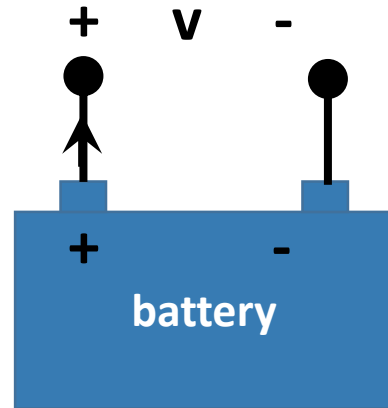
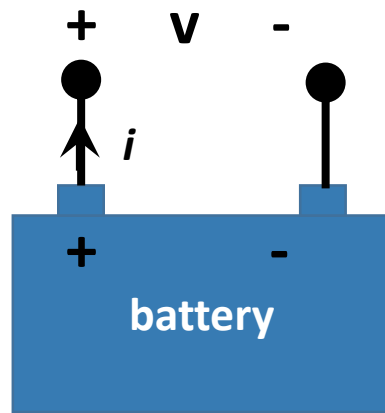


Sistemi di Accumulo Elettrochimico

BASIC CONCEPTS



Variables

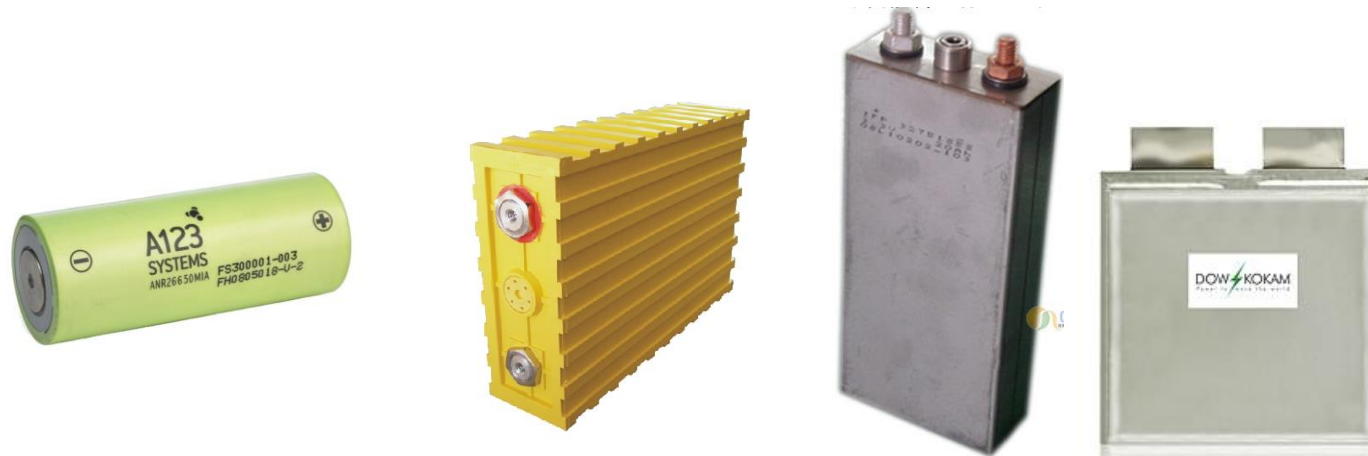


Measurable quantities

- **voltage** v at the terminals
- **current** i through the terminals
- **temperature** T (**where?**).

- **Open Circuit Voltage (OCV)** is usually a function of the amount of charge stored in the battery.

Shapes



Cylindrical, prismatic, pouch

Cell

Basic unit of a battery

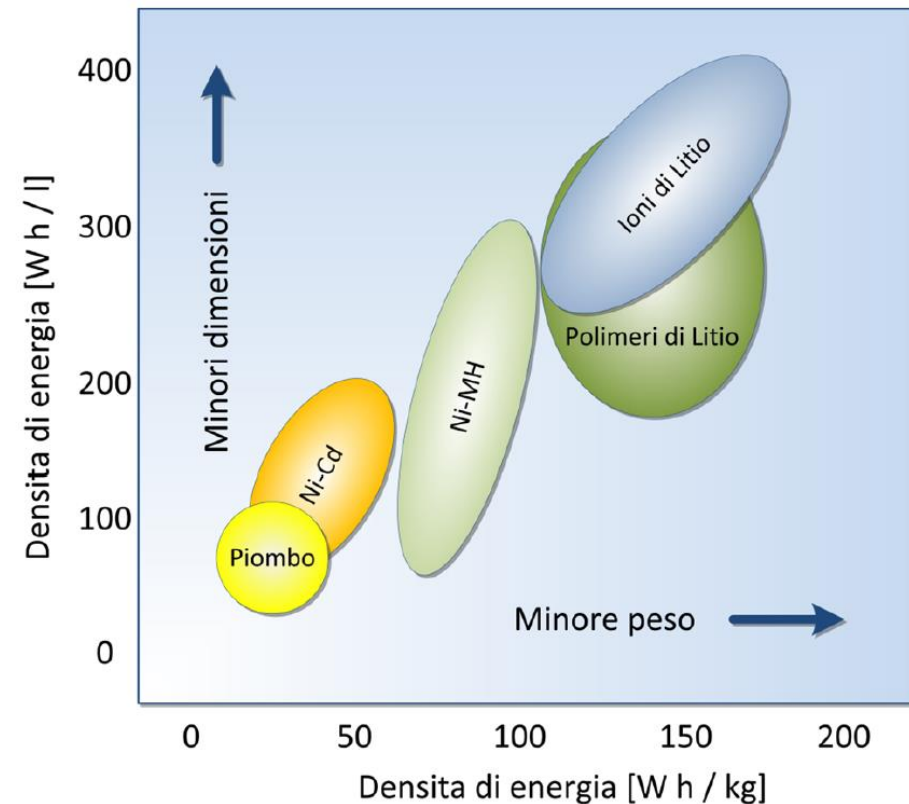
- Rated Voltage OCV (V)
- Self-discharge
- Energy density

