

# BATTERIE PIOMBO-ACIDO

Manuel Ing. Felloni

Un accumulatore al piombo è costituito da una cella elettrochimica nella quale le sostanze che agiscono come materie attive sono:

1. **Biossido di piombo** ( $\text{PbO}_2$ ) all'elettrodo positivo
2. **Piombo** spugnoso ( $\text{Pb}$ ) all'elettrodo negativo
3. **Elettrolito** costituito da una soluzione in acqua d'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Durante la costruzione della cella entrambe le piastre vengono ricoperte da uno strato di piombo con differenti additivi per le due piastre sotto forma di una miscela polverizzata molto fine. All'apparenza appaiono due strutture metalliche rigide. Quando poi s'immergono nella soluzione queste si "ammorbidiscono".

L'elettrolito è formato da acqua che serve solo per diluire l'acido solforico. Si definisce acido ogni sostanza che contiene uno o più atomi d'idrogeno sostituibili da atomi di metalli. Se l'acido contiene ossigeno si parla d'ossiacido e se contiene più di due atomi d'idrogeno si tratta d'acido polivalente. L'acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  è un ossiacido polivalente che durante la reazione chimica sostituisce l'idrogeno con il piombo.

Quando si deve formare un accumulatore al piombo, s'immergono nella soluzione due piastre di piombo che, essendo state esposte all'aria, sono ricoperte d'ossido di piombo,  $\text{PbO}$ . Si connette una piastra al polo positivo e l'altra piastra al polo negativo di un generatore elettrico. Inizia così la fase di *prima carica*: la piastra positiva si ricopre di biossido di piombo e acquista un colore rosso bruno, mentre la piastra negativa si riduce a piombo metallico di colore grigio.

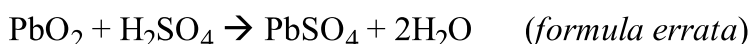
La reazione complessiva di cella è una reazione detta di *ossidazione e riduzione* o **redox**. Una reazione è detta di *riduzione* quando viene sottratto ossigeno da una sostanza, per effetto delle sostanze *riducenti* che si legano all'ossigeno. Se, viceversa, viene ceduto ossigeno, si parla di *ossidazione*, e le sostanze che cedono ossigeno sono dette *ossidanti*. Le reazioni redox in cui sono presenti ioni (*reazioni ioniche*) sono caratterizzate dal passaggio di elettroni dal riducente all'ossidante. La dissoluzione di una sostanza con struttura ionica (**elettrolito**) in un solvente come l'acqua, le cui molecole sono dipoli, fa diminuire le forze elettrostatiche d'attrazione che uniscono gli ioni. Si ottengono nella soluzione anioni e cationi la cui concentrazione è limitata secondo un equilibrio chimico fra le molecole dissociate e gli ioni; la presenza di questi ioni è determinante per l'elettrolisi.

---

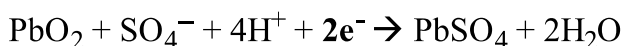
## REAZIONI ALLA PIASTRA POSITIVA

Durante la **scarica** si ha trasformazione del biossido di piombo  $\text{PbO}_2$ , che è la materia attiva della piastra, in solfato di piombo e si ottiene anche acqua.

Infatti,  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  dà come prodotto sicuramente  $\text{PbSO}_4$ , la dissoluzione dell'acido avviene secondo la formula  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{SO}_4^-$  (poiché  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ), quindi rimarrebbero come prodotti  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  che ovviamente si legano come acqua in  $2\text{H}_2\text{O}$ :



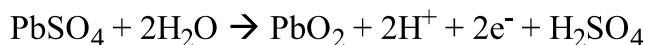
Quindi rimangono scoperti nei reagenti due atomi di idrogeno che si ottengono come due ioni più due elettroni:



L'agente riducente toglie ossigeno al biossido di piombo per formare acqua, mentre il piombo si lega allo ione

$\text{SO}_4^-$  e si trasforma in solfato.

Durante la **carica** si ottiene il processo inverso:

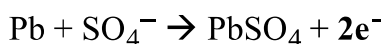


L'elettrone passa come prodotto della reazione.

---

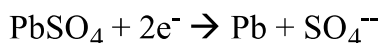
## REAZIONI ALLA PIASTRA NEGATIVA

Durante la **scarica** si ha trasformazione del piombo, che è la materia attiva della piastra, in solfato di piombo:



Si osserva come la generazione di corrente in *scarica* avvenga alla piastra negativa, dove gli elettroni sono un prodotto della reazione. Questi elettroni, trovando un circuito esterno costituito da materiali conduttori, ritorna verso la piastra positiva dove entrano a far parte della reazione come reagenti.

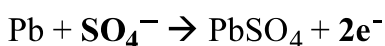
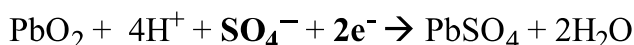
Durante la **carica** si ottiene il processo inverso:



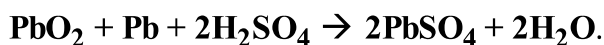

---

## REAZIONE COMPLESSIVA

Sommando le reazioni per la **scarica** :



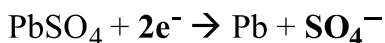
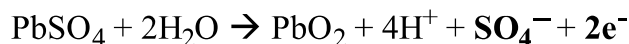
si ottiene:



Come si vede entrambe le piastre diventano biossido di piombo e si forma acqua.

