è assemblato in moduli di notevole dimensione, i quali sono dotati di una notevole coibentazione, e di un sistema di gestione termica per evitare che la batteria si raffreddi (quando essa è inutilizzata parte dell'energia accumulata viene utilizzata per alimentare appositi resistori interni di riscaldamento). Il mantenimento della temperatura costituisce una sorta di aut scarica della batterie nel suo complesso che pertanto è sfavorita rispetto alle altre tipologie in tutte le applicazioni in cui sta in stand-by, proprio per queste perdite di energia.

La notevole efficienza di carica/scarica, però, la rende interessante nelle applicazioni che la fanno lavorare per grandi percentuali del tempo (ad esempio in autobus a propulsione elettrica).

## 9 Elementi di confronto

Si riassumono nelle seguenti tabelle le principali caratteristiche delle tipologie di batterie sopra analizzate.

Tab.3: Principali parametri caratteristici relativi alle più adatte o promettenti batterie per uso su veicoli elettrici.

Tipologia	Energia massica Wh/kg	Potenza massica (†) W/kg	Efficienza energetica %	Vita cicli all'80% di scarica	Auto scarica % al mese	Costo €/kWh
Pb-acido	30-45	250	80-85	500-1000	3-15	100-150
Ni-MH	70-95	200-300	70-75	800-2000	2-8	500-900
Litio-ioni NMC	150-180 (*)	300-500 (*)	>95	500-2000	2-8	400-900
	60-130 (°)	1300-2000 (°)				
Na-NiCl	100-120	155-190	>95	3500	15 al giorno	400-500

(†) Potenze in scarica (\*) NMC di alta energia (°) NMC di alta potenza

Tab. 4: Confronto qualitativo fra le più adatte o promettenti batterie per uso su veicoli elettrici.

Tipologia	Vantaggi	Svantaggi
Piombo-acido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• basso costo</li> <li>• tecnologia affermata</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bassa energia e potenza massica</li> </ul>
Nichel - idruro metallico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• elevata energia massica</li> <li>• elevata potenza massica</li> <li>• molto competitiva (molti veicoli ibridi la utilizzano)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• richiede accurata gestione termica</li> <li>• minori energie massiche del Litio</li> <li>• effetto memoria</li> </ul>
Litio ioni (intera famiglia)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• elevata energia massica</li> <li>• elevata potenza massica</li> <li>• potenzialmente molto competitiva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tecnologia non del tutto matura</li> <li>• problemi di sicurezza (possibilità di esplosione)</li> <li>• richiede accurata gestione termica e di equalizzazione</li> </ul>
Na-NiCl	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tecnologia più consolidata del Litio</li> <li>• alte energie massiche</li> <li>• costi ragionevoli</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• elevata autoscarica</li> <li>• inadatta ai veicoli ibridi (bassa potenza specifica)</li> </ul>

Da quanto visto si ritiene di poter trarre in sintesi le seguenti conclusioni:

1. Le classiche batterie al Piombo-acido, non sono in grado di contrastare (se non per pochissimi anni ancora) l'adozione di batterie di nuova concezione (specialmente NiMH) sui veicoli elettrici e ibridi. Esse potranno rimanere in alcune nicchie di veicoli a costo molto basso e quelli in cui si ricercano pesi elevati per ragioni funzionali (*fork-lift*);
2. le batterie NiMH, superata la fase di sviluppo, sono ormai mature per applicazioni veicolari e sono utilizzate su molti veicoli commerciali, fra cui la vettura Toyota Prius, di grande successo, nella quale esse sono garantite per ben 7 anni;
3. le batterie al litio sono in fase di introduzione sul mercato in concorrenza (e probabilmente in sostituzione) con le batterie NiMH, sia per veicoli elettrici a batteria che ibridi; la competitività nel campo dei veicoli elettrici puri è superiore per via dell'assenza dell'effetto memoria e della maggiore energia massica, a costi comparabili; esiste una gran quantità di tipologie a caratteristiche di utilizzo estremamente diversificate;
4. fra le batterie calde l'unica commercialmente disponibile è la Na-NiCl, che è una validissima alternativa alle altre tecnologie, ma solo per i veicoli elettrici puri; per i veicoli ibridi essa non è in linea di massima competitiva per via della modesta potenza specifica, fatte salve alcune applicazioni particolari.

## 10 Elementi di dimensionamento

A conclusione di quanto finora analizzato si riportano alcune considerazioni di base per effettuare il dimensionamento di un *sistema di accumulo elettrochimico*.

Tralasciamo le questioni riguardante la scelta se installare un BMS o un sistema di condizionamento termico (par. 2) e concentriamoci sull'individuazione di tipologia, caratteristiche e numero di celle da mettere

in serie per realizzare una batteria completa.