Pb-Acid 2.00V, 5% - 25%

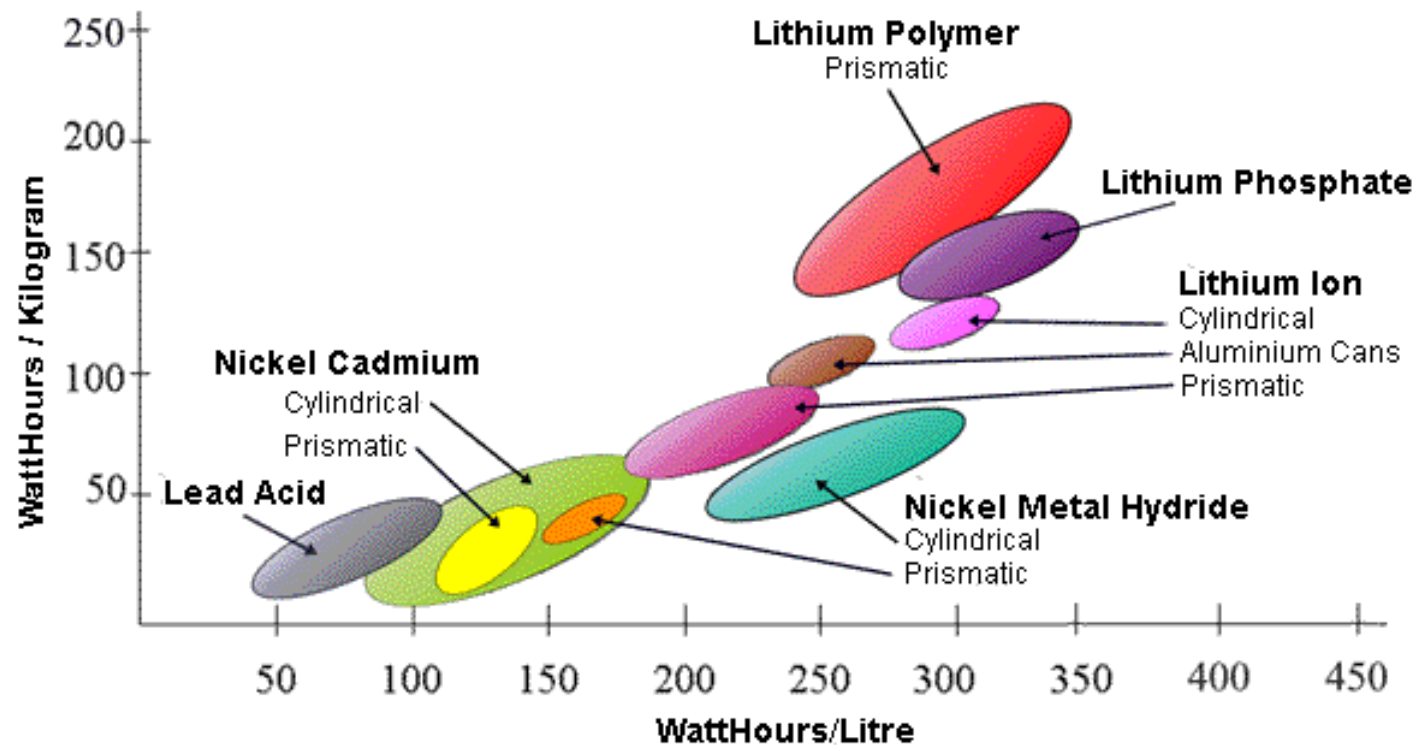
NiCd 1.30V, 5:20%

NiMH 1.20V, 15:25%

Li-ion 3.60V, 2:20%

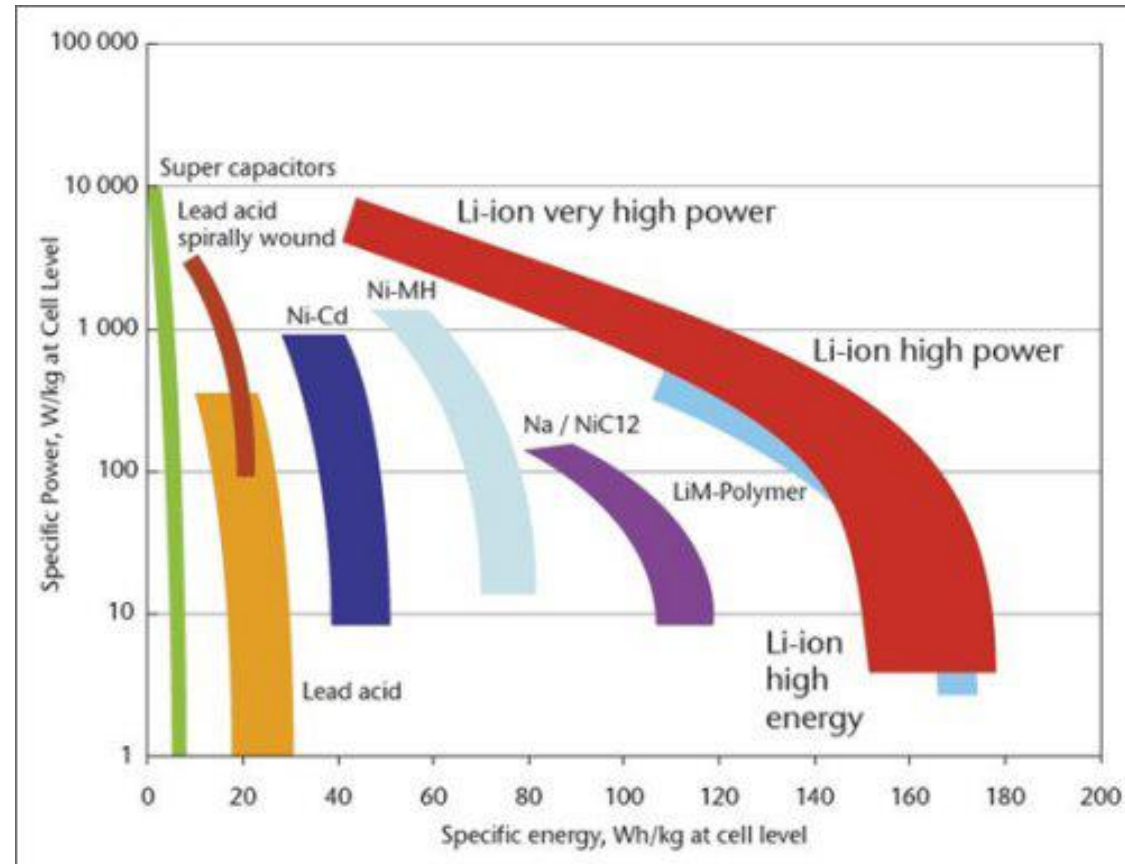


Energy Density

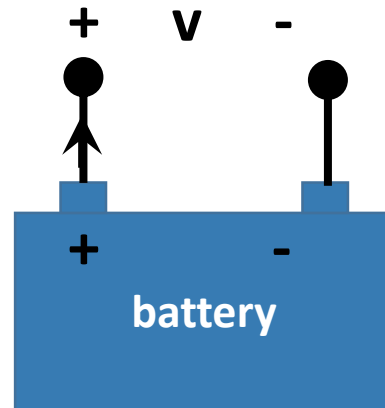


Gasoline: 45.8 MJ/kg (12.7 kWh/kg) ~100x lithium chemistry batteries!

Energy/Power Density

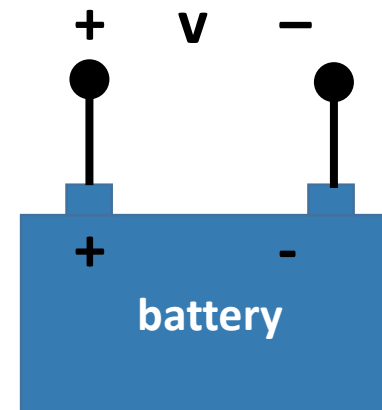
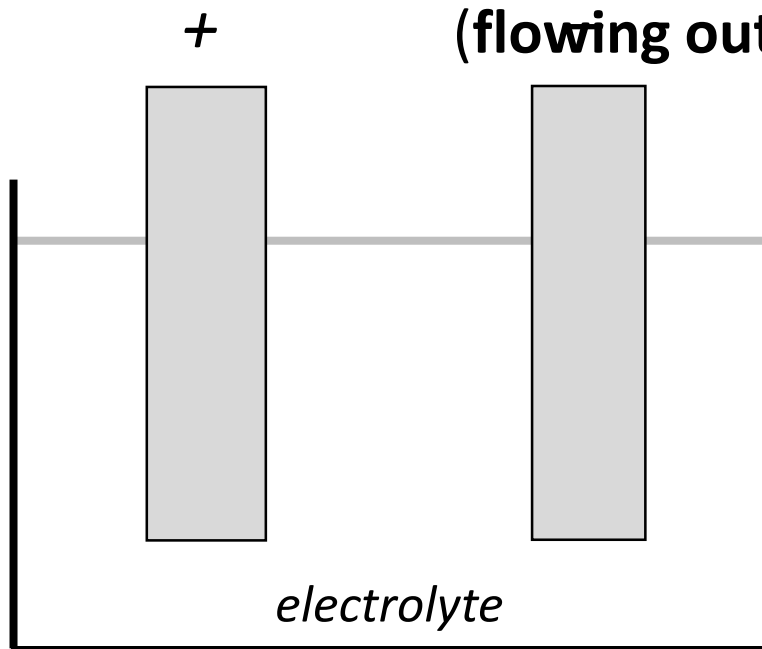


