

Università degli Studi di Padova

Scuola di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione
Corso di laurea triennale in Ingegneria Elettronica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Batterie per accumulo energetico: tecnologie e rilievi sperimentali

Analisi di rendimento

Batteries for energy storage: technologies and experimental tests
Efficiency analysis

Candidato:

Enrico Davanzo
matr: 592089

Relatore:

Prof. Paolo Tenti

Correlatore:

Ph.D Marco Stellini

Anno accademico 2012/2013

Sommario

In questa tesi verrà analizzata l'attività di laboratorio svolta in collaborazione con il collega Marco Buonomo nel laboratorio di Elettronica di Potenza del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università degli Studi di Padova, dove ci si è posti l'obiettivo di eseguire alcuni test atti a caratterizzare il funzionamento di quattro batterie industriali di due note aziende: *Enersys* e *Fiamm*. I test realizzati sono stati eseguiti con la consapevolezza che batterie della stessa tipologia verranno in futuro utilizzate per attività di ricerca riguardanti il problema dell'immagazzinamento dell'energia grazie all'utilizzo delle fonti rinnovabili.

Nell'elaborato verranno trattati prima gli aspetti teorici relativi al funzionamento delle batterie piombo - acido e, successivamente, saranno descritti i test sul calcolo dei rendimenti e l'analisi degli andamenti di carica e scarica.

Una seconda parte dei test verrà descritta nella tesi di Buonomo, dove verranno analizzati i comportamenti degli accumulatori in un test giornaliero ripetitivo, i test sui tempi di assestamento e un innovativo metodo di caratterizzazione chiamato *Two Pulse Method*.

Indice

Introduzione	3
1 Batterie piombo - acido	7
1.1 Introduzione agli accumulatori	7
1.2 Parametri operativi degli accumulatori di carica elettrica	10
1.3 Analisi della batteria al piombo - acido	13
1.3.1 Processi chimici della batteria piombo - acido	15
1.3.2 Struttura e processo di fabbricazione di una batteria al piombo - acido	19
1.4 Tipologie di batterie al piombo	22
1.4.1 Batterie da avviamento	22
1.4.2 Batterie da trazione	22
1.4.3 Batterie cicliche	23
1.4.4 Batterie industriali VRLA	24
1.5 Modalità di utilizzo della batteria piombo - acido	26
1.5.1 Processi di scarica	26
1.5.2 Processi di carica	27
2 Attività di laboratorio: batterie utilizzate	33
2.1 Introduzione alle batterie utilizzate in laboratorio	33
2.2 Batterie Enersys - Datasafe 12HX360+	34
2.3 Batterie FIAMM - Monolite 6SLA160	37
3 Attività di laboratorio: calcolo di rendimento	41
3.1 Introduzione all'attività di laboratorio	41
3.2 Calcolo del rendimento	41
3.2.1 Modalità operative	41
3.2.2 Operazioni di calcolo	43
3.3 Setup del banco di lavoro	44
3.4 Risultati ottenuti	45
3.5 Analisi e considerazioni	54
Conclusioni	57
Bibliografia	59
Elenco delle figure	61
Appendice	63

Introduzione

Nella società odierna bisogna far fronte a tre principali problemi energetici: il rapporto tra la domanda di energia e l'approvvigionamento energetico, la sicurezza degli impianti e il loro impatto sull'ambiente. L'attuale popolazione mondiale di 6,9 miliardi di persone ha bisogno di 14 TWh annuali di energia: il 45% dell'energia totale prodotta è richiesta dalle industrie, il 30% è impiegato nel trasporto, il 20% nelle costruzioni residenziali e commerciali ed il resto nei servizi quali istruzione, finanza, governo, salute e servizi sociali.

Il carbone è la fonte energetica che fornisce la maggior parte della produzione elettrica del mondo, il 42% del totale nel 2007, e si stima che questo valore rimarrà immutato fino al 2035. Il resto della produzione di elettricità è data dall'acqua, dal gas naturale, dalle reazioni nucleari, dall'idropotenza, dal vento e dal sole (figura 1).

È ormai considerato di primario interesse realizzare impianti che producano elettricità a partire da fonti di energia rinnovabile; queste sono energie alternative alle tradizionali fonti fossili (che da sole coprono quasi la metà della produzione energetica mondiale), infatti sono considerate energie pulite poiché l'utilizzo non solo non ne provoca l'esaurimento, ma consente anche di non immettere nell'atmosfera sostanze nocive. È scientificamente accertato che l'utilizzo di fonti derivanti da combustibili fossili è una delle maggiori cause di degradazione ambientale, causando perturbazioni nell'equilibrio della natura, accelerando il riscaldamento globale e provocando mutamenti climatici collegati, come l'aumento della temperatura dell'oceano, il cambiamento della geografia e dei suoli.

Questi fattori di mero impatto ambientale, uniti all'inevitabile e rapido esaurimento dei combustibili fossili, pongono in posizione di primaria importanza le fonti alternative di energia. Si stima che la quantità di energia che può essere potenzialmente fornita annualmente dalle risorse rinnovabili sia di 12000 TWh per l'energia solare, 12 TWh per l'energia geotermica, 2 - 4 TWh per l'energia eolica, 2 TWh per l'energia oceanica/di marea e 0,5 TWh per l'idroelettrica. È chiaro che l'energia solare spicca notevolmente come scelta rispetto alle altre fonti di energia rinnovabile e, per ora, viene sfruttata solo per soddisfare lo 0,1% della domanda.

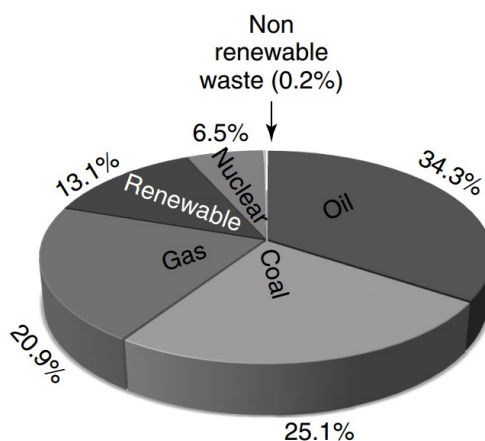


Figura 1: *Energia mondiale consumata in base al contributo in percentuale* [1].

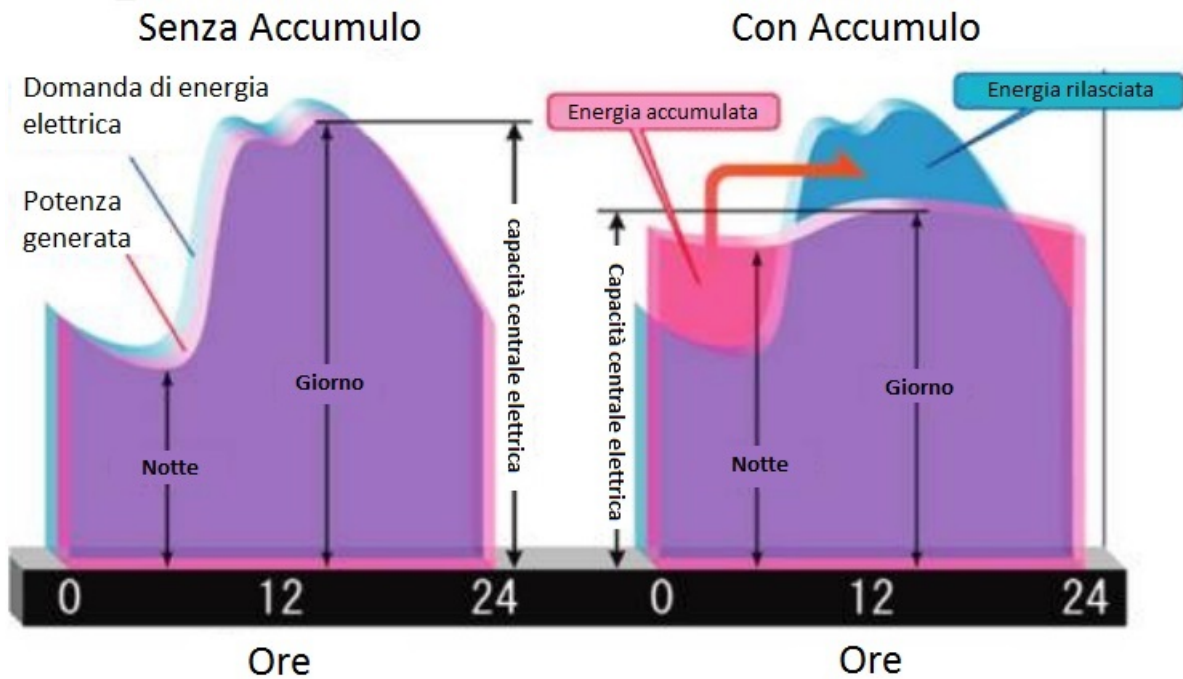


Figura 2: Schema di bilancio tra generazione e domanda di energia in un tipico caso di load shifting [4].

Il campo delle energie rinnovabili è molto vasto e non si limita alla ricerca di fonti energetiche alternative: è molto importante l'efficienza degli usi energetici. Si tratta, quindi, di poter costruire degli impianti in grado di convertire l'energia fornita nel modo migliore possibile, capaci di essere integrati assieme alla rete energetica già presente. Inoltre bisogna tener conto che le fonti rinnovabili non producono energia in maniera regolare e, pertanto, possono essere sfruttate solo in determinate condizioni; ad esempio, l'energia solare non è sfruttabile durante la notte e comunque durante il giorno l'efficienza energetica è variabile in base alle diverse condizioni climatiche che possono presentarsi. Dunque, una problematica che si accosta all'energia sostenibile è quella dell'immagazzinamento dell'energia, per renderla disponibile quando se ne fa richiesta. In figura 2 è possibile vedere un semplice esempio che mostra la differenza di bilancio energetico tra potenza generata ed energia richiesta di un sistema con e senza accumulatori di carica, dove la carica elettrica immagazzinata viene successivamente impiegata in un momento di picco di domanda.

Esistono diversi metodi di stoccaggio dell'energia, sostanzialmente suddivisibili in meccanici, elettrici, nucleari, chimici, biologici e termici. In questa tesi si andrà a discutere l'immagazzinamento elettrochimico dell'energia tramite l'utilizzo di batterie secondarie (o accumulatori di carica elettrica), alcuni dei quali illustrati in figura 3.

Lo studio e la ricerca sugli accumulatori è molto attuale ed in costante crescita, proprio per le numerose applicazioni in campo energetico che ne possono derivare, a partire dal normale accumulo da fonti rinnovabili fino ad essere parte integrante delle odierne *Smart Grid*, cioè reti di informazione e di distribuzione elettrica gestite in modo intelligente.

Bisogna inoltre ricordare che gli accumulatori hanno un'infinità di applicazioni oltre quella relativa allo stoccaggio dell'energia elettrica, in base alla tecnologia con la quale sono progettati: ad esempio, possono alimentare impianti elettrici di veicoli, apparecchi elettronici in generale (sia elettrodomestici sia di elettronica moderna come computer portatili, cellulari, ecc.), apparecchi microelettronici, apparecchiature mediche, apparati industriali.

Gli accumulatori al piombo - acido sono particolarmente indicati per le applicazioni di stoccaggio di energia, in particolare quelli con tecnologia VRLA (*Valve - Regulated Lead Acid*).



Figura 3: *Diversi accumulatori di carica elettrica prodotti da Enersys* [14].

Queste batterie verranno analizzate in dettaglio in questo elaborato e sono state oggetto dei test eseguiti in laboratorio, che hanno consentito di evidenziare evidenziate alcune caratteristiche di natura tecnica, come il rendimento energetico [1].

Capitolo 1

Batterie piombo - acido

1.1 Introduzione agli accumulatori

Le batterie si possono classificare in due grandi categorie: primarie e secondarie. Le primarie sono quelle che non possono essere ricaricate dopo il loro utilizzo e vengono chiamate comunemente pile o celle galvaniche. Sono dispositivi che trasformano in energia elettrica la variazione di energia libera che accompagna una reazione spontanea di ossidoriduzione (nel caso delle pile chimiche). La prima pila fu inventata nel 1799 da Alessandro Volta. Le batterie secondarie, o accumulatori di carica elettrica, sono delle celle elettrochimiche reversibili, cioè sono in grado di trasformare l'energia chimica in elettrica durante il processo di scarica, funzionando come pile, e l'energia elettrica in energia chimica durante il processo di carica, funzionando così come celle elettrolitiche. Quindi la carica di queste batterie può essere completamente ristabilita attraverso l'applicazione di un'adeguata energia elettrica.

Il processo chimico di ossidoriduzione all'interno della batteria consiste nello scambio di elettroni da una sostanza che si ossida (che cede elettroni) ad una che si riduce (che acquista elettroni). Per capire meglio il meccanismo di ossidoriduzione, si può osservare il funzionamento della pila Daniell, elaborata nel 1836 da John Frederic Daniell dopo aver migliorato prestazioni e sicurezza della pila di Volta. La pila è costituita da due compartimenti, uno formato da una barra di zinco immersa in una soluzione di solfato di zinco, l'altro da una barretta di rame immersa in una soluzione di solfato di rame. I due semielementi sono separati opportunamente con un setto poroso oppure con un ponte salino (figura 1.1) che hanno la funzione di impedire il mescolamento delle soluzioni, assicurando la continuità del circuito elettrico. Il risultato è che gli elettroni migrano in maniera ordinata dal luogo dove ha sede l'ossidazione verso quello in

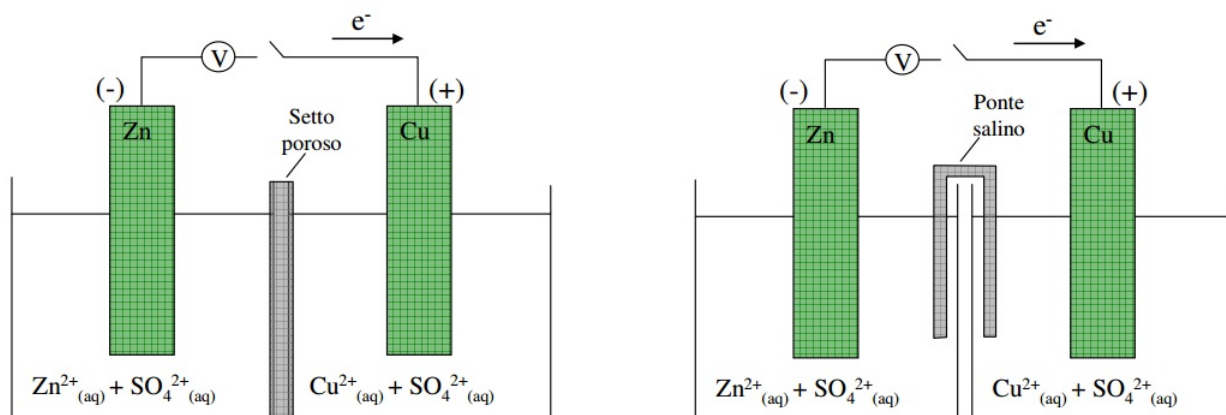


Figura 1.1: *Pila Daniell.*



Figura 1.2: *Tipiche batterie primarie.*

cui si ha la riduzione attraverso un conduttore metallico esterno, generando così una corrente elettrica. A circuito aperto, l'elettrodo di zinco risulta carico più negativamente rispetto a quello di rame, quindi l'elettrodo di zinco viene considerato convenzionalmente negativo (anodo) e quello di rame positivo (catodo). Alla chiusura del circuito l'eccesso di elettroni sull'elettrodo di zinco passa all'elettrodo di rame, fino a quando la pila si scarica. A questo punto non è possibile continuare a ottenere energia elettrica da quella chimica, quindi, una volta esaurita la batteria, questa non può più essere utilizzata.

Le pile costruite con altri materiali funzionano analogamente alla pila Daniell sempre attraverso il processo di ossidoriduzione. Esistono diverse tipologie di moderne batterie primarie commerciali (figura 1.2), di seguito è riportato un breve elenco:

- pila zinco - carbone;
- batterie alcaline;
- batterie zinco-aria;
- batterie ad argento;
- batterie al mercurio;
- batterie al litio;
- pila Weston.

Gli accumulatori di seconda specie, come accennato precedentemente, si comportano chimicamente come le pile durante il processo di scarica, attraverso il fenomeno di ossidoriduzione, ma anche come celle elettrolitiche durante la carica. La cella elettrolitica è il dispositivo in cui viene realizzato il processo elettrolitico: essa è costituita da un recipiente in cui è contenuto un elettrolita nel quale vengono immersi due elettrodi di prima specie (metalli, leghe metalliche e grafite, in cui è valida la legge di Ohm per qualunque valore di differenza di potenziale applicata) collegati ad un generatore esterno di corrente continua. In questo caso è l'elettrodo positivo a chiamarsi anodo, in quanto avviene una semireazione di ossidazione, e quello negativo catodo, dove avviene la semireazione di riduzione. L'elettricità che si forma in un conduttore elettrolitico è quindi dovuta ad un duplice flusso in direzioni opposte: gli ioni positivi (cationi) verso il catodo e gli ioni negativi (anioni) verso l'anodo. Il processo è quindi accompagnato da un trasporto di materia.

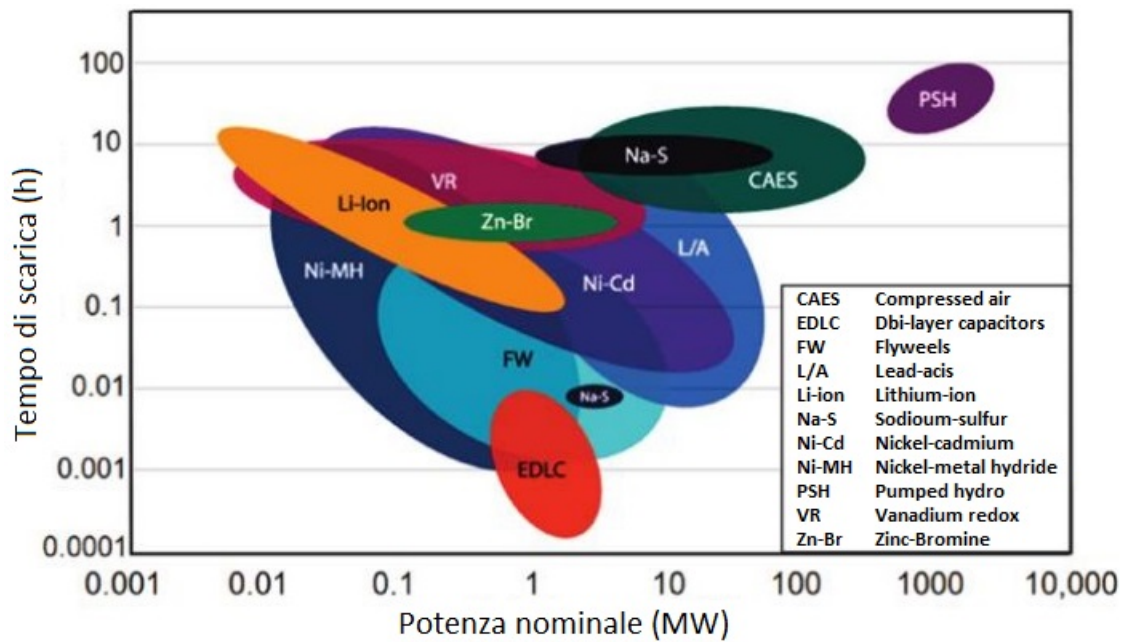


Figura 1.3: *Potenza e tempi di scarica di varie tecnologie di accumulatori* [4].

Esistono diverse tipologie di accumulatori di carica elettrica, che si suddividono in base ai materiali di cui sono composti e all'impiego. Di seguito sono riportati i principali accumulatori che si trovano in commercio:

- piombo - acido;
- nichel - cadmio;
- nichel - metallo idruro;
- ferro - nichel;
- zinco - argento;
- cadmio - argento;
- ioni di litio;
- nichel - idrogeno;
- sodio - zolfo;
- sodio - cloruri metallici.

Oltre a questi, esistono altri accumulatori speciali per usi industriali o sperimentali, tra i quali possiamo citare le batterie Vanadio Redox e PSP (Poli - Solfuro Bromuro) per l'immagazzinamento di energia su larga scala, le ZEBRA (*Zero Emission Battery Research Activities*) per applicazioni UPS (*Uninterruptible Power Supply*) e *peak shaving*, e i Supercondensatori, che riescono ad accumulare quantità di carica eccezionali, con valori di capacità anche oltre i 10 F.

In figura 1.3 è possibile osservare i tempi di scarica e le potenze nominali di diversi tipi di accumulatori per applicazioni terrestri. Nella figura 1.4 possiamo invece osservare un grafico che mette in relazione potenza specifica, energia specifica e tempo di scarica, sempre di accumulatori di diverse tecnologie.

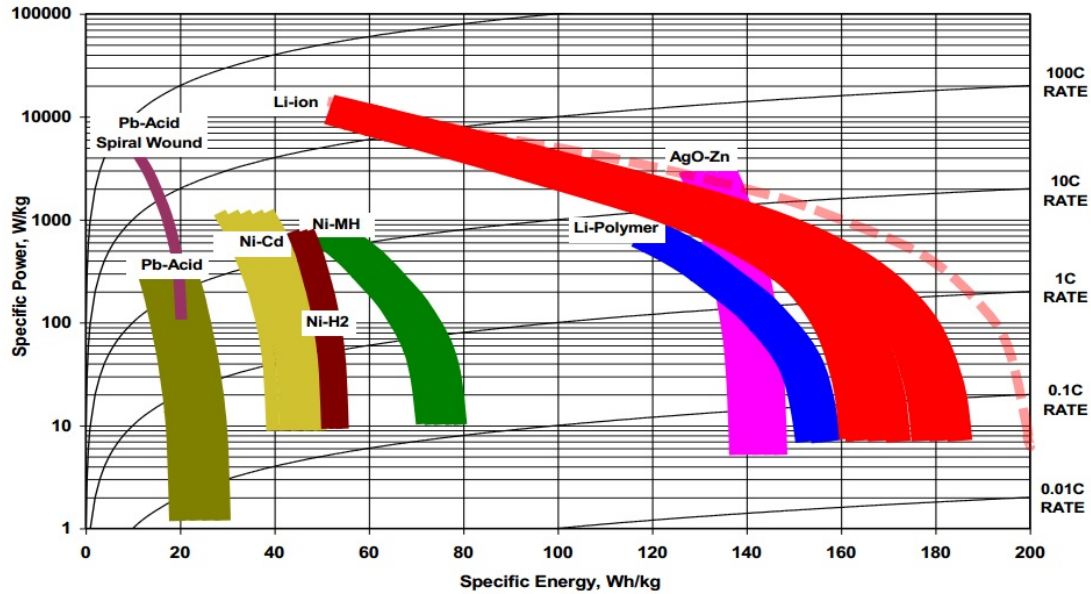


Figura 1.4: Potenza ed energia specifica in relazione al C_{rate} di varie tecnologie di batterie [6].

Più avanti si dedicherà maggior attenzione agli accumulatori piombo - acido, in quanto oggetto dei test di laboratorio svolti. Dai grafici precedenti vediamo che le batterie al piombo presentano un esteso range di tempo di scarica, si pongono ad un livello intermedio per quanto riguarda la quantità di energia che possono accumulare rispetto alle batterie con altre tecnologie, e che sono delle batterie molto compatte. Sono inoltre tra le batterie più economiche in commercio [2, 15].

1.2 Parametri operativi degli accumulatori di carica elettrica

Esistono diversi elementi di valutazione e confronto tra batterie, qui di seguito vengono riportati i più importanti:

Capacità

Definisce l'energia stoccabile dell'accumulatore, cioè la quantità di carica elettrica immagazzinata. Questa viene espressa in [Ah] e, se moltiplicata per la tensione nominale, si ottengono i [Wh]. Gli Ah possono essere erogati fino alla tensione di *cut-off* (all'incirca 2/3 della tensione a piena carica).