Prima di tutto occorre scegliere la tipologia di batteria. Si è già osservato come le batterie al Piombo debbano essere in molti casi di applicazioni stazionarie le preferite per via del loro basso costo specifico, mentre per applicazioni veicolari è richiesta una più elevata energia e potenza massica e volumica. In questi casi oggi si usano le batterie NiMH, Litio, Na-NiCl, con le differenze già evidenziate, e con la tendenza ad un certo predominio delle batterie al Litio, nella loro versione ad alta energia per applicazioni a bordo di veicoli elettrici puri, e ad alta potenza nell'applicazione di veicoli ibridi puri (cioè privi di significativa capacità di funzionare con motore a combustione interna spento).

Una volta scelta la tipologia vanno affrontati i seguenti problemi:

- dependenza della capacità erogata dalla corrente di scarica
- dependenza della capacità erogata dalla temperatura
- necessità di poter ragionare in termini di potenza e energia (parametri che provengono dalle necessità dell'utilizzatore del sistema di accumulo) in luogo di corrente e capacità
- necessità di tenere in adeguato conto la vita.

Senza voler trattare in maniera completa questo problema, lo affrontiamo a partire da un esempio numerico.

### Esempio numerico

- Si dimensiona un sistema di accumulatori elettrochimici al piombo in modo da erogare 10 kWh alla temperatura ambiente (20°C) a corrente costante e in un'ora, attraverso un invertitore che è in grado di funzionare correttamente nel campo di tensioni 90-120 V. La batteria andrà caricata ad una tensione massima di 2,4 V/cella.
- Si calcoli inoltre la capacità nominale ai 20°C di una batteria che, oltre alla prescrizione precedente, debba essere in grado di erogare 5 kWh alla temperatura di 0°C

#### Domanda 1.

La specifica della tensione dell'inverter, unita alla finestra operativa delle tensioni delle singole celle consente di determinare subito il numero di celle, cioè di risolvere il problema e sopra elencato.

Il numero di celle può essere ricavato a partire dalla tensione minima o massima dell'inverter. Siccome però occorre garantire che la tensione di fine carica arrivi a 2,4 V/elemento pena l'incompleta carica della batteria, mentre in certa misura si possono accettare diverse tensioni di fine scarica (normalmente fra 1,65 e 1,85 V/el per le batterie al Piombo) conviene determinare il numero di celle sulla base della specifica di tensione massima.

$$n_{celle} \leq U_{tot,max} / U_{cella,max} = 120 / 2,40 = 50$$

Con questo numero di celle con la tensione minima dell'inverter la tensione di fine scarica è:

$$U_{is} = 90 / 50 = 1,80 \text{ V/el.}$$

Per scegliere la capacità innanzitutto determiniamo la carica che verrà erogata nelle condizioni specificate dal problema proposto, riservandoci di correggerla per tener poi conto della dipendenza della capacità erogabile da una batteria dalla corrente di scarica e dalla temperatura.

Si può utilizzare la (2):

$$E_{scar} = \int_{T1} u(t) I dt = I \int_{T1} u(t) dt = IT_1 U_m = QU_m \quad \text{con} \quad U_m = \frac{1}{T} \int_T u(t) dt \cdot$$

La tensione media di scarica può essere stimata da uno degli andamenti della tensione durante la scarica a corrente costante in funzione del tempo, che vengono normalmente forniti dai costruttori di accumulatori. Più elevata la corrente di scarica più bassa sarà ovviamente la tensione media. La scarica in un'ora prevista dal nostro esempio numerico è particolarmente stressante per un accumulatore al Piombo, e la tensione media di scarica sarà particolarmente più bassa della tensione a vuoto, assumiamo 1,9 V/el.

Indicando pertanto

con  $C_1$  e  $E_1$  la capacità e l'energia per scariche in 1h, dovrà essere:

$$C_1 = (E_1 / n_{celle}) / U_m = (10000 / 50) / 1,9 = 105 \text{ Ah}$$

È alquanto raro che il costruttore di un accumulatore utilizzi come tempo nominale di scarica un'ora; come si è già osservato è molto più frequente che venga utilizzato il tempo di 10 ore.

Il valore calcolato della capacità può in prima approssimazione essere riportato alle 10 ore utilizzando la curva riportata in fig. 21, dalla quale si ricava:

$$C_{10}/C_1 \cong 1/0,6 \cong 1,7$$

La batteria che risponde alle richieste dovrà quindi essere costituita da 50 celle in serie aventi la capacità nominale alle 10 ore (con tensione di fine scarica di 1,80V) di almeno 175 Ah.

#### Domanda 2

In assenza di altre informazioni dal costruttore di batterie ci si può orientare utilizzando il grafico riportato in fig. 4, che ci dice che la capacità a 0°C è ridotta del 30% rispetto al valore che si ha alla temperatura di 20°C.

Di conseguenza l'energia erogabile si ridurrà a 7 kWh, ancora sufficiente per soddisfare la prescrizione della domanda 2. Pertanto una batteria da 50 elementi in serie di 175 Ah alle 10 ore a 20°C è in grado di soddisfare alle prescrizioni di entrambe le domande dell'esercizio.

