

Le Batterie Tradizionali

Si descrivono in dettaglio 3 tipi di batterie reversibili di largo uso:

- Piombo (Acido)
- Nichel/Cadmio (Alcalino)
- Idruri Metallici
- Pile a Secco

La classificazione da un punto di vista dell'impiego è:

- a) Accumulatori stazionari
- b) Accumulatori portatili
- c) Accumulatori per trazione
- d) Accumulatori per avviamento

Gli impieghi più comuni per gli accumulatori sono:

- Avviamento motori Diesel e a scoppio
- Servizi d'emergenza nelle centrali elettriche e UPS in generale
- Propulsione veicoli urbani e piccole macchine operatrici
- Accumulo energia
- Banchi di prova in corrente continua
- Inserimento e disinserimento interruttori in motori marini

Le Batterie al Piombo

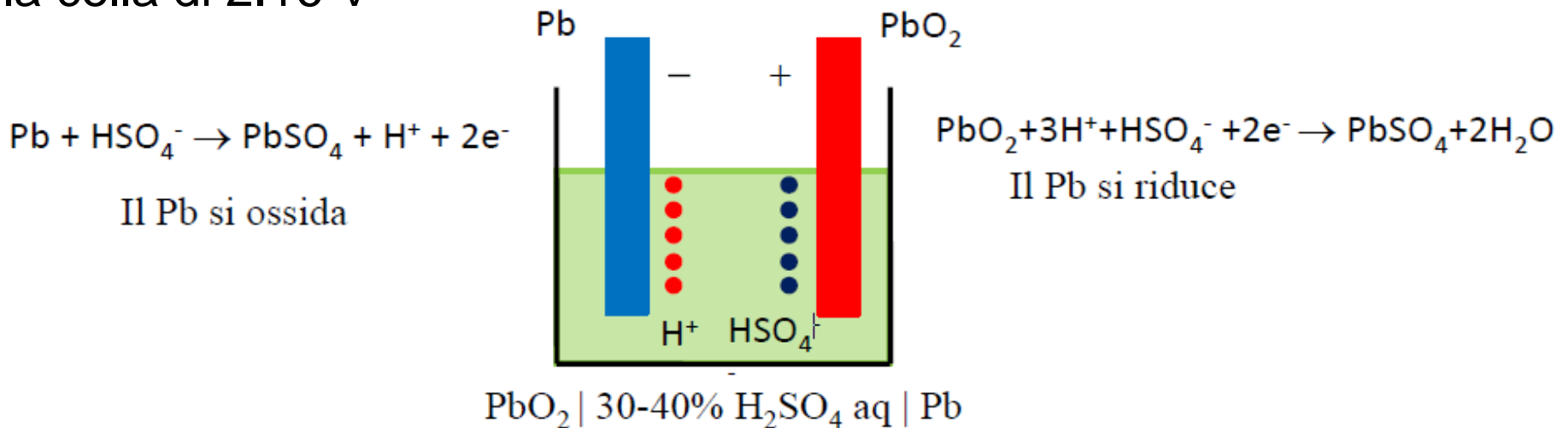
Elettrodi: piombo (Pb) ed ossido di piombo (PbO₂)

Elettrolita: soluzione acquosa di acido solforico (H₂SO₄) avente una concentrazione compresa tra il 30% ed il 40 %.

Nell'elettrolita l'acido solforico si trova dissociato negli ioni H⁺ e HSO₄⁻

A circuito aperto, sull'elettrodo di Pb avviene spontaneamente la reazione di ossidazione del Pb (n.oss. 0 => +2), con formazione di **solfato di piombo** (PbSO₄ solido) e ioni H⁺

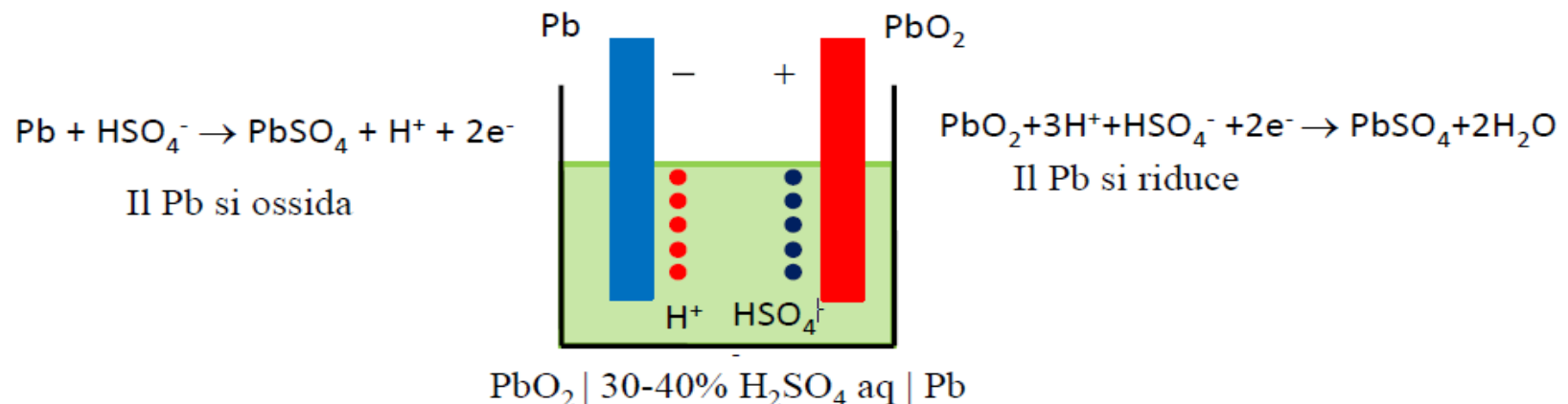
l'elettrodo si carica negativamente ed al crescere della carica negativa dell'elettrodo la reazione viene sempre più ostacolata fino a quando viene raggiunto l'equilibrio in corrispondenza di una tensione a vuoto della cella di 2.16 V



Le Batterie al Piombo

Sulla superficie dell'elettrodo di PbO_2 avviene spontaneamente la reazione di riduzione del piombo (n.oss. +4 \Rightarrow +2), con formazione di **solfo di piombo solido** (PbSO_4) e acqua

l'elettrodo si carica positivamente ed al crescere della carica positiva dell'elettrodo la reazione viene sempre più ostacolata fino all'equilibrio



La scarica

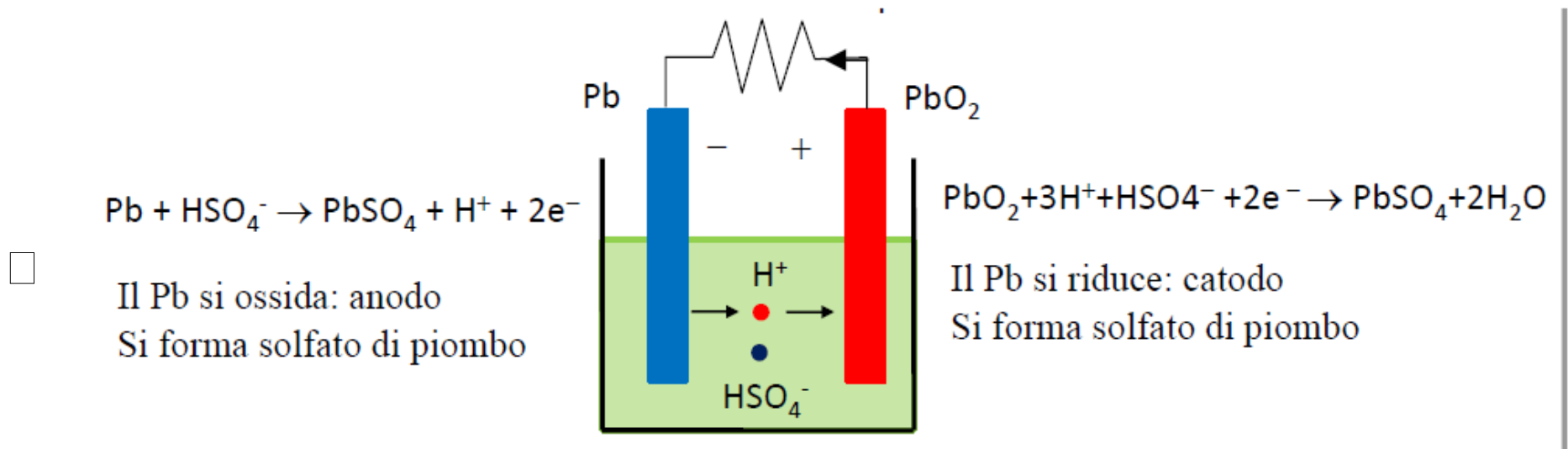
In presenza di un carico, gli elettroni in eccesso presenti sull'elettrodo negativo possono raggiungere l'elettrodo positivo passando sul carico e le reazioni di ossidazione e riduzione ai due elettrodi possono procedere continuamente senza mai raggiungere l'equilibrio

Le Batterie al Piombo

All'elettrodo positivo avviene la riduzione del piombo (catodo)

all'elettrodo negativo avviene l'ossidazione del piombo (anodo)

gli ioni H^+ prodotti all'anodo raggiungono il catodo attraverso l'elettrolita garantendo la neutralità dell'elettrolita stesso



Durante la scarica viene consumato Pb, PbO_2 e H_2SO_4 e si produce $PbSO_4$ H_2O ed energia che viene direttamente erogata al carico

