



Sistemi di accumulo di energia elettrica

1. Introduzione

La PILA, o cella elettrochimica, è un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica. All'interno di una pila avviene una reazione di ossido-riduzione in cui una sostanza subisce ossidazione, perdendo elettroni, ed un'altra subisce riduzione, acquistandoli. Data la sua configurazione, la pila consente appunto di intercettare e sfruttare il flusso di elettroni tra le due sostanze. Tale flusso genera quindi una corrente elettrica continua il cui potenziale elettrico è funzione delle reazioni di ossidazione e riduzione che vi avvengono. Essa costituisce quindi un sistema di accumulo indiretto di energia elettrica.

2. Principio di funzionamento: la pila Daniell

Al fine di spiegare il principio di funzionamento di una pila, e di illustrare quindi le reazioni chimiche che avvengono al suo interno, viene riportato e descritto di seguito l'esempio significativo della pila tipo Daniell (ved. Figura 1).

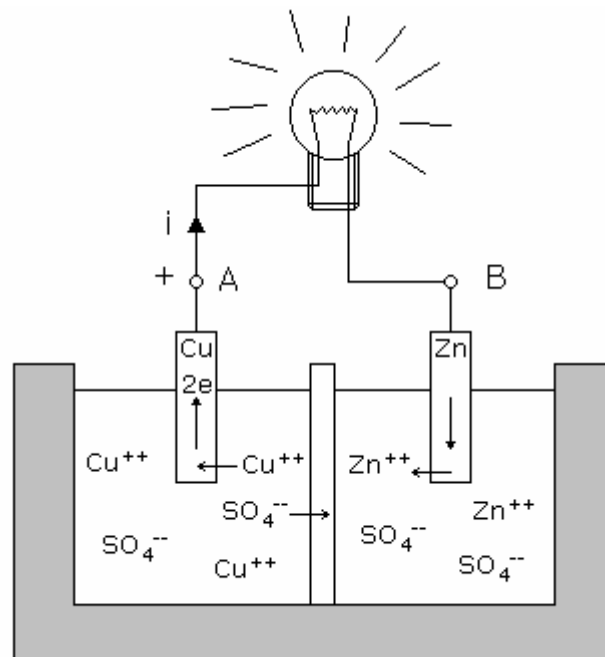


Fig. 1 – Schema di funzionamento della pila Daniell.

La pila Daniell è costituita da un recipiente in cui un setto poroso separa due parti, evitando che il contenuto delle due si mescoli meccanicamente, ma consentendo il passaggio di ioni attraverso di esso.

Nella parte a sinistra è disposto un elettrodo in rame (che costituisce il polo positivo, o CATODO, della pila, cioè quello dal quale escono le cariche elettriche positive¹), immerso in una soluzione di solfato di rame CuSO₄. Nella soluzione sono quindi presenti rame Cu⁺⁺ e lo ione SO₄⁻.

Nella parte a destra è invece disposto un elettrodo di zinco (che costituisce il polo negativo, o ANODO, cioè quello dove entrano le cariche positive¹), immerso in una soluzione di solfato di zinco ZnSO₄. Nella soluzione sono quindi presenti lo ione Zn⁺⁺ e lo ione SO₄⁻.

Collegando, come in figura, i due elettrodi con una lampadina si ha il passaggio di una corrente, testimoniato dal fatto che la lampadina si accende. In particolare si nota che al polo positivo si ha deposizione di rame, mentre al polo negativo si ha dissoluzione dello zinco.

La reazione complessiva che avviene è costituita dall'ossido-riduzione riportata nelle equazioni (1):



Lo ione rame Cu⁺⁺ in soluzione si deposita sull'elettrodo in rame, cedendo la carica 2e, mentre il corrispondente ione SO₄⁻ migra, tramite il setto, nella seconda parte del contenitore, quella cioè dello zinco. Lo zinco del polo negativo entra in soluzione acquisendo la carica 2e dallo ione rame e compensa così l'equilibrio di cariche¹.

La reazione chimica sopra illustrata è esoenergetica, e tale energia di tipo chimico, mantenendo separate le sedi in cui avvengono le reazioni, viene quindi convertita in energia elettrica, ed utilizzata mediante il circuito collegato. Il prodotto della corrente e della differenza di potenziale misurata tra i due elettrodi fornisce il valore della potenza elettrica in gioco.