Solitamente si definisce la Capacità Nominale come la capacità relativa ad un intervallo di tempo di scarica fissato, grazie alla quale è possibile confrontare batterie di dimensioni differenti. L'indice C indica l'intensità di corrente che la batteria deve erogare per potersi scaricare in 1 ora, dunque gli indici C_5 e C_{10} indicano rispettivamente le 5 e le 10 ore. Inoltre, si può definire Capacità Specifica la capacità dell'accumulatore per unità di massa [Ah/kg].

Densità di energia ed energia specifica

La densità di energia indica l'energia che può essere erogata per unità di volume [Wh/m³], mentre l'energia specifica è l'energia che può essere erogata per unità di massa [Wh/kg].

Densità di potenza e potenza specifica

La densità di potenza indica la potenza che può essere erogata per unità di volume [W/m^3], mentre la potenza specifica è la potenza che può essere erogata per unità di massa [W/kg].

Stato di carica (State of Charge - SoC)

È la percentuale di carica residua nella batteria. Si può calcolare come:

$$SoC = \frac{Ah \text{ rimanenti}}{Ah \text{ nominali}}$$

Analogamente si può definire la Profondità di Scarica (*Depth of Discharge* - DoD) come la percentuale di carica prelevata dalla batteria. Si può calcolare come:

$$DoD = \frac{Ah \text{ assorbiti}}{Ah \text{ nominali}} = \frac{Ah \text{ nominali} - Ah \text{ rimanenti}}{Ah \text{ nominali}} = 1 - SoC$$

In generale è sempre valida $DoD + SoC = 100\%$.

Stato di salute (State of Health - SoH)

Indica lo stato di salute della batteria. È definito come:

$$SoH = \frac{C_{\text{attuale}}}{C_{\text{nominale}}}$$

Indica quanta capacità la batteria è ancora in grado di erogare rispetto a quando è stata prodotta; è un indice di usura.

Autoscarica

Se l'accumulatore rimane inutilizzato per lungo tempo, esso subisce una graduale riduzione della carica. Ciò è dovuto a diversi fattori, come fenomeni chimici interni alla batteria, effetti di corrosione e impurezze tra elettrodo e elettrolita, difetti di isolamento tra anodo e catodo e ricariche troppo veloci. La velocità di autoscarica dipende molto dalla temperatura esterna.

Modello standard

In figura 1.5 è mostrato lo schema equivalente interno di una batteria, attraverso il quale si può trovare l'impedenza interna. Di seguito è riportato il significato delle sigle dei componenti del modello:

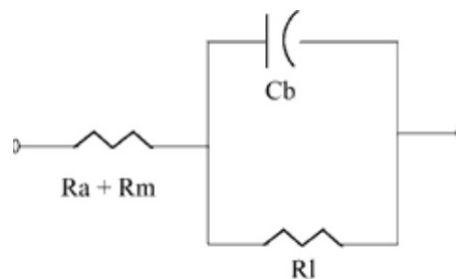


Figura 1.5: Modello elettrico base di un accumulatore.

- Ra: la resistenza degli elettroliti e dei setti porosi (o dei ponti salini);
- Rm: la resistenza degli elettrodi e delle parti metalliche interne;
- Cb: la capacità formata dagli elettrodi;
- Ri: la resistenza tra elettrolita ed elettrodi.

Rendimenti

I rendimenti di una batteria sono espressi dal rapporto dei valori di corrente, tensione o energia tra una carica e una scarica consecutive sotto determinate condizioni specificate, ad esempio stato di carica iniziale e finale, correnti utilizzate e temperatura. Il rendimento in corrente si può esprimere come:

$$\eta_i = \frac{\int_0^{t_s} I_{scarica}(t) dt}{\int_0^{t_c} I_{carica}(t) dt}$$

che nel caso di carica e scarica a corrente costante diventa:

$$\eta_i = \frac{I_s t_s}{I_c t_c}$$

Il rendimento di tensione invece è il rapporto tra la tensione media in scarica e quella media in carica:

$$\eta_v = \frac{V_{M-scarica}}{V_{M-carica}}$$

Infine, il rendimento energetico si ottiene con la formula:

$$\eta_e = \frac{\int_0^{t_s} I_{scarica}(t) V_{scarica}(t) dt}{\int_0^{t_c} I_{carica}(t) V_{carica}(t) dt}$$

Nella parte sperimentale di questo elaborato verranno meglio specificati i metodi da utilizzare per calcolare i rendimenti.

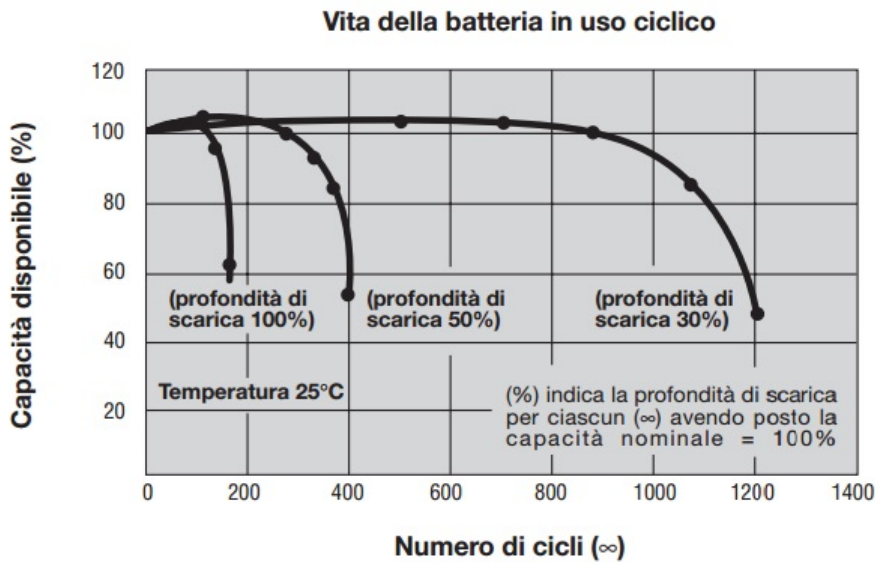


Figura 1.6: Durata di vita (numero di cicli di carica/scarica) di una batteria FIAMM - GS. Dati presi dai datasheet FIAMM [13].

Vita utile

Il parametro indica il numero di cicli di carica/scarica che la batteria può compiere prima che la sua capacità effettiva sia ridotta dell'80% rispetto alla sua capacità nominale. In figura 1.6 c'è un esempio della durata di vita di una batteria FIAMM-GS in base alle tipologie di scariche utilizzate [5].

1.3 Analisi della batteria al piombo - acido

La batteria piombo - acido (o accumulatore al piombo - acido) è la prima batteria secondaria (cioè ricaricabile) ideata. Da quando fu inventata nel 1859 dal fisico francese Raymond Gaston Planté, è stata continuamente sviluppata per oltre 150 anni ed è attualmente utilizzata in numerosi ambiti, ad esempio lo stoccaggio di energia, l'accumulo di energia d'emergenza, l'impianto di illuminazione di veicoli elettrici e ibridi (batteria da trazione), l'avviamento del motore di quest'ultimi e le telecomunicazioni. Le batterie piombo - acido sono le batterie secondarie più vendute al mondo, rappresentando circa il 70% delle vendite. Comportano oggi un mercato di circa 60,3 miliardi di dollari e si stima che crescerà fino a 103,8 miliardi di dollari nel 2020. In tabella 1.1 sono riportate le tappe più importanti dello sviluppo della batteria piombo - acido fino ai giorni nostri.

Anno	Inventore	Sviluppo della batteria piombo - acido
1859	Planté	Prima batteria al piombo, lamine di piombo corrose dal materiale attivo
1881	Faure	Lamine di piombo incollate con ossido di piombo misto a pasta di acido solforico per l'elettrodo positivo, incremento della capacità
1881	Sellon	Griglia in lega piombo - antimonio
1881	Volkmar	Lastre di piombo perforate per fornire le tasche del supporto di ossido
1882	Brush	Ossido di piombo legato meccanicamente alle piastre di piombo
1882	Gladstone e Tribbs	Teoria del doppio solfato delle reazioni della batteria piombo - acido: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$
1883	Tudor	Miscela di ossidi di piombo incollati su una griglia pretrattata col metodo Planté
1886	Lucas	Piastre di piombo formate in soluzioni di clorati e perclorati
1890	Phillipart	Inizio della costruzione tubolare - singoli anelli
1890	Woodward	Inizio della costruzione tubolare
1910	Smith	Tubo in gomma scanalata, costruzioni tubolari Exide
1920 ad oggi		Materiali e attrezzature di ricerca, soprattutto lance, ossidi e tecniche di fabbricazione
1935	Haring e Thomas	Griglie in lega piombo - calcio
1935	Hamer e Harned	Prove sperimentali della teoria del doppio solfato
1956	Bode e Voss	Classificazione delle due forme di biossido di piombo (α e β)
1960	Ruetschi e Chan	Classificazione delle due forme di biossido di piombo (α e β)

1970 - 1980	McClelland e Devit	Batterie sigillate al piombo - acido commerciali avvolte a spirale; griglie con tecnologia al metallo espanso; batterie sigillate e prive di manutenzione; separatori in fibra di vetro; contenitori sigillati in plastica; alta densità di energia (più di 40 Wh/kg)
1980 - 1990		Batterie sigillate con regolazione a valvola
1990 - 2000		Batterie per veicoli elettrici; batterie bipolari per grandi potenze per applicazioni UPS
2001	Gyenge e Jung	batterie piombo - acido con collettori di corrente con un substrato di carbonio rivestito con lega piombo - stagno
2002	Kelly	Collettore negativo della batteria piombo - acido in carbonio nodo - schiuma
2004		Elettrodo negativo supercapacitore per batterie piombo - acido
2009	Jung	Collettori con polimeri multiconduttivi o substrato in carbonio - schiuma per batterie piombo - acido

Tabella 1.1: *Maggiori progressi nello sviluppo delle batterie piombo - acido* [1, 3].

La batteria piombo - acido, essendo la più venduta al mondo, presenta numerosi vantaggi, ad esempio:

- è una batteria secondaria a basso costo, che può essere fabbricata in piccole realtà o su scala mondiale, variando da un basso ad un alto taglio di produzione;
- è riciclabile;
- è facile sostenere grandi volumi di produzione;
- presenta una buona efficienza energetica, oltre il 70%;
- è disponibile in un'ampia varietà di capacità (da 1 Ah a parecchie centinaia di Ah), dimensioni e forme;
- ha buone performance ad alti livelli di scarica;
- esistono tipologie con ridotto o assente bisogno di manutenzione;
- ha un'ampia gamma di temperature di utilizzo, dai -40 ai 60°C;
- ha un buon voltaggio per singola cella (più di 2 V);
- esistono diversi metodi per controllare lo stato di carica.

Tuttavia presenta anche degli svantaggi:

- ha un numero di cicli di vita relativamente breve (circa 500 cicli con scarica completa);
- ha bassa densità energetica (tipicamente 30 - 40 Wh/kg);
- presenta fenomeni di solfatazione che rovinano la batteria se lasciata in condizione di scarica;
- le griglie contengono additivi come l'antimonio o l'arsenico che sono pericolosi per la salute;

- la miscela di idrogeno ed ossigeno su alcune tipologie di batterie può provocare una detonazione;
- è difficile creare batterie di piccole dimensioni;
- le correnti di cortocircuito causano danni irrimediabili [1, 3].

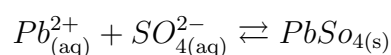
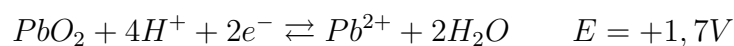
1.3.1 Processi chimici della batteria piombo - acido

L'elemento base di una batteria al piombo è la cella galvanica, costituita a sua volta da un recipiente in cui si trova l'elettrolita formato da una soluzione acquosa di acido solforico (H_2SO_4) in cui sono immersi due elettrodi. L'elettrodo positivo è formato da una lastra di diossido di piombo (PbO_2), mentre l'elettrodo negativo è formato da una lastra di piombo metallico (Pb). Durante la fase di scarica, il diossido di piombo e il piombo metallico degli elettrodi si convertono in solfato di piombo e consumano gli ioni solfato, diminuendo la densità dell'elettrolita formando acqua. In questo caso l'elettrodo positivo determina maggiormente le performance e i cicli di vita della batteria, mentre quello negativo le prestazioni a bassa temperatura. Durante la fase di carica il diossido di piombo dell'elettrodo positivo è presente in due forme, $\alpha - PbO_2$ (ortorombica) e $\beta - PbO_2$ (tetragonale), le quali hanno un importante impatto sulle prestazioni della batteria. Nella tabella in figura 1.7 sono riportate alcune proprietà fisiche e chimiche del piombo e del diossido di piombo.

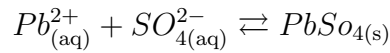
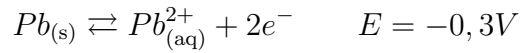
Property	Lead	α - PbO_2	β - PbO_2
Molecular weight, g/mol	207.2	239.19	239.19
Composition		$PbO_{:1.94-2.03}$	$PbO_{:1.87-2.03}$
Crystalline form	Face-centered cubic	Rhombic (columbite)	Tetragonal (rutile)
Lattice parameters, nm	$a = 0.4949$	$a = 0.4977$ $b = 0.5948$ $c = 0.5444$	$a = 0.491-0.497$ $c = 0.337-0.340$
X-ray density, g/cm ³	11.34	9.80	~9.80
Practical density at 20°C (depends on purity), g/cm ³	11.34	9.1-9.4	9.1-9.4
Heat capacity, cal/deg-mol	6.80	14.87	14.87
Specific heat, cal/g	0.0306	0.062	0.062
Electrical resistivity, at 20°C, $\mu\Omega/cm$	20	$\sim 100 \times 10^3$	
Electrochemical potential in 4.4M H_2SO_4 at 31.8°C, V	0.356	~1.709	~1.692
Melting point, °C	327.4		

Figura 1.7: *Proprietà fisiche e chimiche della batteria piombo - acido* [3].

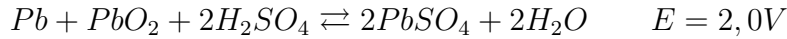
L'elettrolita è una soluzione in grado di trasportare cariche elettriche tramite lo spostamento di ioni e nella soluzione acquosa di acido solforico (H_2SO_4) sono presenti ioni H^+ e SO_4^{2-} . La reazione di ossidoriduzione che si genera con l'immersione dell'elettrodo determina all'equilibrio una differenza di potenziale in prossimità della superficie di contatto tra elettrodo ed elettrolita, che provoca un movimento di cariche. La reazione elettrochimica che avviene sull'elettrodo positivo è la seguente:



dove la freccia a destra \rightarrow indica il processo di scarica, e la freccia a sinistra \leftarrow quello di carica. Invece sull'elettrodo negativo si avrà la seguente reazione:



La reazione elettrochimica totale che si avrà è:



Da queste reazioni chimiche possiamo vedere che la differenza di potenziale di una singola cella di una batteria al piombo - acido è la somma dei potenziali delle due singole semireazioni (valori E indicati accanto alle reazioni), che dipende dai potenziali di riduzione delle due reazioni e dalla concentrazione dell'elettrolita, che è indipendente rispetto alla forma e alle dimensioni degli elettrodi. Il valore nominale per una singola cella è di circa 2 V e, nel caso in cui l'accumulatore sia completamente carico, la differenza di potenziale vale circa 2,16 V quando la concentrazione di H_2SO_4 è pari a $1,32 \text{ gr/cm}^3$ come mostrato in figura 1.8.

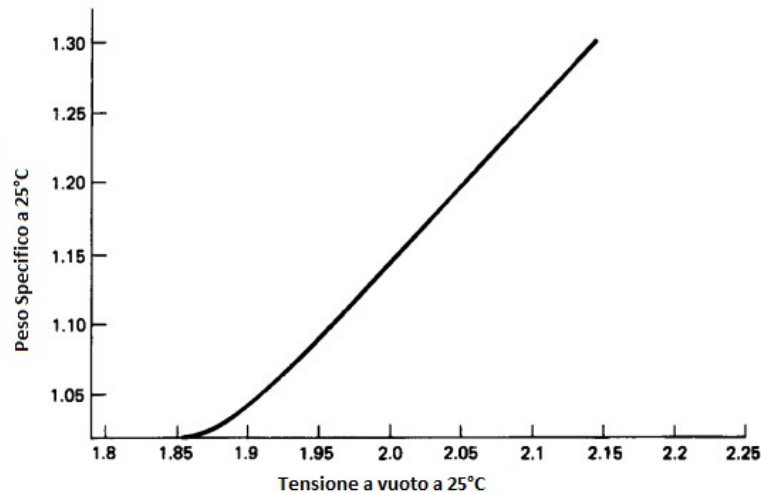


Figura 1.8: Tensione nominale della cella in funzione della densità dell'elettrolita [3].

L'equazione di Nerst (importante legge dell'elettrochimica) esprime la relazione tra la forza elettromotrice della cella e la concentrazione delle specie che entrano a far parte del sistema ossidoriduttivo che caratterizzano. Per la cella piombo - acido l'equazione è:

$$E = 2.047 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\alpha H_2SO_4}{\alpha H_2SO_4}\right)$$

dove il valore 2,047 indica la forza elettromotrice che assume quando ciascun componente della cella è nel suo stato standard, R è la costante universale dei gas ($8,314 \text{ J kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 25°C), T la temperatura in K, F è il *Faraday* (96485 C mol^{-1} a 25°C) e all'interno del logaritmo ci sono le concentrazioni molari delle specie che fanno parte del sistema ossidoriduttivo. Nel caso della batteria piombo - acido, la tensione dipende, entro certi limiti, dalla concentrazione di ioni presenti nella soluzione elettrolita. Dato che il valore della tensione a vuoto è un indicatore dello stato di carica, si può affermare che lo stato di carica di una batteria al piombo - acido può essere verificato misurando la densità del suo elettrolita. Vedremo che questa operazione può essere eseguita nelle normali batterie al piombo e non in quelle sigillate per applicazioni industriali.

Nel processo di scarica l'accumulatore funziona come pila: viene chiuso il circuito elettrico tra i due elettrodi e si determina un passaggio di elettroni dall'elettrodo negativo (anodo) al positivo (catodo), attraverso un utilizzatore, generando così una corrente elettrica (figura 1.9). Gli elettroni che raggiungono l'elettrodo positivo provocano una variazione di carica che causa la dissociazione di molecole di diossido di piombo (PbO_2) in ioni Pb^{4+} e O^{2-} con la conseguente riduzione degli ioni Pb^{4+} in ioni Pb^{2+} . Gli ioni Pb^{2+} e O^{2-} passando in soluzione reagiscono con gli ioni H^+ e SO_4^{2-} dell'elettrolita, formando molecole di solfato di piombo (PbSO_4) e acqua (H_2O). Sull'elettrodo negativo la perdita di elettroni provoca la formazione di ioni Pb^{2+} che passano in soluzione e reagiscono con gli ioni SO_4 dell'elettrolita, generando molecole di solfato di piombo (PbSO_4) ma non acqua.

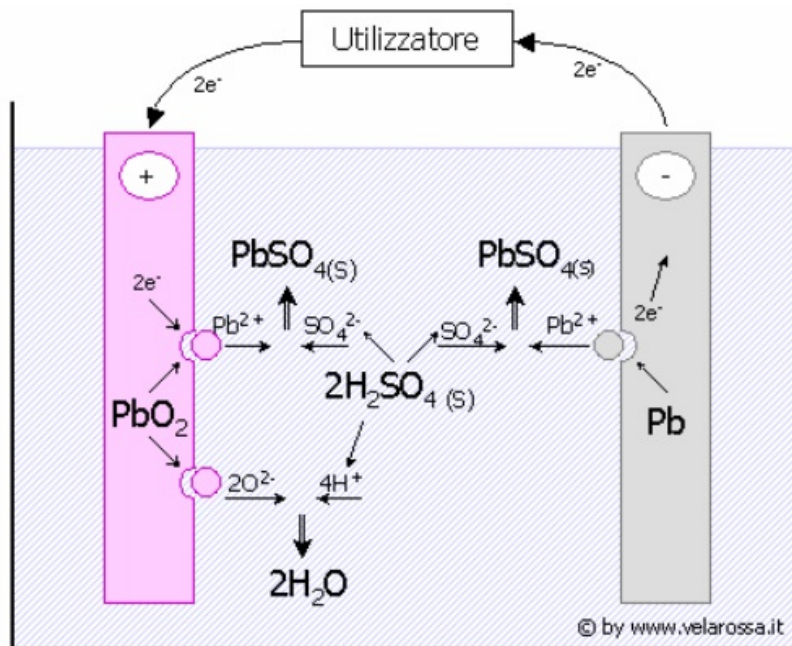


Figura 1.9: Rappresentazione della reazione $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Processo di scarica di una cella di una batteria piombo - acido [14].

La reazione totale della cella in scarica mostra che durante il funzionamento si ha un consumo di acido solforico (H_2SO_4) che può portare, nel tempo, ad una diminuzione di densità dell'elettrolita, che determina un abbassamento della differenza di potenziale tra gli elettrodi in accordo con l'equazione di Nerst. Le piastre elettrolitiche si ricoprono di un piccolissimo strato di solfato di piombo (ossia un sale poco solubile), reso ancora più insolubile dalla presenza degli ioni SO_4^- provenienti dall'acido solforico. Il solfato di piombo aderisce agli elettrodi sotto forma di particelle piccolissime (circa $1 \mu\text{m}$ di diametro) e, nel caso in cui il periodo di scarica si prolunga nel tempo, si formano particelle di dimensioni maggiori, che non reagiscono più nel successivo processo di carica provocando una diminuzione della capacità dell'accumulatore. Questo processo è noto come "fenomeno di solfatazione della batteria piombo - acido". Tale processo avviene anche in condizioni di scarica parziale, anche se il fenomeno sarà più incisivo quanto maggiore sarà il livello di scarica e il tempo di permanenza in tale stato. Un aumento della temperatura accresce la probabilità di ottenere solfatazione nei periodi di lunga inattività, favorendo il processo di autoscarica che causa solfatazione. Infatti, è sempre bene mantenere le batterie inattive per lunghi periodi utilizzando delle cariche di mantenimento che contrastano autoscarica e solfatazione. Il fenomeno di solfatazione è minore nelle batterie con l'elettrolita a gel, che verranno successivamente trattate.

Durante il processo di carica, l'accumulatore funziona come cella elettrolitica, all'interno della quale avviene un processo inverso a quello descritto per la scarica: con un generatore di

corrente collegato ai due elettrodi, si ottiene il passaggio di elettroni dall'elettrodo positivo (che ora è l'anodo) a quello negativo (catodo) attraverso il generatore stesso. Il generatore contrasta il normale flusso ed imprime una corrente con verso opposto a quella che si ha normalmente durante la scarica, come mostrato in figura 1.10. L'afflusso degli elettroni che arrivano sull'elettrodo negativo provoca la riduzione degli ioni Pb^{2+} , depositando sull'elettrodo stesso atomi di piombo metallico (Pb), e la formazione di ioni SO_4^{2-} , conseguente alla scomposizione del solfato di piombo che si era formato durante la fase di scarica. Sull'elettrodo positivo invece avviene la reazione di ossidazione degli ioni Pb^{2+} in ioni Pb^{4+} , provocata dalla sottrazione degli elettroni che, reagendo con gli ioni O^{2-} presenti in soluzione per la dissociazione elettrolitica dell'acqua, depositano nuovamente diossido di piombo sull'elettrodo positivo liberando in soluzione ioni H^+ , che vanno a bilanciare gli ioni SO_4 ottenuti dalla dissociazione del solfato di piombo.