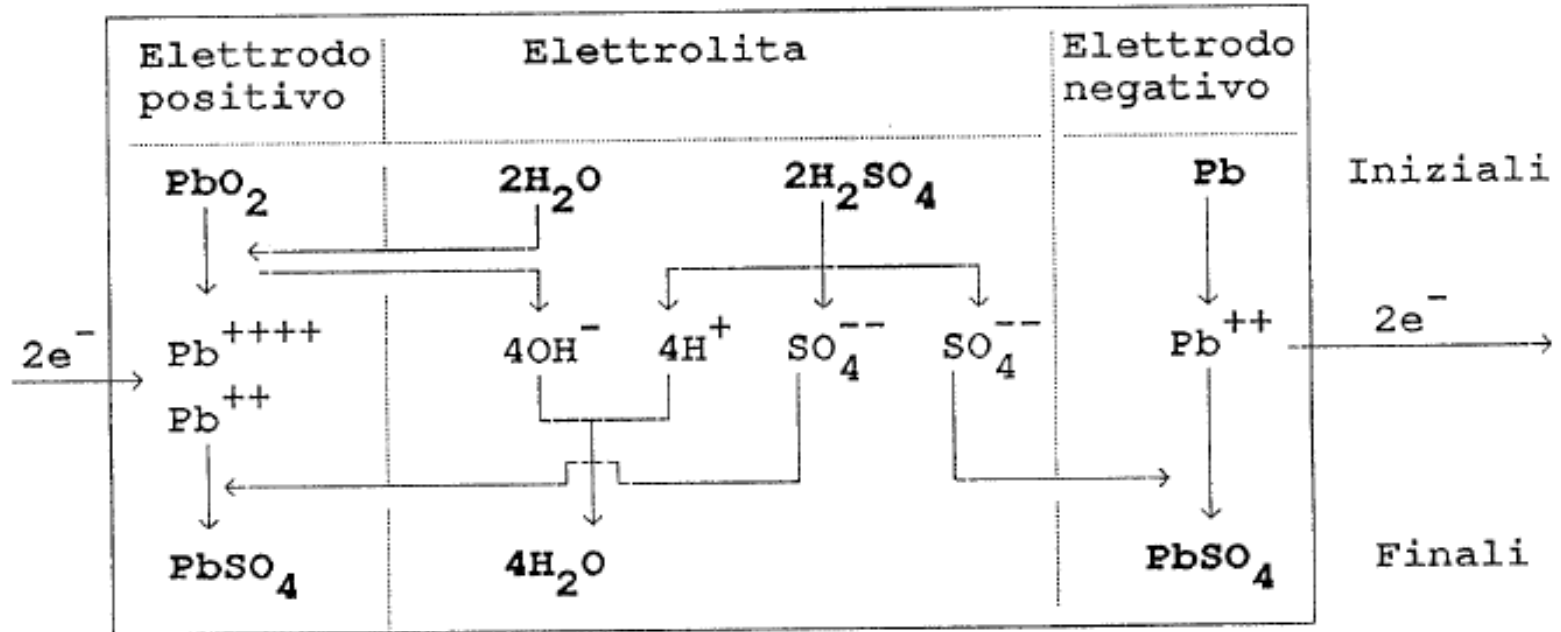


La scarica si interrompe quando i reagenti si sono consumati

la concentrazione di H_2SO_4 a fine carica è 12%-24%

Le Batterie al Piombo

Scarica



La carica

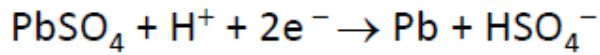
Durante la carica il generatore elettrico forza la reazione ad avvenire nella direzione sfavorevole dal punto di vista energetico consumando solfato di piombo ed acqua e rigenerando l'acido solforico



Durante la carica l'elettrodo positivo funziona da anodo, il Pb si ossida e l'elettrodo negativo da catodo il Pb si riduce

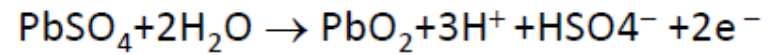
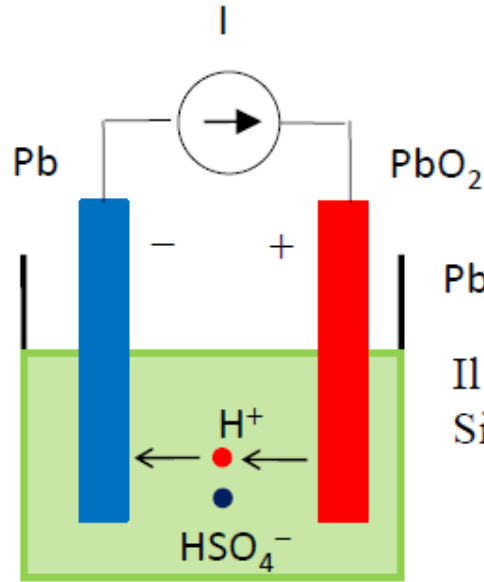
La carica si interrompe quando tutto il solfato di piombo è consumato

Le Batterie al Piombo



Il Pb si riduce: catodo

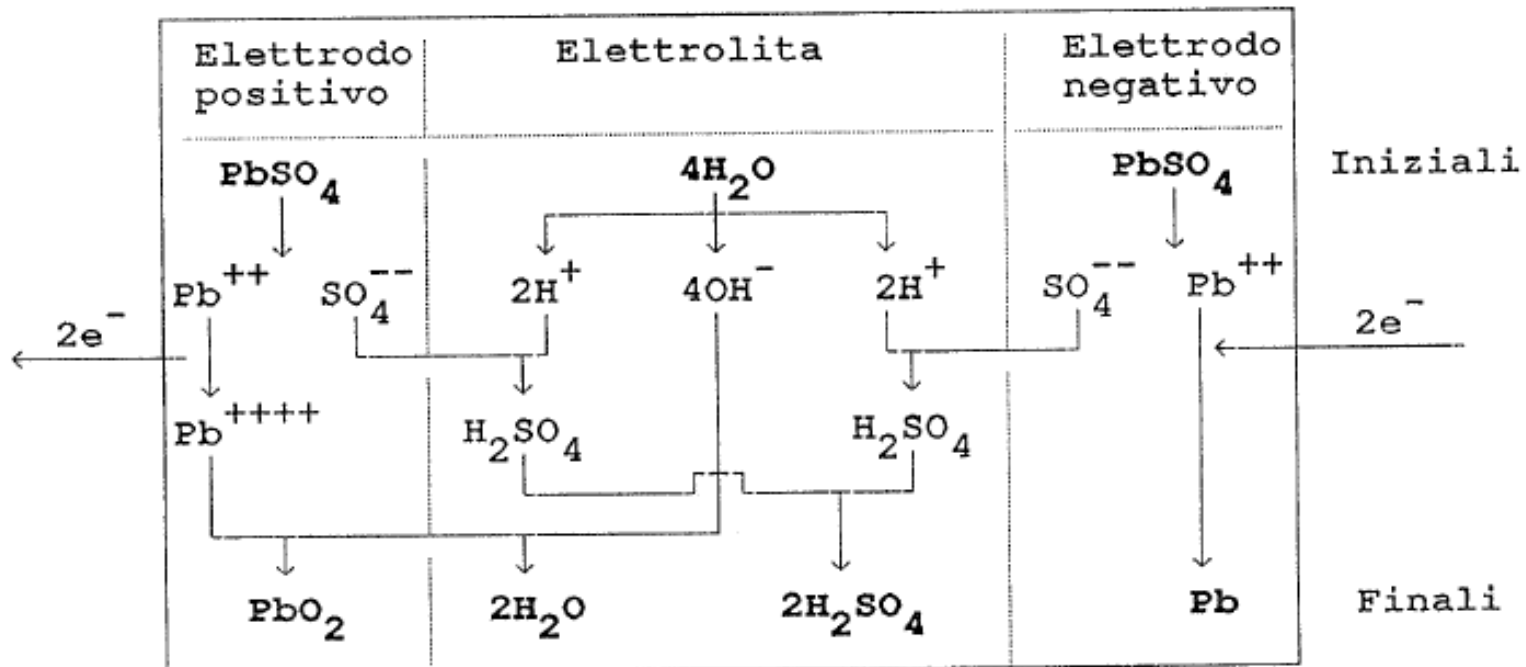
Si consuma solfato di piombo



Il Pb si ossida: anodo

Si consuma solfato di piombo

Carica

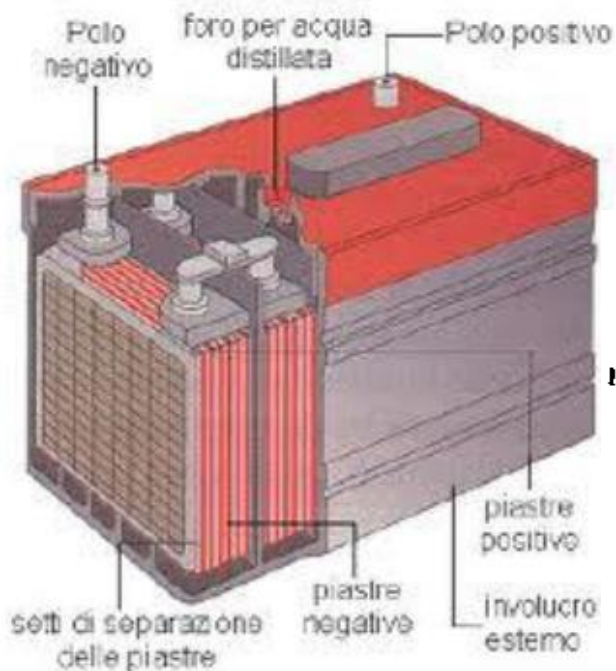


Le Batterie al Piombo: Tecnologie Costruttive

Gli elementi costitutivi di un accumulatore sono:

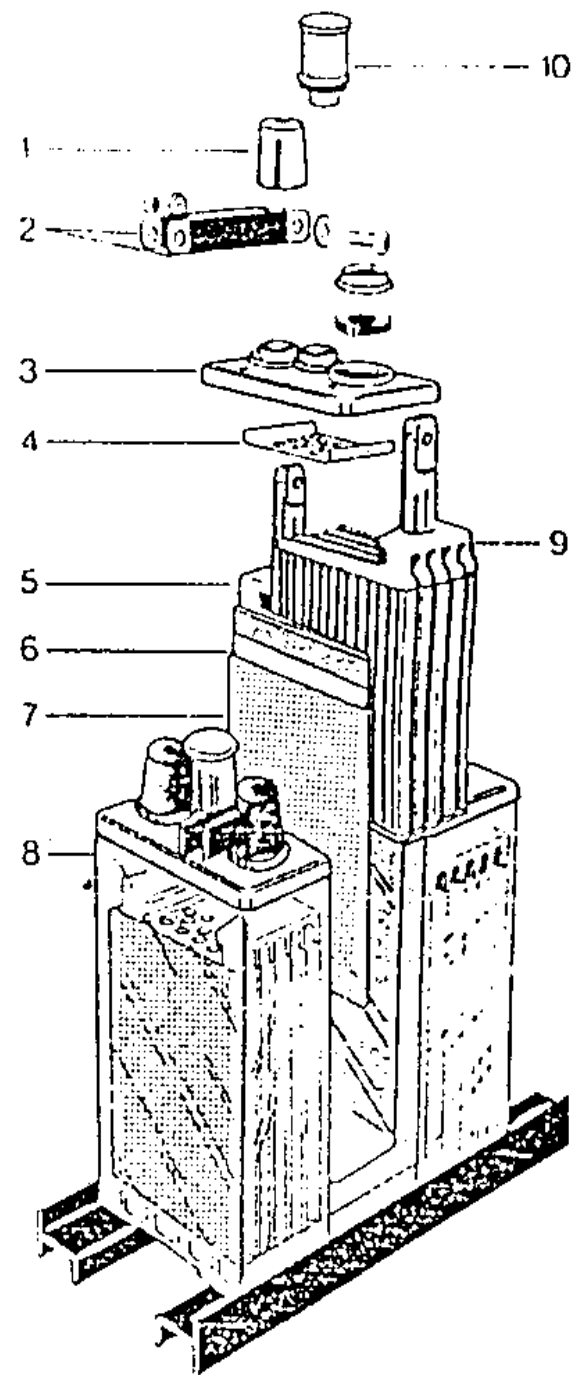
- a) Contenitore
- b) Piastre
- c) Elettrolita
- d) Separatore

Contenitore: material plastico di varia forma a seconda dell'uso cui è destinato l'accumulatore.



- Elementi di batteria stazionaria

- 1 - cupola copripolo in plastica;
- 2 - connessione rivestita da materiale autoestinguente;
- 3 - coperchio;
- 4 - paraspruzzo;
- 5 - gruppo di piastre negative;
- 6 - separatore microporoso;
- 7 - separatore a busta ondulato e torato;
- 8 - recipiente;
- 9 - gruppo di piastre positive (a tubetti);
- 10 - tappo poroso.