L'unità base della cella elettrochimica è costituita quindi dagli elettrodi e dall'elettrolita in cui sono immersi. Il valore di tensione dipende, come detto, dai materiali costituenti l'unità base, e tale valore si mantiene all'incirca costante durante il ciclo di lavoro del dispositivo (con andamento decrescente nella fase di scarica); in particolare, in base quindi alle esigenze applicative, in relazione alla d.d.p. necessaria si realizzano batterie costituite da più celle collegate in serie.

3. Definizione di pila e accumulatore

Il processo chimico alla base del funzionamento, a seconda dei materiali impiegati (ed in funzione delle applicazioni alle quali la pila è destinata), può o meno essere reversibile, ovvero iniettando una corrente nel circuito, e quindi fornendo energia elettrica al dispositivo, la reazione si inverte completamente e si ricostituiscono i materiali di partenza (tale processo viene definito ELETTROLISI). In particolare si parla di PILA se il dispositivo è irreversibile (sono PILE quelle utilizzate ad esempio negli orologi e nei piccoli elettrodomestici, etc.): una volta che tutti i reagenti si trasformano completamente nei prodotti finali, essa si scarica definitivamente divenendo inutilizzabile; mentre se il dispositivo è reversibile si definisce ACCUMULATORE o BATTERIA (ad esempio sono batterie quelle utilizzate negli autoveicoli, nei cellulari, nei pc portatili, etc.).

Per quanto riguarda gli accumulatori, la più importante applicazione risulta indubbiamente essere nel settore dei trasporti, sia nei normali veicoli con motore endotermico, sia soprattutto nei veicoli a trazione puramente elettrica, che inoltre nei veicoli di tipo ibrido.

¹ In effetti, convenzionalmente, la corrente elettrica viene riferita al moto di cariche positive, opposto all'effettivo moto delle cariche negative costituito dagli elettroni.

4. Batterie per veicoli elettrici

Per le applicazioni veicolistiche, in relazione ai tipi di reagenti impiegati, sono attualmente disponibili sul mercato differenti tipologie di accumulatori:

- Piombo acido
- Piombo sigillata o gel
- Nickel-Cadmio
- Nickel-Idruri di metallo
- Nickel-Zinco
- Ioni di litio
- Zebra (Ni-NaCl)

Di seguito si darà una descrizione sommaria delle tipologie di batterie sopra elencate, evidenziando in particolare quelli che sono i valori dei parametri prestazionali tipici e le caratteristiche salienti.

4.1. Dati di targa delle batterie

Dal punto di vista dei parametri tipici degli accumulatori, oltre alla tensione nominale precedentemente indicata (ottenuta come somma di quella nominale delle singole celle collegate in serie), si definisce poi la capacità, misurata in [Ah], ovvero la quantità di corrente che la batteria completamente carica può fornire in una fase di scarica di durata indicata, in determinate condizioni (tensione finale di scarica, temperatura e regime di scarica). Particolare importanza rivestono, poi, soprattutto per quanto riguarda le applicazioni veicolistiche, i dati di tipo energetico, in particolare l'energia specifica, misurata in [Wh/kg] o in [kWh/kg], cioè l'energia elettrica accumulabile per unità di massa, e parallelamente ad essa la potenza specifica, definita in [W/kg], che generalmente risulta essere complementare all'energia specifica, ovvero l'aumento di uno dei due parametri va a discapito dell'altro. Vengono infine definiti parametri concernenti la durata di vita (in generale in cicli di carica e scarica), e le condizioni di utilizzo ed installazione, al fine di garantire il corretto funzionamento del dispositivo

4.2. Le batterie al piombo (Pb acido, Pb gel)

La cella piombo-acida è il costituente fondamentale dei comuni accumulatori per auto, ed è disponibile in un gran numero di configurazioni. Utilizzano un anodo fatto di polvere di piombo (Pb) spugnosa e un catodo di diossido di piombo (PbO₂). L'elettrolita è una soluzione di acido solforico (H₂SO₄) 4,5 M. La differenza di potenziale ai poli è di 2,1 V infatti negli accumulatori per automobili si trovano sei celle piombo-acide in serie, che generano una differenza di potenziale complessiva di 12 V. Negli accumulatori moderni, infine, si utilizza una lega di piombo che inibisce l'elettrolisi dell'acqua, potenzialmente pericolosa in quanto producendo H₂ e O₂ è a rischio di esplosioni.

Tale tipo di accumulatore eroga correnti molto elevate, è affidabile e di lunga vita, e funziona bene a basse temperature, però ha relativamente bassa energia specifica e contiene piombo, che è un metallo pesante ed è tossico, e acido. Queste problematiche di impatto ambientale e di sicurezza sono state risolte dalla seconda generazione di tali batterie, costituita dalle cosiddette piombo sigillate o gel.