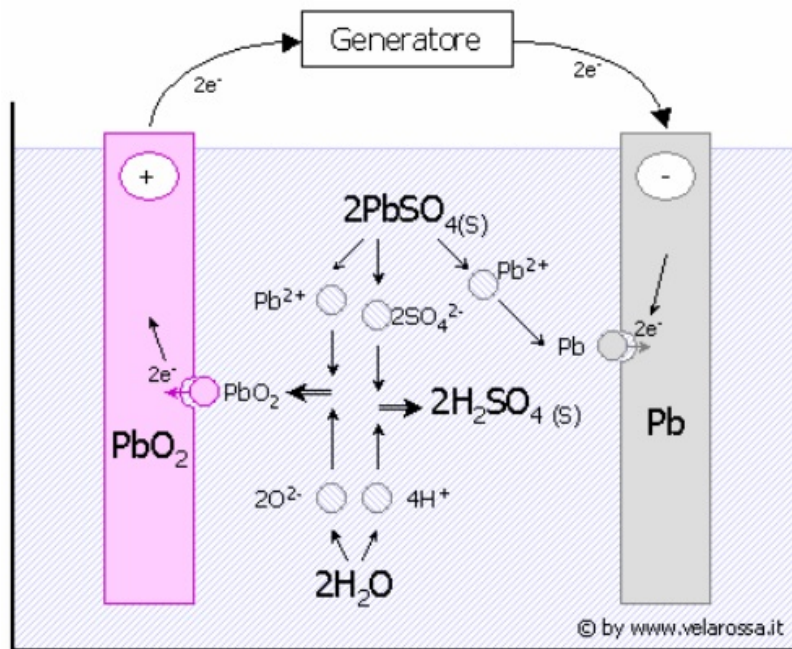


Figura 1.10: *Rappresentazione della reazione $2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$. Processo di carica di una cella di una batteria piombo - acido* [14].

Il processo di carica termina quando tutte le molecole del solfato di piombo, formate durante la scarica, sono state nuovamente scomposte ripristinando nell'elettrolita l'iniziale concentrazione di acido solforico. Una volta che la batteria è completamente carica, giungendo a un valore della cella di circa 2,2 V, se si continua a fornire energia non si avrà un ulteriore incremento di carica, ma si otterrà il fenomeno dell'elettrolisi dell'acqua (si dice comunemente che l'accumulatore "bolle"), con uno sviluppo indesiderato di idrogeno (H_2 al catodo) e di ossigeno (O_2 all'anodo) allo stato gassoso, condizione estremamente pericolosa in quanto la miscela dei due gas può risultare esplosiva ad elevate concentrazioni. Non vi è un confine preciso tra i due processi chimici, bisogna quindi considerare che in ogni momento della fase di carica si forma del gas (soprattutto nella fase finale e in sovraccarica) ed è quindi opportuno mantenere l'ambiente di utilizzo ventilato. Vedremo che le batterie al piombo VRLA non necessitano di questi accorgimenti in quanto sono sigillate. Oltre alla possibile formazione di gas pericolosi, una sovraccarica provoca la perdita di acqua nell'elettrolita, con una conseguente variazione della densità dell'acido solforico rispetto ai valori ottimali nel caso di una batteria con elettrolita liquido o con la formazione di bolle di gas imprigionate irreversibilmente nell'elettrolita per le batterie al gel [1, 2, 3, 14].

1.3.2 Struttura e processo di fabbricazione di una batteria al piombo - acido

Una batteria al piombo - acido è formata quindi da una o più celle con tensione nominale di 2 V, le quali possono realizzare batterie da 6, 12, 24 V o di qualsiasi altro voltaggio si desidera (multiplo di 2). La capacità di una singola cella varia in base alla grandezza degli elettrodi (alla quantità di piombo presente nella cella), e all'estensione superficiale di quest'ultimi, che incide sulla possibilità di erogare e ricevere correnti di scarica e carica più elevate (correnti più elevate si raggiungono con superfici porose). Le scelte riguardanti dimensioni, geometria e materiali degli elementi costituenti la batteria piombo - acido definiscono poi il campo di applicazione in cui saranno successivamente utilizzate. Nella sezione 1.4 di questo elaborato verranno illustrate le tipologie di batterie in commercio.

In generale i componenti principali di una batteria al piombo sono: le griglie positive e negative, il materiale attivo positivo e negativo per gli elettrodi, l'elettrolita, il separatore e il contenitore (figura 1.11). Di seguito verrà fornita una descrizione di questi componenti:

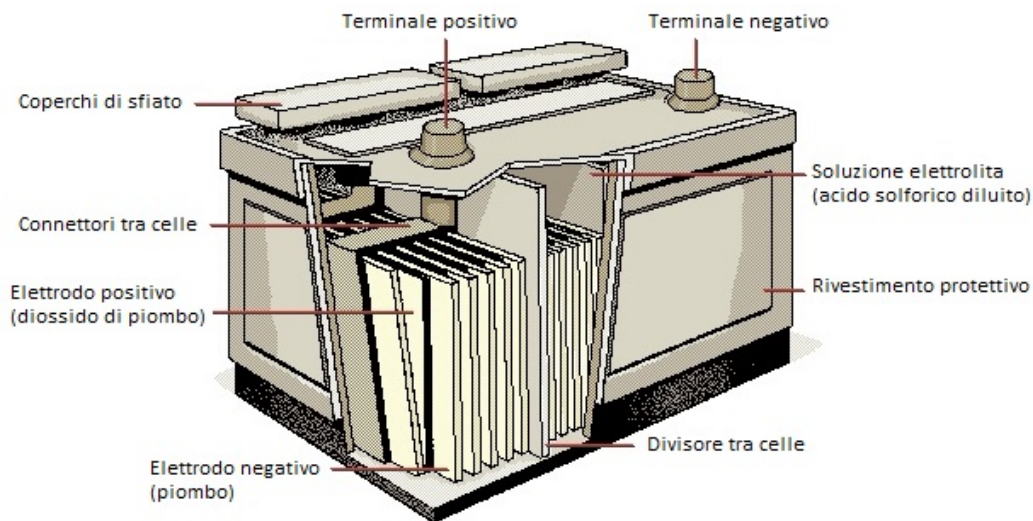


Figura 1.11: *Batteria piombo - acido* [15].

Griglie

La funzione delle griglie è quella di contenere il materiale attivo e di condurre l'elettricità tra il materiale attivo e i terminali della cella. Spesso sono costituite di una lega di piombo perché esso da solo è molto tenero. Le moderne griglie sono fatte con una piccola percentuale di antimonio (solitamente tra il 5 e il 12%), in quanto quest'ultimo si dissolve durante l'utilizzo, migrando e depositandosi sulle piastre negative promuovendo così la scissione dell'acqua in ossigeno e idrogeno. Se la percentuale di antimonio scende sotto il 4%, vengono aggiunti altri elementi in piccole quantità come cadmio, zolfo, rame, arsenico, selenio, tellurio o una combinazione di quest'ultimi. Sono molto utilizzate le leghe piombo - antimonio - cadmio, piombo - calcio e piombo - calcio - stagno - alluminio.

Materiale attivo

L'ossido di piombo è il principale componente di entrambi gli elettrodi e viene creato con due metodi: *Barton poy process* e *ball mill process*. Il materiale attivo positivo (o pasta catodica) contiene ossido di piombo e altri additivi, come il piombo rosso (Pb_3O_4) che è maggiormente conduttivo rispetto all'ossido di piombo. Il piombo rosso si ricava dall'ossido di piombo tramite

particolari tecniche chimiche. Invece il materiale attivo negativo (o pasta anodica) contiene ossido di piombo e altri additivi, come lignosulfonati di sodio (che incrementano in modo significativo l'area aumentando l'efficienza del processo elettrochimico), solfato di bario (BaSO_4 , che agisce come agente nucleante per il solfato di piombo prodotto sulla piastra durante la scarica) e carbone attivo (che incrementa la conducibilità elettrica del materiale attivo durante la scarica).

Elettrolita

L'elettrolita di una batteria piombo - acido è l'acido solforico (H_2SO_4). Le proprietà significative dell'acido solforico sono state riassunte nella tabella in figura 1.12.

Specific gravity		Temperature coeff. α	H_2SO_4			Freezing point, °C	Electro- chemical equivalent (per liter of acid), Ah
At 15°C	At 25°C		Wt., %	Vol., %	Mol/L		
1.00	1.000	—	0	0	0	0	0
1.05	1.049	33	7.3	4.2	0.82	-3.3	22
1.10	1.097	48	14.3	8.5	1.65	-7.7	44
1.15	1.146	60	20.9	13.0	2.51	-15	67
1.20	1.196	68	27.2	17.7	3.39	-27	90
1.25	1.245	72	33.2	22.6	4.31	-52	115
1.30	1.295	75	39.1	27.6	5.26	-70	141
1.35	1.345	77	44.7	32.8	6.23	-49	167
1.40	1.395	79	50.0	38.0	7.21	-36	
1.45	1.445	82	55.0	43.3	8.2	-29	
1.50	1.495	85	59.7	48.7	9.2	-29	

Figura 1.12: *Proprietà dell'acido solforico.* [3]

Bisogna ricordare che la quantità di elettrolita usata varierà a seconda dell'applicazione per cui la batteria è stata progettata. Inoltre il peso dell'elettrolita diminuirà al diminuire dello stato di carica, raggiungendo il suo minimo a batteria completamente scarica.

Separatore

Serve ad isolare elettricamente le piastre positive da quelle negative, in modo da evitare cortocircuiti. I separatori sono porosi in modo da consentire il trasporto di acido dentro o fuori le piastre. I più utilizzati sono quelli in polietilene microporoso o quelli in fibra di vetro (AGM, *Absorptive Glass Mat*).

AGM è molto usato per le batterie VRLA ed è altamente poroso (90-95%) e può assorbire molto acido. Esso permette di poter utilizzare la batteria per applicazioni che richiedono scariche molto profonde. Spesso vengono aggiunti degli additivi per migliorare la ritenzione acida.

Il polietilene è solitamente usato per le batterie d'avviamento (SLI, *Starting Lighting Ignition*). Spesso oltre al polietilene viene utilizzato un separatore in gomma microporosa; entrambi hanno piccoli pori e danno alla batteria una lunga vita.

Contenitore

Il contenitore è in plastica ed è necessario in quanto minimizza i problemi della sicurezza come il cortocircuito e la formazione dei gas.

In figura 1.13 sono riportate le distribuzioni del peso in percentuale di una tipica batteria d'avviamento e da trazione.

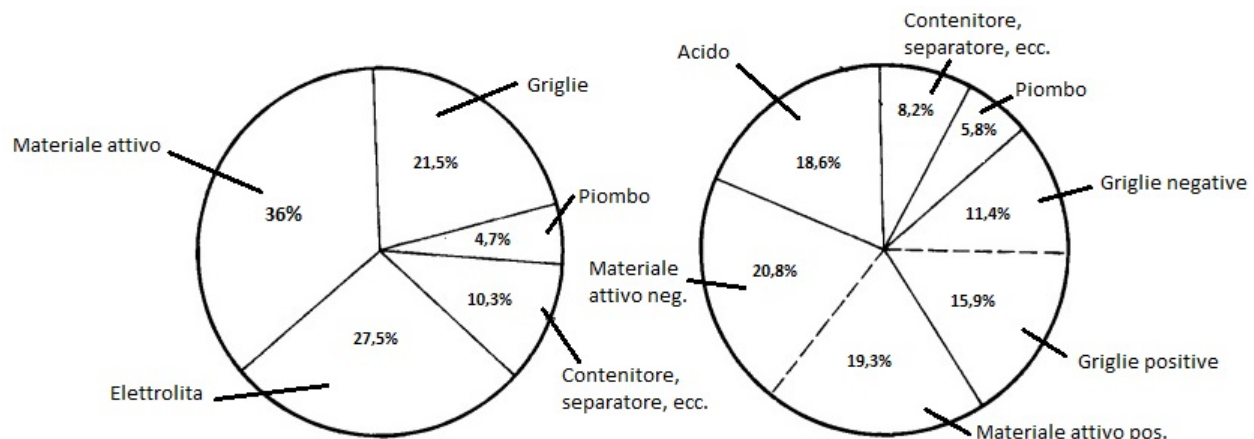


Figura 1.13: Distribuzione del peso dei componenti di una batteria SLI e di una da trazione[3].

Di seguito sono riportati brevemente i passaggi principali del processo produttivo della batteria al piombo - acido:

- produzione delle griglie con i relativi materiali in base alla tipologia di batteria che si vuole produrre;
- produzione delle paste dei materiali attivi tramite un miscelatore meccanico; i più utilizzati sono il *pony mixer*, il *muller* e il *vertical muller*. Durante il processo è necessario tenere controllata la temperatura ed aggiungere gli elementi con la corretta proporzione in relazione della tipologia di batteria che si vuole ottenere;
- processo di *pasting*: le paste dei materiali attivi vengono integrate con le griglie, formando così le piastre. Esistono due tipi di macchinari che eseguono questo processo, la *fixed-orifice paster* e la *belt paster*;
- processo di *curing*: serve a creare il legame tra la pasta e il collettore di corrente e a far diventare il tutto un materiale coeso e poroso. È una fase molto importante della produzione e, generalmente, più alte sono le temperature utilizzate, migliore sarà il legame ottenuto;
- processo di formazione: le piastre devono essere formate (o caricate) per diventare elettrodi positivi e negativi elettricamente funzionanti. La pasta positiva viene convertita in un nero/brunastro diossido di piombo e la piastra negativa in un grigio morbido piombo. Il processo di formazione può essere eseguito prima (*tank formation*, usato per alcune batterie d'avviamento) o dopo (*case formation*, che è il metodo più utilizzato in generale) l'assemblaggio finale nel contenitore;
- assemblaggio delle piastre tramite saldatura: esistono due metodi di saldare le piastre, il *comb mold welding* e il CAS (*Cast-On Strap*). Una cella piombo - acido di 2 V normalmente contiene da 3 a 30 piastre con in mezzo tutti i separatori;
- inscatolamento della batteria: i metodi per sigillare la batteria sono *heat (fusion) seal*, *epoxy cement seal*, *tar (asphalt) seal* e *epoxy glue seal* [1].

1.4 Tipologie di batterie al piombo

In questa sezione verranno analizzati gli accumulatori piombo - acido dal punto di vista applicativo, mostrando le diversità tecnologiche e le caratteristiche principali con cui sono stati sviluppati. Sono state citate diverse volte nella parte precedente della tesi a titolo di esempio; le principali batterie piombo - acido presenti sul mercato sono quelle da avviamento, da trazione e le cicliche.

Le differenze tra queste batterie sono dovute ovviamente alla forma e alla dimensione degli elettrodi e alla concentrazione dell'elettrolita. In generale, queste batterie hanno energia specifica che varia tra i 25 e 50 Wh/kg per cella, che per una batteria da 12 V significa avere dai 2 ai 4 Ah/kg circa.

Successivamente verranno analizzate le batterie al piombo industriali, di maggiore interesse per la comprensione di ciò che verrà riportato nella parte sperimentale di questo elaborato.

Bisogna inoltre ricordare che esistono batterie per applicazioni speciali, come quelle in ambito aeronautico, navale e militare, che non verranno affrontate in questa trattazione [14].

1.4.1 Batterie da avviamento

Le batterie da avviamento o *SLI batteries* (*Starting, Lighting, Ignition*) sono le batterie per impiego automobilistico (con capacità in genere compresa tra 10 e 100 Ah) e sono progettate per poter erogare elevati picchi di corrente, solitamente per pochi secondi, avviando il motore a combustione di un veicolo.

Pur essendo in grado di fornire correnti elevate, non sopportano scariche prolungate e solitamente non superano il 30 - 40% del tempo di scarica in rapporto alla loro capacità nominale, evitando così una pesante riduzione della durata di vita della batteria. Mentre il veicolo è acceso, un generatore ricarica e mantiene la batteria nello stato di carica completa.

Gli elettrodi di queste batterie sono molto sottili e porosi (figura 1.14 a sinistra), in modo da facilitare il contatto tra elettrolita e materiale attivo. Dato che gli elettrodi sono molto fini, il piombo utilizzato viene spesso addizionato con dell'antimonio (5 - 7%), come descritto precedentemente, aumentando la robustezza di quest'ultimo ma con il difetto di favorire l'auto-scarica e la produzione di gas. La progettazione delle dimensioni dei componenti della batteria deve tener conto della corrente di scarica richiesta e delle condizioni climatiche in cui verranno utilizzate. L'energia specifica di queste batterie è la più alta, normalmente compresa tra 30 e 45 Wh/kg [1, 14].

1.4.2 Batterie da trazione

Una batterie da trazione (o *deep cycle*) è un accumulatore progettato per fornire una tensione costante durante tutto il processo di scarica ed è utilizzato per alimentare veicoli elettrici (ad esempio golf - kart, muletti e macchine per la pulizia di pavimenti). La tecnologia con cui queste batterie sono progettate garantisce una lunga durata di vita, un'alta densità energetica e un basso costo. La durata di vita di queste batterie è maggiore rispetto a quella delle SLI e i fattori che determinano l'allungamento della vita utile sono:

- utilizzare piastre spesse con paste ad alta densità (quindi con piastre non porose), come mostrato in figura 1.14 a destra;
- trattare le piastre ad alta temperatura ed umidità (durante il *curing process*);
- impiegare un elettrolita a basso peso specifico durante il processo di formazione.

Queste batterie erogano quindi delle correnti di intensità mediamente elevata e tollerano ripetuti e profondi cicli di scarica (generalmente si può scaricare fino all'80% della capacità di carica). Hanno capacità elevate, comprese solitamente tra 200 e 800 Ah, con energia specifica che varia tra 25 e 32 Wh/kg, minore rispetto alle SLI. Possono essere realizzate con un elettrolita liquido o a gel, che è solitamente preferito.

Alcune batterie da trazione di piccola taglia per veicoli elettrici sono progettate come ibridi tra le batterie da trazione e le SLI, con delle piastre non più costituite da piombo solido. Generalmente queste batterie tollerano cicli di scarica fino al 50% della capacità di carica [1, 14].

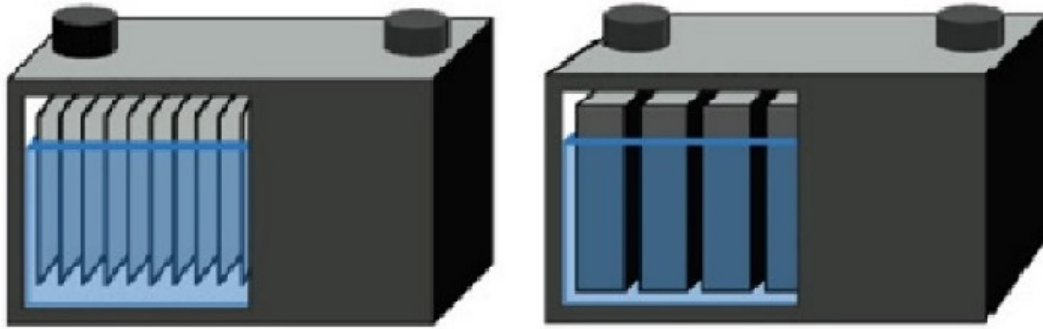


Figura 1.14: Differenza tra lo spessore delle piastre di una batteria SLI e di una da trazione [16].

1.4.3 Batterie cicliche

Le batterie cicliche sono progettate per essere in grado di compiere un elevato numero di cicli di carica e scarica. Sono utilizzate tipicamente come fonti di energia alternativa dove non è possibile utilizzare la rete elettrica. In generale, si possono classificare due categorie, in base all'uso per cui sono predisposte: batterie cicliche stazionarie e batterie cicliche portatili.

Quelle stazionarie sono normalmente utilizzate per impieghi statici, ad esempio in centri di calcolo, di automazione e controllo, in grandi sistemi di backup per impianti di telecomunicazione e per applicazioni UPS (*Uninterruptible Power Supply*). Quelle portatili invece, avendo capacità minori delle stazionarie, sono impiegate nell'alimentazione di dispositivi portatili, come strumenti di misura, attrezzature, elettrotensili, eccetera. Le batterie stazionarie sono normalmente impiegate in banchi di accumulatori ad elevata capacità, dove ogni batteria ha capacità compresa tra i 100 e i 3000 Ah. Le batterie portatili, invece, sono dotate di capacità mediamente comprese tra 1 e 20 Ah. L'energia specifica delle batterie cicliche è molto bassa, tra 20 e 30 Wh/kg. In generale, è molto importante tener conto del numero di cicli in funzione alla profondità di scarica, indicata dal costruttore, e non trascurare il fatto che le batterie di capacità superiore ai 400 Ah devono essere sempre mantenute sotto carica.

In generale, per le batterie stazionarie, le principali caratteristiche costruttive sono:

- piastre molto dure e spesse (diversamente dalle SLI, non si vuole ottenere alta densità di energia e potenza);
- trattazione ad alta umidità per prevenire rotture e degradazione delle piastre;
- elettrolita in eccesso (*highly flooded*) per minimizzare la manutenzione e il rabbocco d'acqua;

- sono leggermente sovraccaricate, in quanto devono essere mantenute cariche tramite l'utilizzo della tensione di mantenimento; per questo motivo sono sviluppate con una grande quantità di elettrolita e con piastre senza antimonio, al fine di ridurre la formazione di gas.
- sono dotate di contenitori termoplastici;
- hanno coperchi con sfiato [1, 14].

1.4.4 Batterie industriali VRLA

Le batterie VRLA (*Valve - Regulated Lead - Acid*), chiamate spesso anche SLA (*Sealed Lead - Acid*), sono delle batterie al piombo - acido adibite ad applicazioni industriali. Esse sono batterie "ricombinanti", in quanto l'ossigeno sviluppato dalla piastra positiva viene quasi interamente ricombinato assieme all'idrogeno sviluppato dalla piastra negativa, formando così acqua. Queste batterie, quindi, non necessitano l'aggiunta di acqua nelle celle e non richiedono manutenzione. Sono dotate di valvole per controllare la pressione interna (*valve - regulated*): essa viene mantenuta stabile in modo che aiuti la ricombinazione, mantenendo i gas abbastanza a lungo all'interno della cella. Sono anche impiegate per motivi di sicurezza: nel caso in cui la quantità d'idrogeno prodotto diventi pericolosamente alta, questo gas viene rilasciato nell'atmosfera attraverso le valvole; inoltre bloccano l'entrata dell'ossigeno presente nell'aria esterna. Il range della pressione di sfiato varia dai 25 ai 40 psi per le celle cilindriche fino a 1 - 2 psi per le celle rettangolari (o in generale prismatiche).

L'elettrolita all'interno di questo tipo di batteria è immobilizzato, proprietà che permette di posizionare l'accumulatore in qualsiasi verso si voglia. Le due tecnologie che permettono di avere ciò sono: batterie VRLA AGM (*Absorbed Glass Mat*) e batterie VRLA a gel.

Le batterie AGM hanno l'elettrolita completamente assorbito da un feltro in microfibra di vetro altamente poroso, che oltre a questa funzione ha quella di separare i due elettrodi. Sono state sviluppate verso la fine degli anni ottanta dalla *Concorde Aircraft Battery* a San Bernardino, California, e per prime hanno avuto la caratteristica di resistere alle vibrazioni e di riuscire a funzionare ad alta temperatura, andando a sostituire le batterie nichel - cadmio usate precedentemente negli elicotteri e negli aerei. Successivamente la *Optima Battery* ha contribuito allo sviluppo di questa batteria ideando il metodo di fabbricazione con la fibra avvolta a spirale.