✓ È evidente, quindi, come sia il trasporto ionico il responsabile della corrente elettrica ; *l'agente ossidante toglie elettroni da un elettrodo e quello riducente li fornisce all'altro mentre il trasporto di corrente è dovuto agli ioni.*

Mentre per la **carica**:



**BATTERIE ED ENERGIA**

La parola *sistema* si riferisce a quella particolare parte dell'Universo che vogliamo esaminare. Ad esempio, un sistema può essere rappresentato dalle sostanze chimiche che in una batteria reagiscono per dare corrente elettrica. La parola *ambiente* si riferisce a tutto ciò che è al di fuori del sistema.

Indipendentemente dalla composizione di un sistema si definisce **energia interna del sistema**, indicata con  $E$ , l'energia totale somma di tutte le energie cinetiche e potenziali delle sue particelle. In realtà, è impossibile determinare l'energia interna di un sistema, ma si può solo determinare quelle che sono le variazioni di energia:

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$$

*Le forme più comuni possedute dall'energia sono CALORE e LAVORO.*

Quando un sistema sopporta una trasformazione, può assorbire o cedere calore, compiere o subire un lavoro. La prima legge della termodinamica afferma che:

$$\Delta E = q - L = (\text{energia entrante}) - (\text{energia uscente})$$

$q$  rappresenta la quantità di calore che è ASSORBITA dal sistema, ed  $L$  rappresenta la quantità di lavoro FATTA dal sistema. La variazione dell'energia interna di un sistema corrisponde alla differenza fra la quantità di energia che il sistema assorbe come calore e la quantità di energia che perde compiendo lavoro.

Lo scambio di energia tra sistema ed ambiente può avvenire in un senso:

- Energia entra nel sistema = trasformazioni **ENDOTERMICHE** (assorbimento di calore)
- Energia esce dal sistema = trasformazioni **ESOTERMICHE** (cedimento di calore)

Un fatto importante è che  $E$  è una funzione dello stato del sistema. Questo significa che la variazione di energia  $\Delta E$  che accompagna una trasformazione da uno stato del sistema all'altro, dipende solamente dagli stati iniziale e finale, e non da COME è avvenuta la trasformazione. Anche se  $\Delta E$  è indipendente dal modo in cui una trasformazione è avvenuta,  $q$  ed  $L$  NON lo sono.

- ✓ *Negli accumulatori la reazione di ossidoriduzione è tale che la diminuzione di energia libera genera una differenza di potenziale elettrico fra i suoi elettrodi. La differenza di potenziale si ottiene mantenendo separati tra loro agente ossidante e riducente; l'agente ossidante toglie elettroni da un elettrodo e quello riducente li fornisce all'altro mentre il trasporto di corrente è dovuto agli ioni.*

Consideriamo le variazioni energetiche che avvengono quando viene scaricata una batteria. Complessivamente questa è una trasformazione esotermica perché l'energia interna della batteria diminuisce man mano che viene usata l'energia immagazzinata. L'energia liberata, comunque, può apparire parzialmente come calore e parzialmente come lavoro utile, ma quanto n'appaia come calore e quanto come lavoro dipende dal modo in cui viene scaricata la batteria. Più lentamente viene fatta scaricare la batteria, maggiore è l'energia disponibile che compare sotto forma di lavoro e minore quella che compare sotto forma di calore. Se cortocircuitiamo i due poli della batteria, la reazione esotermica all'interno della batteria avviene rapidamente e l'involucro diventa molto caldo.

In questo caso il  $\Delta E$  appare solamente come calore. **Sia per la scarica lenta che per la scarica veloce  $\Delta E$  è la stessa, ma le grandezze di  $q$  ed  $L$  non sono le stesse.** Per questo motivo una scarica rapida rende disponibile meno lavoro utile, essendo dispersa in calore la maggior parte di energia.

**ENERGIA LIBERA E MASSIMO LAVORO UTILIZZABILE**

La massima conversione dell'energia chimica in lavoro utile avviene quando la reazione è condotta in condizioni che vengono definite *reversibili*. La massima quantità di energia, relativamente a quella prodotta da una reazione, che può essere teoricamente trasformata in lavoro è l'energia che non necessariamente deve essere persa sotto forma di calore, ed è quindi *libera* di essere usata per compiere lavoro. A questo scopo si definisce una grandezza termodinamica  $G$ , funzione dello stato del sistema, detta **ENERGIA LIBERA DI GIBBS** di cui interessano le variazioni  $\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$ . In particolare si osserva che se  $\Delta G$  è negativo la reazione che avviene ha carattere spontaneo, cioè tende a verificarsi spontaneamente e, quindi, è in grado di fornire lavoro senza interventi esterni, vedi reazioni esotermiche, viceversa un  $\Delta G$  positivo è indice di trasformazioni endotermiche che significa reazione non spontanea e quindi necessità di intervenire per attuare la reazione.