4.3. Le batterie al nickel (NiCd, NiMH, NiZn)

Le batterie al nickel-metallo idruro (NiMH) stanno ormai sostituendo le vecchie batterie al nickel-cadmio (NiCd), più tossiche e meno efficienti, perché pur essendo leggere e ad alta energia specifica risentono di "effetto memoria", a differenza di quelle a idruri di metallo. All'anodo abbiamo

l'ossidazione dell'idrogeno assorbito su leghe metalliche di nickel, al catodo abbiamo la riduzione del nickel (III) e l'elettrolita è sempre una pasta basica di idrossido di potassio. La differenza di potenziale ai poli è di 1,4 V. La durata di vita è relativamente buona, a fronte però di un costo abbastanza elevato.

Le batterie al nickel-zinco (NiZn) sono dotate sia di un'elevata energia specifica, sia di una potenza specifica elevata, a fronte però di un basso numero di cicli di vita e della necessità di una fase iniziale di rodaggio.

4.4. Le batterie agli ioni di litio (Li-ion)

I moderni accumulatori al litio sono potenti e leggeri, anche se ancora relativamente costosi. All'anodo abbiamo degli atomi di litio "immersi" in strati di grafite, il catodo è un suo sale (solitamente LiMn_2O_4) e l'elettrolita è una soluzione di perclorato di litio (LiClO_4) in etilencarbonato ($\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_3$), un solvente organico. La differenza di potenziale ai poli è di 3,7 V. Sono dotati di un'elevata energia specifica e non risentono di nessun "effetto memoria", a fronte però di un costo piuttosto elevato.

4.5. Le batterie ZEBRA (Ni-NaCl)

Le batterie zebra, infine, pur se non ancora molto diffuse, sono dotate di caratteristiche energetiche e prestazioni estremamente elevate, anche se hanno la necessità di lavorare ad una temperatura di circa 260 °C, che deve essere mantenuta costante.

La successiva Figura 2 riporta un grafico riepilogativo delle tipologie di accumulatori sopra descritti, mostrando come essi si distribuiscono in esso in relazione alle loro caratteristiche energetiche, in particolare cioè energia specifica, in ascissa, e potenza specifica, in ordinata.

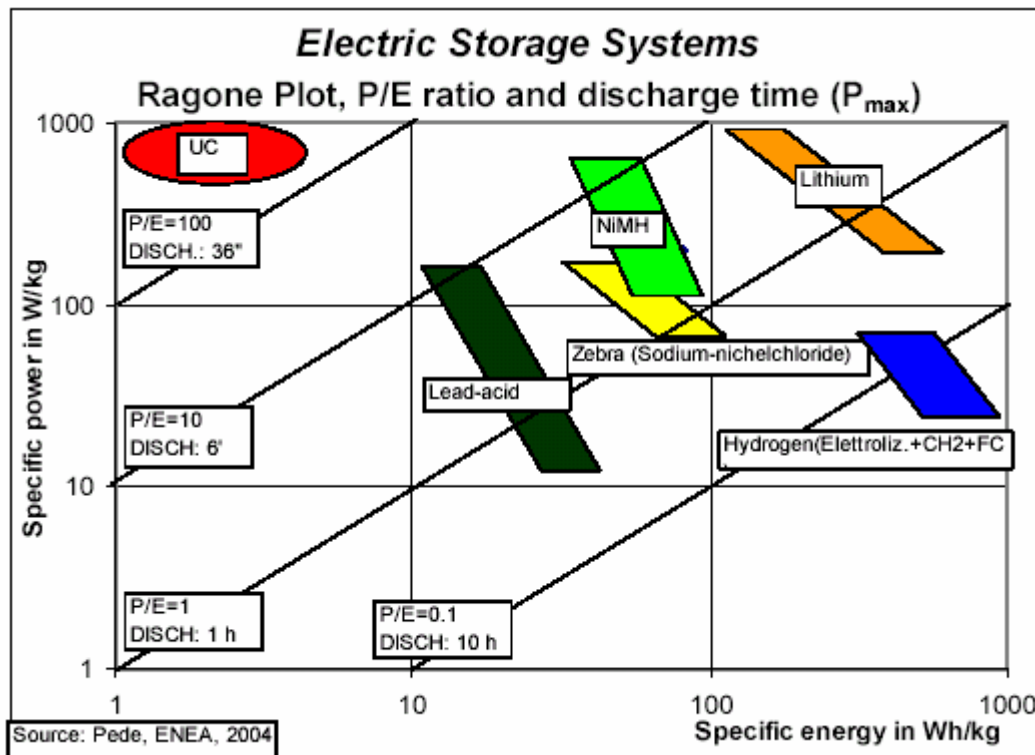


Fig. 2 – Diagramma riepilogativo degli accumulatori elettrici, in funzione delle prestazioni energetiche.