Infine una considerazione sulla vita (problema *d* della lista sopra riportata): la vita in cicli di un accumulatore dipende fortemente dalla profondità a cui esso viene scaricato: una batteria con una vita in cicli con scarica al 100% pari a 500 può facilmente sopportare diverse migliaia di cicli se sottoposta a scariche con profondità del 50%. Un certo sovradimensionamento della batteria quindi, se da un lato ne aumenta costo peso e ingombro, dall'altro ne incrementa, in maniera anche considerevole, la vita.

### **11 Riferimenti bibliografici**

- [1] D. A. Rand, R. Woods, R. M. Dell; "Batteries for Electric Vehicles", Research Studies Press LTD., 1998, ISBN 0 86380 205 2.
- [2] M. Ceraolo: "New Dynamical Models of Lead-Acid Batteries", *IEEE Transactions on Power Systems*, November 2000, Vol. 15, N. 4.
- [3] S. Barsali, M. Ceraolo: "Dynamical models of lead-acid batteries: implementation issues", *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Vol. 17, N. 1, Mar 2002, Pages 16-23.
- [4] M. Ceraolo, C. Miulli, F. V. Conte: "Experimental Evaluation of "Memory Effect" on a Nickel-Metal Hydride Power Battery", Symposium IEEE VTS - VPP'04, Paris (France) October 6-8, paper TA2-3.pdf.

## 12 Appendice: richiami di elettrochimica

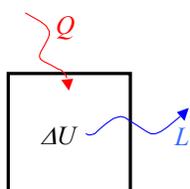
Si richiamano qui brevemente alcuni elementi di elettrochimica che costituiscono il fondamento per la comprensione del funzionamento dei sistemi elettrochimici.

### 12.1 Primo principio della termodinamica

Esso esprime la seguente affermazione fondamentale: in una trasformazione ciclica il calore fornito al sistema che si evolve è sempre numericamente pari, se misurato in opportuna unità, al lavoro prodotto:

$$Q_{ciclo} = L_{ciclo}$$

Il primo principio della termodinamica esprime quindi la conservazione dell'energia, che si può convertire da calore a lavoro e viceversa, ma resta sempre quantitativamente invariata.



Se la trasformazione non è ciclica, il calore fornito **al** sistema, diminuito del lavoro compiuto **dal** sistema, corrisponde ad un incremento di energia interna :

$$\Delta U = Q - L$$

Ma cosa è il “lavoro” citato dal principio?

Nei casi di interesse ingegneristico (salvo talune applicazioni particolari) il lavoro può essere di uno dei seguenti tipi:

- Lavoro meccanico ( $L = \int p dV$ )
- lavoro elettrico ( $L = \int E dq$ )

La grandezza “energia interna”  $U$  è una variabile di stato: la sua variazione durante una trasformazione dipende solo dai punti iniziale e finale della trasformazione e non dal percorso seguito.

### 12.2 Il calore nelle trasformazioni a pressione costante: l'Entalpia

Nelle applicazioni ingegneristiche della chimica più dell'energia interna  $U$  ha interesse l'entalpia  $H$ :

$$H = U + pV$$

L'Entalpia, essendo una combinazione di variabili di stato, è anch'essa variabile di stato.

Per un sistema che scambia calore e lavoro di tipo solo meccanico (cioè dovuto a variazioni di volume), a pressione costante, si ha:

$$\begin{aligned} d(pV) &= pdV + Vdp = pdV \quad e: \\ dH &= dU + p\Delta V = dQ - dL + pdV = Q \end{aligned}$$

Quindi:

**Nelle reazioni a pressione costante prive di lavoro non meccanico l'incremento di entalpia del sistema equivale alla quantità di calore da esso assorbita**

Calore ed entalpia, per convenzione internazionale, sono considerati positivi quando assorbiti dal sistema in esame. Nel caso delle reazioni chimiche che avvengono a pressione costante, il calore sviluppato o assorbito è uguale proprio alla variazione di entalpia che accompagna la trasformazione dei reagenti iniziali nei prodotti finali.

Legge di Hess: il valore del  $\Delta H$  di una reazione è indipendente dal cammino secondo cui la reazione si svolge, e dipende soltanto dallo stato iniziale (reagenti) e da quello finale (prodotti).

Questa legge è conseguenza immediata del fatto che l'entalpia è una variabile di stato.

Il  $\Delta H$  di una reazione che parte dagli elementi e porta alla formazione di una mole di composto viene indicato come entalpia molare di formazione del composto, ed è indicata con  $\Delta H_f$ .

Per rendere confrontabili i valori di entalpia di reazioni diverse sono state stabilite certe condizioni sperimentali per la loro determinazione, dette condizioni standard.

Lo stato standard di una specie chimica, ad una temperatura  $T$ , è quello della specie pura alla pressione di 100 kPa; nel caso dei gas si considera ideale il loro comportamento a questa pressione; nel caso dei solidi lo stato standard è quello della struttura stabile alla temperatura considerata.