PRINCIPLES OF OPERATION

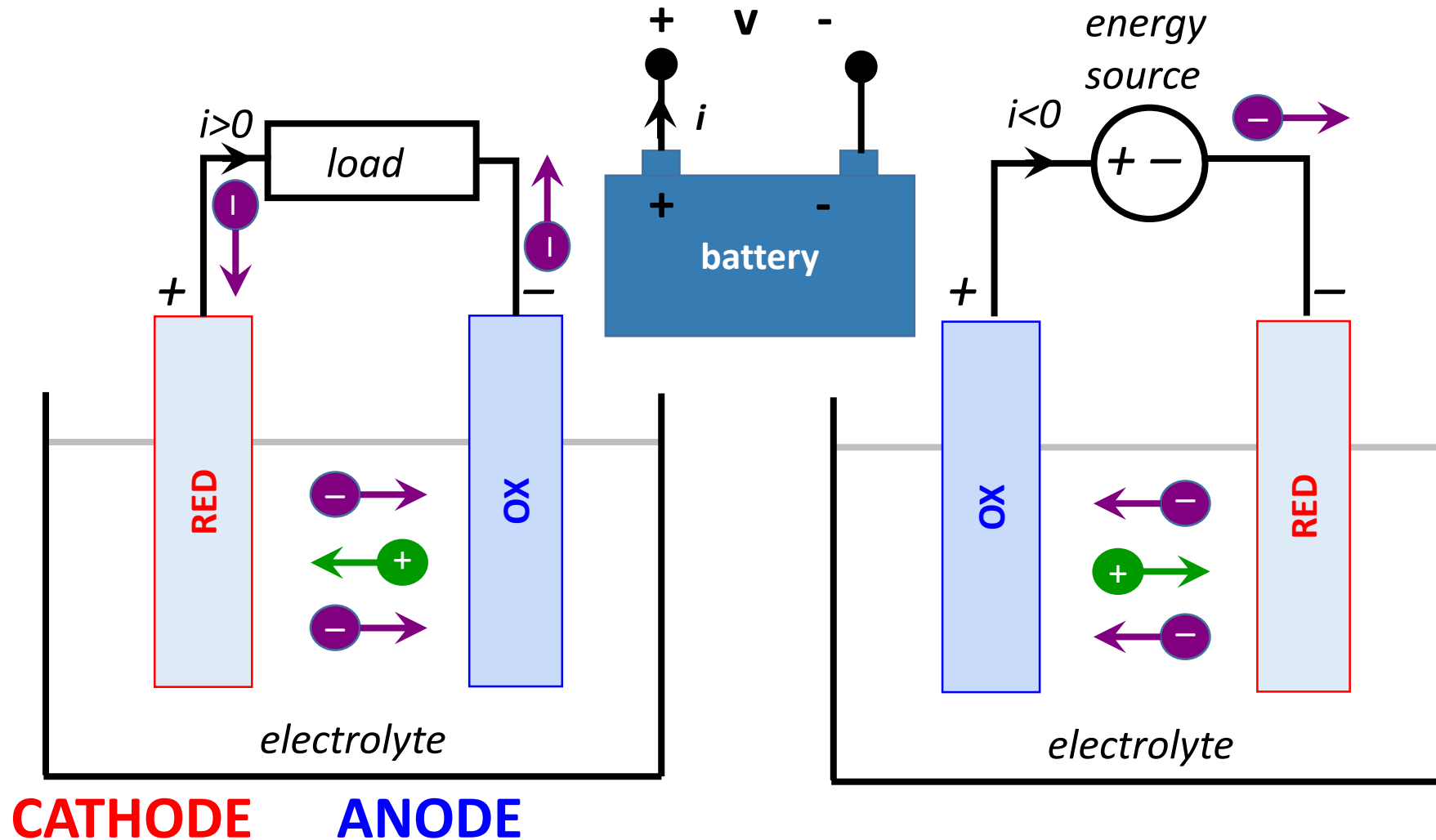


REDOX Reaction

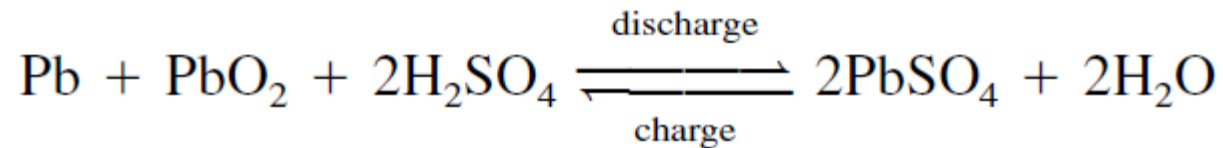
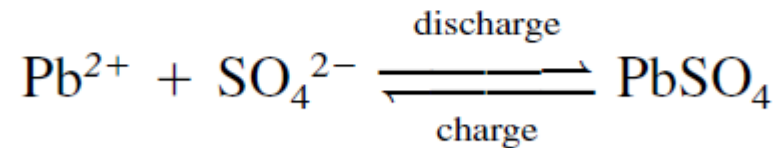
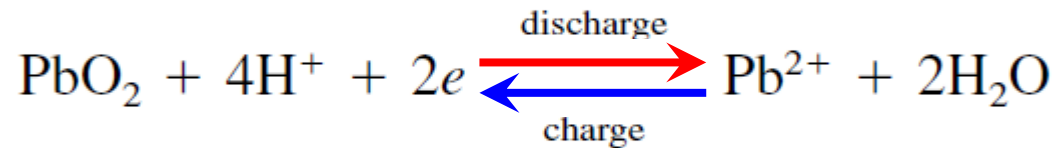
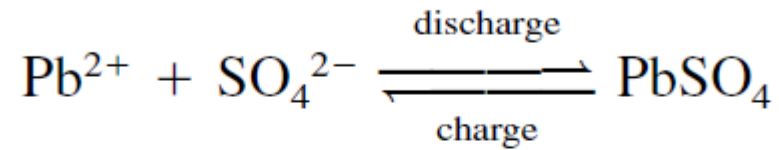
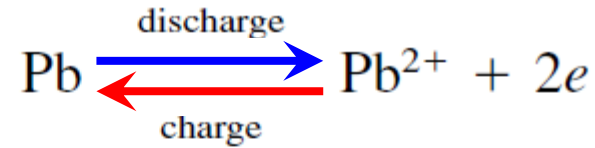
- **REDuction**: electrode **gains** electrons
(**flowing in** from the external circuit)
- **OXidation**: electrode **loses** electrons
(**flowing out** towards the external circuit)



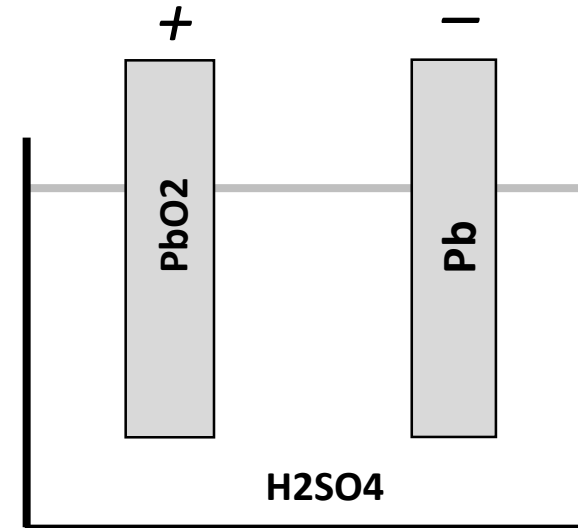
Discharge vs Charge



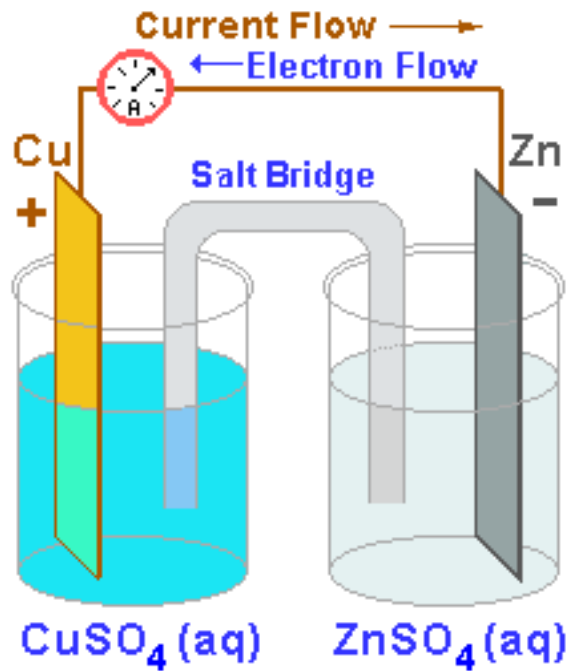
Example: Lead-Acid battery



REDUCTION
REACTION
OXIDATION



Separated electrolytes



- **Two electrolytes** are contained inside **separated** tanks, and a **Salt bridge** allows ions to flow **SLOWLY** from one side to the other

- In other chemistries, **membranes** separates the electrodes, «selecting» flows of ions (**separator**)

Reduction Potentials

How to choose the materials for the electrodes?

- Materials exhibit a **REDUCTION POTENTIAL** (either positive or negative) with respect to H_2 reference potential.

Reduction Potentials #2

Positive SRP

Material	Atomic or molecular weight, g	Standard reduction potential at 25°C, V	Valence change	Melting point, °C	Density, g/cm ³	Electrochemical equivalents		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³ ‡
Cathode materials								
O ₂	32.0	1.23 0.40†	4	—	—	3.35	0.30	
Cl ₂	71.0	1.36	2	—	—	0.756	1.32	
SO ₂	64.0	—	1	—	—	0.419	2.38	
MnO ₂	86.9	1.28‡	1	—	5.0	0.308	3.24	1.54
NiOOH	91.7	0.49†	1	—	7.4	0.292	3.42	2.16
CuCl	99.0	0.14	1	—	3.5	0.270	3.69	0.95
FeS ₂	119.9	—	4	—	—	0.89	1.12	4.35
AgO	123.8	0.57†	2	—	7.4	0.432	2.31	3.20
Br ₂	159.8	1.07	2	—	—	0.335	2.98	
HgO	216.6	0.10†	2	—	11.1	0.247	4.05	2.74
Ag ₂ O	231.7	0.35†	2	—	7.1	0.231	4.33	1.64
PbO ₂	239.2	1.69	2	—	9.4	0.224	4.45	2.11
Li _x CoO ₂ ⁽³⁾	98	~2.7	0.5	—	—	0.137	7.29	—
I ₂	253.8	0.54	2	—	4.94	0.211	4.73	1.04

Good «candidates» for RED reaction

Reduction Potentials #3

Negative SRP

Material	Atomic or molecular weight, g	Standard reduction potential at 25°C, V	Valence change	Melting point, °C	Density, g/cm ³	Electrochemical equivalents		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³ $\frac{1}{\rho}$
Anode materials								
H ₂	2.01	0 −0.83†	2	—	—	26.59	0.037	
Li	6.94	−3.01	1	180	0.54	3.86	0.259	2.06
Na	23.0	−2.71	1	98	0.97	1.16	0.858	1.14
Mg	24.3	−2.38 −2.69†	2	650	1.74	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	−1.66	3	659	2.69	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	−2.84 −2.35†	2	851	1.54	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	−0.44 −0.88†	2	1528	7.85	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	−0.76 −1.25†	2	419	7.14	0.82	1.22	5.8
Cd	112.4	−0.40 −0.81†	2	321	8.65	0.48	2.10	4.1
Pb	207.2	−0.13	2	327	11.34	0.26	3.87	2.9
(Li)C ₆ ⁽¹⁾	72.06	~−2.8	1	—	2.25	0.37	2.68	0.84
MH ⁽²⁾	116.2	−0.83†	2	—	—	0.45	2.21	—
CH ₃ OH	32.04	—	6	—	—	5.02	0.20	—