Le batterie AGM, tranne che per l'utilizzo del separatore in microfibra di vetro, sono comunque simili alle normali batterie piombo - acido. Si contraddistinguono dalle normali batterie con elettrolita libero poiché:

- permettono di utilizzare delle piastre con piombo molto puro, con l'aggiunta di pochissimi additivi. Le piastre non hanno bisogno di supporti, in quanto sono integrate col metodo *sandwich* all'interno della fibra (le piastre delle batterie tradizionali invece hanno bisogno dei supporti);
- non hanno perdite di materiale;
- hanno alta potenza specifica e densità di energia, con all'incirca una volta e mezzo di Ah in più rispetto una batteria con elettrolita libero ed elettrodi di piombo abbastanza puro;
- hanno una resistenza interna molto bassa, permettendo carica e scarica abbastanza veloci;
- non hanno bisogno di manutenzione, in quanto non è necessario il rabbocco dell'acqua;

- dato che l'acido è assorbito nella microfibra di vetro, esso non corrode i componenti con i quali viene a contatto;
- possono lavorare anche al di sotto dei -20°C , senza congelarsi o rompersi;
- sono molto resistenti alle vibrazioni, grazie alla costruzione *sandwich*.

Le batterie AGM hanno però i seguenti svantaggi:

- vantano una durata di vita di oltre 10 anni, ma devono essere scaricate meno profondamente rispetto alle tradizionali piombo - acido;
- la scarica ottimale di queste batterie è quella che arriva al 50% della capacità nominale, mentre quella ottimale delle batterie con elettrolita libero è dell'80%;
- non tollerano bene la sovraccarica, che brucia l'elettrolita che non può essere rabboccato, andando verso una prematura degradazione.

Le batterie VRLA a gel hanno l'elettrolita immobilizzato dall'aggiunta di silice, che indurisce l'elettrolita (attraverso una reazione chimico - fisica con l'acido solforico) formando quello che diventa l'elettrolita gelificato. Durante la carica del processo di formazione, il gel si essicca, provocando la formazione di fessure che vengono utilizzate come percorso per l'ossigeno durante la ricombinazione. Questa tecnologia permette di ridurre l'evaporazione dell'elettrolita e la corrosione delle celle, vantando una buona resistenza a temperature estreme, shock e vibrazioni. Solitamente l'antimonio delle piastre è sostituito da calcio.

L'utilizzo delle batterie VRLA è attualmente molto comune. Sono impiegate per più del 75% delle applicazioni UPS e di telecomunicazioni. L'implementazione di nuove tecniche di carica ha incrementato il loro utilizzo in applicazioni cicliche e, con i recenti sviluppi, sono utilizzate per dispositivi elettronici portabili, per strumenti di potenza, per veicoli elettrici ibridi e come accumulatori di energia da fonti rinnovabili. In figura 1.15 è mostrata una batteria VRLA, dove viene indicata anche la presenza delle valvole [1, 3].

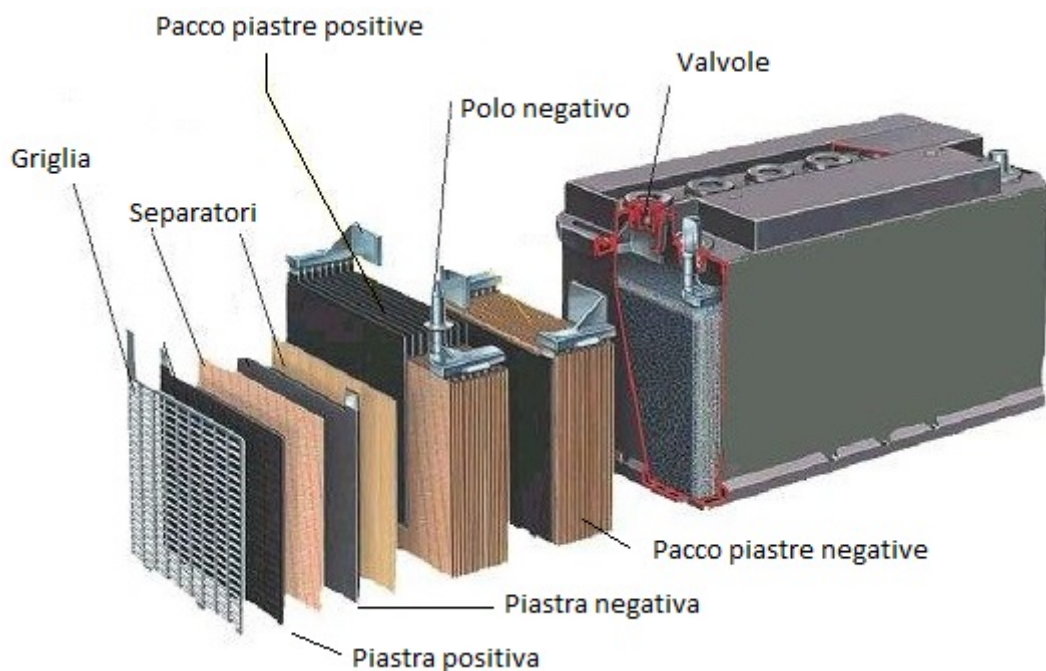


Figura 1.15: Schema di una batteria VRLA [17].

1.5 Modalità di utilizzo della batteria piombo - acido

Di seguito verranno riportati i principali metodi di scarica e carica impiegati sulle batterie al piombo - acido. Gli esempi grafici utilizzati riguardano le batterie VRLA, in quanto è questa la tipologia di batteria impiegata nell'esperienza di laboratorio, anche se i metodi esposti sono validi generalmente per qualsiasi batteria piombo - acido.

1.5.1 Processi di scarica

I processi di scarica controllata di una batteria piombo - acido sono principalmente tre: scarica a corrente, potenza e resistenza costante. In generale, durante il normale utilizzo dell'accumulatore, i profili di scarica difficilmente sono costanti (basti pensare al processo di scarica delle batterie da avviamento, molto breve e con correnti elevate) e, per questo motivo, si possono trarre solo delle considerazioni generali su questi processi.

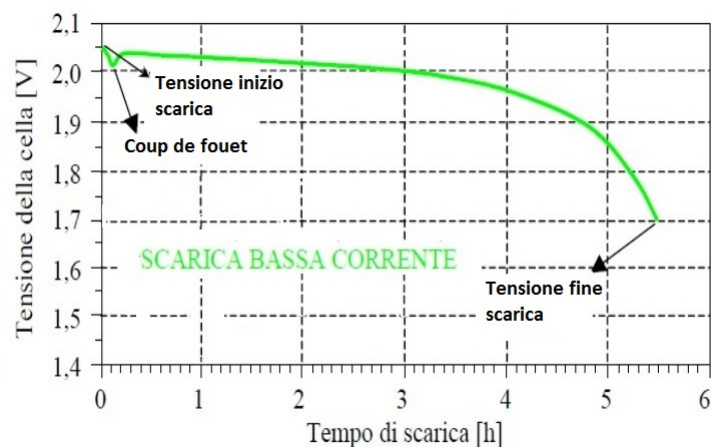


Figura 1.16: Colpo di frusta durante la scarica lenta [5].

Innanzitutto la tensione di inizio scarica va considerata dopo che il 10% della capacità è stato scaricato, in modo da non considerare l'anomalia del colpo di frusta (*coup de fouet*). Tale fenomeno si può osservare nel caso in cui viene eseguita una scarica lenta a bassa corrente (come riportato in figura 1.16 per una singola cella), si presenta nella fase iniziale della scarica e dura relativamente poco.

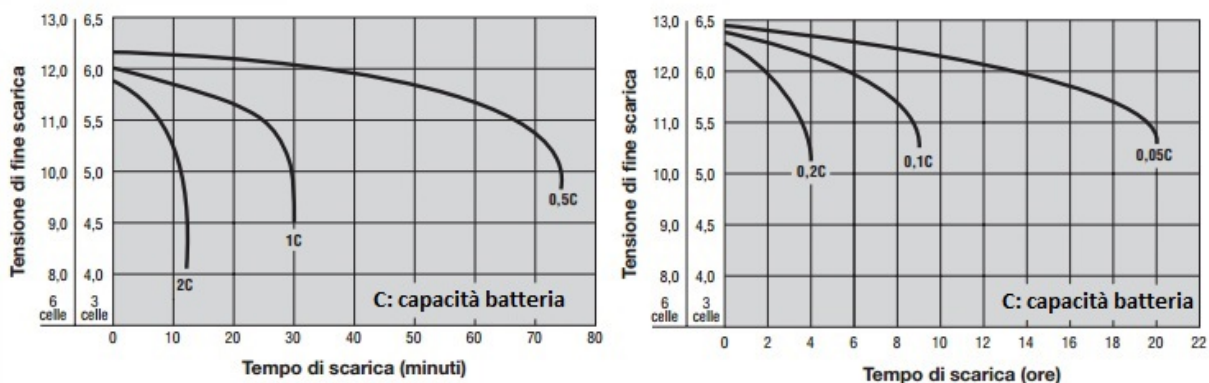


Figura 1.17: Profili di scarica con diverse correnti utilizzate di una batteria FIAMM - GS. Dati presi dai datasheet FIAMM [13].

La tensione di fine scarica viene indicata dal costruttore e, tipicamente, ha valori di 1,7 o 1,6 V per la singola cella. Continuare il processo di scarica al di sotto di queste tensioni limite provoca danni irreparabili alla batteria; per questo viene spesso consigliato di installare un circuito di protezione a fine scarica. In generale, la scarica massima permessa in continuo dipende dal tipo di terminale installato sulla batteria (faston o terminale vite/bullone) e, convenzionalmente, si indica come corrente di scarica massima in Ampere 6 volte la capacità della batteria, anche se questa può variare, pertanto è sempre meglio utilizzare le informazioni fornite dal costruttore.

Nei grafici in figura 1.17 viene mostrato che la velocità con cui la batteria si scarica dipende dall'intensità di corrente utilizzata; maggiore è la corrente utilizzata, più velocemente la batteria si scaricherà. Si può inoltre notare dai profili di scarica che nella parte finale del processo la tensione diminuisce più velocemente rispetto all'inizio della scarica. Infatti l'intervallo di tempo che la tensione impiega per passare, ad esempio, da 1,75 a 1,65 V (per la singola cella) è molto breve, nell'ordine del minuto o anche meno. Infine bisogna tener conto del fatto che, scaricando velocemente la batteria con alte correnti, si avrà la perdita di una percentuale della capacità totale. Per scariche velocissime (ad esempio scariche di 15 minuti o meno) la capacità persa assume valori consistenti. È per questo motivo che il C_{rate} dipende dalla corrente erogata, nella maniera indicata in figura 1.18[5,13,14].

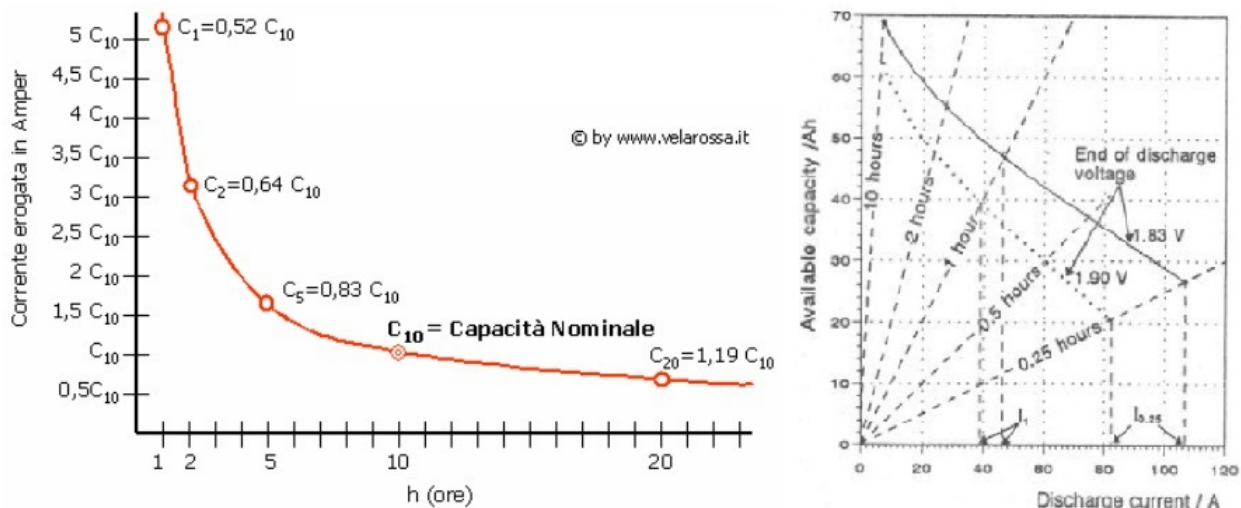


Figura 1.18: *Capacità nominale di un accumulatore a piombo - acido in funzione della corrente erogata; dipendenza della capacità disponibile dalla corrente di scarica per due diversi livelli di tensione di fine scarica* [5, 14].

1.5.2 Processi di carica

Le fasi principali previste nei diversi metodi di carica della batteria piombo - acido sono in sequenza:

- “bulk charge”: carica con un’intensa corrente costante fino a fornire alla batteria una capacità tra l’80 e il 90%;
- “taper charge”: carica ridotta progressivamente fino al raggiungimento del 100% della capacità totale della batteria;
- “trickle charge”: carica costante a bassa intensità, con l’obiettivo di compensare l’auto-scarica.

La tensione massima che si può applicare alla batteria, nel caso in cui essa sia perfettamente carica (ad esempio durante la *trickle charge*), è la *float voltage*, o tensione di mantenimento. Con l'applicazione di questa tensione, la batteria rimane in uno stato di efficienza senza il pericolo di formazione di gas dannosi o la perdita di acqua dall'elettrolita. Il valore della *float voltage* per una batteria con tensione nominale di 12 V è solitamente di 13,26 V (quindi di 2,21 Vpc), ma essa varia a seconda del modello di batteria, e viene comunque sempre specificata dal costruttore (per le batterie VRLA i valori della *float voltage* sono più elevati). Per quanto riguarda l'intensità di corrente massima utilizzabile, essa varia a seconda di come sono state sviluppate le batterie, tipicamente da un minimo di $0.1C_{10}$ A a un massimo di $0.25C_{10}$ A. Di seguito vengono analizzati i più comuni metodi di carica.

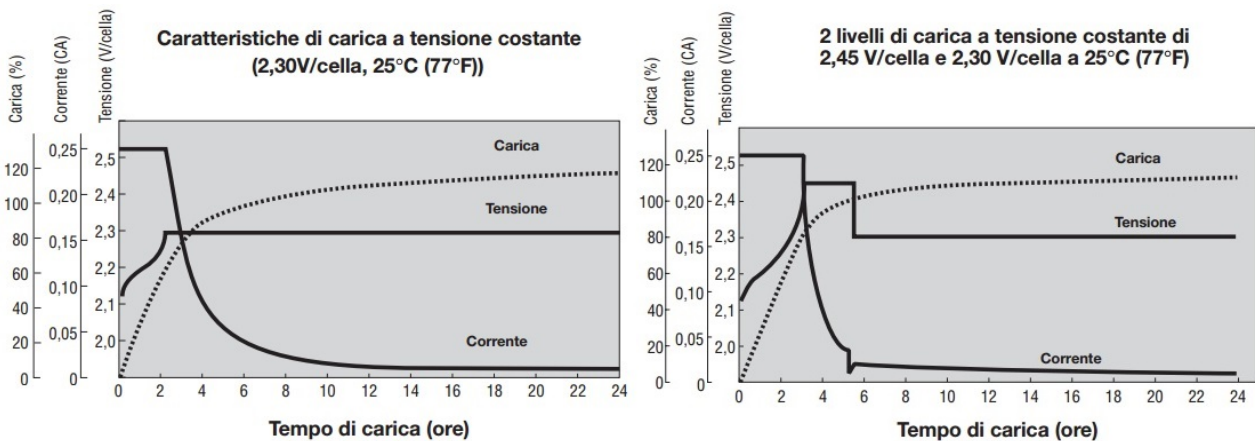


Figura 1.19: *Profilo di carica a tensione costante e carica a tensione costante a due stadi, per una singola cella* [13].

Carica a tensione costante

Viene applicata alla batteria una tensione costante e, solitamente, viene utilizzata proprio la carica di mantenimento. Se la batteria si trova nello stato di scarica completa, la tensione ai suoi capi sarà minore rispetto alla *float voltage* e, in questo modo, il generatore erogherà corrente (eventualmente limitata a $0.1C_{10}$ per non danneggiare la batteria) fino a quando la batteria raggiungerà la tensione di mantenimento; a questo punto lo stato di carica dell'accumulatore è all'incirca 50 - 60%. Successivamente, verrà mantenuta ai capi della batteria la tensione di mantenimento costante e la corrente scenderà progressivamente fino ad azzerarsi, portando l'accumulatore ad uno stato di carica di circa 80%. Da questo momento in avanti, teoricamente, l'accumulatore non assorbirà altra carica. In realtà, se tra generatore e batteria fossero utilizzati dei cavi dalla caduta di tensione non trascurabile, il generatore continuerà a caricare la batteria per un tempo lunghissimo ma con correnti molto basse. In figura 1.19 a sinistra vengono riportati dei profili di questo metodo di carica a titolo di esempio.

Questa tipologia di carica però necessita di molto tempo. Infatti è in assoluto il metodo più lento anche se è quello che offre maggiore sicurezza, in quanto la batteria non viene mai utilizzata in condizioni lavorative critiche.

Carica a tensione costante a due stadi

Il procedimento utilizzato è simile al precedente, a differenza che nella fase iniziale della carica la tensione limitatrice è maggiore della *float voltage* ed è chiamata tensione di assorbimento (dal valore di circa 14,4 V, cioè 2,4 V per cella). Viene quindi aggiunta la fase di "absorbition charge".

Successivamente, dopo un periodo di tempo prestabilito, si riporta la tensione limitatrice al valore della tensione di mantenimento. In figura 1.19 a destra viene mostrato un esempio.

Questo metodo permette di caricare la batteria più velocemente rispetto al modello ad uno stadio, ma è comunque lento.

Carica a corrente costante

Questo metodo è utilizzato per il processo di formazione e per la carica di batterie piombo - acido di piccole dimensioni. Non viene utilizzato molto spesso ma ha il vantaggio di poter calcolare molto precisamente gli Ah che vengono forniti alla batteria. Inoltre, gli strumenti utilizzati per caricare l'accumulatore sono molto economici. Questo metodo viene utilizzato in alcuni casi con correnti elevate per cercare di ripristinare batterie rovinate dalla solfatazione, con il rischio però di diminuirne ulteriormente la durata di vita. In figura 1.20 sono riportati degli esempi.

Carica a corrente costante seguita dalla carica a tensione costante

Questo è un metodo ibrido tra quelli precedentemente descritti: si carica la batteria con una corrente costante fino a quando la sua tensione raggiunge quella di mantenimento. Da questo punto in avanti la si continua a caricare con la *float voltage* costante fino al raggiungimento della piena carica.

È un metodo comodo in quanto, per quasi tutto il processo (cioè durante la carica a corrente costante), si conoscono perfettamente gli Ah forniti ed è comunque più veloce dei precedenti.

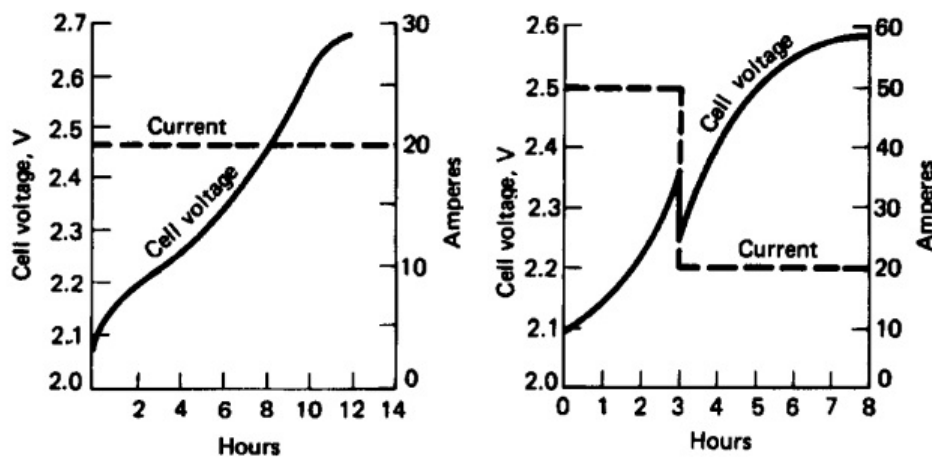


Figura 1.20: Profilo di carica a corrente costante a uno e a due stadi, per una singola cella [3].

Carica ad impulsi

Viene utilizzata in particolar modo sulle batterie a trazione. Durante la carica, il caricatore viene isolato periodicamente per eseguire una misura della tensione a vuoto. Se il valore misurato, che dipende dalla temperatura raggiunta dalla batteria, è al di sopra di una certa soglia, il caricatore smette di alimentare. Quando la tensione misurata scende al di sotto di un altro valore prestabilito, il caricatore inizia a fornire alla batteria una serie di impulsi di corrente continua per un periodo prefissato. La durata e il numero degli impulsi e le tensioni di soglia variano a seconda della batteria e allo stato di carica in cui questa si trova.

Carica a potenza costante

La carica a potenza costante prevede che la potenza utilizzata $P = VI$ venga mantenuta costante ad un valore prefissato man mano che la tensione della batteria sale. La carica può fermarsi una volta raggiunta una tensione limite prefissata, oppure può continuare con l'operazione di mantenimento. In figura 1.21 sono riportati i due profili di scarica. È buona norma inserire per sicurezza un limite di corrente.

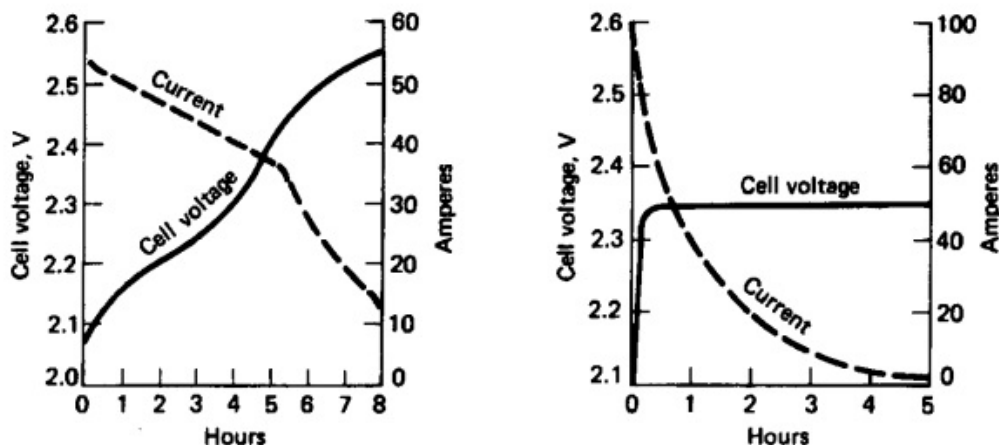


Figura 1.21: *Profilo di carica a potenza costante per una singola cella, senza e con mantenimento* [3].

Taper charging

È una variazione del metodo di carica a tensione costante. Questo metodo prevede l'utilizzo di una strumentazione meno costosa, ma riduce la vita della batteria a causa del raggiungimento di tensioni elevate (anche 2,39 Vpc) prima di trovarsi nello stato di carica completa, con la possibilità di provocare l'innalzamento della temperatura e la formazione di gas. In generale, la corrente decresce e, a fine carica, il caricatore si disinserisce automaticamente.

Trickle charging

Questo metodo prevede l'utilizzo di una corrente costante a bassissima intensità (sull'ordine dei C_{100}) ed è usato quando la batteria è completamente carica, per contrastare il fenomeno dell'autoscarica e mantenere l'energia accumulata durante i periodi di inattività.

Float charging

Questo metodo è utilizzato per lo stesso scopo del *trickle charging*, solo che viene utilizzata una bassa tensione costante (solitamente tra 2,17 e 2,25 Vpc).

Carica rapida

In molte applicazioni si desidera ricaricare la batteria molto velocemente ed è possibile aumentando l'intensità di corrente e il limite di tensione. Solitamente i valori da utilizzare vengono indicati dal costruttore. È importante tenere sotto controllo la temperatura della batteria perché, se troppo elevata, si avranno effetti di corrosione delle griglie, di conversione del materiale

attivo in ossido isolante, di formazione di gas e di sovraccarica. Viene riportato un esempio di carica rapida in figura 1.22.