Le Batterie al Piombo: Tecnologie Costruttive

Le Piastre (elettrodi): composte da un supporto in piombo o in lega di piombo e antimonio per supportare l'elettrodo positivo (PbO_2) e quello negativo (**Pb** spugnoso)

I due tipi di piastre sono distinguibili dal colore, scuro per la piastra positiva, chiaro per quella negativa

A seconda degli usi cui è destinato l'accumulatore, le piastre possono assumere varie forme e vengono distinte quindi in:

- piastre a grande superficie
- piastre a cassetta
- piastre a nido d'ape

Il numero di piastre e la superficie totale di esse è in proporzione alla capacità che la batteria deve avere.

Ogni piastra positiva viene compressa fra due piastre negative, e pertanto le piastre esterne di ogni singolo elemento sono sempre negative.

Tra le piastre vengono inseriti dei separatori per impedire il corto tra piastre di diversa polarità

Le Batterie al Piombo: Tecnologie Costruttive

L'Elettrolita: soluzione di H_2SO_4 e H_2O distillata in concentrazioni 30%-40 %

La **densità** dell'elettrolita è un parametro che permette di rilevare, tramite la sua variazione, lo stato di efficienza della batteria e seguire l'andamento delle fasi di carica e scarica

Il suo **peso specifico** aumenta man mano che la carica dell'accumulatore è completata, mentre scende al minimo consentito quando l'accumulatore è scarico

Ciò perché nel periodo di carica le reazioni chimiche dovute all'azione della corrente elettrica sulle piastre producono H_2SO_4 che va ad aggiungersi a quello già esistente in soluzione aumentandone il peso specifico relativo P_s :

$$P_s = P_1 / P_2$$

dove P_1 è il peso di 1 dm^3 di soluzione

P_2 è il peso di 1 dm^3 di H_2O distillata.

Le Batterie al Piombo: Tecnologie Costruttive

Nella fase di scarica la densità diminuisce: i limiti normali della densità tra scarica e carica sono compresi fra 1.15 e 1.25 a 15°C

I Separatori: di materiale plastico, di solito cloruro di polivinile (**PVC**), sono costruiti in modo tale da lasciar passare l'elettrolita senza difficoltà

Le molteplici tipologie di accumulatori al piombo/acido possono essere raggruppate in due categorie principali:

- accumulatori **aperti**, o VLA (Vented Lead Acid),
- accumulatori **ermetici**, o VRLA (Valve Regulated Lead Acid)

I **VLA** hanno una apertura che permette la fuoriuscita dell'idrogeno e dell'ossigeno prodotti durante le reazioni parassite in carica

Trovano impiego in applicazioni

- Stazionarie e nella trazione - Nei veicoli con motore a combustione interna SLI (Starting Lighting Ignition) - nella trazione elettrica (deep cycle), alimentazione di emergenza

Le Batterie al Piombo: Tecnologie Costruttive

I **VRLA** a ricombinazione di gas o ermetici, l'idrogeno prodotto sulla piastra negativa viene convogliato verso la positiva dove si ricombina con l'ossigeno ricostituendo acqua

Le tecnologie sono essenzialmente due:

- **Absorbed Glass Material (AGM)** in cui l'elettrolita è assorbito in un supporto microporoso tipo fibra di vetro
- **GEL** in cui l'elettrolita è assorbito in un supporto tipo gel. La reazione di ricombinazione è esotermica ed è favorita dalla temperatura crescente
 - Possono essere sede del fenomeno della fuga termica che, se non interrotto, termina con la distruzione dell'accumulatore
 - È perciò importante in sede d'installazione posizionare i vari accumulatori in modo che sia favorita la loro ventilazione

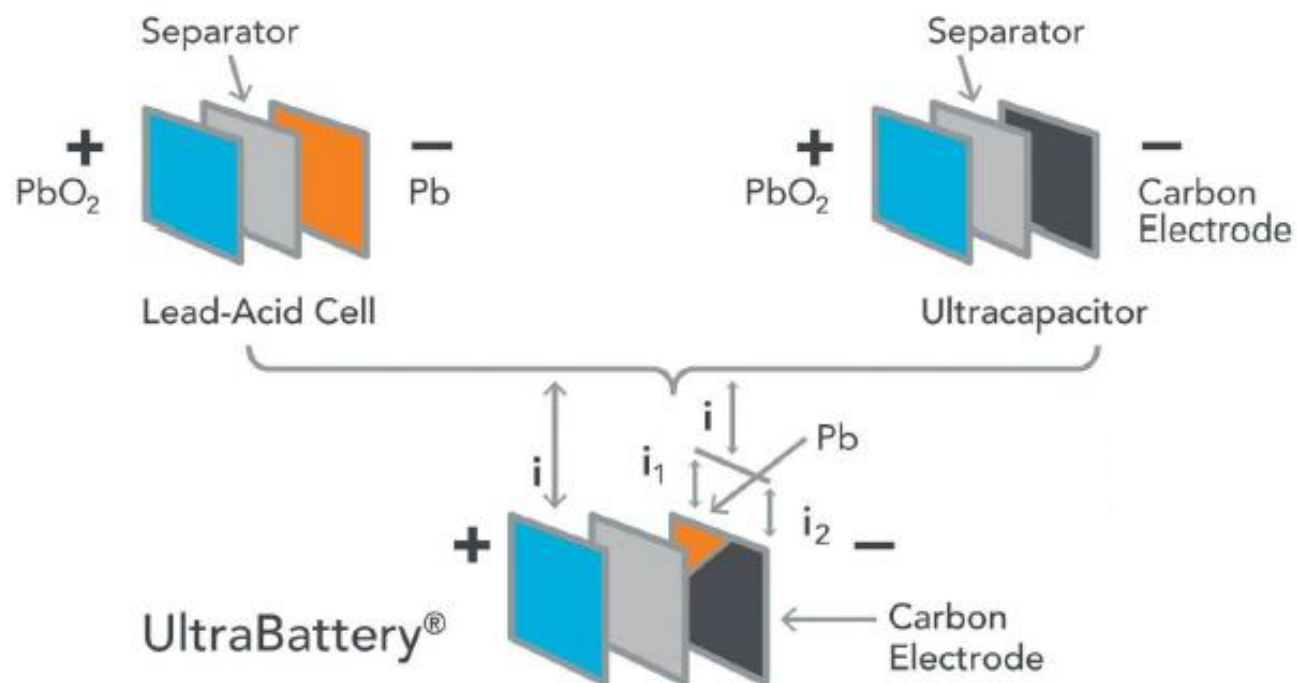
Le Batterie al Piombo: Tecnologie Costruttive

Tab 2.10 Batterie al piombo a ricombinazione di gas

Tipo	Impieghi	Vantaggi	Criticità
1) Consumer products (fino a 25 Ah) - vita presunta 2/3 anni	- elettronica portatile - allarmi - luci emergenza	- competitivo sul Cd-Ni	- livello qualitativo difficile da ottenere a bassi costi
2) Semistazionarie - vita presunta 5 e 10 anni	- gruppi continuità - centralini telefonici - telecomunicazioni - impianti solari	- minori dimensioni - non emette acido - senza manutenzione	- apparati carica più costosi
3) Stazionario - vita presunta 10 anni	- centrali telefoniche	- installabilità - senza manutenzione	- durata inferiore a elementi tradizionali
4) Avviamento - vita presunta 3 anni	- autoveicoli - aerei - veicoli tattici	- distribuzione (non si rovescia) - resiste bene alle vibrazioni	- costo - sensibilità al calore e alla tensione di carica
5) Trazione leggera - vita presunta 3 anni	- transpallets - sweepers - veic. elettrici strad. - robotrailers	- senza manutenzione	- durata/ricaricabilità

Le Batterie al Piombo: Tecnologie Costruttive

Ultra-Battery: Recentemente è stato introdotto il **carbonio** nella realizzazione di uno o di entrambi gli elettrodi per contrastare il processo di solfatazione e di elettrolisi dell'acqua



Fonte: <https://www.ecoult.com/technology/ultrabattery>

IRENA (International Renewable Energy Agency, « Battery storage for renewables: market status and technology outlook », 2015

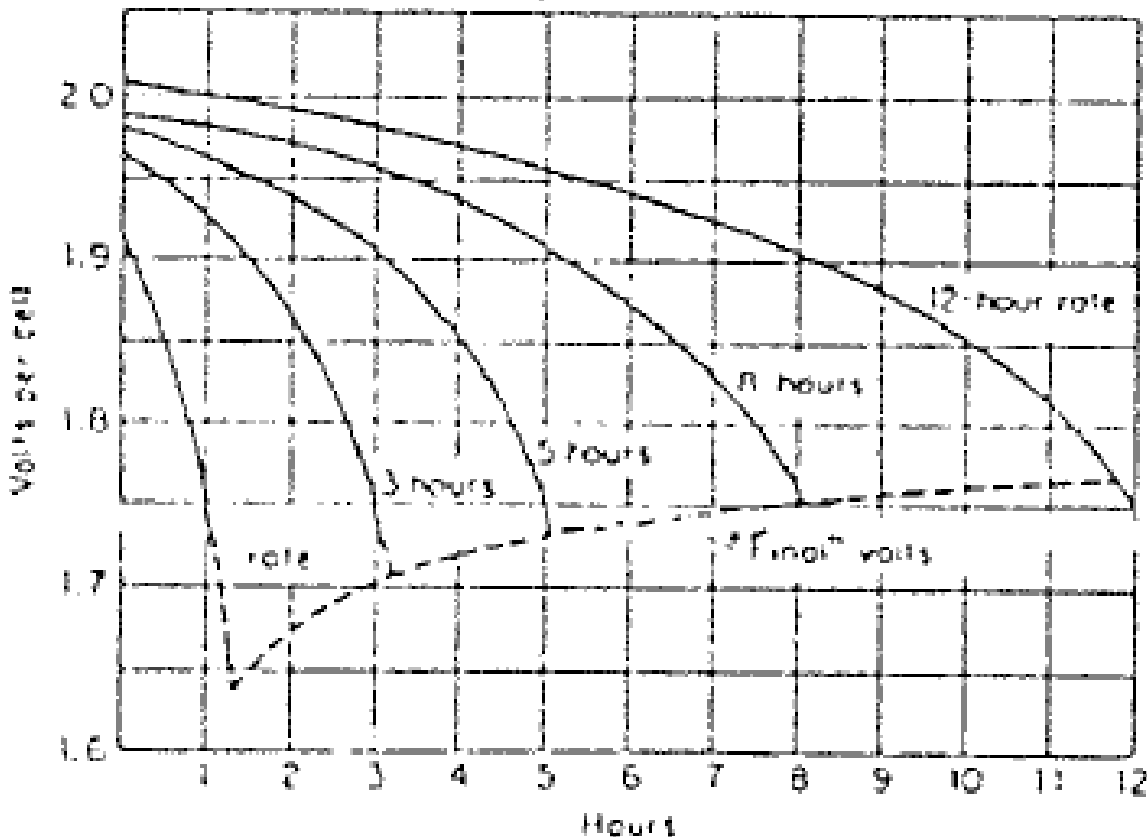
Le Batterie al Piombo

Tensione di carica e scarica

Tensione nominale: circa 2V

La **tensione a vuoto** è funzione diretta del peso specifico dell'elettrolita e varia fra 2.12 V per una cella con 1.29 g/cm³ a 2.05 V per 1.21 g/cm³.