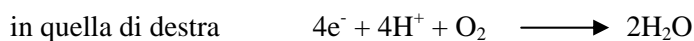
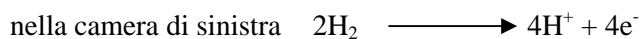
5. Le pile a combustibile (Fuel-cell a idrogeno)

Ulteriore menzione meritano, infine, le PILE A COMBUSTIBILE, o FUEL-CELL, ed in particolare quelle che impiegano idrogeno come vettore per la generazione di energia elettrica.

La PILA A COMBUSTIBILE è un dispositivo elettrochimico nel quale le materie reagenti sono fornite continuamente agli elettrodi ed i prodotti della reazione sono evacuati durante la scarica.

All'interno delle fuel-cell a idrogeno, l'energia elettrica viene prodotta in conseguenza della reazione che avviene tra idrogeno ed ossigeno mediante un catalizzatore; il residuo del processo elettrochimico è vapore d'acqua. Come visibile in Figura 3 della pagina successiva, una fuel-cell è costituita da due camere distinte, separate da una membrana elettrolitica e costituite da catalizzatori che favoriscono la reazione chimica: l'idrogeno fornito continuamente dall'esterno, fluisce nella camera a sinistra e per mezzo del catalizzatore si ionizza perdendo l'elettrone di valenza e attraversa l'elettrolita, venendo quindi in contatto nell'altra camera con l'ossigeno (normalmente dell'aria ambientale), fornito anch'esso continuamente dall'esterno. Il flusso di elettroni prodotto dalla reazione viene convogliato nel circuito elettrico di alimentazione dell'azionamento che collega le due camere della fuel-cell; il prodotto finale della reazione è quindi acqua.

La reazione chimica che avviene è allora la seguente:



(2)

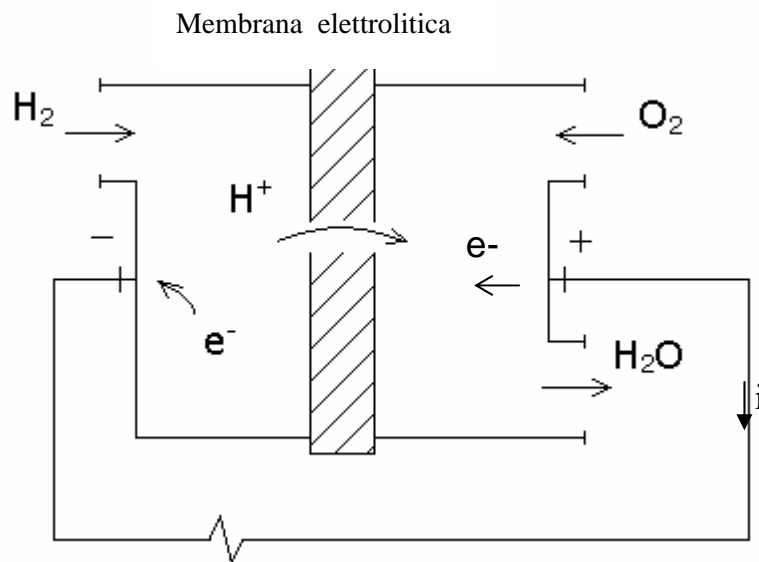


Fig. 3 – Schema funzionale di una fuel-cell.

Gli ioni H^+ fluiscono attraverso la membrana elettrolitica mentre gli elettroni passano attraverso il circuito elettrico esterno garantendo la circolazione di corrente i .

Analogamente alle batterie di accumulatori, quindi, le fuel-cells sono dispositivi elettrochimici che producono corrente continua senza combustione intermedia.

Le camere sono, come detto, provviste di catalizzatori, che sono molto costosi e col tempo si degradano, peggiorando le prestazioni.

La cella a combustibile è però un dispositivo irreversibile, non è in grado di accumulare energia elettrica riformando l'idrogeno.

Bibliografia

P. Mugnetti, S. Carbone, G. Pede, "A fuelcell switcher locomotive with an hybridized propulsion system", 2002.