Quando la batteria è completamente carica, virtualmente non sono presenti i prodotti della reazione di scarica; tuttavia, i reagenti sono presenti in gran quantità. Quindi, l'energia libera totale dei reagenti è molto più grande dell'energia libera dei prodotti e, sapendo che  $\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$ , il  $\Delta G$  del sistema ha un valore molto negativo. Questo significa che è disponibile del lavoro. Man mano che la batteria si scarica, i reagenti sono convertiti in prodotti e  $G_{\text{prodotti}}$  diventa sempre più grande, mentre  $G_{\text{reagenti}}$  diventa sempre più piccolo; così il  $\Delta G$  diviene meno negativo, e diminuisce il lavoro disponibile. Alla fine, la batteria raggiunge l'equilibrio; le energie libere totali dei reagenti e dei prodotti sono diventate uguali, e  $\Delta G = 0$ . A questo punto non si può ricavare altro lavoro; la batteria è "morta".

Una unità usata in elettrochimica è il faraday ( $F$ ),  $1F$  corrisponde ad 1 mole di elettroni  $1F = 1\text{mol } e^-$  ricordando che una mole di una sostanza contiene un numero di particelle pari al numero di Avogadro  $6,02 \cdot 10^{23}$ , e che la carica dell'elettrone è  $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  allora

$$1F = 96500\text{C (circa) oppure } 1F = 96500\text{C} / 1 \text{ mol } e^-$$

Se indichiamo con  $E_{\text{cella}}$  la f.e.m. di cella, misurata in Volt, il lavoro è dato dalla corrente che è generata dal potenziale di cella:

$$\text{Lavoro massimo utile} = nF E_{\text{cella}}$$

con  $n$  numero di moli di elettroni trasferito,  $F$  è la costante di Faraday (96500C per mole di elettroni).

Poiché  $-\Delta G = \text{Lavoro massimo utile}$  allora

$$\Delta G = - nF E_{\text{cella}}$$

dimensionalmente:  $\text{mol } e^- \cdot (\text{coulomb/mol } e^-) \cdot (\text{joule/coulomb}) = \text{joule}$ ,

si vede come il lavoro utile dipenda dal potenziale di cella. Man mano che la batteria si scarica il potenziale scende e quindi diminuisce il lavoro utile.

Questo legame si può estendere alla relazione, detta equazione di Nerst, tra il potenziale di cella e le concentrazioni dei reagenti; infatti, durante la scarica i reagenti vengono consumati e l'equazione di Nerst mostra come il potenziale si abbassa secondo il logaritmo del rapporto tra le concentrazioni molari dei reagenti, detto *espressione dell'azione di massa*  $Q$ . La cella si avvicina all'equilibrio e, quando questo viene raggiunto, il potenziale diventa zero: la batteria è completamente scarica.

$$E_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{cella}} - (0,0592/n) \cdot \log Q$$

$E^{\circ}_{\text{cella}}$  è il potenziale standard, cioè nelle condizioni standard di temperatura ( $25^{\circ}\text{C}$ ), di concentrazioni (1M)

e di pressione (1 atm).

In una batteria PB-Acido, man mano che le celle si scaricano, la concentrazione dell'acido solforico diminuisce, poiché viene usato nella reazione. Questo fatto fornisce un ottimo mezzo per controllare lo stato di carica della batteria; dato che la densità di una soluzione di acido solforico diminuisce quando la concentrazione diventa più bassa, la concentrazione può essere determinata semplicemente misurando la densità con un densimetro.

L'energia elettrica disponibile di una batteria, quindi, è data sotto forma di potenziale elettrico o meglio di forza elettromotrice f.e.m.. Nello stato di piena carica, la tensione di un accumulatore è compresa fra:

$$\text{Tensione a vuoto di piena carica} = 2,04 \text{ , } 2,12 \text{ VPC}$$

a seconda della temperatura e della densità dell'elettrolito.

La tensione a circuito aperto (Open Circuit Voltage) deve essere misurata solo dopo un periodo di almeno 24 ore e non immediatamente dopo una carica o una scarica. Dalla tensione a vuoto è possibile risalire allo stato di carica della batteria, con una tolleranza del 15% circa.

### • AMPERORA (Ah) $1\text{Ah} = 1\text{A} * 1\text{h}$

È la misura della quantità di carica elettrica calcolata come prodotto integrale della corrente per il tempo. 1Ah rappresenta la carica trasportata dalla corrente di un ampere in un'ora, cioè:

$$1\text{Ah} = 1\text{A} * 3600\text{s} = 3600 \text{ coulomb}$$

il coulomb è l'unità di carica elettrica del sistema internazionale di misura.

### • CAPACITÀ NOMINALE $C_N$

È la proprietà caratteristica di una batteria di immagazzinare e di rilasciare una data quantità di carica elettrica in un dato tempo.

Per la maggior parte dei tipi di batterie il pieno valore della capacità nominale viene raggiunto solo dopo un certo numero di scariche e cariche. Gli elementi a piastre piane hanno una capacità iniziale minima del 65% e deve essere raggiunta, dopo 60÷80 scariche, una capacità pari almeno al 95% del valore nominale. Per gli elementi a piastre corazzate la capacità iniziale minima è dell'85% e dopo circa 10 scariche raggiunge il valore nominale.