curve di scarica tipiche

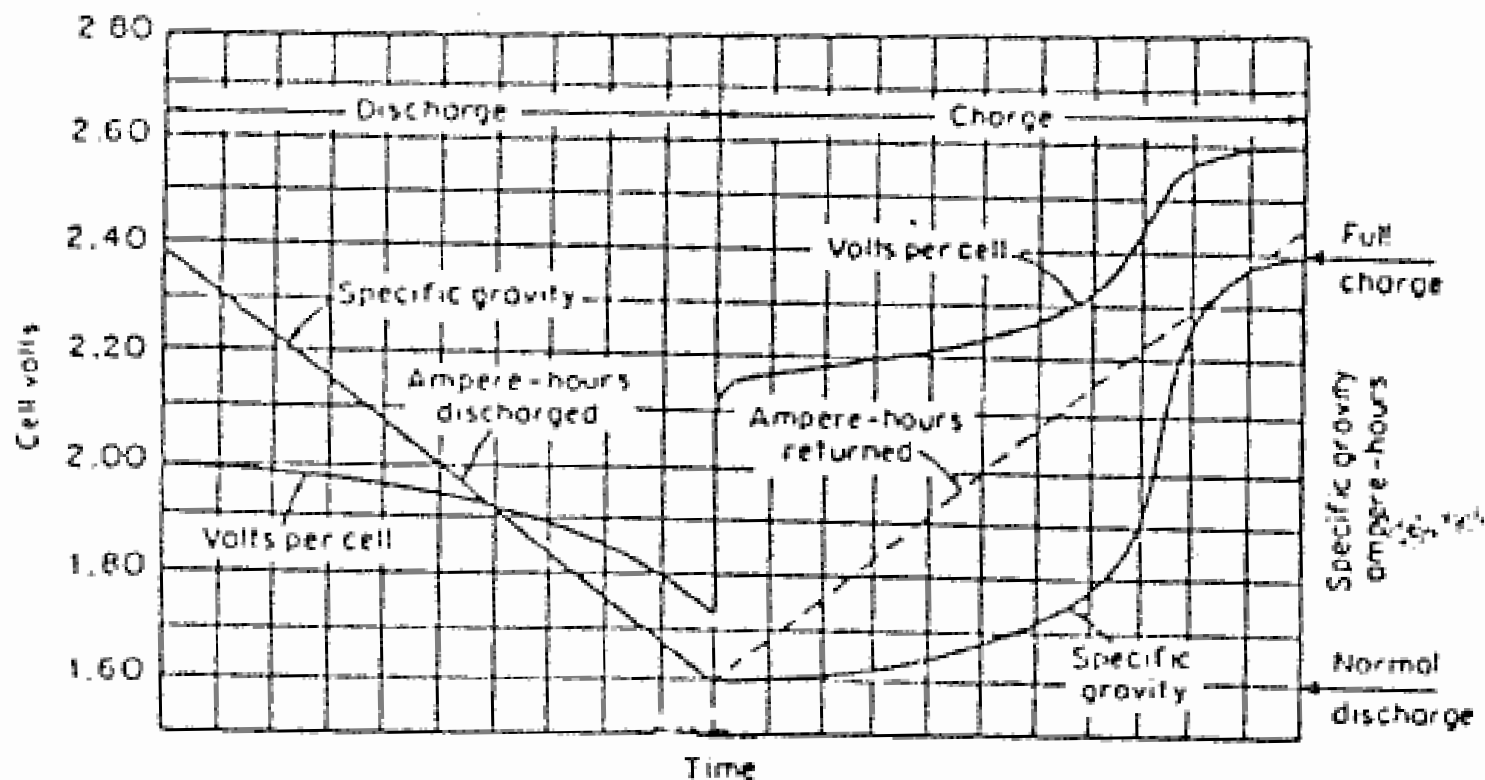


La **tensione limite** (finale) è generalmente considerata pari a 1.75 V

può scendere fino ad 1 V per velocità di scarica elevate, come all'avviamento di un'auto

Le Batterie al Piombo

Curva di scarica, per la tensione, seguita da una di carica



per ottenere una ricarica completa occorre fornire una tensione massima di circa 2.6 V per cella

(la caratteristica della tensione di carica è fornita per corrente costante e quindi capacità linearmente crescente)

Le Batterie al Piombo

La **tensione di carica** per un accumulatore è espressa dalla legge di Ohm, dalla relazione:

$$V_C = V_{OC} + R_{iC} I_C$$

dove V_{OC} è la fem al tempo t_C di carica

R_{iC} è la resistenza interna dell'accumulatore nel tempo t_C

I_C è la corrente di carica al tempo t_C

La tensione di scarica sarà analogamente data dalla:

$$V_S = V_{OS} - R_{iC} I_C$$

Peso specifico dell'elettrolita:

PS di **1.26 - 1.28** sono di solito utilizzati in batterie per trazione

$Ps \approx 1.21$ sono presenti in batterie stazionarie (UPS)

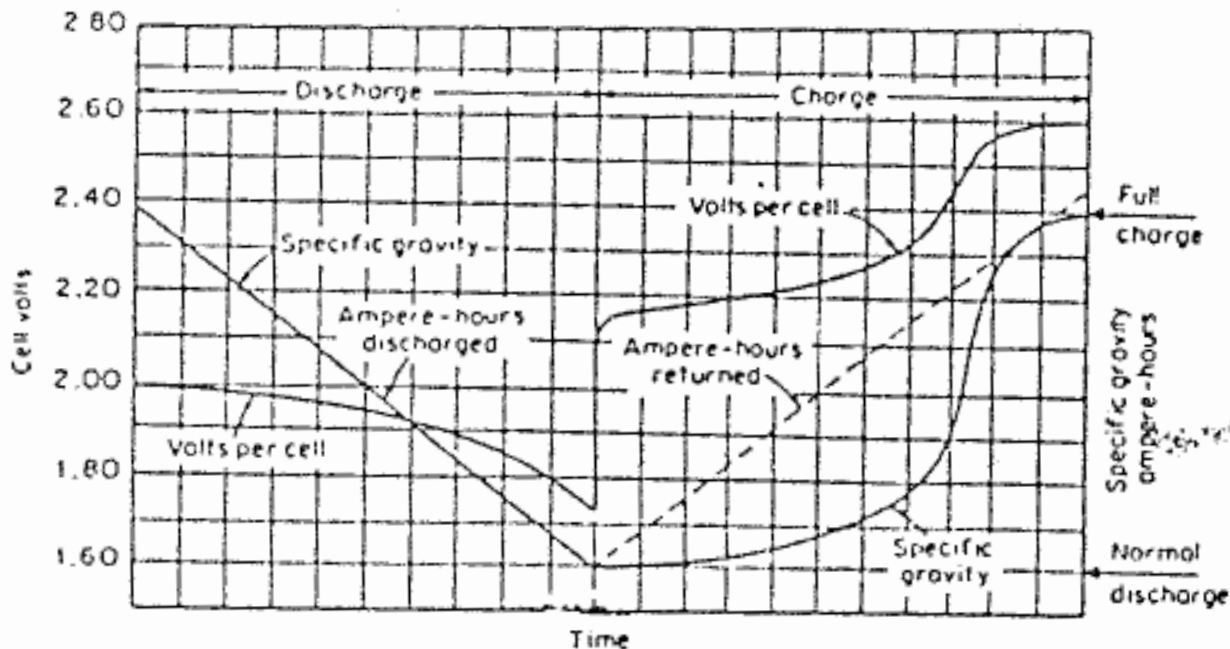
La densità va poi ulteriormente ridotta all'aumentare della temperatura esterna

Le Batterie al Piombo

La scelta del PS dell'elettrolita (**concentrazione**) dipende dai requisiti di servizio dell'accumulatore:

La concentrazione alta per avere una buona conducibilità elettrica e da soddisfare ai requisiti elettrochimici

Non così alta da causare il deterioramento del separatore o la corrosione di altre parti della cella, il che accorcerebbe la vita e aumenterebbe l'auto scarica



- Scarica: PS decresce linearmente
- Carica: PS cresce non linearmente

La misura di PS è un modo per controllare lo stato di carica e scarica della batteria.

Le Batterie al Piombo

La **capacità** si misura in Ah ma può anche essere espressa in **Wattora** con riferimento **all'energia accumulata** anziché alla carica elettrica

In fase di carica, l'energia assorbita dall'accumulatore è:

$$W_C = Q_c V_{cm}$$

dove Q_c sono gli Ah assorbiti alla carica e V_{cm} è la tensione media di carica

In fase di scarica, l'energia erogata dall'accumulatore è:

$$W_S = Q_s V_{sm}$$

Con la condizione **$Q_c > Q_s$** e **$V_{cm} > V_{sm}$**

Il **rendimento energetico** varia da 0.7 a 0.8

La capacità dipende dalla superficie delle piastre

è legata direttamente alla vita di servizio: data infatti la capacità si ricava la vita utile fissando la corrente media di scarica

Le Batterie al Piombo

Temperatura: Le variazioni delle prestazioni delle celle al piombo per diverse temperature tenute in conto da grafici

La capacità cala del 1% per °C a temperature inferiori a 0 °C: gli accumulatori al piombo, pertanto, non mantengono buone prestazioni a basse temperature.

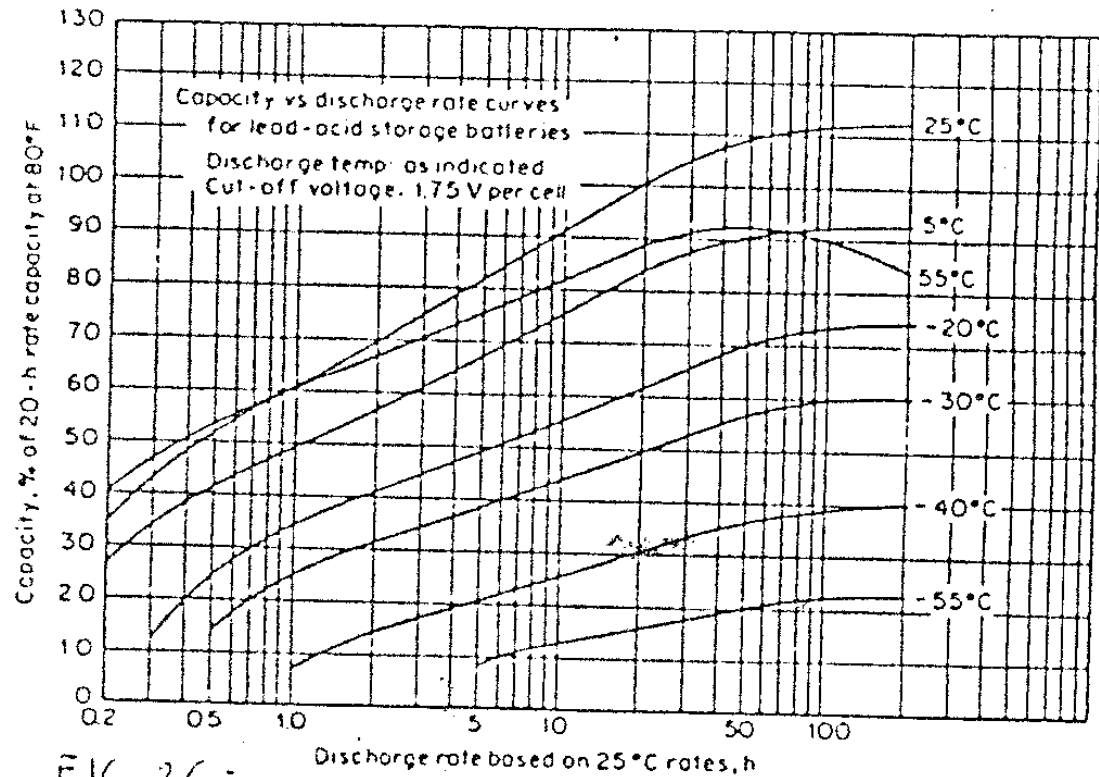


FIG 26: Performance of lead-acid batteries at various temperatures.