Good «candidates» for OX reaction

Battery Reactions (Primary)

Battery type	Anode	Cathode	Reaction mechanism	Theoretical values†				Practical battery‡		
				V	g/Ah	Ah/kg	Specific energy Wh/kg	Nominal voltage V	Specific energy Wh/kg	Energy density Wh/L
Primary batteries										
Leclanché	Zn	MnO ₂	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$	1.6	4.46	224	358	1.5	85 ⁽⁴⁾	165 ⁽⁴⁾
Magnesium	Mg	MnO ₂	$\text{Mg} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mg(OH)}_2$	2.8	3.69	271	759	1.7	100 ⁽⁴⁾	195 ⁽⁴⁾
Alkaline MnO ₂	Zn	MnO ₂	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1.5	4.46	224	358	1.5	145 ⁽⁴⁾	400 ⁽⁴⁾
Mercury	Zn	HgO	$\text{Zn} + \text{HgO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$	1.34	5.27	190	255	1.35	100 ⁽⁶⁾	470 ⁽⁶⁾
Mercad	Cd	HgO	$\text{Cd} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + \text{Hg}$	0.91	6.15	163	148	0.9	55 ⁽⁶⁾	230 ⁽⁶⁾
Silver oxide	Zn	Ag ₂ O	$\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{Ag}$	1.6	5.25	180	288	1.6	135 ⁽⁶⁾	525 ⁽⁶⁾
Zinc/O ₂	Zn	O ₂	$\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$	1.65	1.22	658	1085	—	—	—
Zinc/air	Zn	Ambient air	$\text{Zn} + (\frac{1}{2}\text{O}_2) \rightarrow \text{ZnO}$	1.65	1.22	820	1353	1.5	370 ⁽⁶⁾	1300 ⁽⁶⁾
Li/SOCl ₂	Li	SOCl ₂	$4\text{Li} + 2\text{SOCl}_2 \rightarrow 4\text{LiCl} + \text{S} + \text{SO}_2$	3.65	3.25	403	1471	3.6	590 ⁽⁴⁾	1100 ⁽⁴⁾
Li/SO ₂	Li	SO ₂	$2\text{Li} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$	3.1	2.44	379	1175	3.0	260 ⁽⁵⁾	415 ⁽⁵⁾
LiMnO ₂	Li	MnO ₂	$\text{Li} + \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{Li}^+)$	3.5	3.30	286	1001	3.0	230 ⁽⁵⁾	535 ⁽⁵⁾
Li/FeS ₂	Li	FeS ₂	$4\text{Li} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$	1.8	1.88	726	1307	1.5	260 ⁽⁵⁾	500 ⁽⁵⁾
Li/(CF) _n	Li	(CF) _n	$n\text{Li} + (\text{CF})_n \rightarrow n\text{LiF} + n\text{C}$	3.1	1.42	706	2189	3.0	250 ⁽⁵⁾	635 ⁽⁵⁾
Li/I ₂ ⁽³⁾	Li	I ₂ (P2VP)	$\text{Li} + \frac{1}{2}\text{I}_2 \rightarrow \text{LiI}$	2.8	4.99	200	560	2.8	245	900
Reserve batteries										
Cuprous chloride	Mg	CuCl	$\text{Mg} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{Cu}$	1.6	4.14	241	386	1.3	60 ⁽⁷⁾	80 ⁽⁷⁾
Zinc/silver oxide	Zn	AgO	$\text{Zn} + \text{AgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{Hg}$	1.81	3.53	283	512	1.5	30 ⁽⁸⁾	75 ⁽⁸⁾
Thermal	Li	FeS ₂	See Section 21.3.1	2.1–1.6	1.38	726	1307	2.1–1.6	40 ⁽⁹⁾	100 ⁽⁹⁾

Battery Reaction (Rechargable)

Battery type	Anode	Cathode	Reaction mechanism	V	Theoretical values†			Practical battery‡		
					g/Ah	Ah/kg	Specific energy Wh/kg	Nominal voltage V	Specific energy Wh/kg	Energy density Wh/L
Secondary batteries										
Lead-acid	Pb	PbO ₂	Pb + PbO ₂ + 2H ₂ SO ₄ → 2PbSO ₄ + 2H ₂ O	2.1	3.32	120	252	2.0	35	70 ⁽¹⁰⁾
Edison	Fe	Ni oxide	Fe + 2NiOOH + 2H ₂ O → 2Ni(OH) ₂ + Fe(OH) ₂	1.4	4.46	224	314	1.2	30	55 ⁽¹⁰⁾
Nickel-cadmium	Cd	Ni oxide	Cd + 2NiOOH + 2H ₂ O → 2Ni(OH) ₂ + Cd(OH) ₂	1.35	5.52	181	244	1.2	35	100 ⁽⁵⁾
Nickel-zinc	Zn	Ni oxide	Zn + 2NiOOH + 2H ₂ O → 2Ni(OH) ₂ + Zn(OH) ₂	1.73	4.64	215	372	1.6	60	120
Nickel-hydrogen	H ₂	Ni oxide	H ₂ + 2NiOOH → 2Ni(OH) ₂	1.5	3.46	289	434	1.2	55	60
Nickel-metal hydride	MH ⁽¹⁾	Ni oxide	MH + NiOOH → M + Ni(OH) ₂	1.35	5.63	178	240	1.2	75	240 ⁽⁵⁾
Silver-zinc	Zn	AgO	Zn + AgO + H ₂ O → Zn(OH) ₂ + Ag	1.85	3.53	283	524	1.5	105	180 ⁽¹⁰⁾
Silver-cadmium	Cd	AgO	Cd + AgO + H ₂ O → Cd(OH) ₂ + Ag	1.4	4.41	227	318	1.1	70	120 ⁽¹⁰⁾
Zinc/chlorine	Zn	Cl ₂	Zn + Cl ₂ → ZnCl ₂	2.12	2.54	394	835	—	—	—
Zinc/bromine	Zn	Br ₂	Zn + Br ₂ → ZnBr ₂	1.85	4.17	309	572	1.6	70	60
Lithium-ion	Li _x C ₆	Li _(1-x) CoO ₂	Li _x C ₆ + Li _(1-x) CoO ₂ → LiCoO ₂ + C ₆	4.1	9.98	100	410	4.1	150	400 ⁽⁵⁾
Lithium/manganese dioxide	Li	MnO ₂	Li + Mn ^{IV} O ₂ → Mn ^{III} O ₂ (Li ⁺)	3.5	8.50	286	1001	3.0	120	265
Lithium/iron disulfide ⁽²⁾	Li(Al)	FeS ₂	2Li(Al) + FeS ₂ → Li ₂ FeS ₂ + 2Al	1.73	3.50	285	493	1.7	180 ⁽¹¹⁾	350 ⁽¹¹⁾
Lithium/iron monosulfide ⁽²⁾	Li(Al)	FeS	2Li(Al) + FeS → Li ₂ S + Fe + 2Al	1.33	2.90	345	459	1.3	130 ⁽¹¹⁾	220 ⁽¹¹⁾
Sodium/sulfur ⁽²⁾	Na	S	2Na + 3S → Na ₂ S ₃	2.1	2.65	377	792	2.0	170 ⁽¹¹⁾	345 ⁽¹¹⁾
Sodium/nickel chloride ⁽²⁾	Na	NiCl ₂	2Na + NiCl ₂ → 2NaCl + Ni	2.58	3.28	305	787	2.6	115 ⁽¹¹⁾	190 ⁽¹¹⁾

Nernst Equation

How to take into account concentration of reactants and products?

- Nernst equation

- Reaction potentials varies under operation

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{concentration of products})}{(\text{concentration of reactants})}$$

L'Accumulo Elettrochimico

Nei metalli, gli elettroni possono muoversi nella struttura cristallina per agitazione termica ma non fuoriescono dalla massa per la presenza di una **barriera di potenziale** generata dai protoni che li tengono legati

Per estrarre un elettrone si deve fornire energia (**energia o lavoro di estrazione**)

Potenziale di estrazione: rapporto tra energia di estrazione e carica dell'elettrone

<i>Metallo</i>	<i>Potenziale d'estrazione (V)</i>
P L A T I N O	6
T U N G S T E N O	4.6
R A M E	4.4
Z I N C O	3.4
F E R R O	3.2

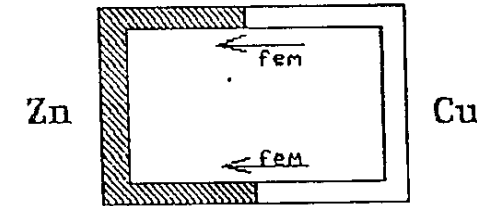
Ponendo a contatto metalli diversi alla stessa temperatura, si stabilisce una ddp che è data dalla differenza dei potenziali di estrazione

(es.: rame-zinco => $4.4V - 3.4V = 1V$)