- ✓ La capacità dipende fortemente dalla **velocità di scarica** e dalla **temperatura**, in particolare, si ottiene una riduzione di capacità a forti regimi di scarica e a basse temperature.

L'effetto della riduzione di capacità a regimi di scarica elevati è influenzato dal tempo limitato per la diffusione dell'elettrolito fra le piastre e dalla riduzione di tensione per la maggior caduta di tensione sulla resistenza interna della batteria. Vediamo il perché. Durante la scarica le quantità di materia trasformate con il processo chimico sono proporzionali alla quantità di carica prelevata, **la capacità cioè è proporzionale alle quantità di materia attiva delle piastre e di acido solforico**. Solo una parte di questa materia comunque può essere utilizzata, perché essa, allo stato scarico è cattiva conduttrice ed inoltre occupa un volume molto maggiore che non allo stato carico. A causa di questo aumento di volume (non percepibile ad occhio nudo), i piccoli pori della materia attiva vengono ostruiti gradualmente con il progredire della scarica, rendendo difficile l'equilibrio tra l'acido più diluito formatosi nei pori delle piastre durante la scarica e l'acido più denso

che si trova tra le piastre. Questo equilibrio che si stabilisce per diffusione, rappresenta la condizione prima per la continuazione del processo di scarica. Quando l'equilibrio dell'acido non è più possibile, si ha il crollo della tensione per effetto dell'impoverimento dell'acido nei punti di trasformazione chimica. Il prelievo di corrente fino a questo stato di esaurimento è tanto minore quanto più rapido è stato il processo di scarica, cioè quanto più elevata è la corrente di scarica. Questo spiega la dipendenza della capacità dalla corrente.

A basse temperature l'elettrolito è meno fluido e quindi diminuisce la velocità di penetrazione dell'acido nei pori della materia attiva delle piastre. Un aumento della temperatura porta, invece, ad un aumento della capacità.

Infatti, posta 100% la capacità a 30°C, alle diverse temperature la capacità espressa in percentuale, varia secondo quanto riportato dalla seguente tabella:

Temperatura °C	-5	0	+5	+10	+20	+30	+40	+50
%Capacità	78	82	86	90	96	100	102	104

La capacità di una batteria è definita ad una temperatura di riferimento (25°C o 30°C) ed è solitamente indicata con un valore in Ah alla scarica in 5, 10 o 20 ore.

**C<sub>N</sub>** rappresenta, quindi, la quantità di carica elettrica che la batteria eroga durante una scarica a corrente **COSTANTE** di valore pari ad un quinto, decimo o ventesimo del valore della capacità.

- ✓ La capacità, nelle batterie da trazione, viene normalmente riferita al regime di scarica in **5h** ritenendosi che, mediamente, durante un turno di lavoro di otto ore del veicolo, il periodo di utilizzazione effettivo della batteria equivalga a 5 ore di scarica (norme CEI 21-5, fasc. N°255).

**Es:** Una batteria che sia di capacità 240Ah in 20h significa che è stata scaricata per 20 ore a 12A costanti fino al raggiungimento della tensione di fine scarica.

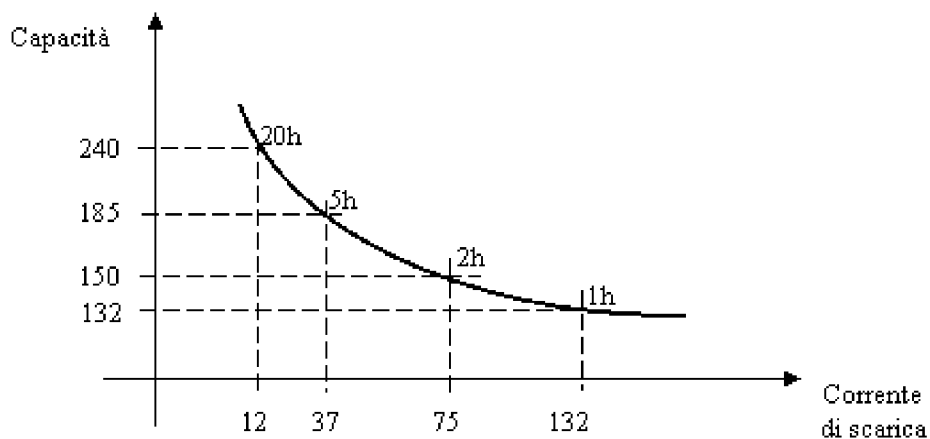
È altresì vero che, la tensione di fine scarica dipende dal regime di scarica, riducendosi la capacità ad alti regimi di scarica.

Le batterie mostrano un comportamento tipico **NON** lineare (relazione di Peukert) della capacità disponibile in % in funzione del tempo o corrente di scarica ai valori standard di fine carica, a 20°C.

La stessa batteria dell'esempio mostra valori di capacità differenti se misurati a regimi di scarica diversi:

240Ah in	20h	(12A)
185Ah in	5h	(37A)
150Ah in	2h	(75A)

La capacità è inversamente proporzionale alla corrente di scarica.