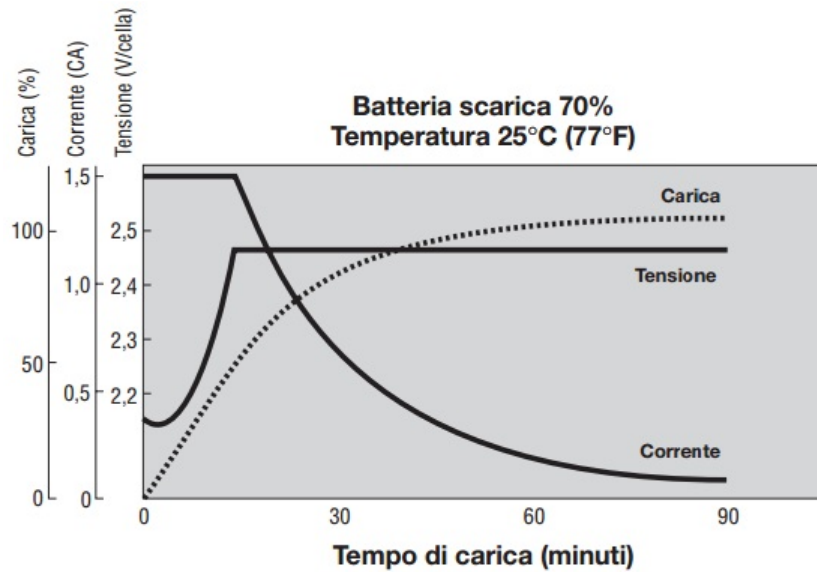


Figura 1.22: Esempio di carica rapida [13].

Carica in serie o in parallelo

Quando si effettuano questa tipologia di operazioni, bisogna rispettare alcune condizioni per non rovinare le batterie:

- utilizzare batterie dello stesso tipo e marca;
- utilizzare cavi e piastre di collegamento che abbiano la stessa resistenza elettrica;
- utilizzare batterie con stessa data di produzione e storia d'utilizzo.

Quando si ha a che fare con molte batterie in serie o in parallelo, è consigliato usare i metodi di *trickle charging* e *float charging* [1, 3, 5, 13, 14].

Capitolo 2

Attività di laboratorio: batterie utilizzate

2.1 Introduzione alle batterie utilizzate in laboratorio

Le batterie su cui sono stati svolti i test in laboratorio sono prodotte da importanti industrie leader del settore: due sono realizzate dalla Enersys e fanno parte della categoria *DataSafe*, le altre dalla FIAMM, nella categoria *Monolite*. Tutte e quattro le batterie sono di tipo industriale VRLA AGM e presentano caratteristiche operative differenti, ma le applicazioni per le quali sono state prodotte sono le medesime, ad esempio:

- applicazioni UPS ad alta intensità di scarica;
- applicazioni remote come quelle fotovoltaiche, dove il sistema di accumulo deve essere affidabile e non deve necessitare di continue manutenzioni;
- applicazioni industriali e controlli di processo;
- telecomunicazioni wireless e via cavo;
- centri di elaborazione dati;
- gestori di rete elettrica;
- quadri elettrici.

Queste batterie sono molto performanti in scarica, sia in quella veloce (da 1 a 60 minuti se richiesto) che in quella lunga (fino a 20 ore), il che le rende in grado fornire un ampio range di intensità di correnti richieste. Per contro, durante la carica bisognerà prendere degli accorgimenti atti a non rovinare l'accumulatore, come quelli descritti nel capitolo 1, che portano necessariamente ad una minor libertà di utilizzo, proprio per la natura chimica della batteria. Dal punto di vista applicativo esse presentano numerose caratteristiche pratiche:

- vita di progetto di oltre 12 anni (con cariche tampone e temperatura ambiente controllata);
- l'elevata densità energetica permette un layout e un ingombro molto compatto;
- non servono locali dedicati alle batterie. Questa tipologia, grazie alla tecnologia di ricombinazione dei gas che rende le perdite impercettibili, è ideale nei casi in cui l'installazione vada fatta in luoghi in cui la gente vive o lavora;
- non necessitano di manutenzione, quale il rabbocco dell'acqua, in quanto sono batterie sigillate e sono compatibili con i più moderni sistemi di ricarica;

- non sono pericolose durante il trasporto.

Con queste premesse appare plausibile che questa tipologia di batterie possa trovare impiego nelle applicazioni di accumulo di energia da fonti rinnovabili e nell'ambito delle *Smart Grid*. Di seguito vengono riportate le caratteristiche generali delle due tipologie di batterie utilizzate[8,11].

2.2 Batterie EnerSys - Datasafe 12HX360+



Figura 2.1: Batteria EnerSys Datasafe 12HX360+.

Le batterie 12HX360+ sono batterie al piombo VRLA AGM, con una tensione nominale di 12V e una capacità nominale di 89 Ah C_{10} (fino a 1,80 Vpc a 20°C). Il monoblocco è formato da sei celle con tensione nominale di 2 V, ha dimensioni di 302 x 175 x 227 mm e ha un peso di 30,2 kg. I dati principali si possono osservare nella tabella 2.1:

Tensione nom. (V)	Potenza scarica 15min (W)	Dimensioni (mm)	Terminali	Peso (kg)	Resistenza interna ($m\Omega$)	Corrente c.c. (A)
12	360	302x175x227	M6 F	30,2	4,1	2447

Tabella 2.1: Caratteristiche 12HX360+ fornite dai datasheet EnerSys [8].

Va specificato che il valore “360” indicato nella sigla indica la potenza che scarica completamente la batteria in 15 minuti (fino a 1,67 Vpc a 25°C). Vengono ora fornite ulteriori caratteristiche utili:

- è una batteria VRLA con separatori in fibra di vetro a bassa resistenza ed alta microporosità. Con l'assorbimento dell'elettrolita all'interno di questo materiale, vengono impediti perdite di acido in caso di danneggiamento;
- è dotata di valvole limitatrici di pressione autoregolanti che evitano inoltre di far entrare l'ossigeno esterno;
- hanno una durata di conservazione, senza necessità di interventi fino a due anni;
- efficienza di ricombinazione dei gas maggiore del 95%. La normale ventilazione non è più sufficiente solo quando le batterie vengono poste in armadi chiusi;
- è dotata di plastiche ignifughe, secondo le specifiche delle omologazioni internazionali;

- le piastre sono ad alte prestazioni e quelle negative sono in perfetto equilibrio con quelle positive, in modo da fornire la massima efficienza durante la ricombinazione;
- il range operativo di temperatura va da -20°C a $+45^{\circ}\text{C}$, anche se le migliori condizioni di utilizzo si ottengono tra i 20°C e i 25°C ;
- è possibile utilizzare in parallelo e in serie più batterie dello stesso tipo, prestando attenzione alle problematiche che possono nascere con questo metodo;
- le batterie sono progettate per essere installate comodamente su armadi vicino al luogo di utilizzo.

State of charge	Voltage
100%	2.12 to 2.14 V/Cell
80%	2.09 to 2.11 V/Cell
60%	2.05 to 2.08 V/Cell
40%	2.01 to 2.04 V/Cell
20%	1.97 to 2.00 V/Cell

Figura 2.2: SoC in funzione della tensione a vuoto. Dati forniti dai datasheet Enersys [9].

Il costruttore fornisce inoltre i parametri operativi più importanti da considerare durante l'utilizzo, a partire dall'indicazione dello stato di carica (SoC) in funzione della tensione a vuoto (ovviamente dopo aver aspettato 24 h dall'ultimo utilizzo a una temperatura di 25°C): da questo si deduce approssimativamente che la batteria è carica se ha una tensione a vuoto di circa 12,78 V, e così via per gli altri stati di carica, come indicato nella tabella in figura 2.2, nella quale sono riportati i valori per ogni singola cella. La tensione di mantenimento nominale o *float voltage* da utilizzare durante la fase finale della carica è di 13,68 V a 20°C , anche se questa varia a seconda della temperatura. Per ragioni di sicurezza viene fornita la tabella in figura 2.3, nella quale vengono indicati i valori di tensione per cella da utilizzare nel caso di un impiego a temperature diverse da quella nominale.

La carica consigliata è quella standard (*bulk, taper e trickle charge*), ma occasionalmente è possibile utilizzare una carica veloce impiegando una tensione di mantenimento di 14,4 V e una corrente limite di un decimo della capacità C_{10} ($0,1C_{10}$ A cioè 8,9 A). In questo modo vengono ridotti notevolmente i tempi di carica, ma questa procedura può essere ripetuta fino ad un massimo di 5 volte l'anno per non danneggiare la batteria. Inoltre il livello di *ripple* della corrente di carica non dovrebbe superare il valore di $0,05C_{10}$ A cioè 0,445 A, sempre per evitare il danneggiamento della batteria.

Temperature	Float Voltage
0°C	2.33 to 2.36 Vpc
10°C	2.30 to 2.33 Vpc
20°C	2.27 to 2.30 Vpc
25°C (reference temperature)	2.24 to 2.27 Vpc
30°C	2.23 to 2.26 Vpc
35°C	2.21 to 2.24 Vpc

Figura 2.3: Correzione della Float Voltage in base alla temperatura. Dati forniti dai datasheet Enersys [9].

Nei *datasheet* si può trovare la tabella in figura 2.4, dove è riportato il fattore di correzione da utilizzare per avere valori precisi nel caso in cui si utilizzi la batteria a temperature diverse da quelle nominali.

Temperature	Correction Factor
5°C	0.84
10°C	0.88
15°C	0.93
20°C	0.97
25°C	1.00
30°C	1.03
35°C	1.05
40°C	1.07

Figura 2.4: *Fattore di correzione in base alla temperatura* [9].

Per quanto riguarda la scarica, la tensione minima da non superare è quella di 1,6 Vpc, cioè di 9,6 V totali. Per evitare di provocare alla batteria una scarica profonda bisognerebbe installare un circuito di protezione. Quando la batteria si trova nello stato di scarica completa è necessario ricaricarla subito, in quanto la solfatazione delle piastre è massima, com'è massima la sua resistenza interna. Lasciare la batteria nella stato di scarica completa incide notevolmente sulla sua durata di vita, provocando un prematuro deterioramento.

In tabella 2.2 vengono riportati i valori di intensità di corrente costante per cella (in Ampere) che si possono utilizzare in scarica (terminando con la tensione finale indicata), assieme ai relativi tempi di attesa:

V finale	Minuti											
	5	15	30	60	90	120	180	240	300	480	600	1200
1,60 Vpc	389,5	204	119,7	67,2	47,7	37,4	26,5	20,8	17,1	11,5	9,48	4,96
1,65 Vpc	381,4	200,8	118,5	66,9	47,5	37,4	26,5	20,7	17,1	11,5	9,48	4,96
1,67 Vpc	378,1	198,5	117,6	66,5	47,3	37,1	26,3	20,6	17	11,4	9,42	4,96
1,70 Vpc	372,9	194,6	115,8	65,8	46,9	36,8	26,1	20,5	16,9	11,3	9,38	4,86
1,75 Vpc	355,8	189,3	112,4	64,4	46,1	36,2	25,7	20,2	16,6	11,2	9,29	4,86

Tabella 2.2: *Performance 12HX360+ in corrente tratte dai datasheet Enersys* [7].

Infine in tabella 2.3 vengono riportati i valori di potenza costante per cella (in Watt) utilizzabili in scarica (terminando con la tensione finale indicata), assieme ai relativi tempi di attesa[7,8,9]:

V finale	Minuti											
	5	15	30	60	90	120	180	240	300	480	600	1200
1,60 Vpc	656,2	364,8	221,4	159,6	125,8	89,9	70,6	50,2	32,6	21,8	18,1	9,66
1,65 Vpc	656,2	362,2	220,6	159	125,7	89,9	70,5	50,2	32,6	21,8	18,1	9,66
1,67 Vpc	656,2	359,6	219,6	158,4	125,2	89,7	70,4	50	32,4	21,7	18	9,66
1,70 Vpc	656,2	355,8	216,8	157,1	124,4	89,2	70,1	49,7	32,3	21,6	18	9,48
1,75 Vpc	636,3	350,1	212,4	154,1	122,4	88,1	69,4	49,3	32	21,5	17,9	9,48

Tabella 2.3: *Performance 12HX360+ in potenza tratte dai datasheet Enersys* [7].

2.3 Batterie FIAMM - Monolite 6SLA160



Figura 2.5: Batteria Fiamm Monolite 6SLA160.

Le batterie 6SLA160 sono batterie al piombo VRLA AGM, con una tensione nominale di 6 V e una capacità nominale di 160 Ah C_{10} (fino a 1,80 Vpc a 20°C). Il monoblocco è formato da tre celle con tensione nominale di 2 V, ha dimensioni di 298 x 202 x 226 mm e ha un peso di 32 kg. I dati principali si possono osservare in tabella 2.4:

Tensione nom. (V)	Capacità nomin. C_{10} (Ah)	Capacità nomin. C_5 (Ah)	Capacità nomin. C_3 (Ah)	Dimensioni (mm)	Terminali	Peso (kg)
6	160	139	128	298x202x226	M8	32

Tabella 2.4: *Caratteristiche 6SLA160 tratte dai datasheet Fiamm.* [8].

In questo caso il valore “160” presente nella sigla indica il valore della capacità nominale C_{10} che la batteria possiede. Possiamo dare ulteriori caratterizzazioni più tecniche oltre a quelle elencate precedentemente:

- è una batteria VRLA con separatori in fibra di vetro dell’elettrolita ad altissima micro-porosità;
- la tecnologia di ricombinazione dei gas permette una ricombinazione del 98% dei gas interni. La ventilazione non è necessaria a 20°C;
- in caso di sovraccarica il gas in eccesso viene liberato tramite apposite valvole. Il gas viene rilasciato approssimamente a 0,3 atm;
- è dotata delle omologazioni internazionali delle specifiche di sicurezza, con plastiche che proteggono e non propagano eventuali fiamme prodotte dall’interno. Inoltre è dotato di un dispositivo antifiamma per prevenire l’ingresso di scintille o fiamme;
- è costituita da piastre ad elevato spessore per minimizzare la crescita delle griglie e la corrosione, per ottenere una maggior durata;
- il range operativo di temperatura va da -20°C a +60°C;
- l’autoscarica è minore del 2% al mese (ad una temperatura di 20°C);
- le contatti tra le celle e le barre di connessione sono molto spessi per ridurre la resistenza elettrica;

- ha un'elevata resistenza meccanica e dei terminali filettati.

Il costruttore fornisce inoltre i parametri operativi più importanti, alcuni di essi sono tra quelli descritti nel capitolo 1. La tensione a vuoto di una singola cella, nonostante si consideri valga circa 2 V nominali, è funzione dello stato di carica (SoC) della batteria; è pertanto possibile tracciare un grafico che rappresenti questo andamento. Ovviamente deve essere anche preventivata una imprecisione dovuta alla temperatura e all'usura della batteria nel tempo. Il costruttore ci indica così che la batteria è scarica quando viene misurata la tensione a vuoto (ovviamente dopo aver aspettato circa 24 h dall'ultimo utilizzo della batteria) di 5,82 V ed è carica quando vale 6,42 V con una tolleranza di circa $\pm 0,06$ V, come mostrato in figura 2.6 per una singola cella.

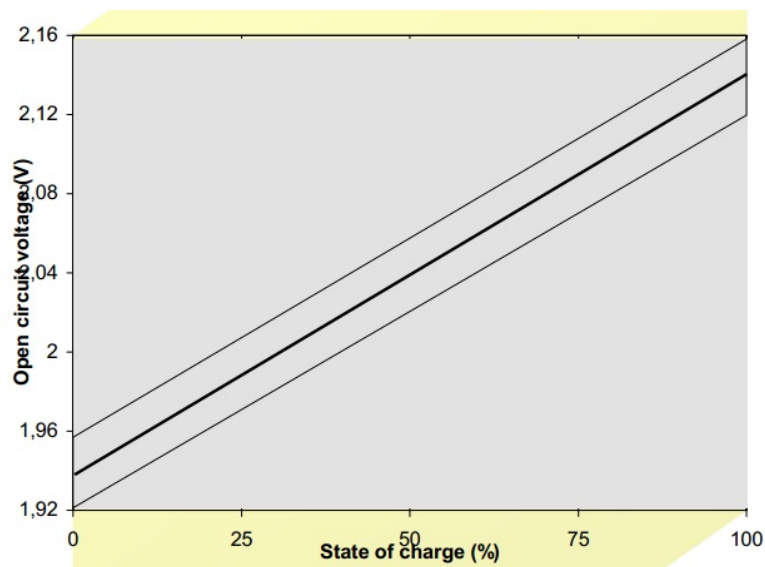


Figura 2.6: Tensione a vuoto rispetto lo stato di carica. Dati forniti dai datasheet FIAMM [10].

Viene inoltre fornito il valore della resistenza interna della batteria, che è di 1,96 m Ω con SoC = 100% a 20°C, e della corrente di corto circuito di 3050 A (figura 2.7), che può essere mantenuta per la durata di 1 minuto senza provocare danni alla batteria. Bisogna tener conto che le prestazioni di corto circuito, all'interno del campo di applicazioni da noi considerato, vengono considerate nell'ottica della progettazione del sistema di controllo nei casi limite o di malfunzionamento o di rottura del sistema.

CELL TYPE	Capacity (Ah)	Internal Resistance (m Ω)	Short circuit current (Amps.)
6 SLA 160	160	1.96	3050

Figura 2.7: Resistenza interna e corrente di corto-circuito. Dati presi dai datasheet FIAMM.[10]

La tensione *float voltage* da utilizzare nella fase finale della carica è di 6,81 V a 20°C, ma essa varia in base alla temperatura di lavoro, come mostrato nella figura 2.8 a sinistra. Utilizzando la tensione di mantenimento idonea senza uscire dal range di temperature ammesse, si mantiene la batteria in buona salute più a lungo. La carica consigliata anche per la batteria FIAMM è quella standard (*bulk, taper e trickle charge*) ed occasionalmente (non più di una volta al mese) è possibile eseguire un carica veloce con una tensione massima di 7,2 V e con una corrente massima di 0,25C₁₀ A cioè di 4 A. In ogni caso è sempre consigliabile usare una tensione di mantenimento costante nella parte finale del processo di carica che non può essere superata, per

evitare la formazione di gas eccessivo che consuma l'acqua all'interno della batteria, provocando la diminuzione della durata di vita.

In figura 2.8 a destra sono evidenziati i profili di carica per massimizzare la durata di vita delle batteria Monolite a partire da una batteria completamente scarica. Viene imposto l'utilizzo del *float voltage* di 2,27 Vpc e si usano correnti molto basse, rendendo il processo molto lungo.

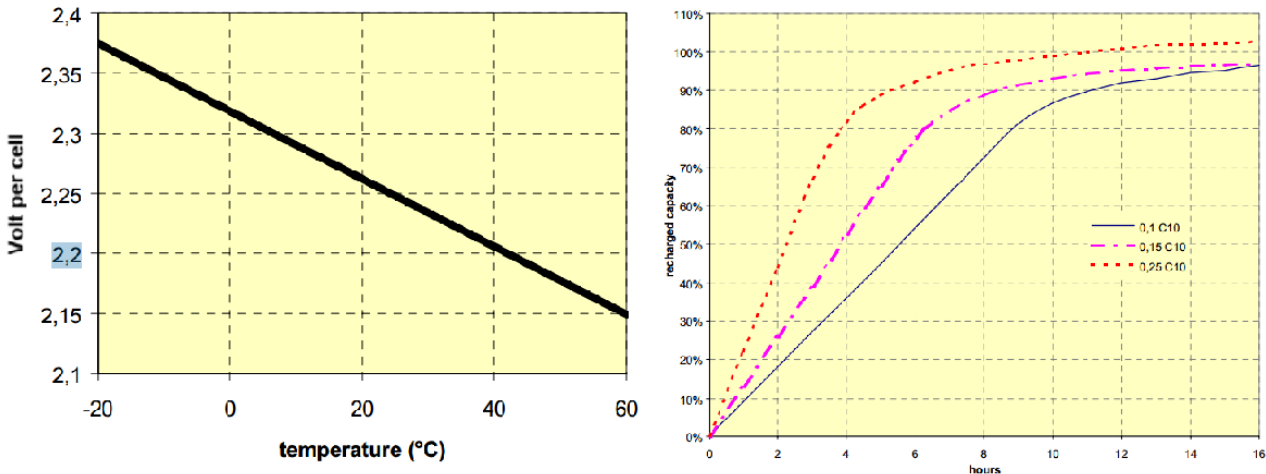


Figura 2.8: *Float voltage in funzione della temperatura e profili di carica ottimali* [10].

La capacità nominale della batteria FIAMM è di 160 Ah C₁₀, ma la capacità disponibile varia al variare dell'intensità di corrente utilizzata in scarica (e di conseguenza del tempo di scarica) e della temperatura. Come riportato in figura 2.9, la capacità disponibile diminuisce al diminuire del tempo di scarica, con consistenti variazioni per scariche rapide. Lo stesso succede con il diminuire della temperatura.

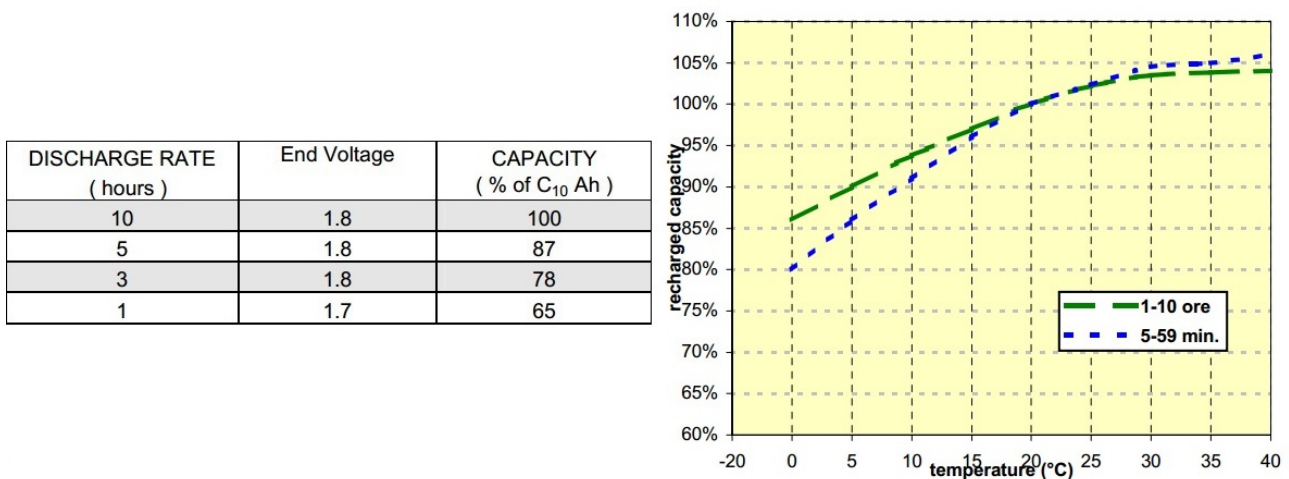


Figura 2.9: *Variazioni della capacità in funzione del tempo di scarica e della temperatura* [10].

Per mantenere la batteria in buona salute durante i periodi di inattività, si deve provvedere e mantenere lo stato di carica al 100%, caricando la batteria alla tensione costante di *float voltage* per 48 ore qualora si noti un abbassamento della tensione a vuoto dovuta all'autoscarica (è consigliato eseguire una ricarica di questo tipo ogni 6 mesi). Nel caso in cui durante l'utilizzo la batteria venga completamente scaricata, è necessario ricaricarla il prima possibile per evitare fenomeni di solfatazione e assicurare la massima durata di vita della batteria.