Esempi di valori di entalpie di formazione standard sono riportati nella seguente tabella:

Sostanza	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	Sostanza	$\Delta H^0$ (kJ/mol)
$H^+$ (aq)	0,00	$NO_2$ (a)	33,7
$OH^-$ (aq)	-230	$NH_3$ (aq)	-80,8
$H_2O$ (l)	-285,85	$CO_2$ (a)	-393
$H_2O$ (g)	-242,0	$CH_4$ (a)	-74,85

Stati: (l): liquido; (g): gas; (aq): soluzione acquosa

I dati delle entalpie standard di formazione sono riportate normalmente alla temperatura  $T=298K$ .

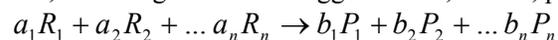
I dati corrispondenti ad altre temperature spesso vengono approssimati a quelli riportati alla temperatura standard; altrimenti possono essere ricavati con l'uso delle formule di trasformazione della materia in funzione del calore e della temperatura: ad esempio quella che collega salto termico a calore trasferito e che fa uso del valore della capacità termica della sostanza nel caso di solidi, l'equazione dei gas perfetti nel caso dei gas sufficientemente rarefatti.

Sebbene alla temperatura standard l'acqua sia in forma liquida, in tabella viene riportato anche il valore dell'aeriforme: questo è comodo in quanto il dato ingloba il calore latente di vaporizzazione. I due dati (per liquido ed aeriforme) possono essere utilizzati tal quali a temperature non molto dissimili dalla temperatura di riferimento standard. In sostanza si riportano i calori di formazione per i vari stati di aggregazione, tutti alla temperatura standard di riferimento in ragione del fatto che di norma i calori latenti sono molto superiori al calore da trasferire per variare la temperatura a parità di stato di aggregazione, e pertanto, se non è necessaria una grande precisione, i dati di tabella possono essere usati tal quali alle varie temperature.

Esempi di reazioni di formazione dei composti e relative entalpie:

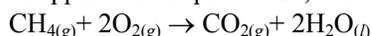


Le entalpie di formazione possono essere utilizzate per determinare l'entalpia di una reazione qualsiasi, in quanto, in conseguenza della legge di Hess, si avrà, per la generica reazione:



$$\Delta H_{\text{reaz}} = \sum_{\text{prodotti}} b_k \Delta H_f(P_k) - \sum_{\text{reagenti}} a_k \Delta H_f(R_k)$$

Si applica ora la procedura, a titolo di esempio alla reazione di combustione (ossidazione) del metano:



Scriviamo le reazioni di formazione di reagenti e prodotti, ricavando dalla tabella sopra riportata le relative entalpie:



Pertanto:

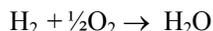
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_f(CO_2) + 2\Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(CH_4) = \\ &= -393,5 - 2 \times 285,85 + 74,85 = -890,35 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

### 12.3 Combustione

Le reazioni di ossidoriduzione sono quelle in cui varia il numero di ossidazione degli elementi coinvolti in quanto il legame fa spostare la carica elettronica più verso un elemento che un altro.

Molte reazioni di ossidoriduzione sono fortemente esotermiche e sono dette di combustione.

Si prenda ad esempio la reazione di formazione dell'acqua:

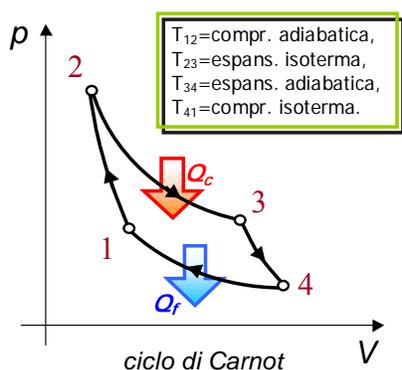


Essa è una reazione di ossidoriduzione fortemente esotermica, ed è quindi detta anche reazione di combustione dell'idrogeno.

In essa l'ossigeno, che ha una forte elettronegatività, tende ad attrarre a sé gli elettroni presenti nel legame covalente del composto che si produce, e quindi esso si riduce mentre l'idrogeno si ossida. Nella terminologia delle combustioni l'elemento ossidante è detto comburente, quello che si ossida è detto combustibile.

Sebbene nella stragrande maggioranza dei casi il comburente è l'ossigeno per via della sua disponibilità ovunque come componente dell'aria, è possibile realizzare combustione anche utilizzando come comburenti altri elementi molto elettronegativi, quale ad esempio il fluoro.

### 12.4 Secondo principio della termodinamica



Richiamiamo brevemente gli enunciati e il fondamentale teorema di Carnot.

**Enunciato di Kelvin-Planck:** non è possibile realizzare alcuna trasformazione ciclica che abbia come unico risultato la produzione di lavoro prelevando calore da una sorgente a determinata temperatura.