Fatta 100 la capacità in 5h si ottiene la tabella seguente a differenti regimi di scarica:

REGIME DI SCARICA [h]	PERCENTUALE CAPACITÀ [%]	TENSIONE FINALE [VPC]	TENSIONE MEDIA [VPC]
10	120	1,75	1,88
5	100	1,70	1,86
3	89	1,68	1,84
2	78	1,66	1,81
1	67	1,65	1,78
1/2	53	1,60	1,70

## SHRINKING BATTERY PHENOMENA

È il fenomeno appena discusso del “restringimento della batteria” inteso come perdita di capacità all’aumentare del regime di scarica. Peukert (1897) descrisse il declino della capacità all’aumentare della velocità di scarica mediante una curva di tipo logaritmico. È interessante osservare che l’effetto è più pronunciato nelle batterie ad uso ciclico. La differenza tra una batteria ad uso ciclico e una batteria d’avviamento è nel numero e nello spessore delle piastre interne alla batteria. Molte piastre, con notevole area superficiale, potranno fornire grosse correnti, ma non saranno idonee ad un uso ciclico; le batterie adatte a tale uso, viceversa, hanno poche piastre, incapaci di fornire alte correnti istantanee, ma che possono essere scaricate in sicurezza in modo più profondo, fornendo più Ah utilizzabili, mantenendo una buona vita ciclica. Nelle batterie Pb-Acido l’equazione di Peukert ha la forma:

$$C = I^P \cdot t$$

dove C è la capacità in Ah, I la corrente, t il tempo e P è la costante di Peukert definita sperimentalmente dalla relazione:

$$P = (\log t_2 - \log t_1) + (\log I_1 - \log I_2) ; \quad P \text{ tra } 1 \text{ e } 1,5$$

dove, con  $I_1 > I_2$  si intendono due correnti di scarica e  $t_1, t_2$  i rispettivi tempi di scarica.

Si definisce “C” rate la corrente di carica o scarica della batteria espressa in multipli della capacità nominale.

**1C = numero di amperes uguali agli amperora della capacità**

1C per una 240Ah è una corrente di 240A, C/2 è invece una corrente di 120A, e così via...

Si può dire, quindi, che la batteria da 240Ah in 20h è una batteria di capacità:

240Ah	in C/20	(12A-20h)	"240Ah in C venti"
185Ah	in C/5	(37A-5h)	"185Ah in C cinque"
150Ah	in C/2	(75A -2h)	"150Ah in C due"

## PROCESSO DI SCARICA

Durante una fase di scarica l'elettrolito reagisce con le materie attive delle piastre trasformando sia il biossido di piombo delle positive, sia il piombo spugnoso delle negative in **SOLFATO DI PIOMBO**  $PbSO_4$ .

Con il progredire della scarica si ha un **consumo di acido solforico**. Inoltre, si ha **formazione di acqua**.

Il processo di scarica determina una caduta del valore della tensione, dipendente dall'intensità della corrente di scarica, che diventa rapida quando viene raggiunto il valore di **tensione di fine scarica** oltre il quale non è consigliato procedere.

Questo valore di tensione prende il nome di *End Of Life Voltage* o *Cutoff Voltage* e per le batterie al piombo a 25°C vale:

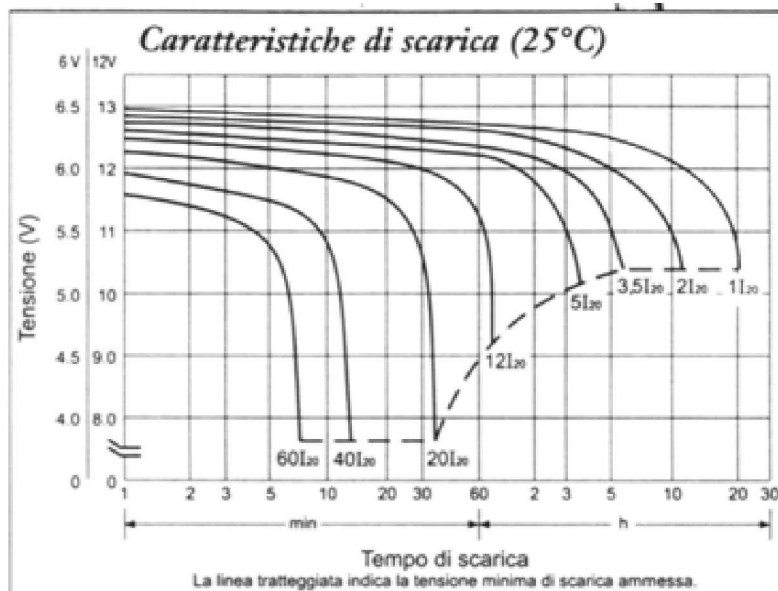
<b><math>EOLV (25^{\circ}C) = 1,7 , 1,8 \text{ VPC}</math></b>
--

corrispondente ad una scarica pari all'100% della capacità nominale di targa in un regime a corrente costante; l'intervallo è in funzione della velocità di scarica come già osservato.