Per quanto riguarda la scarica la tensione minima da non superare è 1,6 V e come per le batterie Enersys è consigliabile installare un circuito di protezione per evitare il fenomeno di scarica profonda. In tabella 2.5 vengono riportati i valori di intensità di corrente costante per cella (in Ampere) applicabili in scarica (terminando con la tensione finale indicata), assieme ai relativi tempi d'attesa a 20°C.

Tensione finale	Minuti											
	5	15	30	45	60	90	120	180	300	480	600	1200
1,60 Vpc	491	280	178	136	109	81	64,1	45,7	30	20,6	17,2	9,08
1,65 Vpc	481	271	174	133	107	79,9	63	45,2	29,6	20,3	17	8,99
1,67 Vpc	472	265	171	131	106	79,2	62,5	44,9	29,3	20,1	16,8	8,94
1,70 Vpc	464	260	169	129	105	78,6	62,2	44,6	29,1	19,9	16,7	8,9
1,75 Vpc	432	247	164	126	103	76,6	61	43,7	28,6	19,6	16,4	8,78

Tabella 2.5: *Performance in corrente della batteria 6SLA160 tratte dai datasheet FIAMM [10].*

Infine, in tabella 2.6, vengono riportati i valori di potenza costante per cella (in Watt) utilizzabili in scarica (terminando con la tensione finale indicata), assieme ai relativi tempi di attesa [9, 10, 11, 12].

Tensione finale	Minuti											
	5	15	30	45	60	90	120	180	300	480	600	1200
1,60 Vpc	796	491	321	245	200	148	117	84,5	55,3	38,1	31,8	17
1,65 Vpc	775	481	318	244	199	148	117	84,4	55,3	38	31,8	16,9
1,67 Vpc	749	475	316	243	198	148	117	84,3	55,2	37,9	31,7	16,9
1,70 Vpc	727	471	315	241	197	148	117	84,3	55,1	37,8	31,7	16,9
1,75 Vpc	677	455	305	239	196	147	117	83,8	54,9	37,7	31,6	16,9

Tabella 2.6: *Performance in potenza della batteria 6SLA160 tratte dai datasheet FIAMM [10].*

Capitolo 3

Attività di laboratorio: calcolo di rendimento

3.1 Introduzione all'attività di laboratorio

La parte di laboratorio che verrà affrontata in questo elaborato riguarda il calcolo sperimentale del rendimento dei quattro accumulatori illustrati nel capitolo 2, sotto determinate condizioni operative. Come già detto precedentemente, le batterie analizzate sono due Enersys Datasafe 12HX360+ (che chiameremo Enersys N°1 e N°2 per distinguerle) e due FIAMM Monolite 6SLA160 (che chiameremo FIAMM N°1 e N°2).

Nell'esecuzione di questo test, i principali obiettivi prefissati sono:

- calcolare, per ciascuna batteria, il valore del rendimento in corrente, in tensione e quello energetico, in modo da ricavare l'informazione della reale efficienza dell'accumulatore ed eseguire un confronto tra batterie della stessa tipologia;
- osservare, sulla singola batteria, la variazione dei rendimenti quando vengono eseguite delle scariche differenti e analizzare gli scostamenti;
- analogamente al punto precedente, osservare, sulla singola batteria, l'eventuale variazione dei rendimenti quando vengono eseguite delle cariche differenti, con l'analisi degli scostamenti rilevati;
- osservare i profili di carica e scarica delle batterie, cercando analogie e confronti tra le batterie della stessa tipologia;
- evidenziare, se possibile, il fenomeno del colpo di frusta (*coup de fouet*) durante le fasi di scarica delle batterie;
- trarre ulteriori considerazioni comportamentali sugli accumulatori durante l'esecuzione dei test.

3.2 Calcolo del rendimento

3.2.1 Modalità operative

Per questo test, si è scelto di eseguire il calcolo del rendimento su cicli di carica e scarica a corrente costante, successivi e completi. Grazie a questo metodo, è stato possibile osservare l'andamento di tensione e corrente ai capi della batteria dell'intero ciclo, cosa evidentemente

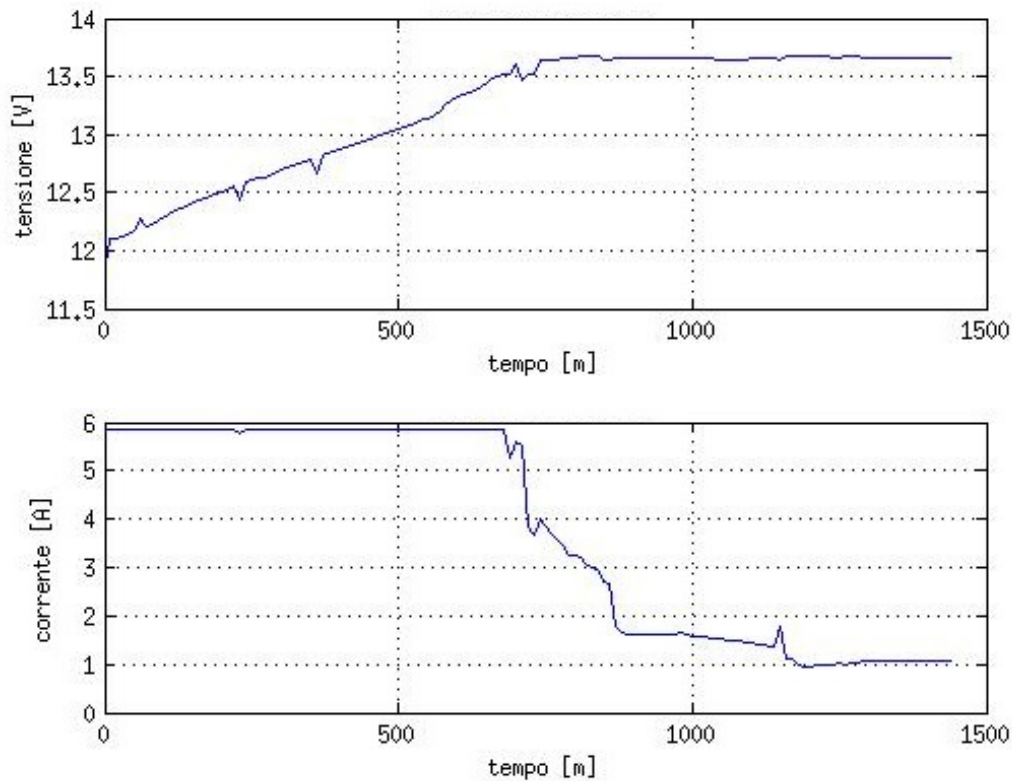


Figura 3.1: Esempio di un profilo di carica reale di questa tipologia di test.

non possibile se fosse stata fatta la scelta di calcolare il rendimento su cicli di scarica minori in percentuale della carica totale dell'accumulatore.

Di seguito sono riportati in sequenza i vari passaggi operativi riguardanti il metodo di calcolo del rendimento della batteria, con le relative motivazioni sperimentali.

1. Scarica di azzeramento: dato che non è possibile conoscere con certezza lo stato di carica preciso nel momento in cui la batteria viene utilizzata la prima volta, quest'ultima viene scaricata a corrente costante fino a portarsi ad un livello noto di scarica quasi completa, utilizzando i valori consigliati dal costruttore riportati nei datasheet. L'indicazione della tensione a vuoto non dà informazioni sufficientemente precise per questa tipologia di test, poiché i parametri che la influenzano sono vari e difficilmente controllabili (come ad esempio l'influenza della temperatura). Quindi la scarica a corrente costante viene fermata nel momento in cui la tensione della batteria sotto carico raggiunge valori molto bassi, ad esempio per la 12HX360+ è stata fatta la scelta di fermarsi a 10,39 V (1,73 Vpc) anche se è possibile raggiungere valori più bassi (con il limite minimo consigliato di 9,6 V, cioè 1,6 Vpc).

Successivamente, dopo aver atteso circa 24 ore, si prende nota della tensione a vuoto della batteria. Questo valore puramente informativo viene utilizzato per fare un confronto con i dati forniti dal costruttore, quindi non è rilevante ai fini del calcolo del rendimento.

2. Processo di carica: la batteria viene caricata nella fase di *bulk* con una corrente costante, fino al raggiungimento della *float voltage*, e successivamente nella fase *taper* a tensione costante (in figura 3.1 viene mostrato il momento in cui avviene il cambio da carica a corrente costante a carica a tensione costante). In alcuni casi è stata utilizzata una tensione superiore rispetto alla tensione di mantenimento, ma restando comunque sempre molto al di sotto dei valori limite di sicurezza. La corrente che carica la batteria calerà

gradualmente, raggiungendo in alcuni casi anche valori molto piccoli, fino a quando la batteria sarà completamente carica. Questo metodo (illustrato nel anche nel capitolo 1) è molto utile in quanto si conosce già quanta carica è stata fornita all'accumulatore, dando la possibilità di interrompere il processo di carica al superamento della capacità nominale, in quanto la corrente utilizzata in questa fase finale è talmente bassa che si può già considerare il processo in fase di *trickle*.

La batteria, che si trova nello stato di carica completa, viene lasciata a riposo per circa 24 ore e, successivamente, si prende nota della tensione a vuoto. Come spiegato al punto 1, la tensione a vuoto non è necessaria per il calcolo del rendimento, ma ci fornisce l'indicazione reale da considerare quando la batteria si trova nello stato di carica completa.

3. Processo di scarica: la batteria viene scaricata a corrente costante fino al raggiungimento della stessa tensione sotto carico alla quale si era giunti durante la scarica di azzeramento.

Durante tutte le fasi del processo di carica e scarica, la tensione ai capi della batteria e la corrente assorbita o erogata sono monitorate. I valori di queste grandezze sono acquisiti ad intervalli di tempo di 10 minuti e registrati direttamente su PC. In seguito, tramite l'utilizzo di Matlab, vengono tracciati i grafici degli andamenti di carica e scarica e vengono svolti i calcoli atti a determinare i valori dei rendimenti.

Come si può notare nella figura 3.1, i profili di carica subiscono in alcuni tratti dei brevi ma bruschi cambiamenti rispetto al normale sviluppo dell'andamento. Questi repentini salti sono dovuti alle interruzioni e successive riprese del test, in quanto i processi di carica e scarica (specialmente quelli di carica per via del mantenimento) sono molto lunghi, arrivando in un caso anche fino a 27 ore per la carica, ed è quindi spesso impossibile completarli in un'unica sessione, per ovvi motivi riguardanti gli orari di utilizzo del laboratorio. Si è così deciso, per quanto riguarda la visualizzazione grafica che verrà utilizzata, di rappresentare il punto in questione con un valore che assume la media aritmetica tra la tensione che la batteria ha nel momento dell'interruzione e la tensione che la batteria assume nel momento in cui il processo viene ripreso. Lo stesso vale per la corrente. Per quanto riguarda il calcolo del rendimento, questo evento si può considerare del tutto trascurabile, in quanto l'errore introdotto è molto basso.

3.2.2 Operazioni di calcolo

Come visto precedentemente, il rendimento in corrente viene calcolato nel seguente modo:

$$\eta_i = \frac{\int_0^{t_s} i_s(t) dt}{\int_0^{t_c} i_c(t) dt}$$

e, nel caso descritto, visto che durante la scarica e per buona parte della carica viene erogata e assorbita della corrente costante, si può riscrivere la formula come:

$$\eta_i = \frac{I_s N_s \Delta T}{I_{cb} N_{cb} \Delta T + \sum_{k=1}^{N_{ct}} i_{ct}(k \Delta T) \Delta T}$$

dove I_s è la corrente costante utilizzata in scarica, I_{cb} è la corrente costante utilizzata nella fase *bulk* della carica, ΔT è l'intervallo di tempo di 10 minuti, N_s è il numero di acquisizioni di corrente costante in scarica, N_{cb} è il numero di acquisizioni di corrente costante in carica durante la fase di *bulk*, i_{ct} è il valore della corrente durante la fase *taper* acquisita sempre ad intervalli di 10 minuti e N_{ct} è il numero di acquisizioni effettuate durante il periodo di *taper*.

Il rendimento in tensione, invece, è definito come:

$$\eta_v = \frac{V_{Ms}}{V_{Mc}}$$

e, nel caso trattato, possiamo rielaborare la formula nel seguente modo:

$$\eta_v = \left(\frac{\sum_{k=1}^{N_s} v_s(k\Delta T)}{N_s} \right) \left(\frac{\sum_{j=1}^{N_c} v_c(j\Delta T)}{N_c} \right)^{-1}$$

dove v_s e v_c sono i valori della tensione in scarica e carica acquisiti ad intervalli ΔT e N_c è il numero di acquisizioni totali durante il processo di carica.

Infine, il rendimento energetico si ottiene con la formula:

$$\eta_e = \frac{\int_0^{t_s} i_s(t)v_s(t)dt}{\int_0^{t_c} i_c(t)v_c(t)dt}$$

che può essere rivista in questo modo:

$$\eta_e = \frac{\sum_{k=1}^{N_s} v_s(k\Delta T)I_s N_s \Delta T}{\sum_{j=1}^{N_{cb}} v_{cb}(j\Delta T)I_{cb} N_{cb} \Delta T + \sum_{n=1}^{N_{ct}} v_{ct}(n\Delta T)i_{ct}(n\Delta T)\Delta T}$$

con v_{cb} e v_{ct} che rappresentano le tensioni acquisite durante le fasi di *bulk* e *taper*; k , j e n sono variabili intere positive.

3.3 Setup del banco di lavoro

Le batterie sono connesse agli strumenti quali generatori, carichi attivi e multimetri tramite cavi con terminali a “banana”. Sia le batterie Enersys che le FIAMM sono dotate di connettori filettati, a ciascuno dei quali è stata fissata con dei bulloni una rondella saldata assieme ad una boccola, permettendo così l’utilizzo dei connettori a “banana”. Per evitare problemi elettrici dovuti ai cavi durante le scariche a correnti più elevate (vedremo successivamente che sono state eseguite delle scariche fino a 20 A), sono stati scelti dei cavi di sezione maggiore, su cui sono stati creati dei connettori a “banana” appositi.

Il controllo della temperatura viene effettuato tramite un termometro, che permette inoltre di misurare l’umidità.

Per i processi di carica, sono stati utilizzati più generatori di diverso tipo, in modo da poter eseguire più test in parallelo su più batterie. Gli alimentatori utilizzati sono:

- GW Instek GPS 3030 DDS: in grado di fornire una tensione continua massima di 30 V e una corrente continua di 3 A. Viene utilizzato solitamente nella fase finale del processo di carica, durante la *trickle charge*. La risoluzione in tensione è limitata a 0,1 V, perciò la regolazione della *float voltage* su questo strumento viene eseguita tarando il generatore con un multimetro dotato di maggior precisione;
- GW Instek SPD 3606 (S): è costituito da più uscite ed è in grado di fornire, utilizzando le combinazioni serie e parallelo disponibili, una tensione continua fino a 120 V con 3 A, oppure correnti continue fino a 12 A con 30 V. Viene utilizzato solitamente nelle fasi di *bulk charge* per le batterie Enersys.
- Lambda Genesis 760: può fornire tensioni continue fino a 40 V e correnti continue fino a 19 A, con una regolazione al centesimo per entrambe le grandezze. Viene utilizzato per tutte le fasi di carica.



Figura 3.2: Immagine del banco di misura durante lo svolgimento del calcolo di rendimento.

I processi di scarica vengono eseguiti utilizzando il carico attivo Array 3711A, in grado di assorbire potenze fino a 300 W, con limiti massimi di corrente continua di 30 A e di tensione continua di 360 V. È dotato di una manopola che consente di variare il valore di tensione e corrente durante il test.

Per le misure di tensione ai capi delle batterie, vengono utilizzati i seguenti multimetri, la cui trattazione si limiterà al loro utilizzo come voltmetri:

- Agilent U1241B: multimetro portatile in grado di misurare tensioni con una risoluzione al centesimo di Volt per tensioni superiori a 10 V, e al millesimo di Volt per tensioni minori di 10 V. Ad ogni modo, lo strumento è adeguato per eseguire qualsiasi misura in questo particolare test.
- HP 3478A: è un multimetro da banco in grado di misurare tensioni con una risoluzione di 4 cifre, per come è stato impostato per questo test. Questo multimetro ha la possibilità di essere collegato e utilizzato con appositi software da un computer, caratteristica che verrà sfruttata per altre tipologie di test non affrontate in questa relazione.

Questi multimetri vengono impiegati per misurare la tensione ai capi della batteria, ed i cavi utilizzati per la misura vanno inseriti direttamente nelle boccole dell'accumulatore, e successivamente sopra a questi, i cavi del generatore o del carico attivo. Posizionando i cavi in maniera inversa, mentre avviene un passaggio di corrente si produce una caduta di tensione non trascurabile che il terminale a "banana" del generatore o del carico attivo introduce nella misura.

In figura 3.2 si può osservare il banco di prova dove sono presenti tutte e quattro le batterie sotto test, due generatori GW Instek GPS 3030 DDS e un Lambda Genesis 760, due Array 3711A, un multimetro HP 3478A e tre Agilent U1241B.

3.4 Risultati ottenuti

Di seguito verranno mostrati per ciascuna batteria i test effettuati, riportando le grandezze principali e i profili di carica e scarica più interessanti. Per ogni batteria sono stati eseguiti i calcoli del rendimento in due modalità differenti, per un totale di otto processi di carica e scarica. Le scelte riguardanti le correnti costanti utilizzate durante i processi di scarica sono

state fatte consultando i valori forniti dal costruttore, riportati nelle tabelle del capitolo 2.

Energys Datasafe 12HX360+ N°1

Verranno calcolati i rendimenti su due sessioni di carica e scarica che hanno in comune la stessa modalità di scarica, ma diversa modalità di carica.

Primo test

Prima di iniziare il test, viene eseguita una misura della tensione a vuoto della batteria, che presenta un valore di 13,04 V. Viene eseguita una scarica di azzeramento con corrente costante di 10 A per 10 ore e 40 minuti, arrivando ad una tensione sotto carico di 10,39 V (1,73 Vpc), fornendo 106,7 Ah totali. La batteria viene lasciata riposare e viene in seguito misurata la tensione a vuoto, che è di 11,52 V (1,92 Vpc).

Successivamente, viene eseguito il processo di carica, fornendo una corrente costante di 3 A per circa 26 ore e 50 minuti, fino ad arrivare alla fase *taper* (che dura altre 6 ore e 20 minuti) in cui è stata impostata una tensione di mantenimento di 13,68 V. In figura 3.3 sono riportati i profili di carica in tensione e corrente appena spiegati. La batteria viene lasciata a riposo e la tensione a vuoto misurata ai suoi capi è di 12,94 V (2,16 Vpc).

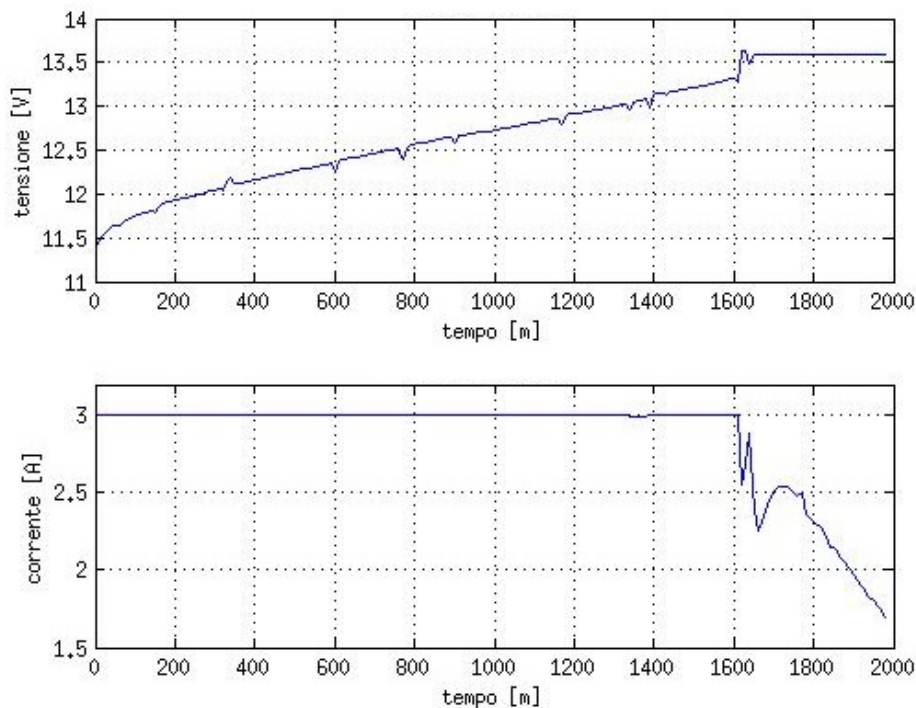


Figura 3.3: *Primo processo di carica della Energys N°1.*

I dati ricavati in questa fase di carica sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 95$ Ah;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 12,72$ V;
- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1202,23$ Wh.

Il processo di scarica viene effettuato con una corrente costante di 16,6 A (da utilizzare per scaricare la batteria in 5 ore, quindi di capacità C_5), fino ad arrivare nuovamente alla tensione

di 10,39 V dopo 5 ore e 6 minuti. Si può osservare il profilo di scarica in figura 3.4. La batteria a riposo avrà successivamente una tensione 11,66 V (1,94 Vpc). I dati ricavati in questo processo sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 84,66 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 11,72 \text{ V}$;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 1025,76 \text{ Wh}$.

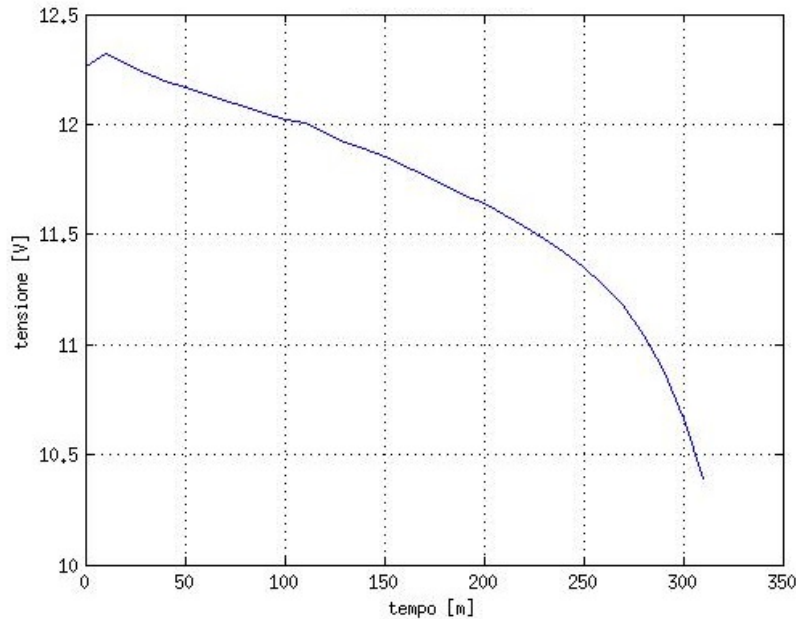


Figura 3.4: *Primo processo di scarica della Energys N°1.*

A questo punto è possibile calcolare i tre rendimenti principali di questo primo test di carica e scarica:

$$\eta_i = \frac{84,66Ah}{95Ah} = 0,89 \quad \eta_v = \frac{11,72V}{12,72V} = 0,92 \quad \eta_e = \frac{1025,76Wh}{1202,23Wh} = 0,85$$

Secondo test

Il secondo test viene eseguito in maniera analoga al primo. La batteria viene caricata, questa volta, utilizzando una corrente costante di 5,85 A per 11 ore e 47 minuti, fino ad arrivare ad una tensione di mantenimento impostata a 13,68 V. La carica continua in mantenimento per altre 12 ore e 40 minuti. La tensione a vuoto misurata dopo il riposo è di 12,9 V (2,25 Vpc). I dati ricavati sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 90,55 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 13,23 \text{ V}$;
- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1181,45 \text{ Wh}$.