**Enunciato di Clausius:** non è possibile realizzare alcuna trasformazione ciclica che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta.

**Teorema di Carnot:** tutte le macchine termiche operanti ciclicamente e reversibilmente fra le medesime temperature delle due sorgenti con le quali scambiano calore, hanno lo stesso rendimento qualunque sia la natura del sistema termodinamico su cui esse operano.

$$\eta_c = \frac{L}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$L = \oint_{c.t.} p dV = \text{area racchiusa dalla curva di trasformazione}$$

## 12.5 Entropia di reazione

Nell'enunciazione del teorema di Carnot, si è scritto:

$$1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Se indichiamo con  $Q_1$  e  $Q_2$  le due quantità di calore assorbite (cioè misurate positivamente quando assorbite) dalle due temperature, che chiamiamo  $T_1$  e  $T_2$ , si ha:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Ma, in generale con più, o anche infinite sorgenti:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} = 0 \quad \text{e} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{A1})$$

Quando un integrale ciclico è nullo qualunque sia il percorso, la funzione integranda è *funzione di stato* in quanto l'integrale fra due stati A e B non dipende dal percorso

Il procedimento è in tutto analogo alla definizione del potenziale del lavoro di un campo conservativo

Si può quindi definire la funzione di stato Entropia S tramite le:

$$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T \quad dS = dQ_{\text{rev}}/T$$

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B dQ_{\text{rev}}/T = S_B - S_A$$

La definizione data quindi consente di individuare  $S$  solo a meno di una costante additiva.

In realtà viene assunto, introducendo il III principio della termodinamica che  $S=0$  in uno stato a temperatura 0 K, e questo consente di definire  $S$  totalmente.

La funzione  $S$ , come  $H$  è una funzione di stato e viene tabulata (a 298K, 100kPa)

Composto	$S^0$ (J/mol/K)	Composto	$S^0$ (J/mol/K)
$H_2$ (g)	131	$NO_2$ (g)	240
$O_2$ (g)	205	$NH_3$ (aq)	110
$N_2$ (g)	191	$CO_2$ (g)	214
C (grafite)	5,7	$CH_4$ (g)	186
$H_2O$ (l)	70	$C_2H_6$ (g)	230

Le  $\Delta S$  di formazione possono essere ricavate dai dati di tabella scrivendo l'equazione di formazione del prodotto dai rispettivi componenti

Nel caso di trasformazione il rendimento è inferiore q quello di Carnot e la (A1) diviene:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} < 0$$

quindi, in generale:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq 0 \quad \text{e, in forma integrale:} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

dove l'uguaglianza vale solo per trasformazioni reversibili

Se il sistema è isolato  $Q=0$  quindi

$$\Delta S > 0$$

In un sistema isolato in cui  $Q=0$  si ha quindi un aumento di entropia per ogni trasformazione irreversibile (legge di accrescimento dell'entropia)

## 12.6 L'energia libera di Gibbs

Per i sistemi elettrochimici è di grande importanza un'altra variabile di stato (è tale in quanto combinazione lineare di variabili di stato), detta "energia libera di Gibbs, o semplicemente energia di Gibbs:

$$G=H-TS$$

La sua importanza discende dal fatto che la riduzione di energia di Gibbs in una reazione isobara reversibile è numericamente pari al lavoro prodotto dalla relazione, escludendo il lavoro di tipo meccanico. Infatti si può scrivere:

$$L=L_m+L_{n.m.}$$

$$\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta(U+pV-TS)=\Delta U+\Delta(pV)-Q_{rev} \quad \text{ma} \quad Q_{rev}=\Delta U+L_{rev} \quad \text{quindi:}$$

$$\Delta G=\Delta(pV)-L_{rev}=(\text{reaz. isobara})=p\Delta V-L_{rev}=L_m-L_{rev}$$

Per una reazione isobara reversibile, quindi:

$$\boxed{\Delta G_{rev}=-L_{n.m.}} \quad (\text{reazione isobara reversibile})$$

Nel caso più generale di reazione che può anche essere irreversibile è:

$$\Delta G \leq -L_{n.m} \quad (\text{A2})$$

dove l'uguaglianza vale ovviamente in caso di reversibilità.

La (A2) è molto importante nel contesto considerato nel presente documento in quanto negli accumulatori elettrochimici e nelle celle a combustibile si realizzano reazioni chimiche per l'appunto che producono lavoro di tipo non meccanico, e questo lavoro è lavoro elettrico.

Come per  $H$  le  $G$  di formazione nello stato standard sono tabulabili (e tabulate).