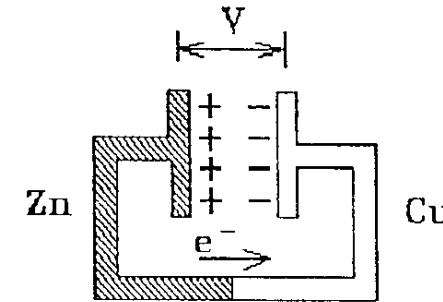
1° legge di Volta: la ddp di contatto dipende solo dalla natura dei metalli e dalla temperatura e non dalle dimensioni del contatto o dalla geometria

L'Accumulo Electrochimico

Se i metalli sono a contatto come in figura si è in equilibrio e lo scambio non avviene



Se si separa un ramo come in figura, gli elettroni passano dallo zinco al rame inducendo una ddp tra le superfici affacciate dei due metalli



L'equilibrio si raggiunge quando la ddp tra i due elettrodi si azzerava

La ddp è utilizzabile solo se è presente un mezzo tra le superfici affacciate che permetta la chiusura del circuito elettrico (**elettrolita**)

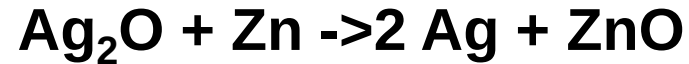
La formazione di una ddp tra gli elettrodi viene potenziata se si favoriscono reazioni elettro-chimiche

L'Accumulo Elettrochimico

Le **Batterie** si basano su reazioni chimiche di ossidoriduzione con scambio di elettroni tra le specie chimiche reagenti

La specie **riducente** perde elettroni e si ossida e la specie **ossidante** acquista gli elettroni persi dal riducente e si riduce

Esempio:



l'Ag si riduce (N.Oss da +1 a 0) e lo Zn si ossida (N.Oss da 0 a +2)

Se si mescolano polveri di Ag_2O e Zn, la reazione di ossidoriduzione avviene spontaneamente con produzione di **calore**

Nelle batterie Ag –Zn le specie sono separate (**elettrodi**)

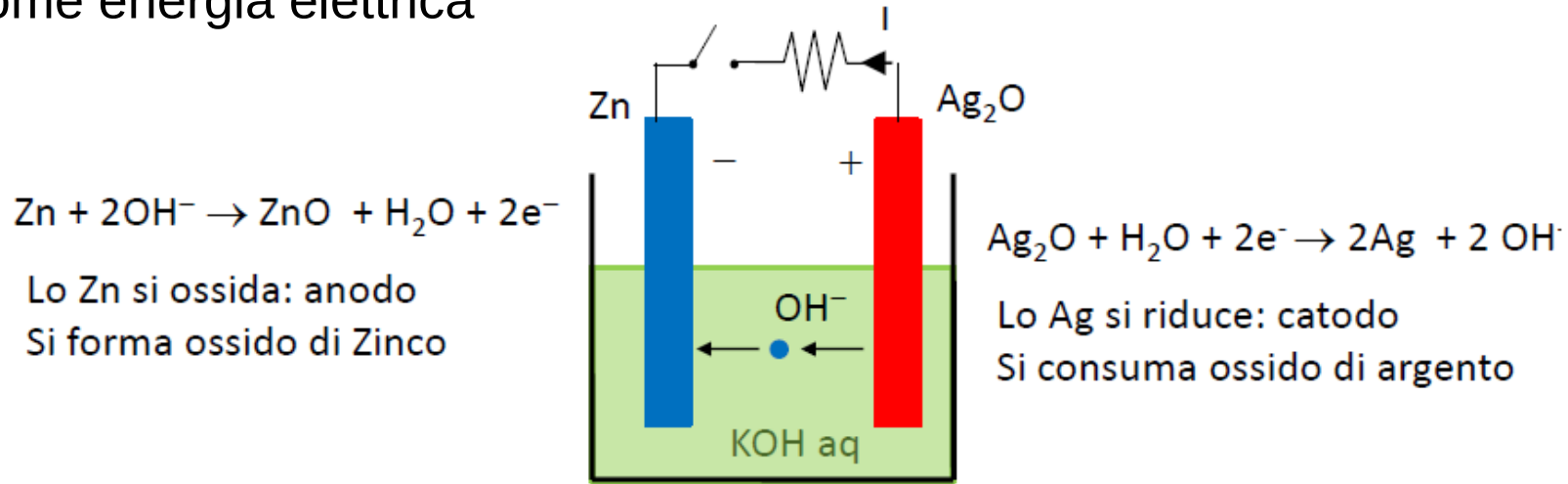
In generale, la **cella elettrochimica** è costituita da due elettrodi di materiali diversi, immersi in un elettrolita

Le diverse proprietà ossidanti/riducenti dei due materiali fanno sì che, a vuoto, le reazioni di ossido-riduzione carichino positivamente/negativamente gli elettrodi

All'equilibrio tra i due elettrodi si stabilisce una ddp V_0 (**tensione a vuoto della cella**)

L'Accumulo Electrochimico

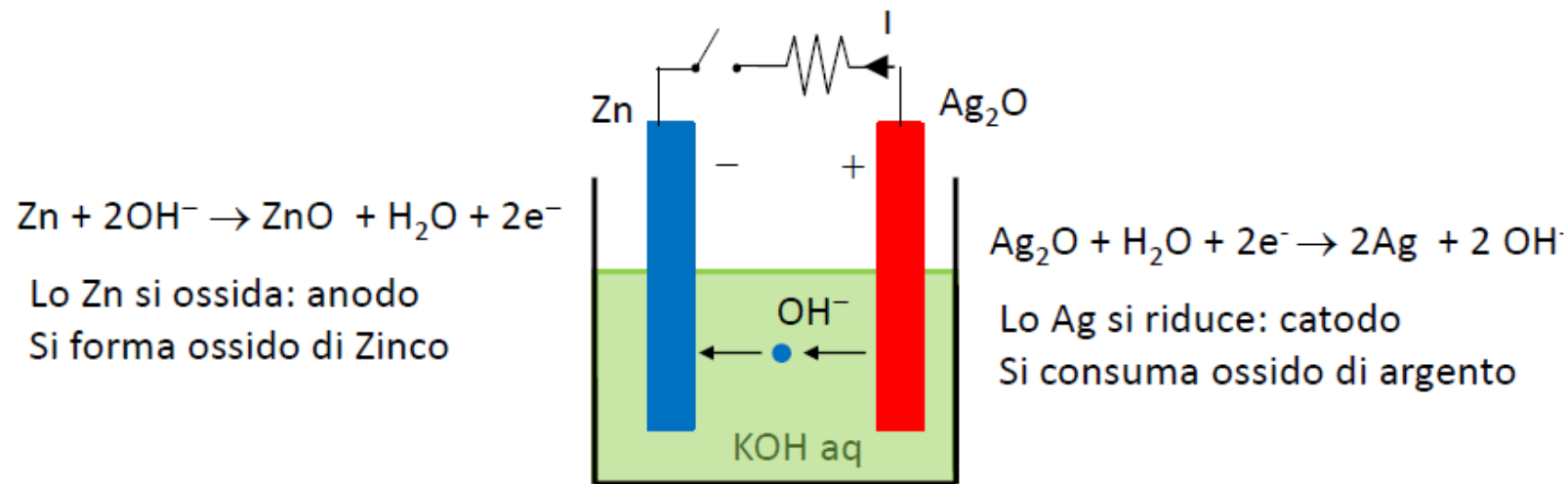
A carico, gli elettroni che intervengono nella reazione si muovono da un elettrodo all'altro all'esterno della cella e l'energia chimica viene fornita come energia elettrica



Nella batteria Ag-Zn ($\text{Zn} \mid \text{KOH aq} \mid \text{Ag}_2\text{O}$) gli elettrodi sono griglie metalliche ricoperte di ossido di argento e di zinco, immersi in soluzione acquosa di idrossido di potassio, KOH, (**elettrolita**)

- La reazione di ossidazione avviene spontaneamente sull'elettrodo di Zn (**anodo**)
- Con l'interruttore aperto l'elettrodo si carica negativamente fino al raggiungimento di una situazione di equilibrio

- La reazione di riduzione avviene spontaneamente sull'elettrodo di Ag₂O (**catodo**)
- con l'interruttore aperto l'elettrodo si carica positivamente fino al raggiungimento di una situazione di equilibrio.
- La differenza di potenziale della cella a vuoto è $V_0 = 1.6 \text{ V}$ (5V-3.4V)
- Chiudendo l'interruttore, gli elettroni in eccesso sull'elettrodo negativo possono raggiungere l'elettrodo positivo attraversando il carico (corrente I) e le due reazioni proseguono fino all'esaurimento dello Zn e del Ag₂O
- Gli ioni OH prodotti al catodo possono raggiungere l'anodo attraverso l'elettrolita



L'Accumulo Elettrochimico

Si hanno però anche altre reazioni “**parassite**”, o “**secondarie**”, che sono competitive nei confronti delle principali e ostacolano il funzionamento da generatore

Una delle più note reazioni parassite è la **reazione di gassificazione** che si ha nella fase finale della ricarica per gli accumulatori con elettrolita acquoso (piombo/acido, nichel/cadmio, nichel/metalli idruri)

Al superamento della **tensione di gassificazione**, che avvia la **reazione di elettrolisi** dell'acqua dell'elettrolita, si produce idrogeno all'elettrodo negativo e ossigeno al positivo.