Il processo di scarica viene eseguito in maniera identica al primo test, utilizzando una corrente continua di 16,6 A per 4 ore e 57 minuti, fino ad arrivare alla tensione sotto carico di 10,39 V. I dati numerici ricavati sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 82,17 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 11,54 \text{ V}$;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 990,17 \text{ Wh}$.

Si è scelto di mettere i grafici degli andamenti relativi a questo test nell'appendice, in quanto sono molto simili a quelli presenti nel primo test. A questo punto è possibile calcolare i tre rendimenti di questo secondo processo di carica e scarica:

$$\eta_i = \frac{82,17Ah}{90,55Ah} = 0,91 \quad \eta_v = \frac{11,54V}{13,23V} = 0,87 \quad \eta_e = \frac{990,17Wh}{1181,45Wh} = 0,83$$

Energys Datasafe 12HX360+ N°2

Nel calcolo dei rendimenti della batteria Energys N°2, a differenza della N°1, si utilizzeranno nei due test le stesse modalità di carica ma diverse modalità di scarica.

Primo test

Prima di iniziare il test, viene misurata la tensione a vuoto della batteria, che ha un valore di $13,08 \text{ V}$. Viene effettuata la scarica di azzeramento usando una corrente di 10 A per 10 ore e 18 minuti , facendo erogare alla batteria 103 Ah fino ad una tensione di $10,41 \text{ V}$ ($1,735 \text{ Vpc}$) sotto carico. La misura a vuoto, dopo aver lasciato l'accumulatore a riposo dà un valore di $11,48 \text{ V}$ ($1,91 \text{ Vpc}$).

Il processo di carica viene effettuato con una corrente costante di 6 A per 12 ore e 20 minuti , fino ad arrivare alla tensione di mantenimento impostata a $13,68 \text{ V}$, mantenendo la batteria in fase *taper* per altre 2 ore e 20 minuti . In figura 3.5 è riportato l'andamento dei profili di carica di questo processo. La tensione a vuoto misurata alla fine di questo processo, dopo aver fatto riposare la batteria, è di $12,85 \text{ V}$.

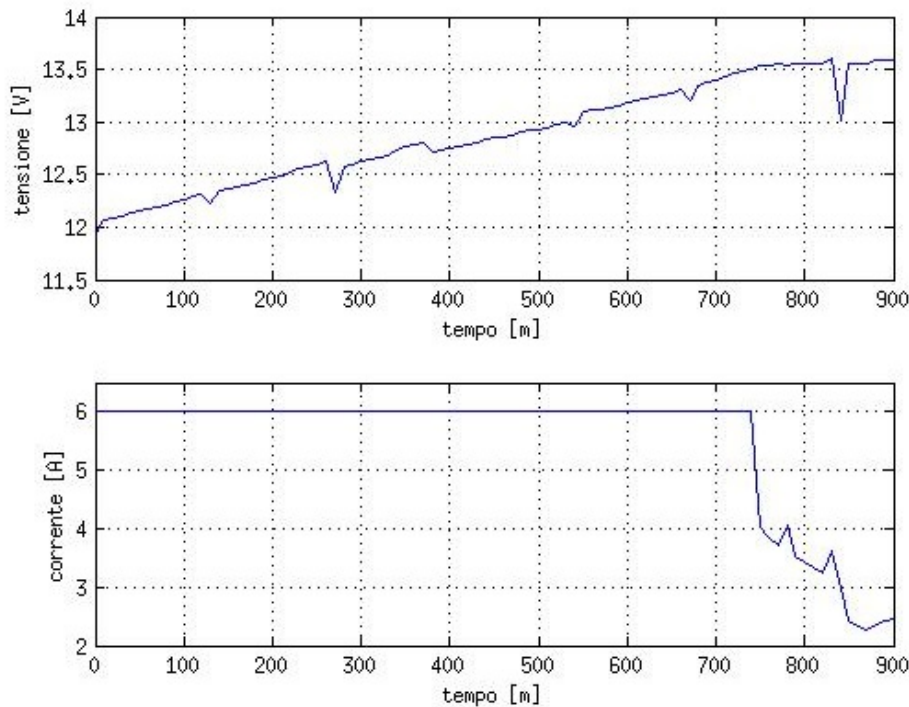


Figura 3.5: *Primo processo di carica della Energys N°2.*

I dati ricavati in questa fase sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 82,5 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 12,88 \text{ V}$;
- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1068,7 \text{ Wh}$.

La batteria viene poi scaricata con una corrente di $11,12 \text{ A}$ (corrente per la capacità C_8) fino alla tensione sotto carico di $10,41 \text{ V}$ in 7 ore (figura 3.6). La tensione a vuoto della batteria lasciata a riposo è di $11,61 \text{ V}$. I dati raccolti sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 77,84 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 11,79 \text{ V}$;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 939,75 \text{ Wh}$.

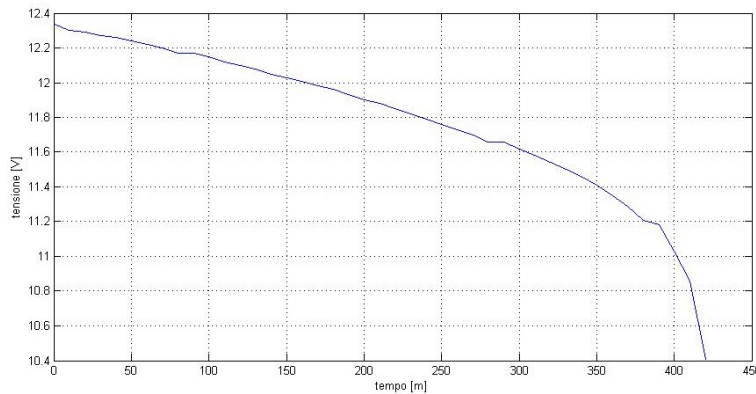


Figura 3.6: *Primo processo di scarica della Enersys N°2.*

I dati ricavati ci forniscono i seguenti rendimenti:

$$\eta_h = \frac{77,84Ah}{82,5Ah} = 0,94 \quad \eta_v = \frac{11,79V}{12,88V} = 0,92 \quad \eta_e = \frac{939,75Wh}{1068,7Wh} = 0,88$$

Secondo test

Nel secondo test viene eseguito un processo di carica identico a quello eseguito nel primo test: la batteria viene caricata con 6 A per 9 ore fino alla tensione di mantenimento di $6,71 \text{ V}$, rimanendo in questa fase per altre 11 ore e 40 minuti. La tensione a vuoto misurata dopo che la batteria è stata lasciata a riposo ha un valore di $12,97 \text{ V}$. I principali dati ricavati sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 80,21 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 13,28 \text{ V}$;
- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1054,13 \text{ Wh}$.

La scarica di questo secondo test, invece, viene effettuata utilizzando una corrente di $16,6 \text{ A}$ (corrente per la capacità C_5) fino alla tensione di $10,41 \text{ V}$, impiegandoci 4 ore e 15 minuti. I dati raccolti sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 70,27 \text{ Ah}$;

- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 11,71 \text{ V}$;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 874,87 \text{ Wh}$.

Anche in questo caso i grafici sono riportati in appendice, in quanto gli andamenti sono simili a quelli presentati nel primo test. Si possono ora fornire i valori dei rendimenti:

$$\eta_i = \frac{70,27Ah}{80,21Ah} = 0,88 \quad \eta_v = \frac{11,71V}{13,28V} = 0,88 \quad \eta_e = \frac{874,87Wh}{1054,13Wh} = 0,83$$

FIAMM Monolite 6SLA160 N°1

In questi due test vengono utilizzate le stesse modalità di carica e modalità di scarica differenti.

Primo test

Viene fatta una misura sulla tensione a vuoto prima di iniziare il test, che risulta avere un valore di 6,42 V. Successivamente viene eseguita la scarica di azzeramento con una corrente di 16 A per 10 ore e 12 minuti, facendo erogare alla batteria 163,2 Ah totali, fino ad arrivare a una tensione di 5,4 V (1,8 Vpc) sotto carico. A questo punto la tensione a vuoto, misurata dopo il periodo di riposo, vale 5,78 V (1,93 Vpc).

La carica viene eseguita con una corrente costante di 11 A per 11 ore e 10 minuti, fino alla tensione di mantenimento impostata a 6,81 V, e la carica continua nella fase *taper* per altre 8 ore e 20 minuti (in figura 3.7 ci sono i profili di carica della tensione e della corrente). La tensione a vuoto, dopo aver lasciato la batteria a riposo, è di 6,42 V (2,14 Vpc).

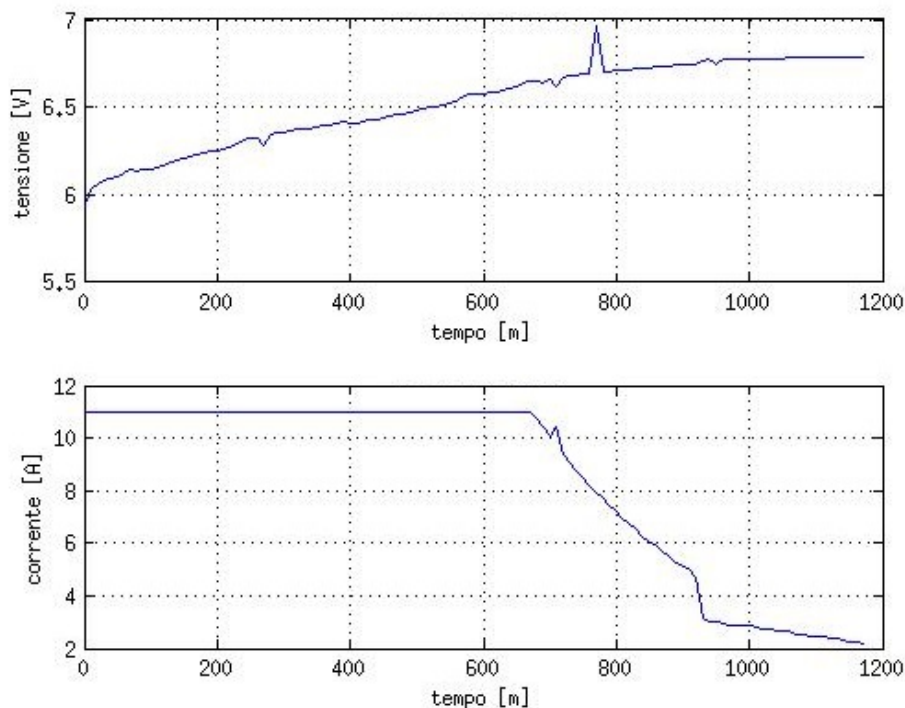


Figura 3.7: *Primo processo di carica della FIAMM N°1.*

I dati ricavati sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 165,46 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 6,52 \text{ V}$;

- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1073,65 \text{ Wh}$.

La scarica viene effettuata con una corrente di 20 A (corrente per la capacità C_8) per 8 ore e 8 minuti fino ad arrivare alla tensione di 5,25 V (1,75 Vpc). La tensione a vuoto di fine scarica, dopo il riposo, vale 5,82 V. In figura 3.8 è possibile vedere il profilo di scarica. I dati raccolti da questo processo sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 159,33 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 5,84 \text{ V}$;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 954,02 \text{ Wh}$.

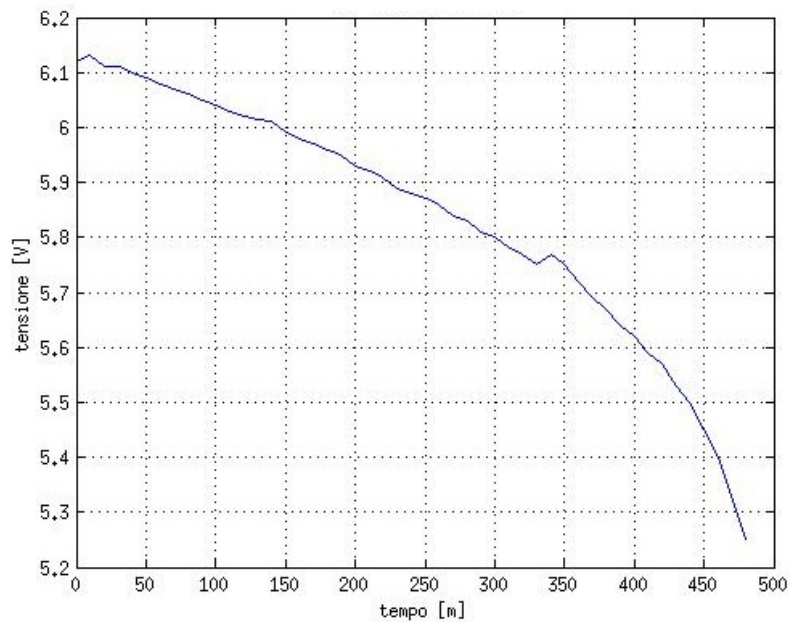


Figura 3.8: *Primo processo di scarica della FIAMM N°1.*

Con questi dati è possibile calcolare i valori dei tre principali rendimenti, considerando che la tensione di fine scarica è quella di 5,4 V (in quanto durante il processo di azzeramento ci siamo fermati a tale valore):

$$\eta_i = \frac{159,33Ah}{165,46Ah} = 0,96 \quad \eta_v = \frac{5,84V}{6,52V} = 0,89 \quad \eta_e = \frac{954,02Wh}{1073,65Wh} = 0,89$$

Secondo test

Questo test ha il medesimo processo di carica del precedente: la carica viene effettuata con una corrente di 11 A per 9 ore e 30 minuti, fino al raggiungimento della tensione di mantenimento di 6,81 V, rimanendo in quest'ultima fase per 15 ore e 30 minuti. La tensione a vuoto, dopo esser stata a riposo, è di 6,44 V. I dati numerici ricavati sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 166,51 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 6,60 \text{ V}$;
- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1088,52 \text{ Wh}$.

Il processo di scarica viene eseguito, diversamente dal test precedente, utilizzando una corrente di 16 A (corrente per la capacità C_{10}), raggiungendo la tensione sotto carico di 5,25 V in 10 ore e 14 minuti. I valori delle grandezze per calcolare i rendimenti sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 163,73 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 5,76 \text{ V}$;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 968,88 \text{ Wh}$.

I grafici di questo test sono riportati in appendice, mentre rendimenti sono:

$$\eta_i = \frac{163,73Ah}{166,51Ah} = 0,98 \quad \eta_v = \frac{5,76V}{6,60V} = 0,87 \quad \eta_e = \frac{968,88Wh}{1088,52Wh} = 0,89$$

FIAMM Monolite 6SLA160 N°2

I due test differiscono tra loro nelle modalità di carica e hanno le medesime modalità di scarica.

Primo test

La tensione a vuoto della batteria, prima di iniziare il test, è di 6,39 V. Viene eseguita la scarica di azzeramento con la corrente continua di 20 A per 8 ore e 12 minuti fino alla tensione di 5,25 V, facendo erogare alla batteria 164 Ah totali. La tensione a vuoto ai capi dell'accumulatore dopo il periodo di riposo è di 5,86 V (1,95 Vpc).

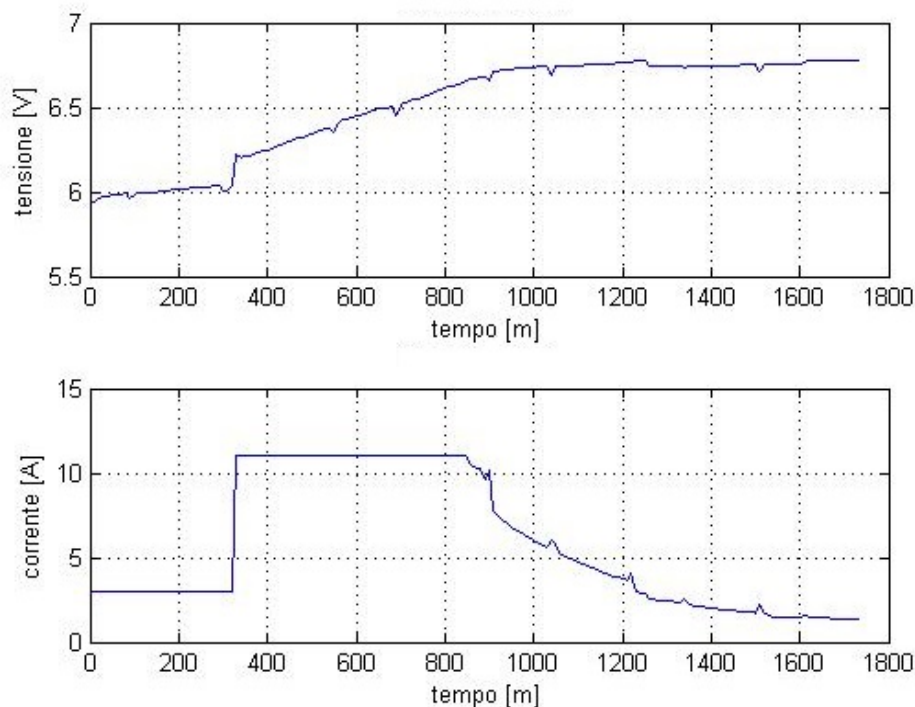


Figura 3.9: *Primo processo di carica della FIAMM N°2.*

La prima carica viene eseguita in maniera diversa da quelle effettuate sulle altre batterie, utilizzando prima una corrente costante di 3 A per 5 ore e 25 minuti e, successivamente, con una corrente costante di 11 A per 8 ore e 25 minuti, fino alla solita *float voltage* di 6,81 V; la carica continua a tensione costante per altre 14 ore e 40 minuti (andamenti in figura 3.9). La tensione a vuoto finale, dopo il riposo, è di 6,45 V. I dati ricavati sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 166,88 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 6,51 \text{ V}$;
- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1075,05 \text{ Wh}$.

Il processo di scarica viene effettuato utilizzando una corrente di 20 A (corrente per la capacità C_8) per 8 ore e 13 minuti, fino alla tensione di 5,25 V sotto carico (profilo di scarica in figura 3.10). Il valore della tensione a vuoto dopo il riposo è di 5,8 V. I dati raccolti da questo processo sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 164,33 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 5,84 \text{ V}$;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 993,47 \text{ Wh}$.

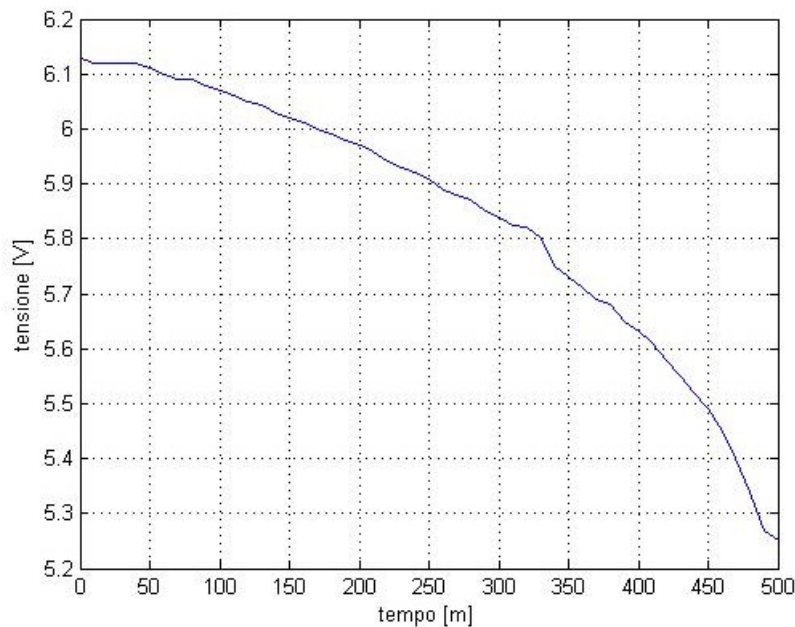


Figura 3.10: *Primo processo di scarica della FIAMM N°2.*

I rendimenti valgono:

$$\eta_i = \frac{164,33Ah}{166,88Ah} = 0,98 \quad \eta_v = \frac{5,84V}{6,51V} = 0,91 \quad \eta_e = \frac{993,47Wh}{1075,05Wh} = 0,92$$

Secondo test

La carica viene eseguita questa volta con una corrente costante di 12 A per 9 ore e 40 minuti, fino alla tensione di mantenimento impostata questa volta a 6,92 V (eseguendo così una carica semi - veloce); dopodiché la carica continua a tensione costante per altre 12 ore e 40 minuti. La tensione a vuoto misurata a fine carica dopo il riposo della batteria è di 6,45 V. I dati ricavati sono:

- la batteria ha assorbito una capacità di $C_c = 168,22 \text{ Ah}$;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MC} = 6,64 \text{ V}$;

- l'energia fornita alla batteria è di $E_c = 1102,43$ Wh.

Il processo di scarica viene effettuato come nel primo test usando la corrente costante di 20 A per 8 ore e 23 minuti fino a 5,25 V. I dati raccolti sono:

- la batteria ha erogato una capacità $C_s = 167,67$ Ah;
- la tensione media durante il processo è di $V_{MS} = 5,86$ V;
- l'energia erogata dalla batteria è di $E_s = 996,32$ Wh.

I grafici degli andamenti di questo test sono in appendice. I rendimenti ricavati sono:

$$\eta_i = \frac{167,67Ah}{168,22Ah} = 0,99 \quad \eta_v = \frac{5,86V}{6,64V} = 0,88 \quad \eta_e = \frac{996,32Wh}{1102,43Wh} = 0,90$$

3.5 Analisi e considerazioni

Si possono fare diverse considerazioni osservando i valori dei rendimenti calcolati, che possono essere riassunti schematicamente come segue (M sta per mantenimento):

Energys N°1	Carica [A]	Scarica [A]	η_i	η_v	η_e
Primo test	3 + M	16,6	0,89	0,92	0,85
Secondo test	5,85 + M	16,6	0,91	0,87	0,83

Energys N°2	Carica [A]	Scarica [A]	η_i	η_v	η_e
Primo test	6 + M	11,12	0,94	0,92	0,88
Secondo test	6 + M	16,6	0,88	0,88	0,83

FIAMM N°1	Carica [A]	Scarica [A]	η_i	η_v	η_e
Primo test	11 + M	20	0,96	0,89	0,89
Secondo test	11 + M	16	0,98	0,87	0,89

FIAMM N°2	Carica [A]	Scarica [A]	η_i	η_v	η_e
Primo test	3 + 11 + M	20	0,98	0,91	0,92
Secondo test	12 + M	20	0,99	0,88	0,90

Si può innanzitutto affermare che tutte e quattro le batterie hanno dei rendimenti in corrente elevati, con il valore minimo di 0,88 ricavato nel secondo test della Energys N°2 e con il valore massimo di 0,99 nel secondo test della FIAMM N°2. Non sono state utilizzate correnti troppo elevate né in carica né in scarica, perciò i dati ottenuti variano leggermente per ogni singola batteria, ma sono più che sufficienti per fare diverse considerazioni.

- Si conferma il fatto che, a parità di tipologia di carica, scaricando le batterie con correnti più elevate, il rendimento in corrente cala (in questo modo si verifica la perdita di parte della capacità). Questa considerazione si può fare osservando i test effettuati sulla Energys N°2 e sulla FIAMM N°1. La Energys N°2 è passata da avere un rendimento di 0,94, scaricando con una corrente di 11,12 A, ad un rendimento di 0,88, scaricando con 16,6 A. La FIAMM N°2 è passata da 0,98, scaricando con 16 A, a 0,96 con 20 A. Osservando il rendimento energetico della Energys N°2, si può avere un'ulteriore conferma della perdita di capacità all'aumentare della corrente di scarica: si passa da avere un rendimento di 0,88 a 0,83. Per quanto riguarda la FIAMM N°1, il rendimento energetico non fornisce tale indicazione in quanto vale 0,89 in entrambi i test eseguiti. L'uguaglianza dei due

rendimenti è dovuta al fatto che durante il processo di carica del secondo test la batteria è rimasta in mantenimento molto a lungo, 15 ore e 30 minuti, con delle correnti relativamente alte, aumentando così l'energia totale fornita all'accumulatore e abbassando il rendimento energetico, fino a farlo diventare uguale a quello del primo test. In generale bisogna considerare che le modalità di carica rimangono uguali, ma non è possibile controllare la corrente di carica durante la fase di *taper* eseguita a tensione costante. Questo vuol dire che è impossibile avere due profili di corrente di carica identici.