Composto	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	Composto	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)
$H^+$ (aq)	0,00	$NH_3$ (aq)	-26,5
$OH$ (aq)	-157	$CO_2$ (g)	-394
$H_2O$ (l)	-237	$CH_4$ (g)	-50,8
$NO_2$ (g)	52	$C_2H_6$ (g)	-32,8

Analogamente alla

$$\Delta H_{reaz} = \sum_{\text{prodotti}} b_k \Delta H_f(P_k) - \sum_{\text{reagenti}} a_k \Delta H_f(R_k)$$

vale evidentemente anche la

$$\Delta G_{reaz}^0 = \sum_{\text{prodotti}} b_k \Delta G_f^0(P_k) - \sum_{\text{reagenti}} a_k \Delta G_f^0(R_k)$$

I dati della tabella sono ricavabili da analoghi dati delle tabelle di  $H$  e  $S$

Esempio:  $H_2O$ :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S && \text{Formazione } H_2O: H_2 + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O \\ \Delta S &= S(H_2O) - S(H_2) - (1/2)S(O_2) = 70 - 131 - 205/2 = -163.5 \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = -286 + 298 \times 0,1635 = -237 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

## 12.7 Conversione elettrochimica dell'energia - Equazione di Nernst

Nel caso di reazioni elettrochimiche, come di è detto, il lavoro prodotto è di solito solo di tipo elettrico, e tale è considerato in questo documento. Quindi la (A2) diviene:

$$-\Delta G_{rev} = L_{n.m.} = \int_{una mole} Edq \quad (A3)$$

Considerando una generica relazione chimica in cui per ogni molecola di sostanza entrano in gioco  $n$  cariche elettriche, la (A3) può essere riscritta come:

$$\boxed{-\Delta G_{rev} = nFE} \quad (A4)$$

in cui

- con  $F=96485 \text{ C/mol}$  si è indicata la costante di Faraday che dà il numero di Coulomb che corrispondono ad una mole di cariche monovalenti
- $n$  è il numero elettroni che percorrono il circuito elettrico per ogni molecola di reagente che reagisce nella relazione considerata

Naturalmente, dovendo  $nFE$  indicare il lavoro *prodotto dalla* reazione, la  $E$  va considerata prese con il segno tale da erogare energia durante la reazione; se la  $E$  è inserita in un circuito, quindi, essa dovrà avere il polo positivo dal lato dal quale escono le cariche elettriche durante la reazione considerata.

La (A4) è l'equazione fondamentale dell'elettrochimica, in quanto mette insieme il mondo dei potenziali chimici (lato sinistro dell'equazione) con il mondo dei potenziali elettrici (lato destro).

La (A4), utilizzata nelle condizioni standard di riferimento è, ovviamente:

$$-\Delta G^0 = nFE^0 \quad (A5)$$

Pertanto è possibile ricavare dalle tabelle contenenti l'energia libera in condizioni standard dei vari composti una relativa tabella di forze elettromotrici, che rappresentano le forze elettromotrici disponibili in condizioni standard in una reazione chimica che riuscisse ad utilizzare le cariche impegnate nella reazione per la circolazione in un circuito elettrico.

La (A4) può essere elaborata utilizzando l'espressione generale dell'energia libera di Gibbs di formazione, ricavata in termodinamica chimica e che qui si assume per semplicità senza dimostrazione.

$$G = G_T^0 + RT \ln a$$

in cui  $G_T^0$  è l'energia di formazione in condizioni standard (di pressione per i gas e di concentrazione per le soluzioni) alla temperatura  $T$ , e con  $a$  si è indicata l'attività della specie considerata, che è una misura adimensionale della deviazione di una specie dalle condizioni standard.

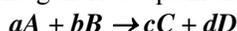
Per un gas perfetto l'attività è pari alla sua pressione, misurata in atmosfere, per una soluzione ideale la sua concentrazione nella soluzione misurata in moli/litro, e, nei casi reali vale una generalizzazione di queste grandezze ovvero:

Specie chimica	Gas reali	Ioni in soluzione	Solventi	Liquidi e solidi puri
Attività	$a = \gamma(p_1)p_1$	$a = \gamma(c_1)c_1$	$a = \gamma(x)x$	$a \cong a^o = 1$
	$p_1 = p/p_0$	$c_1 = c/c_0$		

essendo le funzioni  $\gamma(\cdot)$  opportune funzioni della grandezza visualizzata, dipendenti dalla specie considerata, e unitarie nel caso di comportamento ideale (gas perfetti, soluzioni diluite).

L'attività di qualsiasi specie allo stato standard è per definizione unitaria.

Applicando la generica espressione di G alla generica equazione chimica:



è:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = (cG_c + dG_d) - (aG_a + bG_b)$$

Quindi:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \left( \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \right)$$

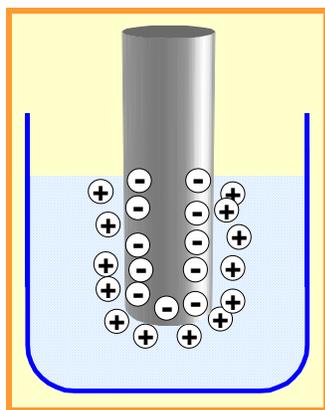
e, in definitiva:

$$E = E_T^o - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \right) \quad (\text{Legge di Nernst})$$

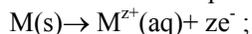
In questa equazione  $E_0$  è la tensione in condizioni di attività unitarie, e dipende dalla temperatura.