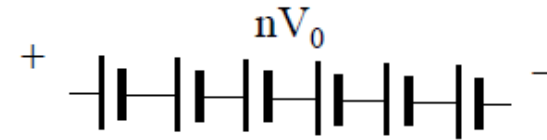
Le **conseguenze** di questa reazione parassita sono innanzitutto la **riduzione del rendimento di ricarica** dell'accumulatore dal momento che una parte della corrente di ricarica viene impiegata nella reazione parassita, il **consumo** dell'acqua dell'elettrolita e la **produzione di gas** che possono formare miscele potenzialmente pericolose

L'Accumulo Elettrochimico

Altro fenomeno parassita è l'**autoscarica** di un accumulatore, ovvero la scarica che avviene a riposo ed è dovuta a varie reazioni parassite che consumano lentamente le cariche presenti e portano nel tempo alla scarica completa.

L'**entità** dell'autoscarica varia a seconda della tipologia di accumulatore; ad esempio, nella batteria al piombo l'autoscarica ha un valore pari circa al 2-3% della capacità al mese

Per ottenere la ddp a vuoto voluta, si collegano **celle elementari in serie**



Le batterie si distinguono in:

- **Batterie primarie** (primary batteries): sono irreversibili; una volta scaricate non possono essere riutilizzate.
- **Batterie secondarie** (secondary batteries –storage batteries): sono reversibili; possono essere caricate e scaricate e quindi possono essere utilizzate per accumulare l'energia elettrica.

L'Accumulo Elettrochimico

La produzione di energia elettro-chimica cessa quando la reazione interna alla cella raggiunge l'equilibrio

Una cella si dice **reversibile** quando:

- Se viene collegata ad una sorgente di fem esattamente uguale a quella generata dalla pila stessa, la reazione chimica cessa;
- Se la fem esterna è minore rispetto alla propria, la corrente passa dalla cella alla sorgente;
- Se la fem esterna è maggiore, la corrente passa dalla sorgente esterna alla cella

Il lavoro utile L_u che un sistema può compiere durante la trasformazione reversibile è dato dalla diminuzione della sua energia libera di Gibbs ΔG :

$$-\Delta G = L_u$$

Quando tale diminuzione si arresta, si è raggiunto l'equilibrio e il sistema non è in grado di compiere lavoro

L'Accumulo Elettrochimico

Il lavoro elettrico è espresso dal prodotto di una quantità di carica [96486*Coulomb=Faraday] per una ddp [V].

Se n Faraday passano da un elettrodo ad un altro e V è la ddp tra essi, il lavoro elettrico è:

$$L_u = nFV = -\Delta G$$

L'equazione di Nerst consente di ottenere un'espressione di V in funzione delle specie elettrochimiche coinvolte nella reazione e della temperatura:

Dove R=costante c

$$V = V_o - \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln \frac{(\alpha_L)^v (\alpha_M)^w}{(\alpha_A)^x (\alpha_B)^y}$$

α_i sono le concentrazioni delle sostanze i che partecipano alla reazione:



e

$$V_o = \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln k$$

dove k è la costante di equilibrio della cella

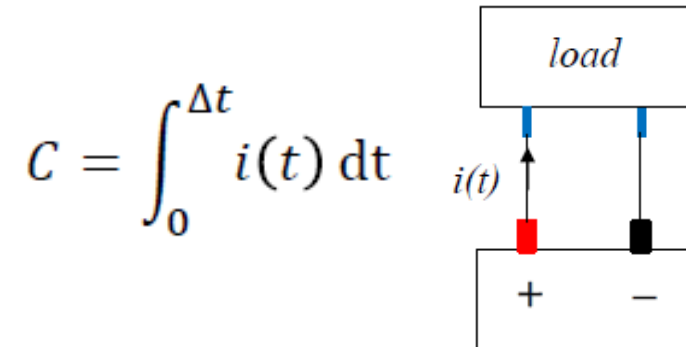
L'Accumulo Elettrochimico

- **Celle a combustibile** (fuel cell –flow batteries): sono reversibili come le batterie secondarie, ma i reagenti sono accumulati in serbatoi esterni alla cella
- L'elettrolita può essere **solido, liquido o gassoso**

L'energia erogabile da una batteria dipende dalla **quantità di reagenti** che partecipano alla reazione di ossidoriduzione presenti nella batteria:

Per ogni reazione di ossido/riduzione viene scambiata una certa quantità di carica tra anodo e catodo attraverso il carico elettrico e viene erogata una certa quantità di energia che in parte viene ceduta al carico sotto forma di energia elettrica, in parte viene trasformata in calore all'interno della batteria oppure viene utilizzata per lo svolgimento di reazioni parassite sempre all'interno della batteria

La capacità di accumulo della energia elettrica viene definita dalla sua **capacità [Ah]**, cioè la carica che la batteria è in grado di fare circolare sul carico



L'Accumulo Elettrochimico

La capacità della batteria in scarica dipende dal carico cui è collegata

□ se viene collegata ad una resistenza la corrente erogata varia nel tempo fino all'arresto dei processi elettrochimici e la capacità risulta massima

□ Per una corretta gestione della batteria (**massima durata della vita tecnica**) è necessario **non superare mai i limiti di tensione previsti**; tali limiti dipendono dal tipo di batteria e sono legati al manifestarsi di reazioni parassite irreversibili agli elettrodi che limitano o impediscono il successivo funzionamento della batteria

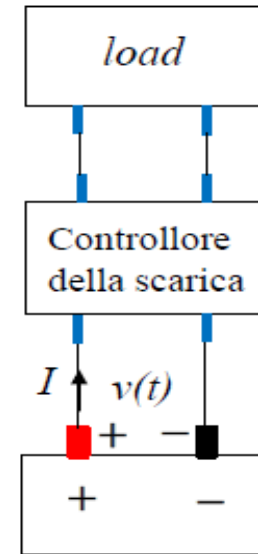
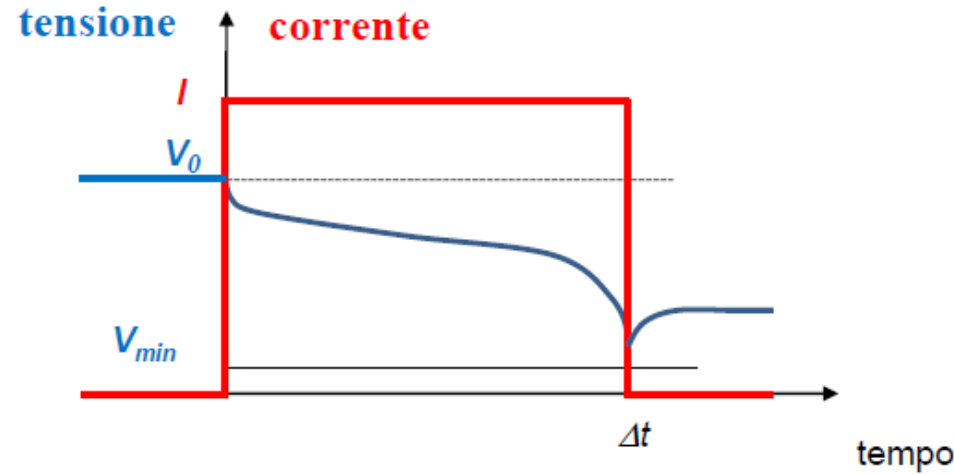
□ Le batterie vengono caratterizzate collegandole al carico mediante un convertitore che fa avvenire la **scarica** della batteria a **corrente costante per un tempo t**

durante la scarica la tensione non deve mai scendere al di sotto del valore **minimo ammissibile (V_{min})**

L'Accumulo Electrochimico

$$C = I \cdot t$$

$$\Delta E = \int_0^{\Delta t} v(t) I dt$$

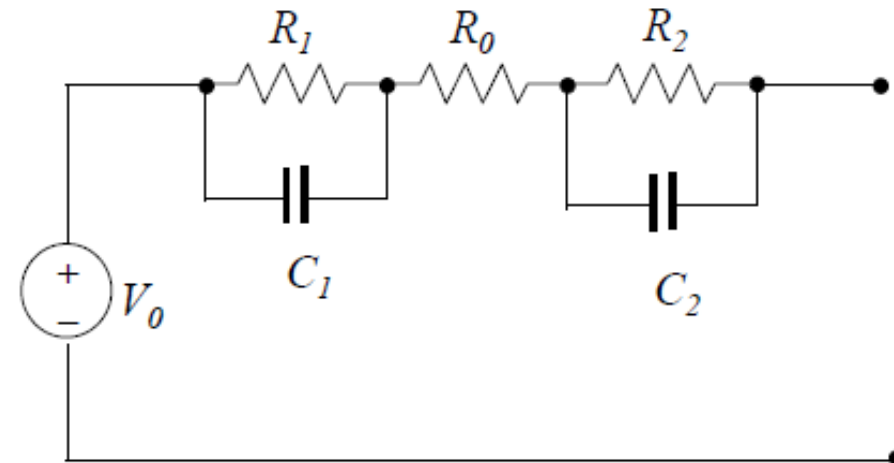


L'andamento della tensione durante la scarica può essere descritto da un circuito equivalente dove