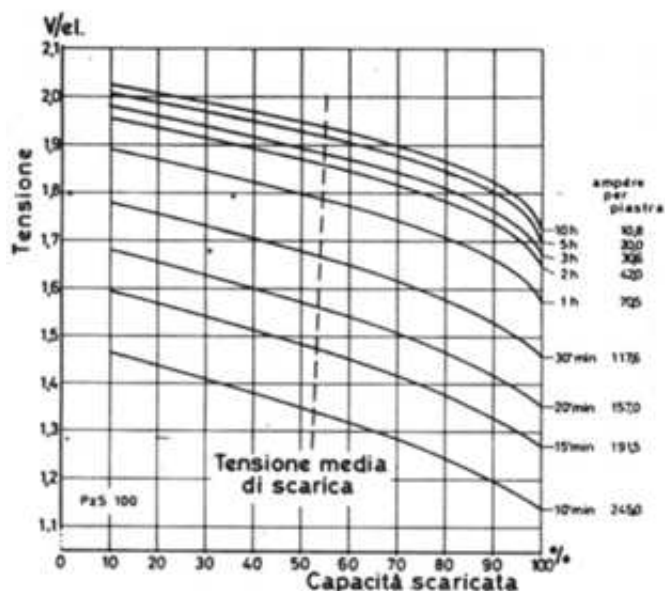
Si definisce scarica profonda (**Deep discharge**) un processo di scarica sotto il valore limite (cutoff voltage) di 1,7,1,8 VPC.

Si definisce **Overdischarge** una scarica oltre la scarica profonda. Nel caso, per la bassa solubilità del sale di solfato di piombo, si formano cristalli di solfato di piombo sugli elettrodi di notevoli dimensioni e irreversibili alla carica normale; si dice che la batteria è "**SOLFATATA**". La **solfatazione** (cristallizzazione del solfato di piombo) può avvenire anche per cortocircuiti interni degli elementi o densità troppo elevata dell'elettrolito o cariche insufficienti che si ripetono per tempi lunghi di utilizzo. Per eliminare la solfatazione è possibile sottoporre gli elementi interessati ad un trattamento particolare, consistente in cariche LENTE seguite da scariche e inframmezzate da periodo di riposo.

Il grafico seguente illustra la dipendenza della tensione di scarica in funzione di regimi diversi.



Il grafico seguente illustra la capacità scaricata in %, in funzione della tensione di scarica per regimi diversi di corrente.



## DENSITÀ DELL'ELETTROLITO

Scaricando la batteria, il biossido di piombo della piastra positiva e il piombo della piastra negativa si trasformano in solfato di piombo. Quindi le piastre si riducono materialmente e così anche la densità dell'elettrolito perché si ha consumo di acido solforico e formazione di acqua. Scaricando al regime delle 5 ore, la densità dell'elettrolito non dovrebbe scendere, in servizio normale a 30°C, al di sotto di **1,12 ÷ 1,13Kg/l**.

- In nessun caso la densità dell'elettrolito deve scendere al di sotto di **1,08Kg/l**.

Durante la carica il solfato di piombo sulla piastra positiva si trasforma in biossido di piombo e quello della piastra negativa in piombo spugnoso. Nello stesso tempo si ha formazione di acido solforico e consumo di acqua. Cresce quindi la densità dell'elettrolito. La batteria si ritiene carica quando la densità dell'elettrolito

raggiunge  $1,27 \div 1,28 \text{Kg/l}$ , e la sua ebollizione è intensa. Gli eventuali rabbocchi di acqua distillata vanno fatti solo alla fine della carica.

NB: La misura della densità va condotta dopo un periodo di riposo della batteria dopo il ripristino dell'uniformità dell'elettrolito e a temperature ambiente di riferimento.

---

### ***RESISTENZA INTERNA***

Oltre alla f.e.m., un parametro molto importante è la resistenza interna della batteria. Il valore della resistenza interna dipende dal tipo di accumulatore e dalle dimensioni dell'elemento: più ampie e ravvicinate sono le piastre che costituiscono gli elettrodi, e più piccola è la resistenza interna dell'elemento. Allo stato carico questa è circa  $0,015/C5$  fino a  $0,025/C5$ , a seconda del tipo di batteria. **Durante la scarica aumenta**, dapprima lentamente, e più rapidamente poi, raggiungendo a fine scarica circa il doppio del valore iniziale. Alle basse temperature la resistenza è maggiore. Se aumenta la temperatura della soluzione, la f.e.m. aumenta leggermente, mentre la resistenza interna diminuisce.

---

### ***FENOMENO DEL RECUPERO***

Se si interrompe la scarica, la tensione aumenta immediatamente, perché viene a mancare la caduta interna di tensione, e continua poi ad aumentare lentamente, perché all'interno si ristabilisce l'equilibrio della densità dell'acido. Questo processo viene denominato "recupero".

---

### ***COLLEGAMENTO DI ACCUMULATORI IN SERIE / PARALLELO***

Consideriamo n elementi tutti uguali per f.e.m., resistenze interne, e regimi di scarica

- ***Collegamento in serie***

il sistema equivale ad un unico generatore che sviluppa la f.e.m.  $E_{\text{tot}} = nE$  ed ha resistenza interna  $nR_i$ , dove E ed  $R_i$  sono, rispettivamente, la f.e.m. e la resistenza interna di ciascun elemento.