Se si chiude il circuito elettrico di una reazione elettrochimica, viene erogato lavoro elettrico (non meccanico). Dalle (A2) e (A3) si vede che l'erogazione di questo lavoro avviene a scapito dell'energia di Gibbs della reazione.

## 12.8 Doppio strato elettrico



Se un metallo è immerso in una soluzione contenente i suoi stessi ioni, alcuni atomi superficiali tendono a passare in soluzione:



contemporaneamente alcuni ioni si depositano sul metallo. All'equilibrio all'interfaccia metallo/soluzione si stabilisce un *doppio strato elettrico* e quindi una d.d.p. tra metallo e soluzione.

La d.d.p. metallo/soluzione dipende dalla natura del metallo, dalla concentrazione dello ione metallico e dalla temperatura.

Il doppio strato, e la relativa ddp, generano un campo elettrico che si oppone al passaggio in soluzione di ulteriori atomi del metallo.

La quantità di metallo che passa in soluzione è quindi straordinariamente piccola (dell'ordine del ng)

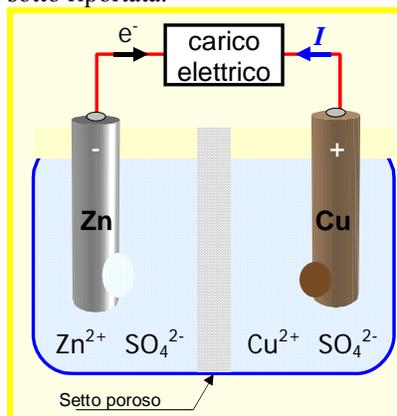
Per avere una reazione che continui nel tempo occorre trovare un sistema di rimuovere gli elettroni dal solido e gli anioni dall'interfaccia con il liquido.

Questo può essere fatto abbinando due semireazioni differenti in maniera che la reazione globale abbia una  $\Delta G$  negativa.

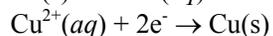
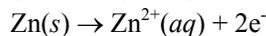
## 12.9 Pila Daniell

A titolo di esempio di come si possa sfruttare il principio del doppio strato elettrico creando un flusso continuo di cariche sia negative (in un circuito elettrico contenente gli elettrodi) che positive (in un circuito

elettrolitico), si fa tradizionalmente riferimento alla Pila Daniell, schematicamente rappresentata nella figura sotto riportata.



Le semireazioni anodiche e anodiche sono rispettivamente:



Il funzionamento della pila può riassumersi così:

lo Zn passa in soluzione e il corrispondente elettrodo si consuma, il Cu si deposita sull'elettrodo positivo, gli elettroni circolano nel circuito.

Naturalmente la reazione avrebbe durata molto breve se non vi fosse il sistema di contrastare il campo elettrico dei due doppi strati elettrici, e quindi rendere neutra la soluzione sia nella zona anodica che catodica.

Questo è ottenuto mediante gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Infatti essi riescono a transitare attraverso il setto poroso, che invece in linea di massima evita il passaggio degli ioni di zinco e rame. In tal modo gli  $\text{SO}_4^{2-}$  migrano verso sinistra per neutralizzare la soluzione di Zn (divenuta positiva) e quella di Cu (divenuta negativa).

In realtà pochi  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  passano attraverso il setto poroso, creando un rimescolamento indesiderato delle soluzioni elettrolitiche, ed una progressiva *passivazione* della pila.

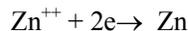
Il setto poroso, oltre che per le funzioni elettriche descritte, assolve anche alla funzione meccanica di evitare il movimento degli elettrodi a seguito di spostamenti o urti, ed in particolare il loro contatto diretto. Un elemento con questo tipo di funzione meccanica è detto *separator*.

Non sempre un setto poroso con possibilità di selezionare gli ioni in grado di attraversarlo è necessario: non lo è per molte delle le pile analizzate nel presente documento (quelle al Piombo, al NiMH, al Litio). Il separatore è però sempre presente.

## 12.10 Potenziali delle pile

La (A5) consente di ricavare una tabella delle  $E^0$  dalla relativa tabella delle energie libere di formazione standard  $G^0$ , dei vari composti.

In elettrochimica serve però considerare relazioni un po' particolari, che comportano la ossidazione o riduzione di un elemento chimico, ad esempio:



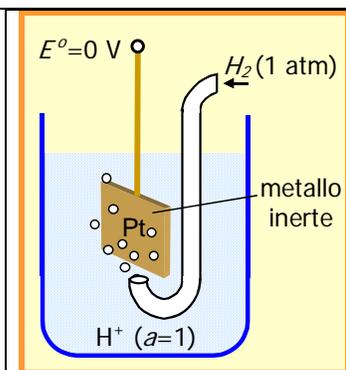
o., più in generale:



dove il metallo M, ionico in soluzione acquosa, si combina con elettroni provenienti dal circuito elettrico per neutralizzarsi e ricomporsi in forma solida.