V_0 = **tensione a vuoto** (in assenza di corrente) della batteria; V_0 cala al crescere della capacità scaricata

R_0 resistenza al passaggio di corrente nell'elettrolita

R_1 , C_1 ed R_2 , C_2 descrivono i fenomeni che avvengono agli elettrodi al passaggio della corrente



L'Accumulo Elettrochimico

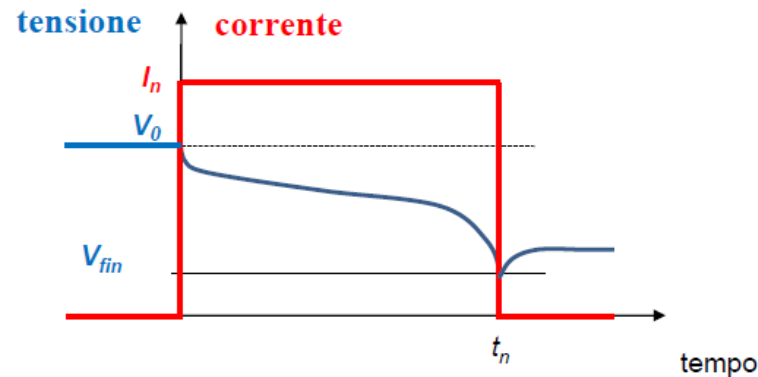
La **capacità C** e l'**energia E** erogate dalla batteria durante la scarica a corrente costante dipendono:

- dal valore I della corrente
- dalla durata della scarica
- dallo stato iniziale della batteria (concentrazione degli elettroliti)
- dalla temperatura di lavoro.

Al variare della durata della scarica cambia il valore finale della tensione

$$C_n = I_n t_n$$

$$E_n = \int_0^{t_n} v(t) I_n dt$$



Capacità nominale (C_n): Carica (espressa in Ah) erogata dalla batteria nella fase di scarica a corrente costante per un **tempo t_n** (valore tipico: $t_n = 10$ ore), ad una **temperatura di riferimento** ($T = 25\text{ °C}$)

Energia nominale (E_n): energia erogata dalla batteria durante tale scarica (E_n) è l'energia nominale.

L'Accumulo Elettrochimico

I costruttori forniscono

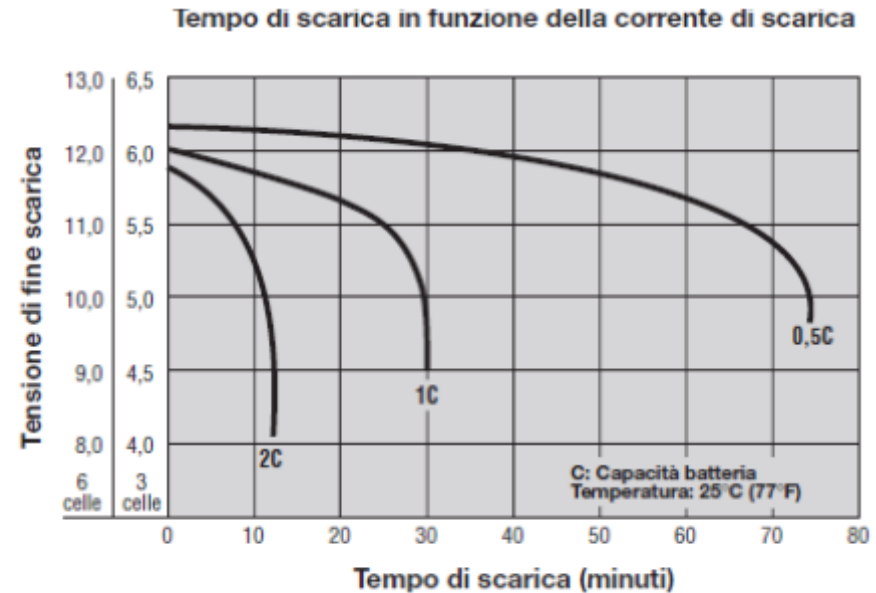
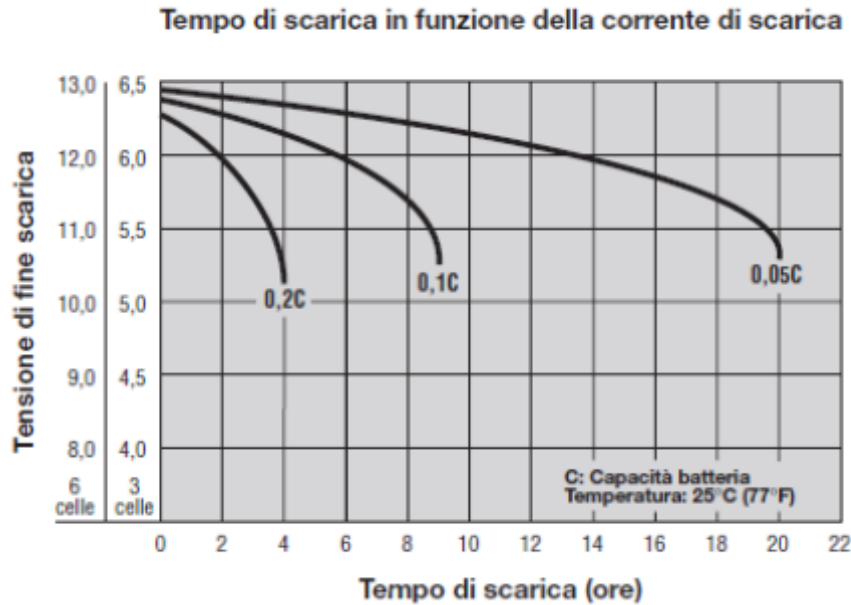
- il valore della capacità nominale **C_n (Ah)**
- del tempo di scarica **t_n (h)** corrispondente alla capacità nominale
- alcune curve della tensione di cella in funzione del tempo in corrispondenza a diversi valori della corrente di scarica

Il valore della corrente di scarica corrispondente a ciascuna curva può essere indicato con un parametro **k (C-rate)**:

la corrente di scarica **I** ed il tempo di scarica **Δt** possono essere ricavati dalle relazioni **$I = kC_n$, $\Delta t = 1/k$**

L'Accumulo Elettrochimico

Curve di scarica tipiche di una cella di una batteria FIAMM GS
(Fonte, manuale tecnico batterie al piombo a ricombinazione interna, FIAMM GS)



$$t_n = 20h, \quad t_l = C, \quad t = C/I$$

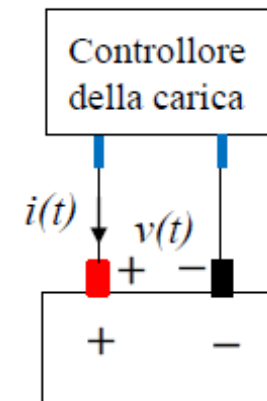
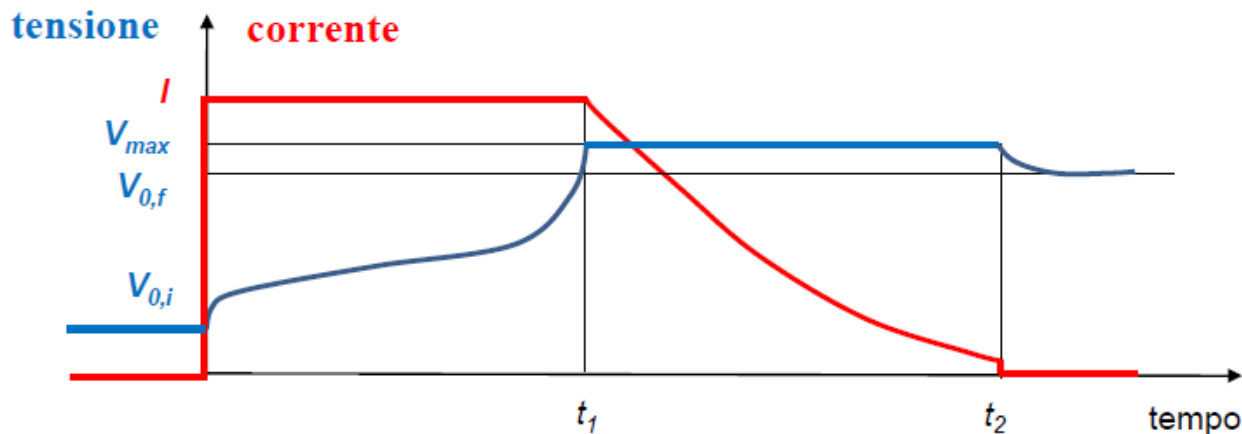
la tensione a fine scarica è pari a 1.75 V/cella fino a 0.2C,
1.70 V/cella da 0.2C a 0.5C,
1.60 V/cella da 0.5C a 1C,
1.50 V/cella da 1C a 2C,
1.35V/cella da 2C a 3C
e 1 V/cella sopra a 3C.