Autoscarica: è causata da reazioni chimiche locali fra i componenti delle piastre e avviene prevalentemente all'elettrodo negativo.

L'entità dell'auto-scarica (perdita di capacità durante l'inattività o l'immagazzinamento) dipende da molti fattori: lega di piombo usata, concentrazione dell'elettrolita, età della batteria e temperatura

Le Batterie al Piombo

Un periodo d'inattività maggiore di 3-6 mesi può causare danni irreversibili a causa della **sofatazione delle piastre**

Solfatazione: Trasformazione dello strato di solfato di piombo che ricopre gli elettrodi con granulometria fine in uno strato denso con granulometria grossa che impedisce la ricarica della batteria

Al passaggio della corrente, all'elettrodo negativo non avviene la riduzione del solfato di piombo, bensì la formazione di idrogeno

La solfatazione avviene quando si lascia la batteria a lungo scarica

La solfatazione è anche responsabile del decadimento delle caratteristiche della batteria dopo parecchi cicli di carica e scarica

Per conservare per lungo tempo gli accumulatori senza rilevante deterioramento (fino a 2 anni) si immagazzinano caricati **a secco** (*dry charged*)

prima dell'uso viene aggiunta l'acqua

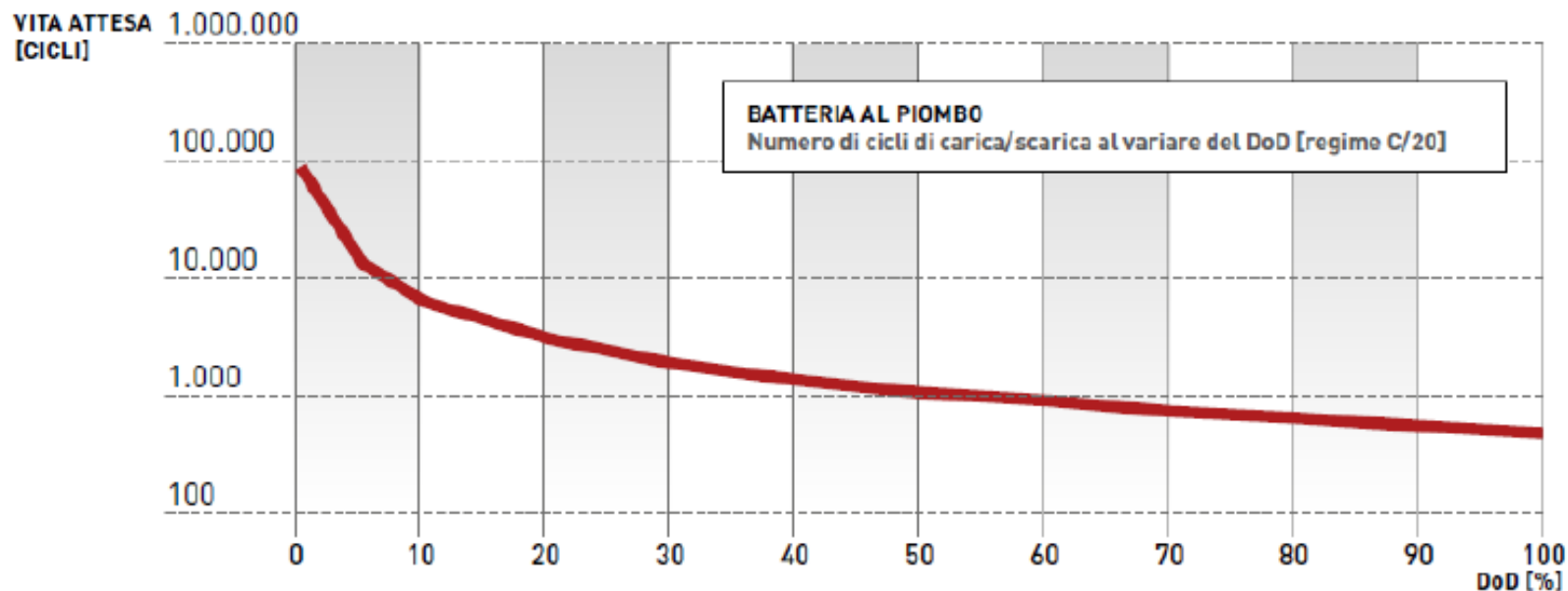
Le Batterie al Piombo

Cicli di Carica/Scarica (Vita della Batteria): La vita nominale di una batteria è compresa tra 150 e 250 cicli, a 25°C

Si considera come **criterio di guasto** di vita nominale della batteria un calo della capacità del 20-30% dei dati di targa

In realtà questo valore limite è puramente convenzionale, perché l'efficienza della batteria è legata al tipo di carico.

Vanno controllate la tensione e corrente nelle fasi finali della carica, per contenere il fenomeno di *GASSING*



Parametro	Valore Tipico	Commento
Tensione nominale [V]	2	
Capacità delle celle in commercio [Ah]	1 ÷ 10.000 Ah	
Potenza specifica [W/kg]	20 ÷ 40 70 ÷ 80	Per gli accumulatori VLA Per gli accumulatori VRLA
Energia specifica [Wh/kg]	15 ÷ 25 20 ÷ 40	Per gli accumulatori VLA Per gli accumulatori VRLA
Efficienza energetica [%]	70 ÷ 85	
Efficienza amperometrica [%]	80	Non è unitaria a causa delle reazioni parassite in fase di carica e il suo valore non è costante ma dipende dalle modalità di carica
Autosecarica mensile [%]	1÷2	
Vita attesa DoD 80% [cicli]	800	
Regime di scarica tipico [C rate]	C/10 C/3	Per applicazioni stazionarie Per applicazioni di trazione
Massima corrente in scarica e in carica [C rate]	10C in scarica C/4 – 1C in carica	In carica il superamento della tensione di gassificazione porta alla produzione di idrogeno e al consumo d'acqua, molto dannoso per le batterie ermetiche
Intervallo di temperatura di lavoro	-20 ÷ 60 °C quando la batteria è carica 0 ÷ 60 °C quando la batteria è completamente scarica	Quando la batteria è scarica la temperatura minima di lavoro è di 0 °C perché l'elettrolita è composto quasi completamente di acqua
Ausiliari	Necessario un sistema di ventilazione con portata d'aria adeguata per evitare l'accumulo di idrogeno nel locale	

Le Batterie al Piombo

- Inconvenienti degli accumulatori al Pb
 - Facilità di distacco delle parti attive
 - Problemi di ricarica dopo lunghi periodi di inattività
 - Esalazioni acide non eliminabili
 - Variazione della densità dell'elettrolita
 - Capacità inversamente proporzionale al regime di scarica
 - Notevole peso per Ah di capacità
- Vantaggi:
 - Tecnologia consolidata
 - Facilità d'uso
 - Grande diffusione
 - Basso costo

Le Batterie al Piombo

TAB II:- Sintesi sui limiti d'impiego della coppia piombo/ossido di piombo

Influenza sulle:	Limiti derivanti dall'equazione chimica della coppia	Limiti derivanti dalla tecnologia di costruzione
Caratteristiche elettriche della batteria	<p>Causa: L'acido solforico partecipa alla reazione elettrochimica così la concentrazione dell'elettrolito diminuisce progressivamente durante la scarica.</p> <p>Effetto: Più ci si avvicina alla fine della capacità e più la resistenza interna dell'elettrolito aumenta e più la potenza disponibile diminuisce.</p>	<p>Causa: La realizzazione di piastra in piombo limita lo spessore minimo possibile alla solidità meccanica delle piastre.</p> <p>Effetto: L'impossibilità di realizzare piastre molto sottili impedisce di moltiplicare le superfici di scambio e limita le intensità di corrente possibili.</p>
Caratteristiche meccaniche della batteria	<p>Causa: La presenza dell'elettrolito composto d'acido solforico, impedisce l'utilizzazione di metalli che non siano piombo o derivati.</p> <p>Effetto: Le batterie al piombo sono pesanti e ingombranti.</p>	<p>Causa: Il piombo utilizzato per realizzare le griglie (puro o in lega) rimane sempre soggetto all'attacco elettrochimico interno.</p> <p>Effetto: L'affidabilità delle batterie al piombo non è garantita durante tutta la loro durata di vita.</p>

Il COBAT, Consorzio Obbligatorio per le Batterie al Piombo Esauste e i Rifiuti Piombosi, assicura la raccolta, il trasporto e il riciclaggio delle batterie esauste negli impianti consorziati

Attualmente il metallo riciclato dalle batterie esauste rappresenta oltre il 40% della produzione italiana di piombo

Le Batterie al Nichel/Cadmio

A causa delle criticità delle batterie al piombo, nelle applicazioni di maggiori prestazioni o sicurezza, vengono impiegati gli **accumulatori alcalini**

- L'elettrodo positivo è costituito da **ossido idrato di nichel trivalente** (NiOOH)
- L'elettrodo negativo è costituito da **cadmio** (Cd)
- L'elettrolita è costituito da **idrossido di potassio** (KOH) in soluzione acquosa, spesso addizionato con piccole quantità di **idrossido di litio** (LiOH) e **idrossido di sodio** (NaOH) per aumentare la vita utile e l'intervallo di temperatura di lavoro della batteria (conc. 20%-22%)
- L'elettrolita non viene modificato dalla fase di carica e di scarica. Non produce emanazioni tossiche o corrosive, ferme restando le disposizioni relative alle fiamme libere o ad eventuali scintille (H₂ e O₂ negli accumulatori al piombo, durante la scarica)
- Il **separator** (generalmente costituito da nylon) impedisce il passaggio di elettroni tra gli elettrodi ma permette il passaggio degli ioni nella soluzione