**La capacità della serie è uguale a quella di un solo elemento**, perché gli elementi sono percorsi tutti dalla stessa corrente: la scarica avviene per tutti contemporaneamente, come se ciascuno erogasse da solo la sua corrente.

- ***Collegamento in parallelo***

Il sistema equivale ad un unico generatore che sviluppa la f.e.m. E pari a quella di un elemento e che ha resistenza interna  $R_i/n$ .

**La capacità del parallelo è n volte quella di un singolo elemento**, perché ogni elemento eroga contemporaneamente agli altri la sua corrente, e tutte le correnti si sommano nella resistenza di carico durante il tempo di scarica di ciascun elemento.

---

### ***TIPI DI ACCUMULATORI AL PIOMBO PER TRAZIONE ELETTRICA***

Gli elettrodi sono realizzati sotto forma di **piastre** costituite da supporti conduttori detti **griglie** che trattengono la materia attiva. Per motivi di carattere elettrochimico le griglie sono realizzate in piombo; per motivi di resistenza meccanica il piombo delle griglie è legato con alcuni componenti tra i quali molto diffuso è l'antimonio. Per diminuire l'ingombro e per migliorare le prestazioni nelle scariche rapide gli elettrodi sono posti vicino tra loro, e per impedirne il contatto pur consentendo la conduzione ionica, tra loro vengono interposti i **separatori**. Le piastre possono essere realizzate con diverse tecnologie, e possono essere **piane**

o **tubolari**. Quest'ultima tecnologia è particolarmente diffusa nella trazione elettrica per quanto riguarda la piastra positiva. La materia attiva è trattenuta da guaine di tessuto od altro materiale che avvolgono i tubetti costituenti le piastre, questo impedisce alla materia attiva di sgretolarsi e cadere sul fondo a causa della forte reazione che avviene alla piastra e ciò consente una maggiore durata della batteria.

Sono in rapida diffusione gli accumulatori al piombo a **ricombinazione**, nei quali l'elettrolito anziché essere libero come in quelli tradizionali, è immobilizzato in vari modi all'interno del contenitore, reso ermetico (sealed), in modo da consentire la ricombinazione dell'idrogeno e dell'ossigeno che si sviluppano durante la fase della carica. Ciò è reso possibile anche dall'impiego del calcio, anziché dell'antimonio, come legante nella preparazione delle griglie. In questo modo l'operazione di rabbocco, necessaria per reintegrare l'acqua perduta durante la fase di carica, non risulta più necessaria. Tali accumulatori, non emettendo che minime quantità di idrogeno e sostanze corrosive, offrono maggiori garanzie di sicurezza, garantita anche dalla presenza di una valvola di sfogo che impedisce sovra pressioni.

### ➤ **VRLA (Valve regulated lead Acid)**

Sono batterie che hanno delle valvole unidirezionali a pressione al posto dei tappi per il rabbocco, che si aprono solo sotto condizioni estreme. È necessaria una cura nella composizione dell'elettrolito per ridurre la gassificazione per elettrolisi dell'acqua contenuta nell'elettrolito stesso. In tali batterie, infatti, si ha un sensibile aumento della tensione di gassificazione mediante l'uso di una lega priva di antimonio. Come già detto, la maggior parte dell'ossigeno e dell'idrogeno vengono ritrasformati in acqua. È così possibile una ricarica mediante una procedura a *fattore di sovraccarica ridotta*.

Le soluzioni più comuni sono:

- Con elettrolito immobilizzato sotto forma di gel.
- Con separatori a microfibra di vetro che trattengono l'elettrolito (acido trattenuto). **AGM (Absorbed Glass Mat)**

## **BATTERIE AL GEL SENZA MANUTENZIONE**

Essenzialmente l'idea è stata quella di trattenere l'acido in un gel speciale.

In contrasto con le batterie convenzionali, ciò previene quasi completamente l'emissione d'idrogeno ed ossigeno durante la reazione chimica, in particolare durante la ricarica. L'ossigeno è largamente "consumato" all'interno del gel dagli atomi d'idrogeno con i quali si ricombina.

Altra particolarità è quella di usare una lega di piombo calcio per le piastre invece che un legante come l'antimonio, e ciò riduce ancora la gassificazione in modo rilevante. Tutto ciò porta a non aver bisogno di ripristinare l'acqua per tutta la vita della batteria, e quindi nessun danno a causa della perdita d'acqua.

Senza gassificazione non c'è neanche perdita d'acido (fuoriuscita d'acido dalla batteria) e quindi assenza di corrosione nelle vicinanze della batteria.