Per queste reazioni si può pensare di misurare la variazione di energia di Gibbs attraverso una misura di potenziale. Occorre però rilevare che le semireazioni di ossidazione e riduzione dei singoli elementi di per sé non possono essere realizzate, quindi i relativi  $G^0$  e  $E^0$  non possono essere in principio tabulati.

In realtà gli  $E^0$  che vogliamo trovare sono sempre quelli relativi alla combinazione di due  $E^0$  di semireazione, quindi la conoscenza di  $E^0$  è richiesta a meno di una costante additiva.



Tale costante additiva può essere implicitamente assunta *considerando non i potenziali di una semireazione, ma, per tutte le semireazioni, una reazione completa in cui si associa una semireazione ad un'altra uguale per tutti, assunta come riferimento.*

Viene assunto l'elettrodo standard a idrogeno (SHE), rappresentato schematicamente in figura.

I potenziali di semireazione vengono per convenzione riportati con riferimento alla riduzione dell'elemento considerato; il corrispondente potenziale di ossidazione è evidentemente il medesimo, cambiato di segno.

Tab. V: Alcuni esempi di potenziale (di riduzione) di semireazione.

Semireazione	$E_0$ (V)		$E_0$ (V)
$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,045	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,1263
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,375	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,03	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763		

L'analisi della tabella V mostra come il litio abbia il più alto potenziale in valore assoluto. Questo fatto, unito al suo bassissimo peso atomico (6,94), lo rende un elemento molto attraente per la realizzazione del polo negativo di pile e accumulatori. Naturalmente per queste il principale problema costituisce nella necessità di realizzare un polo positivo che riesca ad avere un potenziale di semireazione molto superiore a quello del polo negativo. Questo giustifica la grande varietà di composizioni chimiche utilizzate nella realizzazione dei poli positivi delle batterie al litio, che si è vista nella prima parte del presente documento.

Per trovare la forza elettromotrice ideale di una reazione chimica composta da due semireazioni di riduzione 1 e 2, basta fare:

$$E_{12} = E_1 - E_2$$

dove  $E_{12}$  è orientata con il polo positivo dal lato in cui è presente la specie 1.

Infatti in tal modo  $E$  è orientata con il polo positivo dove si presume avvenga la riduzione ove quindi si assorbono elettroni dal circuito elettrico, il che equivale all'erogazione di cariche positive, quindi di lavoro elettrico.

Una tabella dei potenziali elettrochimici come si trova sui manuali di chimica può dare un'indicazione della forza elettromotrice a vuoto di accumulatori carichi soltanto per le coppie più semplici: in accumulatori moderni si utilizzano reazioni che coinvolgono componenti molto complessi, normalmente non tabulati; la loro tensione a vuoto si ottiene nei laboratori mediante simulazioni o misure.

I casi più caratteristici in cui le tensioni delle tabelle possono essere direttamente usati sono la pila Daniell, descritta in tutti i libri di chimica ma scarsamente utilizzata in pratica, e la cella a combustibile ad idrogeno, che ha invece notevoli implicazioni pratiche.

In tutti i casi le tensioni che si ricavano sono un'indicazione in eccesso di quelle effettivamente misurabili, che sono ad esse inferiori per via di reazioni parassite che ostacolano l'evolversi della reazione principale.

- Pila Daniell. Le equazioni della riduzione del rame e dell'ossidazione dello zinco sono state riportate più sopra.

$$\text{Potenziale } Zn^{++} \rightarrow Zn: E^0(Zn) = -0,763$$

$$\text{Potenziale } Cu^{++} \rightarrow Cu: E^0(Cu) = +0,337$$

$$\text{Potenziale globale (polo positivo sul rame)} E = E^0(Cu) - E^0(Zn) = 1,10V$$

- Pile a combustibile a idrogeno. Esse verranno trattate a parte; le reazioni fondamentali sono comunque molto semplici (più semplici di quelle della maggior parte di pile e accumulatori):

reazione anodica  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- (E_0=0)$

reazione catodica:  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (E_0=1,23(\text{liq}))$

reazione complessiva:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

con acqua liquida:  $\Delta H=-286 \text{ kJ/mol}$   $\Delta G=-238 \text{ kJ/mol}$

con acqua gassosa:  $\Delta H=-242 \text{ kJ/mol}$   $\Delta G=-229 \text{ kJ/mol}$

I potenziali standard si possono vantaggiosamente ottenere anche dalle relative  $\Delta G$ , come segue:

$$E^0 = -\Delta G / (2F) = 1,23(\text{liq}) \quad E^0 = -\Delta G / (2F) = 1,18(\text{vap})$$