Le Batterie al Nichel/Cadmio

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Profilo di scarica molto piatto OCV=1.29Volt V \approx 1.25 Volt- Rendimento 55-60%- Energia specifica \approx32 Wh/kg- Elevato numero di cicli (1500-1700)- Ampio range di temperatura (da -40 a 50 °C)- lunghi tempi di immagazzinamento- rapida capacità di ricarica	<ul style="list-style-type: none">- Non sopporta elevate correnti- più alti costi rispetto alle batterie Pb/ acido- effetto memoria- bassa capacità di ritenzione dell'energia- elevato impatto ambientale

Le Batterie a Idruri Metallici (Ibride)

Gli **Idruri Metallici** più usati provengono da leghe tipo lantanio-nichel note con la formula AB_5 (**LaNi₅**) o di tipo titanio-zirconio note con la formula AB_2 (**TiZr₂**)

Importanti proprietà degli idruri metallici sono:

- ▶ Elevata capacità di assorbire idrogeno che comporta alta densità di energia e capacità specifica. L'H sostituisce il cadmio che è dannoso
- ▶ Adeguate proprietà termodinamiche per un reversibile assorbimento e desorbimento
- ▶ Bassa pressione di equilibrio dell'idrogeno
- ▶ Favorevoli proprietà cinetiche per aumentare le prestazioni ad alto tasso di scarica
- ▶ Elevata resistenza all'ossidazione
- ▶ Stabilità in soluzione alcalina

Le leghe tipo **AB₅** sono stabilizzate con una parziale sostituzione del Ni con il Co

Le Batterie a Idruri Metallici (Ibride)

Si migliorano le proprietà dell'interfaccia con piccole quantità di Al o Si

Si incrementano i cicli sostituendo il Ni con ioni metallici ternari in ordine il $Mn < Ni < Cu < Cr < Al < Co$

Le prestazioni delle leghe di tipo **AB₂** sono state migliorate usando leghe a base di **V-Ti Zr-Ni**

V: Assicura un buon stoccaggio di idrogeno (VH_2); Buona porosità superficiale; alto ΔH

Zr: Assicura un buon stoccaggio di idrogeno (ZrH_2); alto ΔH ; eccellenti proprietà metallurgiche; ossido passivante (ZrO_2)

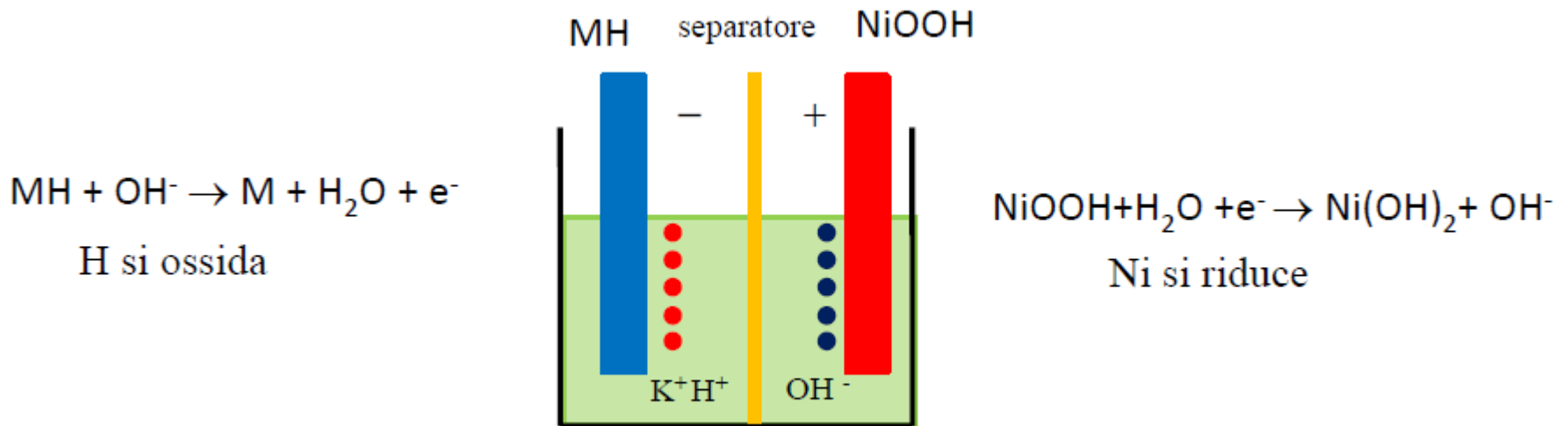
Ti: Assicura un buon stoccaggio di idrogeno (TiH_2); alto ΔH ; ossido passivante (TiO_2)

Ni: Non assorbe idrogeno; destabilizza ; resistente all'ossidazione; catalizza l'ossidazione dell'idrogeno

Cr e V: sono inibitori della corrosione

Le Batterie a Idruri Metallici (Ibride)

- L'elettrodo positivo è costituito da ossido idrato di nichel (NiOOH), come nella cella nichel cadmio
- L'elettrodo negativo è costituito da composti intermetallici (M), contenenti terre rare (leghe LaNi o TiZr), capaci di assorbire in modo reversibile idrogeno con formazione di idruri (MH)
- L'elettrolita è costituito da idrossido di potassio (KOH) in soluzione acquosa, spesso addizionato con piccole quantità di LiOH e NaOH per aumentare la vita utile e l'intervallo di temperatura di lavoro della batteria



NiOOH | 20-22% KOH aq | MH

Le Batterie a Idruri Metallici

- Il separatore impedisce il passaggio di elettroni tra gli elettrodi ma permette il passaggio degli ioni nella soluzione

La Scarica

Elettrodo negativo (anodo): H si ossida



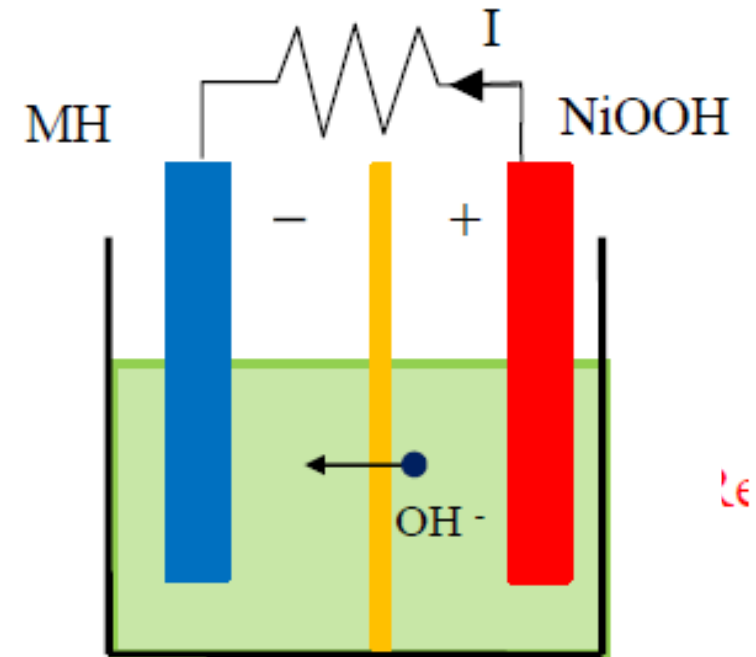
Elettrodo positivo (catodo): Ni si riduce



La reazione completa è



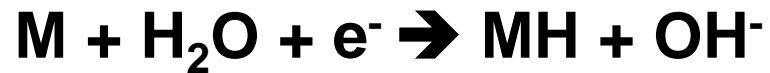
La scarica termina quando non è più presente H nell'elettrodo negativo



Le Batterie a Idruri Metallici

La Carica

Elettrodo negativo (catodo): H si riduce



Elettrodo positivo (catodo): Ni si ossida

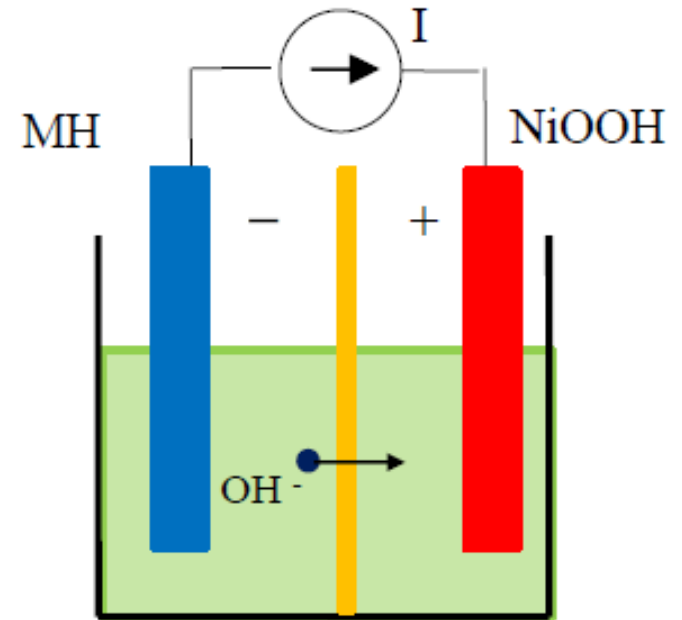


La reazione completa è



La scarica termina quando non è più presente NiOOH nell'elettrodo positivo

- La sostanza attiva, chiave del processo è l'idrogeno
- La tensione della cella, a vuoto è di 1.25 V



Le Batterie al Idruri Metallici

Tipi di batterie

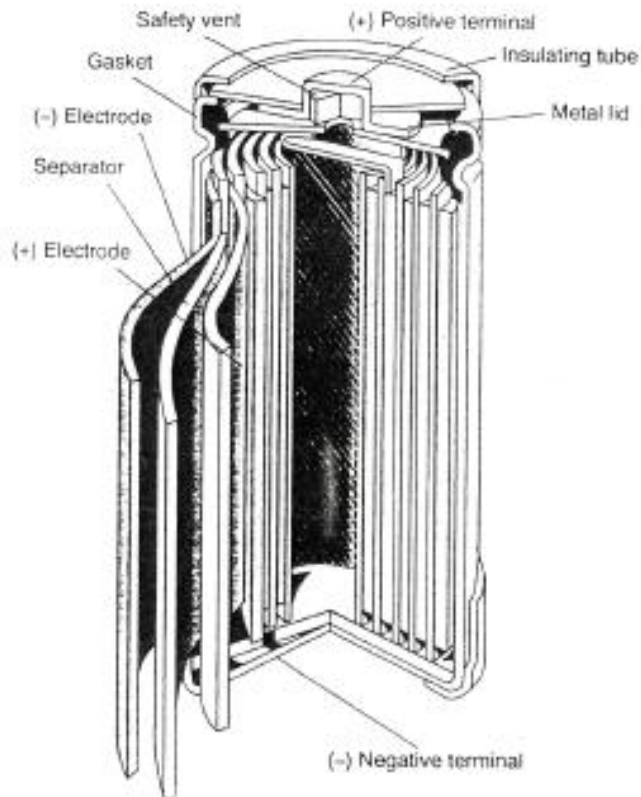


FIGURE Construction of a sealed cylindrical nickel-metal hydride cells. (Courtesy of Duracell, Inc.)