### □ Elettrolito gelificato

Nelle batterie tradizionali l'elettrolito, che giace tra le piastre positive e negative, consiste d'acido solforico in soluzione acquosa il quale può penetrare nelle cavità delle stesse piastre che sono costruite a tal proposito con un'area molto estesa per aumentare la reazione. Normalmente, l'elettrolito è liquido e riempie lo spazio della batteria. Nelle batterie senza manutenzione, l'acido è aggiunto sotto forma di gel. Durante il riempimento delle batterie, il gel ancora molto liquido può riempire tutte le cavità delle piastre. Subito dopo, il gel forma delle particelle interallacciate una con le altre e racchiude l'acido in piccole "gabbie". Si formano inoltre delle leggere spaccature nel gel attraverso le quali l'ossigeno non può passare e quindi non può risalire fino alla cima della batteria, come nelle batterie convenzionali, ma rimane intrappolato in una sorta di labirinto. Benché

l'acido sia ora racchiuso in queste "gabbie", sia le molecole sia i gas si possono comunque muovere liberamente tra le piastre. Quindi la reazione chimica per la produzione di corrente può realizzarsi nel gel proprio come avviene effettivamente in una batteria convenzionale ad elettrolito liquido.

#### ❑ Ricombinazione dell'ossigeno

Durante la ricarica di una batteria tradizionale, nella fase così chiamata di "sovraccarica" si ha un forte sviluppo di gas. Questa fase è comunque necessaria per ottenere un fenomeno di rimescolamento dell'acido che tende a depositarsi, per gravità, sul fondo della batteria. La corrente di ricarica, durante questa fase, non interviene più a riformare la materia attiva sulle piastre, ma va a dissociare l'acido in modo indebito producendo il fenomeno della gassificazione. In particolare, la corrente provoca la produzione d'idrogeno alla piastra negativa e ossigeno a quella positiva, formando una miscela di gas potenzialmente esplosiva che è emessa all'esterno della batteria. Nelle batterie al gel, l'ossigeno prodotto all'elettrodo positivo è filtrato fino al 98% attraverso i canali formatosi nel gel fino all'elettrodo negativo. Qui incontra gli atomi d'idrogeno e si ricombina formando acqua. La gassificazione residua che rimane è circa 30 volte inferiore a quella delle batterie tradizionali.

#### ❑ Protezione contro la solfatazione

La solfatazione è uno dei maggiori nemici delle batterie piombo - acido. Normalmente sulla piastra negativa sono presenti dei piccoli cristalli di solfato di piombo. Durante la ricarica, la corrente è in grado di riconvertire questi cristalli in piombo. Comunque, dopo un lungo periodo d'immagazzinamento o dopo una scarica molto profonda, questi cristalli tendono a coagulare. Di conseguenza si riduce l'area attiva della piastra sulla quale la corrente di carica può agire e quindi si riduce la capacità di batteria. Il gel rappresenta un ostacolo alla crescita dei cristalli di solfato di piombo e quindi il fenomeno è molto meno sentito. Questo ha come conseguenza utile un miglioramento della capacità di ricarica della batteria.

#### ❑ Stratificazione dell'acido

Durante la ricarica viene formato acido solforico puro direttamente in prossimità delle piastre e, a causa della densità maggiore dell'acido rispetto a quella dell'acqua, questo tende a cadere sul fondo della batteria. Come risultato, nelle batterie tradizionali, dopo la ricarica la concentrazione d'acido in basso è molto maggiore di quella in alto nella batteria. Questo fenomeno è chiamato "stratificazione dell'acido" (acid layering). Ciò porta a produrre una fase extra nel ciclo di carica, detta di "sovraccarica" (overcharge) per ottenere il fenomeno dell'ebollizione e quindi il rimescolamento dell'acido. Nelle batterie al gel questo non è necessario perché la struttura del gel previene la caduta d'acido e quindi la ricarica può avvenire senza energia addizionale per l'ebollizione.

#### ❑ Sedimentazione sul fondo della batteria

Durante la vita della batteria, particolarmente nell'utilizzo ciclico, le piastre vengono sottoposte a stress meccanico a causa dei continui cicli di scarica e carica. Questo provoca il naturale distacco di particelle di materia attiva le quali tendono a depositarsi sul fondo delle batterie nella zona detta di "sedimentazione". Se questo fenomeno diviene di una certa entità allora c'è la possibilità che le piastre vengano messe in cortocircuito dai fanghi residui sul fondo. Con le batterie al gel questo fenomeno è decisamente ridotto in quanto la struttura gel impedisce alle particelle di cadere sul fondo e rimangono immobili all'interno del gel stesso.

Riportiamo una tabella relativa al comportamento di una batteria al gel da trazione a differenti regimi di scarica.

**DRYFIT TRACTION BLOCK monoblocco da 6V 240Ah in 5h**

TEMPO DI SCARICA [h]	CORRENTE DI SCARICA [A]	CAPACITÀ [Ah]	<i>EOLV</i> [VPC]	TENSIONE MEDIA [VPC]	POTENZA MEDIA [W/CELLA]	ENERGIA [Wh/CELLA]
10	25	250 (104,2%)	1,75	2,00	50	500
<b>5</b>	<b>48</b>	<b>240 (100%)</b>	<b>1,70</b>	<b>1,96</b>	<b>94,1</b>	<b>470</b>
3	65	195 (81,25%)	1,65	1,95	126,8	380
2	90	180 (75%)	1,62	1,90	171	342
1	142	142 (59,2%)	1,60	1,86	264,1	264
1/2	222	111 (46,25%)	1,50	1,81	401,8	201