- Per quanto riguarda invece i test in cui viene eseguita una scarica uguale e cariche differenti, bisogna fare un discorso più complesso. Osservando i rendimenti in corrente dei test eseguiti sulla Enersys N°1 e sulla FIAMM N°2, si può dire che le batterie che sono state caricate con correnti più elevate hanno rendimento maggiore. Infatti nella Enersys N°1 il test con carica a 5,85 A ha portato ad un rendimento di 0,91, invece il test con 3 A a 0,89. Lo stesso per la FIAMM N°2 dove, caricando con 12 A, si è ottenuto un rendimento di 0,99, rispetto al 0,98 del test eseguito con 3 e 11 A consecutivamente. Ma analizzando il rendimento energetico, ci si accorge che l'efficienza energetica maggiore si ha quando la batteria viene caricata con correnti più basse: per la Enersys N°1, caricando con 3 A, si ottiene un rendimento energetico di 0,85 che è maggiore del 0,83 ottenuto caricando con corrente di 5 A; per la FIAMM N°2 si vede analogamente che, caricando con 3 e 11 A consecutivamente, si ottiene un rendimento di 0,92 rispetto al 0,90 ottenuto caricando con 12 A. Si può affermare che caricando con correnti più elevate si perde efficienza energetica, ma questo non influisce sul rendimento in corrente.
- Il rendimento in tensione non fornisce molte informazioni, in quanto più una batteria rimane nello stato di mantenimento durante il processo di carica, più sarà basso il suo rendimento. Ad esempio, la batteria Enersys N°1, che ha una fase *taper* che dura 12 ore e 40 minuti nel suo secondo test, e la FIAMM N°1, che nel suo secondo test ha una fase di mantenimento che dura 15 ore e 30 minuti, hanno un rendimento in tensione di 0,87, il più basso tra tutti i test eseguiti. Invece, la batteria Enersys N°1, che nel primo test ha una fase *taper* di 6 ore e 20 minuti, e la batteria Enersys N°2, la cui fase di mantenimento nel primo test dura 2 ore e 20 minuti, hanno un rendimento di 0,92, il più alto tra tutti i test.

Oltre alle analisi dei rendimenti, si possono fare altre considerazioni riguardo al comportamento degli accumulatori durante l'esecuzione dei vari test.

- Le due batterie Enersys al primo utilizzo presentano una tensione a vuoto molto elevata, con un valore decisamente più alto rispetto a quelli consigliati dai costruttori. Questo è un indice di sovraccarica, infatti, durante la scarica di azzeramento, le batterie hanno fornito una capacità molto più alta rispetto alla loro capacità nominale. Ad esempio, la Enersys N°1 ha erogato 106,7 Ah, fornendo ben 17,7 Ah in più della sua capacità nominale.
- Dai datasheet delle batterie Enersys è possibile vedere che la tensione a vuoto, nel caso in cui la batteria sia completamente carica, vale 12,84 V. Le tensioni a vuoto rilevate sulle batterie, mentre si trovano nello stato di carica completa, sono maggiori rispetto al valore indicato dai costruttori. Questi valori non sono necessariamente errati, in quanto i test di rendimento non sono stati eseguiti a temperatura controllata, temperatura che influenza il valore della tensione a vuoto ai capi della batteria (per questo viene fornita la tabella di correzione dei valori, riportata al capitolo 2). Le batterie FIAMM, invece, presentano delle tensioni a vuoto in linea con i valori forniti dai datasheet, anche se le misure vengono effettuate con una temperatura diversa da quella nominale.

- Il fenomeno del *coup de fouet* non è stato rilevato, in quanto non si percepisce chiaramente dai grafici tracciati questo fenomeno della parte iniziale della scarica delle batterie piombo - acido. Probabilmente, utilizzando un intervallo di campionamento ΔT minore (almeno di 20 secondi) all'inizio della scarica e zoomando successivamente sul grafico tracciato, sarebbe stato possibile rilevarlo, in quanto durante l'esecuzione di alcuni test ci si è resi conto che il fenomeno stava accadendo (osservando le cifre indicate dai multimetri), ma che purtroppo non è stato possibile cogliere con la procedura adottata.
- Osservando in generale i profili di scarica, si può constatare che nella parte finale della scarica di queste batterie la tensione scende più velocemente rispetto alla parte iniziale e centrale, proprio come indicato dalla teoria. Infatti, a partire da dopo gli 1,8 Vpc, il tempo che la tensione impiega per diminuire ulteriormente è molto basso, nell'ordine di qualche minuto. È quindi indifferente a livello pratico la scelta della tensione di fine scarica, in quanto gli Ah erogati variano di pochissimo.
- Quando inizia il processo di carica o di scarica e la batteria si trova a riposo, la tensione subisce una rapida variazione, verso l'alto per la carica e verso il basso per la scarica. Solitamente, osservando gli andamenti dei test effettuati, questo fenomeno può variare tra i 0,15 e i 0,68 V in base alla corrente utilizzata.
- Nei mantenimenti di lunga durata, per brevi momenti può capitare che l'energia erogata dal generatore, al posto di continuare a scendere, incominci a salire leggermente, per poi tornare a scendere nuovamente.
- La batteria Enersys N°2 ha uno SoH minore del 100%: prendendo ad esempio il primo test, in cui la batteria è stata scaricata con una corrente di 11,12 A (corrente da utilizzare per scaricare la batteria in 8 ore ottenendo la capacità nominale C_8), si calcola che vengono erogati 77,84 Ah. La capacità nominale C_8 è di 88 Ah, quindi è possibile fare una stima della stato di salute:

$$SoH = \frac{C_{8att}}{C_{8nom}} = \frac{77,84Ah}{88Ah} = 0,88$$

Il fatto che la Enersys N°2 ha uno SoH minore del 100% implica che la durata del tempo di scarica sarà minore di quella prevista. Infatti, sempre nel primo test, scaricando con 11,12 A, si è raggiunta la scarica completa in 7 ore anziché 8. Le altre batterie, che non presentano questo inconveniente, si scaricano rispettando molto bene i tempi indicati nei datasheet.

- Caricando la batteria FIAMM N°2 con una tensione di mantenimento di 6,92 V, superiore a quella nominale per eseguire una carica semi - veloce, non si sono riscontrate anomalie durante il test e questo fatto non ha influenzato in maniera percettibile i valori dei rendimenti.
- Eseguendo il prodotto tra gli Ah assorbiti o erogati durante un processo qualsiasi e il rispettivo valore di tensione media, si può ottenere una stima dell'energia in Wh assorbita o erogata in quel processo, che si avvicina molto a quella reale, calcolata in maniera precisa come illustrato in sezione 3.2.2.

Conclusioni

L'obiettivo della presente trattazione è stato quello di calcolare l'efficienza energetica di quattro accumulatori di carica elettrica, forniti dal Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione al Laboratorio di Elettronica di Potenza. Il calcolo del rendimento è stato necessario per capire se queste batterie potessero essere utilizzate per accumulare energia da fonti rinnovabili e per fornire energia con correnti di medio - bassa intensità, come quella che potrebbe essere impiegata in un ambiente domestico.

Dai risultati ottenuti, si può affermare che le batterie in questione possono essere utilizzate per questo tipo di applicazioni, in quanto possiedono dei rendimenti mediamente elevati. L'unico aspetto tecnologico che andrebbe migliorato su queste batterie è l'innalzamento della massima corrente di carica utilizzabile. I test effettuati rivelano inoltre una serie di aspetti comportamentali utili in fase di progettazione di eventuali sistemi di controllo, in modo da utilizzare al meglio questi accumulatori.

Le modalità operative impiegate permettono di disporre di risultati molto precisi, in quanto gli unici errori nei calcoli introdotti riguardano le imprecisioni dovute alle acquisizioni dei valori di tensione e corrente in maniera discreta.

Infine potrebbe rivelarsi interessante, per poter calcolare il rendimento in maniera più precisa, utilizzare delle apposite camere per il controllo della temperatura, con degli strumenti che acquisiscono i valori di tensione e corrente in maniera continua e automatizzata, visto la grande quantità di tempo che bisogna impiegare per eseguire questa tipologia di test. Sarebbe inoltre molto importante eseguire dei test in scarica a corrente costante e a resistenza costante, in modo da possedere delle informazioni complete riguardo il comportamento di questi accumulatori.

Bibliografia

- [1] Ru-shi Liu, Lei Zhang, Xueliang Sun, Hansan Liu, JiuJun Zhang: “*Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion - Vol. 1*”, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA (2012).
- [2] Rino A. Michelin, Andrea Munari: “*Fondamenti di chimica*”, CEDAM EDIZIONI (2012).
- [3] David Linden, Thomas B. Reddy: “*Handbook of Battery - Third Edition*”, McGraw - Hill (2001).

Pubblicazioni scientifiche

- [4] Zhenguo Yang, Jianlu Zhang, Michael C. W. Kintner-Meyer, Xiaochuan Lu, Daiwon Choi, John P. Lemmon, Jun Liu: “*Electrochemical Energy Storage for Green Grid*”, Chemical Reviews (2010).

Datasheet e manuali

- [5] Fabio Bignucolo: “*Accumulatori - Smart Grids : Reti elettriche intelligenti*” (2012).
- [6] “*Li-ion Batteries - the Application Engineer’s Perspective*”, Enersys (Maggio 2012).
- [7] “*EN-DS-HXHX+-PD-002 - Performance Data*”, Enersys (Giugno 2012).
- [8] “*EN-DS-HX+-RS-002 - Range Summary*”, Enersys (Ottobre 2012).
- [9] “*EN-HX-IOM-008 - Installation, Operation and Maintenance Instructions*”, Enersys (Giugno 2012).
- [10] “*Fiamm SLA Engieneering manual*”, FIAMM (Luglio 2007).
- [11] “*sla__ emea_ italian_ 0 - Range Brochure*”, FIAMM (Febbraio 2013).
- [12] “*sla__ others__ na_ english_ 0 - Discharge Data*”, FIAMM (Aprile 2012).
- [13] “*Manuale tecnico batterie al Piombo a ricombinazione interna*”, FIAMM (Novembre 1996).

Riferimenti web

- [14] <http://spazioinwind.libero.it/spray/> - “*Batterie al piombo - Caratteristiche e i limiti di utilizzo delle varie tipologie di batterie disponibili sul mercato*” (2007).
- [15] [http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_\(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity)).

- [16] <http://www.fiamm.com/Batterie-Industriali-SLA-Zone-25-typeLBU4L13-Prod-261-85>.
- [17] <http://www.enersys-emea.com/reserve/english/index.asp?lang=e>.
- [18] <http://www.reuk.co.uk/Lead-Acid-Batteries.htm>.
- [19] http://batteryuniversity.com/learn/article/lead_based_batteries.
- [20] <http://www.jgdarden.com/batteryfaq/carfaq2.htm>.

Elenco delle figure

1	Energia mondiale consumata in base al contributo in percentuale.	3
2	Schema di bilancio tra generazione e domanda di energia in un tipico caso di load shifting.	4
3	Diversi accumulatori di carica elettrica prodotti da Enersys	5
1.1	Pila Daniell.	7
1.2	Tipiche batterie primarie.	8
1.3	Potenza e tempi di scarica di varie tecnologie di accumulatori.	9
1.4	Potenza ed energia specifica in relazione al C_{rate} di varie tecnologie di batterie. .	10
1.5	Modello elettrico base di un accumulatore.	11
1.6	Durata di vita (numero di cicli di carica/scarica) di una batteria FIAMM - GS. Dati presi dai datasheet FIAMM.	12
1.7	Proprietà fisiche e chimiche della batteria piombo - acido.	15
1.8	Tensione nominale della cella in funzione della densità dell'elettrolita.	16
1.9	Rappresentazione della reazione $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$. Processo di scarica di una cella di una batteria piombo - acido.	17
1.10	Rappresentazione della reazione $2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$. Processo di carica di una cella di una batteria piombo - acido.	18
1.11	Batteria piombo - acido.	19
1.12	Proprietà dell'acido solforico.	20
1.13	Distribuzione del peso dei componenti di una batteria SLI e di una da trazione. .	21
1.14	Differenza tra lo spessore delle piastre di una batteria SLI e di una da trazione. .	23
1.15	Schema di una batteria VRLA.	25
1.16	Colpo di frusta durante la scarica lenta.	26
1.17	Profili di scarica con diverse correnti utilizzate di una batteria FIAMM - GS. Dati presi dai datasheet FIAMM.	26
1.18	Capacità nominale di un accumulatore a piombo - acido in funzione della corrente erogata; dipendenza della capacità disponibile dalla corrente di scarica per due diversi livelli di tensione di fine scarica.	27
1.19	Profilo di carica a tensione costante e carica a tensione costante a due stadi, per una singola cella.	28
1.20	Profilo di carica a corrente costante a uno e a due stadi, per una singola cella . .	29
1.21	Profilo di carica a potenza costante per una singola cella, senza e con mantenimento. .	30
1.22	Esempio di carica rapida.	31
2.1	Batteria Enersys Datasafe 12HX360+.	34
2.2	SoC in funzione della tensione a vuoto. Dati forniti dai datasheet Enersys. . . .	35
2.3	Correzione della Float Voltage in base alla temperatura. Dati forniti dai datasheet Enersys	35
2.4	Fattore di correzione in base alla temperatura.	36
2.5	Batteria Fiamm Monolite 6SLA160.	37

2.6	Tensione a vuoto rispetto lo stato di carica. Dati forniti dai datasheet FIAMM.	38
2.7	Resistenza interna e corrente di corto-circuito. Dati presi dai datasheet FIAMM.	38
2.8	Float voltage in funzione della temperatura e profili di carica ottimali.	39
2.9	Variazioni della capacità in funzione del tempo di scarica e della temperatura. . .	39
3.1	Esempio di un profilo di carica reale di questa tipologia di test.	42
3.2	Immagine del banco di misura durante lo svolgimento del calcolo di rendimento.	45
3.3	Primo processo di carica della Enersys N°1.	46
3.4	Primo processo di scarica della Enersys N°1.	47
3.5	Primo processo di carica della Enersys N°2.	48
3.6	Primo processo di scarica della Enersys N°2.	49
3.7	Primo processo di carica della FIAMM N°1.	50
3.8	Primo processo di scarica della FIAMM N°1.	51
3.9	Primo processo di carica della FIAMM N°2.	52
3.10	Primo processo di scarica della FIAMM N°2.	53
3.11	Secondo test della Enersys N°1.	63
3.12	Secondo test della Enersys N°2.	63
3.13	Secondo test della FIAMM N°1.	64
3.14	Secondo test della FIAMM N°2.	64

Appendice

Enersys Datasafe 12HX360+ N°1 - Secondo test

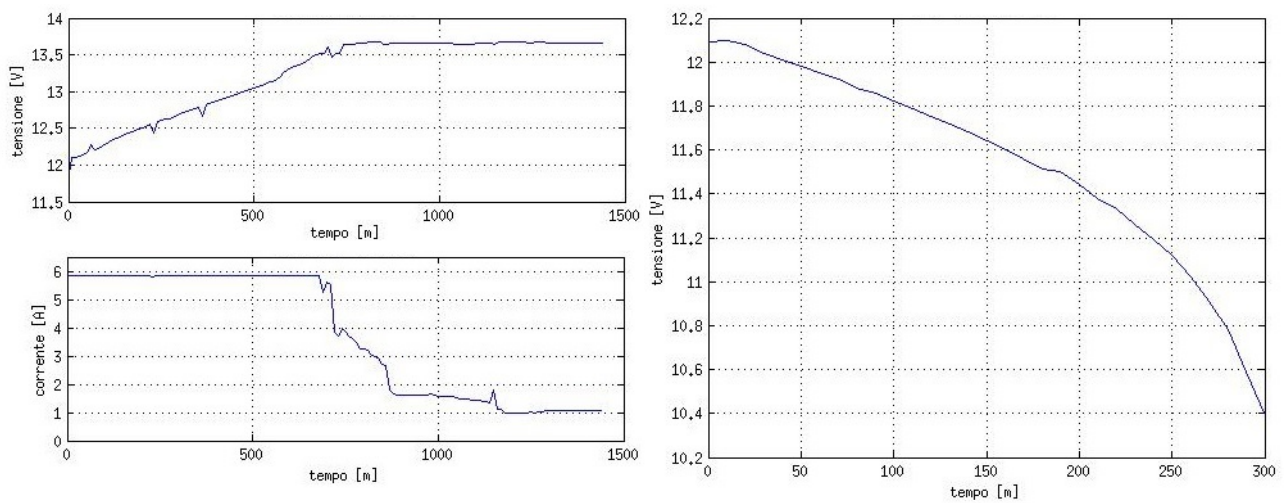


Figura 3.11: *Secondo test della EnerSYS N°1.*

Enersys Datasafe 12HX360+ N°2 - Secondo test

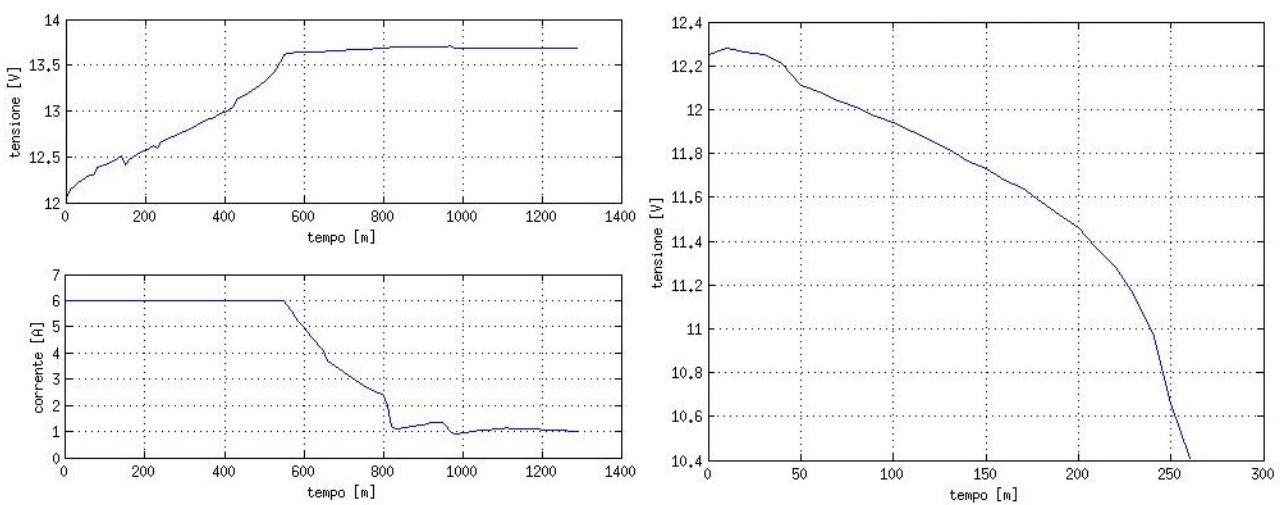


Figura 3.12: *Secondo test della EnerSYS N°2.*

FIAMM Monolite 6SLA160 N°1 - Secondo test

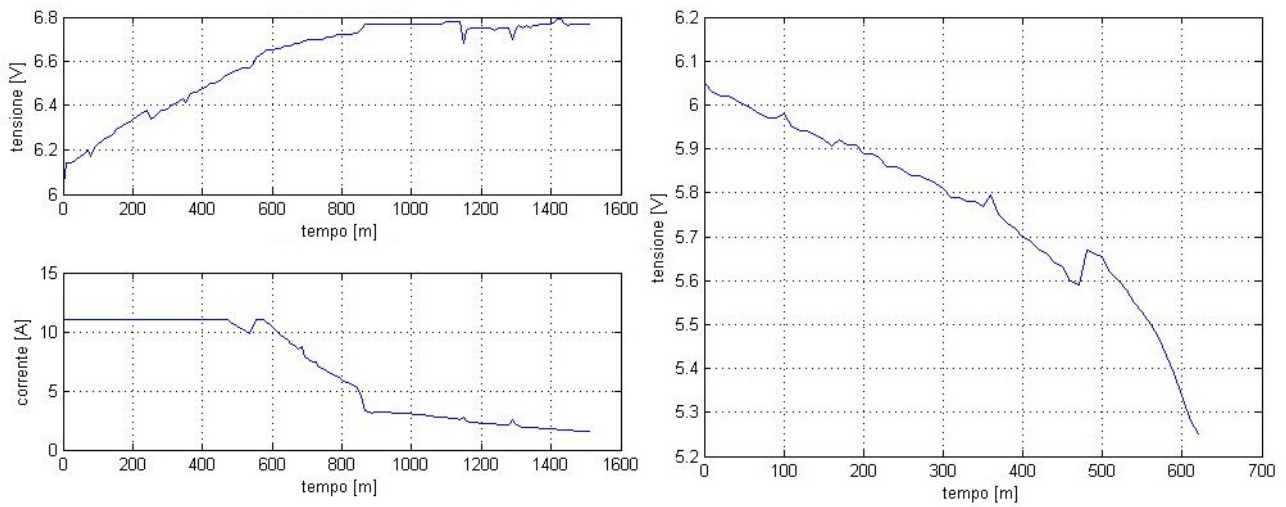


Figura 3.13: Secondo test della FIAMM N°1.

FIAMM Monolite 6SLA160 N°2 - Secondo test

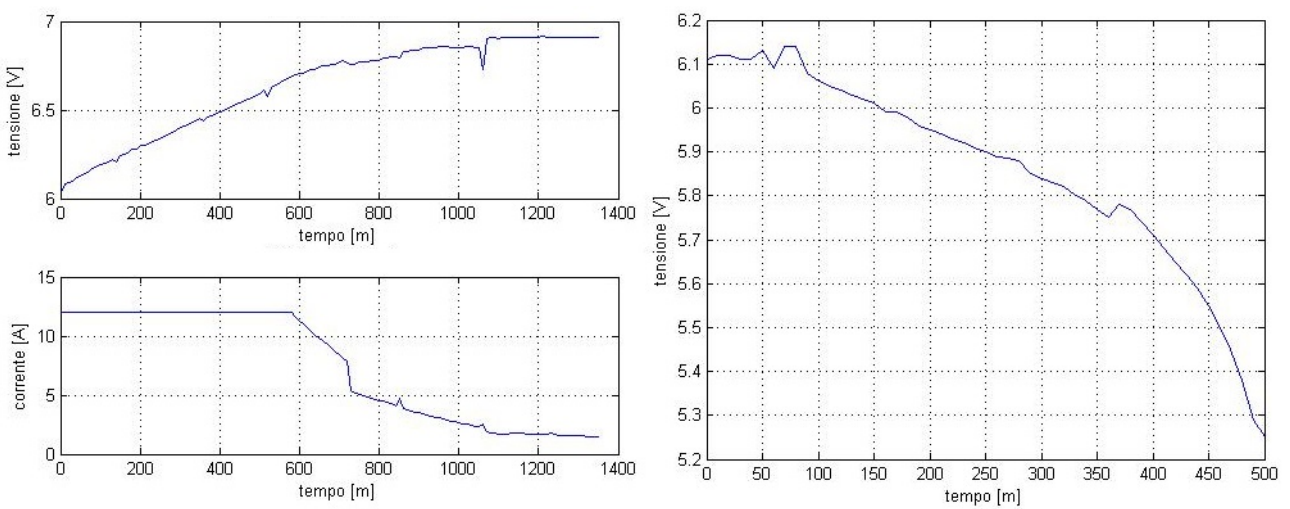


Figura 3.14: Secondo test della FIAMM N°2.