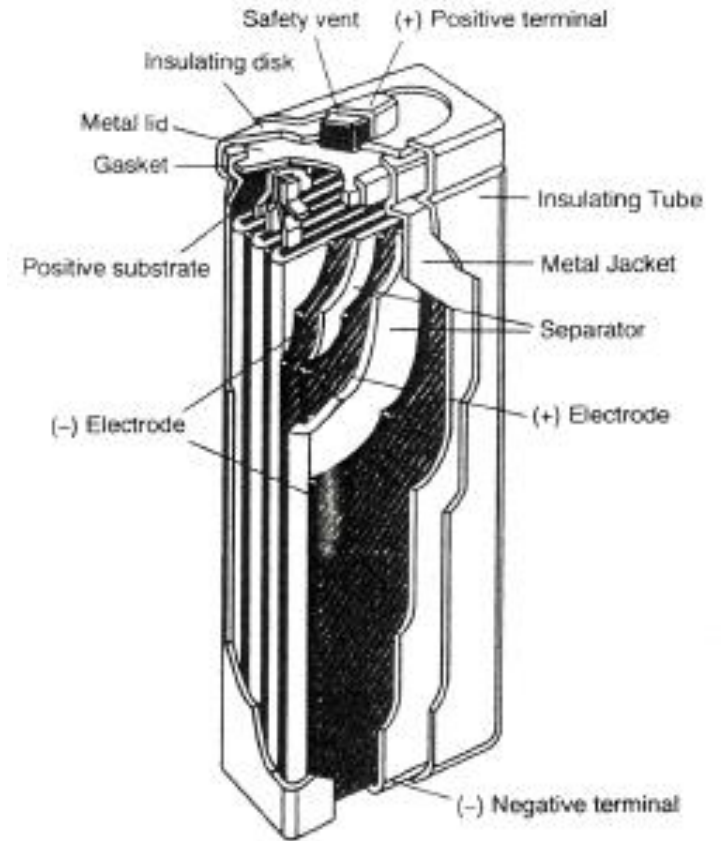


FIGURE Construction of a sealed prismatic nickel-metal hydride cell.

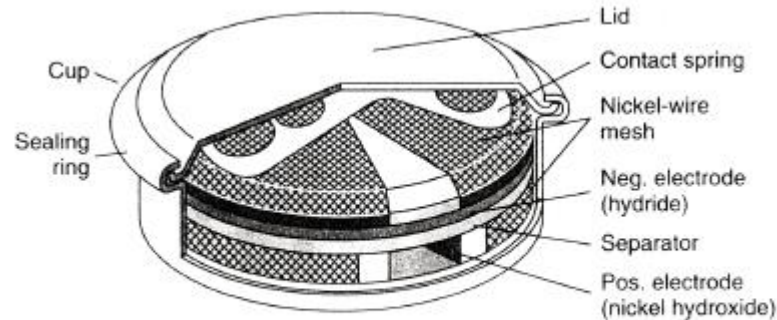


FIGURE Construction of a sealed-nickel metal hydride button cell. (Courtesy of Varta Batteries AG.)

Le Batterie al Idruri Metallici

- Le batterie nichel idruri metallici vengono largamente utilizzate nei veicoli ibridi: la Toyota Prius 1.8 hybrid adopera un pacco batterie NiMH da 201,6 V con capacità nominale di 6.5 Ah (tempo di scarica nominale : 3 h) (<https://www.toyota.it/gamma/prius/index/specifiche>).
- La batteria nichel/idruri metallici, non presenta grossi problemi di inquinamento ambientale.

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">- Profilo di scarica molto piatto OCV=1.35Volt V ≈ 1.3 Volt- Rendimento 70%- Energia specifica maggiore delle Ni/Cd- Elevato numero di cicli (2000)- Ampio range di temperatura (da -40 a 50 °C)- lunghi tempi di immagazzinamento- rapida capacità di ricarica- non contengono cadmio	<ul style="list-style-type: none">- prestazioni ad alti regimi non come le Ni/Cd- effetto memoria- bassa capacità di ritenzione dell' energia

Le Pile a Secco

- Sono diffusissime
- A basso costo
- Lunga vita intrinseca
- Minima manutenzione
- Alta densità di energia a basse correnti di scarica
- Sono irreversibili, in cui l'elettrolita è assorbito su un mezzo poroso o gelificato non scorrevole

SYSTEM	CHARACTERISTICS	APPLICATIONS
Zinc – Carbon Leclanchè Zn- MnO ₂)	Popular common low cost primary battery, available in variety of sizes	Flashlight, portable radios and electronics, toys, novelties, instruments, etc.
Magnesium (Mg- MnO ₂)	High-capacity primary battery, long shelf life	Military receiver-transmitters, aircraft emergency transmitters
Mercury (Zn – HgO)	Highest capacity (by volume) of conventional types, flat discharge, good shelf life	Hearing aids, medical (heart pacers) photography, detectros, transmitters, military sensor and detection equipment
Alkaline (Zn – alkaline electrolyte – MnO ₂)	Good low-temperature and high rate performance, moderate cost	Cassettes and tape recorders, calculators, radio and TV – popular for high drain primary battery applications
Silver-Zinc (Zn-AgO)	Highest capacity (by weight) of conventional types, flat discharge, good shelf life	Hearing aids, photography, electric watches, missiles and space applications (larger sizes)
Lithium (Li-SO ₂)	New battery system – recent development, highest performance primary battery, excellent low temperature performance, long shelf life	Military, special civilian application needing high capacity and low-temperature performance
Solid electrolyte	Extremely long shelf life, low-power battery	Medical electronics, memory circuits, fusing

Le Pile a Secco: Pila Leclanchè

Anodo: contenitore esterno in lamina di zinco

Catodo: miscela di **biossido di manganese** (MnO_2) e **nerofumo** con supporto centrale di **carbone** che funge da connessione elettrica per il polo +

Elettrolita: soluzione in **acqua** di **cloruro di ammonio** e **cloruro di zinco gelificati**

polo +	elettrolita	polo -
(C) + MnO_2 + nerofumo <i>parte attiva</i>	cloruro di ammonio e zinco gelificato in soluz. di H_2O	zinco

SUPPORNO → (C) + MnO_2 + nerofumo
↓
depolanizzante (assorbe bollicine d'aria)

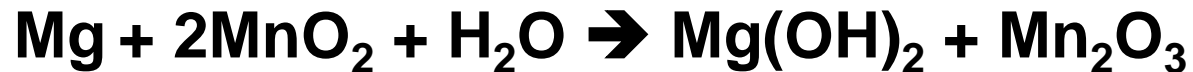
Il cloruro di ammonio è un sale formato da acido forte e base debole per cui dal fenomeno di idrolisi gli ioni ammonio si associano con gli ioni OH^- dell'acqua dando idrossido poco dissociato, mentre gli ioni di cloro non si associano con gli H^+

Le Pile a Secco: Pila al Magnesio

Capacità e vita di servizio doppie rispetto alla pila Leclanchè

Migliore conservazione, anche ad elevate temperature

La reazione complessiva che avviene è:

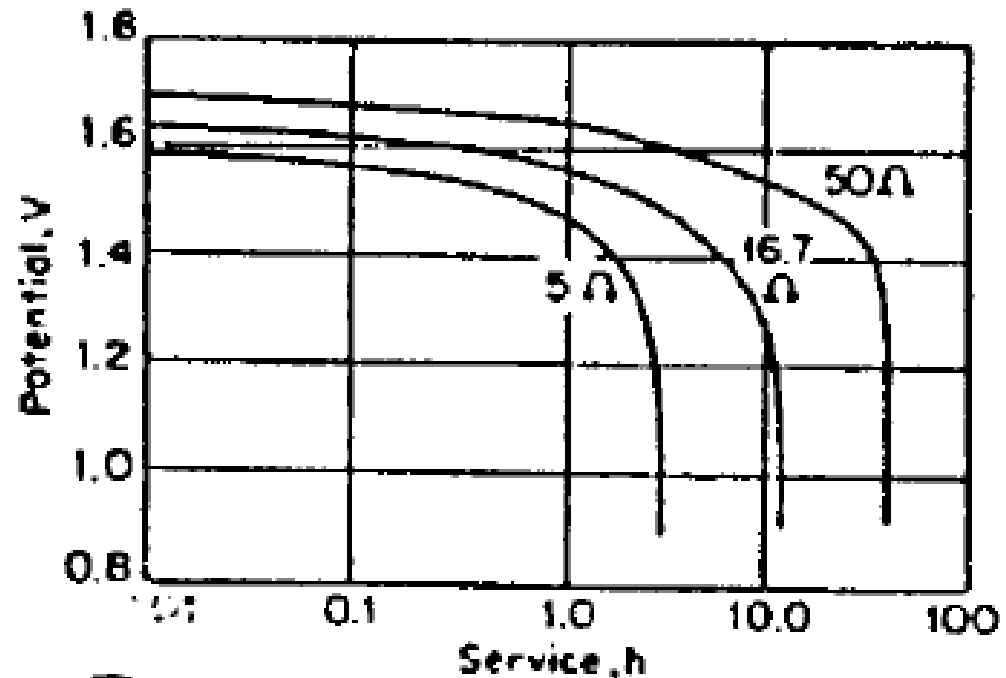


Nello stesso tempo si genera idrogeno dalla reazione di corrosione del magnesio



La buona vita intrinseca delle celle al Mg è dovuta anche al film protettivo che si forma all'interno del tubo di Mg (anodo), prevenendo la corrosione

Le curve di scarica delle celle al Mg



Pila allo Zinco/Oss.di Mercurio o Ossi.di Argento

- Pile alcaline
- alta capacità per unità di volume
- tensione di scarica relativamente costante
- buone caratteristiche di conservazione

Anodo: zinco in polvere amalgamato e compresso, disposto sulla parte superiore della cella

Catodo: in **ossido di mercurio** (Zn-HgO) o **ossido di argento** (Zn-AgO), addizionato col 5-10% di **grafite** per formare una miscela depolarizzante

Elettrolita: idrossido di potassio (KOH) soluto in **acqua** e gelificato in quantità di circa 0.25g per grammo di depolarizzante

All'elettrolita è aggiunta una **soluzione satura di ossido di zinco** (ZnO) per

- ritardare la corrosione dello Zn
- ridurre la produzione di idrogeno
- migliorare la stabilità della cella.