L'Accumulo Elettrochimico

Per ricaricare la batteria secondaria è necessario alimentarla con un generatore in grado di mantenere una tensione maggiore della tensione a vuoto della batteria

Non si deve **mai superare** un valore massimo che dipende dal tipo di batteria utilizzato. Se si supera, avvengono fenomeni irreversibili all'interno della cella che ne compromettono il funzionamento nella successiva fase di scarica.

La carica prevede una **prima fase** a corrente costante in cui la tensione cresce lentamente fino al valore massimo ammissibile, quindi **una fase** a tensione costante e pari al valore massimo ammissibile, in cui la corrente scende lentamente fino ad annullarsi (valore inferiore ad un piccolo valore predefinito).



L'Accumulo Elettrochimico

Misurando la corrente erogata dalla batteria a partire dall'istante iniziale, supposto al termine della prima carica, si definisce la **profondità di scarica** e lo stato di carica:

- la **profondità di scarica** (DoD = Depth of Discharge) è la capacità della batteria che è stata scaricata come frazione della capacità nominale

$$DoD(t) = \frac{\int_0^t i(t') dt'}{C_n}$$

- Lo **stato di carica** (SoC = State of Charge) è la capacità della batteria come frazione della capacità nominale

$$SoC(t) = \frac{C_n - \int_0^t i(t') dt'}{C_n}$$

- In una carica che inizi all'istante $t=0$ e preveda una prima fase di durata t_1 a corrente costante I ed una a tensione costante di durata $(t_2 - t_1)$

$$SoC(t) = 1 - DoD(t)$$

$$SoC(t_2) = SoC(0) + \frac{I t_1 + \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt}{C_n}$$

- In una scarica a corrente costante I a partire dall'istante $t = 0$ fino all'istante t_1 risulta:

$$DoD(t_1) = DoD(0) + \frac{I t_1}{C_n}$$

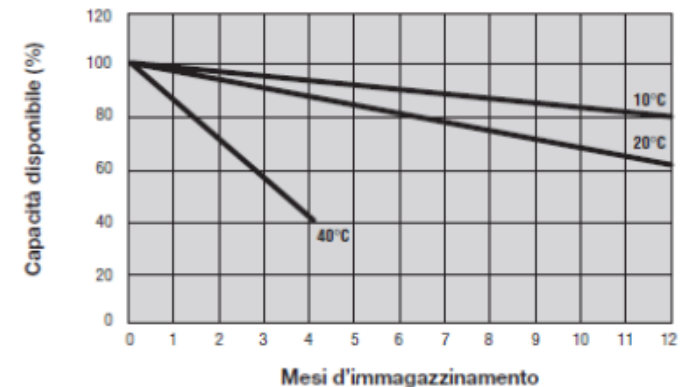
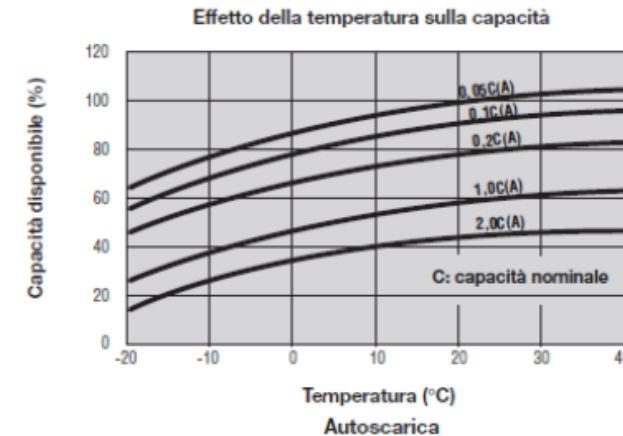
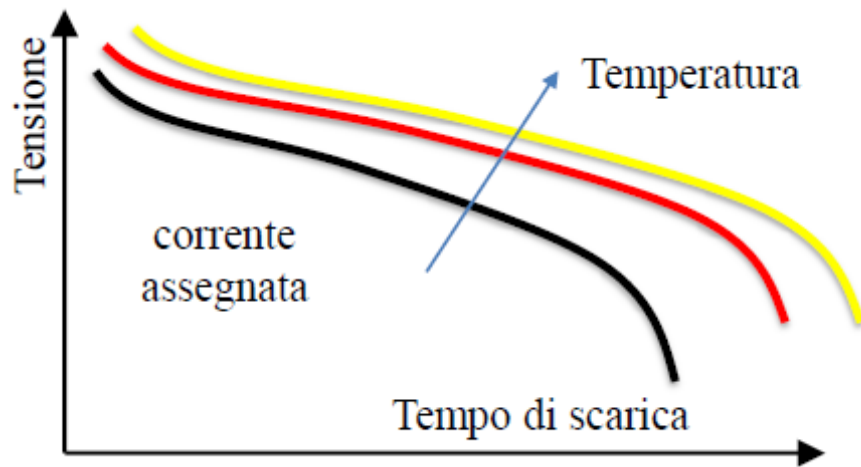
L'Accumulo Elettrochimico

Al diminuire della temperatura:

- Le prestazioni della cella (tensione, capacità) diminuiscono
- La resistenza interna aumenta a causa della diminuzione della mobilità ionica
- Nel caso di elettroliti acquosi il congelamento della soluzione non consente il funzionamento della batteria al di sotto di una certa temperatura

All'aumentare della temperatura:

- Diminuisce la vita della batteria (n.cicli)
- Aumenta il tasso di aut scarica



L'Accumulo Elettrochimico

A partire dalla batteria completamente carica alla sua capacità nominale C_n (SoC = 1), ripetendo sempre lo stesso ciclo, composto da una scarica con corrente costante I fino ad un valore assegnato della profondità di scarica (ad esempio: DoD = 80 %) e da una carica completa, si osserva che:

- Dopo un certo numero di cicli, ad ogni ciclo lo SoC che si raggiunge al termine del ciclo risulta una funzione decrescente con il numero dei cicli **(la capacità della batteria si riduce ad ogni ciclo)**
- **Il numero di cicli di vita** della batteria si raggiunge quando lo SoC raggiunge il valore 0.8, cioè la capacità della batteria è pari all'80% del valore nominale

Il numero di cicli di vita della batteria:

- diminuisce all'aumentare della temperatura
- diminuisce all'aumentare della velocità di carica scarica valore della corrente I
- diminuisce all'aumentare della profondità di scarica

L'Accumulo Elettrochimico

Per una batteria è possibile definire il rendimento facendo riferimento alla energia scambiata, alla carica scambiata oppure alla tensione nei processi di carica/scarica

- Con riferimento alla carica, la carica ceduta nella fase di scarica (Q_s) è minore di quella assorbita nella fase di carica (Q_c) e si definisce il **rendimento amperometrico** (Coulombic efficiency)

$$Q_c = \int_0^{\Delta t_c} I_c dt \quad Q_s = \int_0^{\Delta t_s} I_s dt \quad \eta_Q = \frac{Q_s}{Q_c}$$

- Con riferimento alla energia, l'energia ceduta nella fase di scarica (E_s) è minore di quella assorbita nella fase di carica (E_c) e si definisce il **rendimento energetico** (round trip efficiency)

$$E_c = \int_0^{\Delta t_c} v(t) I_c dt \quad E_s = \int_0^{\Delta t_s} v(t) I_s dt \quad \eta_E = \frac{E_s}{E_c}$$

- Con riferimento alla tensione, il valore medio della tensione nella fase di scarica (V_s) è minore di quello nella fase di carica V_c) e si definisce il **rendimento voltmetrico** (voltaic efficiency)

$$V_c = \frac{1}{\Delta t_c} \int_0^{\Delta t_c} v(t) dt \quad V_s = \frac{1}{\Delta t_s} \int_0^{\Delta t_s} v(t) dt \quad \eta_V = \frac{V_s}{V_c}$$

$$\eta_V = \frac{\frac{1}{\Delta t_s} \int_0^{\Delta t_s} v(t) dt}{\frac{1}{\Delta t_c} \int_0^{\Delta t_c} v(t) dt} = \frac{\frac{1}{I_s \Delta t_s} \int_0^{\Delta t_s} I_s v(t) dt}{\frac{1}{I_c \Delta t_c} \int_0^{\Delta t_c} I_c v(t) dt} = \frac{E_s}{Q_s} \frac{Q_c}{E_c} = \frac{\eta_E}{\eta_Q}$$

L'Accumulo Elettrochimico

Le principali tecnologie per le **batterie primarie** sono:

- ✓ Batteria primaria **Zinco Manganese** (MnO_2 | 27-40% KOH aq. | Zn) con elettrolita alcalino che trova applicazione nei dispositivi digitali
- ✓ Batteria primaria **Argento Zinco** (MnO_2 | 27-40% KOH aq. | Zn) con elettrolita alcalino che trova applicazione negli apparecchi per l'udito, e negli orologi da polso

Tra le batterie secondarie che hanno raggiunto un livello di sviluppo commerciale si possono individuare quattro categorie:

- ❖ Batterie con **elettrolita acquoso** (piombo/acido, nichel/cadmio e nichel/idruri metallici);
- ❖ Batterie ad **alta temperatura**, (sodio/zolfo, sodio/cloruro di nichel);
- ❖ Batterie a **circolazione di elettrolita** (flow batteries)
- ❖ Batterie **litio/ioni**.