Pila allo Zinco/Oss.di Mercurio o Ossi.di Argento

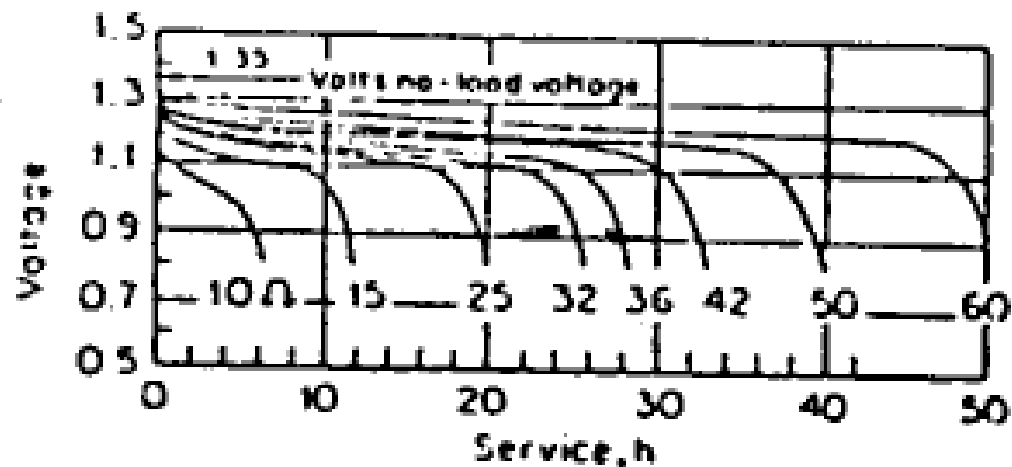
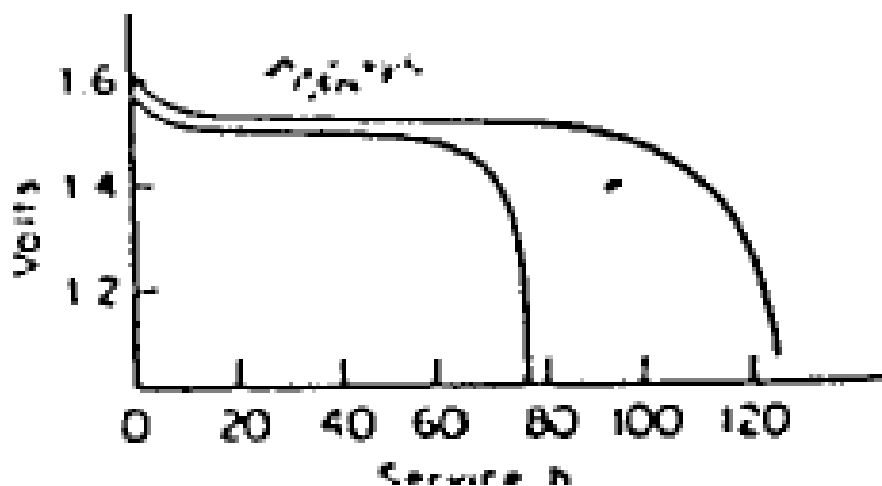
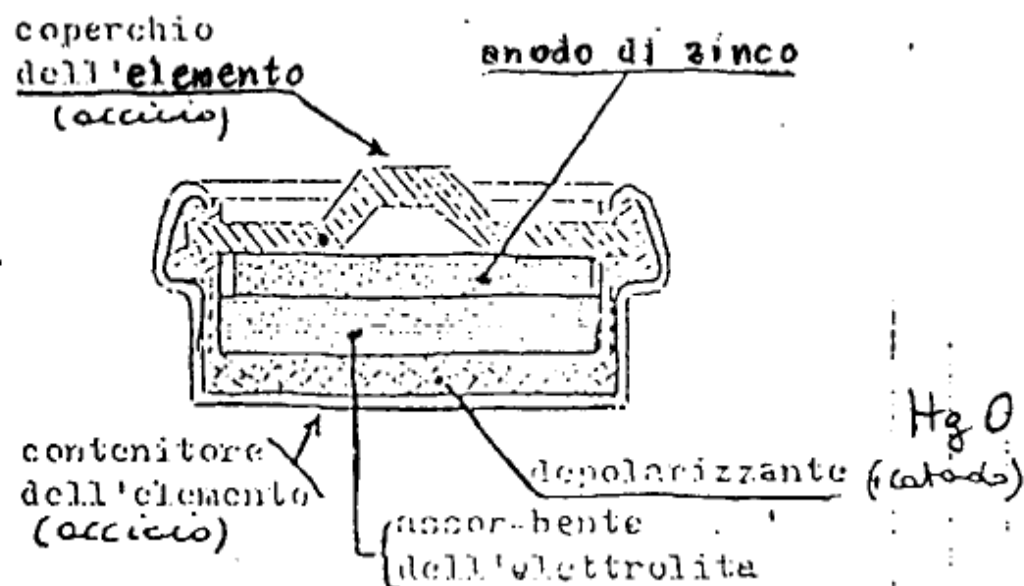
Queste pile sono di tipo cilindrico allungato o piatte

Le curve di scarica per le pile all'ossido di mercurio e all'ossido di argento, sono riportate qui sotto

la $V_0=1.35\text{ V}$ e $V_0=1.6\text{ V}$

La tensione finale è circa 0.9-1V

la scarica avviene a tensione abbastanza costante



Pila all'Ossido di Manganese

Sono ancora pile alcaline, che hanno gli stessi materiali elettrochimicamente attivi della pila Leclanchè

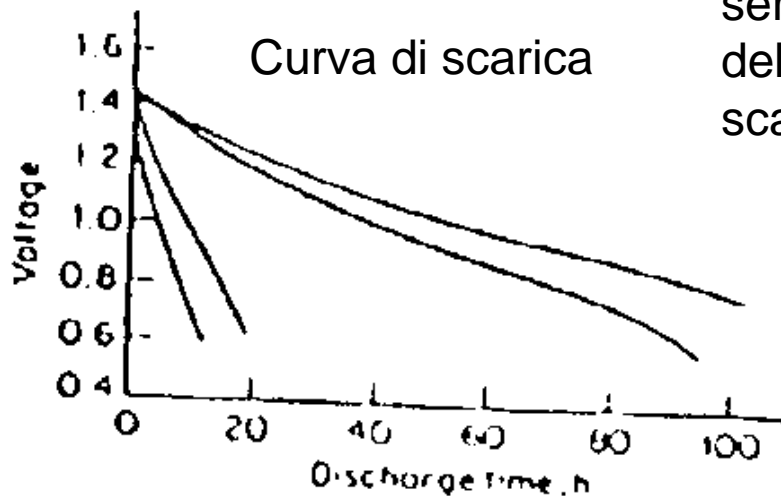
differiscono nella costruzione e nell'uso dell'elettrolita, che è idrossido di potassio (resistenza interna più bassa)

Vantaggio elevato per correnti di scarica elevate (2-10 volte la Leclanchè)

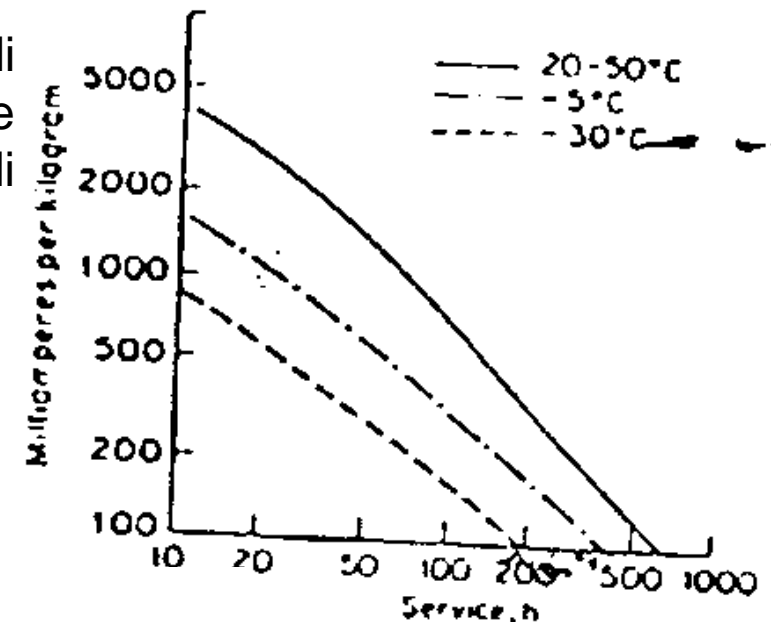
Vantaggio limitato sulla scarica o sul funzionamento

Prestazioni a basse temperature superiori a quelle di altre pile a secco.

la $V_0=1.5V$



Curva di vita di servizio in funzione della corrente di scarica per 1kg



Pila al Litio/Biossido di Zolfo

Anodo: Litio

Catodo: Biossido di Zolfo (SO₂)

Elettrolita: miscela di acetonitrile e bromuro di litio

La pila è a struttura cilindrica con nastri di litio avvolte con separatore in polipropilene e catodo (max superficie elettrodica e minima resistenza interna): elevate correnti di scarica, anche a bassa temperatura

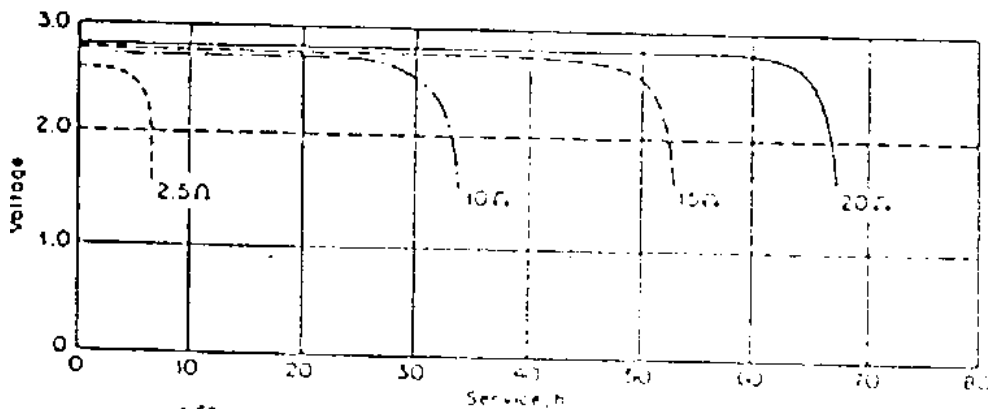


Fig. 19 Typical discharge curves of Li-SO₂ cells at 20°C, at various loads

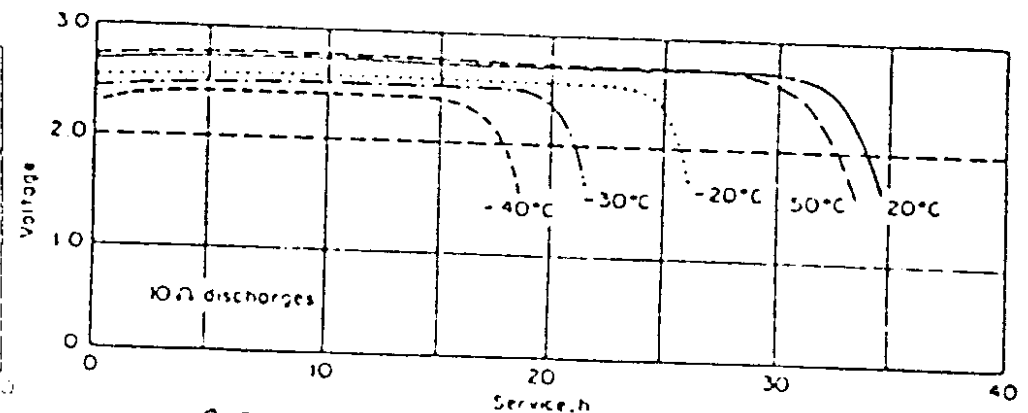


Fig. 20 Effect of temperature on performance of Li-SO₂ cells (D size)

si osservi la grande stabilità della tensione di scarica, che rimane la stessa di quella a vuoto anche con elevate correnti e l'ottimo comportamento alle basse temperature