

PILE E BATTERIE. ENERGIA PER LA VITA MODERNA

di Gianluca Lapini *

La miriade di dispositivi portatili e di gadget elettronici di ogni tipo che ci siamo abituati a utilizzare in continuazione (telefoni, radio, iPod, orologi, telecomandi, macchine fotografiche, giocattoli, pacemaker, apparecchi acustici, eccetera) dipendono per il loro funzionamento dalle piccole o grandi batterie, che portano al loro interno. L'articolo ripercorre brevemente la storia della invenzione di alcuni dei più comuni tipi di pile e batterie attualmente utilizzate, e dei grandi gruppi industriali che le producono.

* Ingegnere. Già ricercatore presso CISE e CESI Ricerca S.p.a.

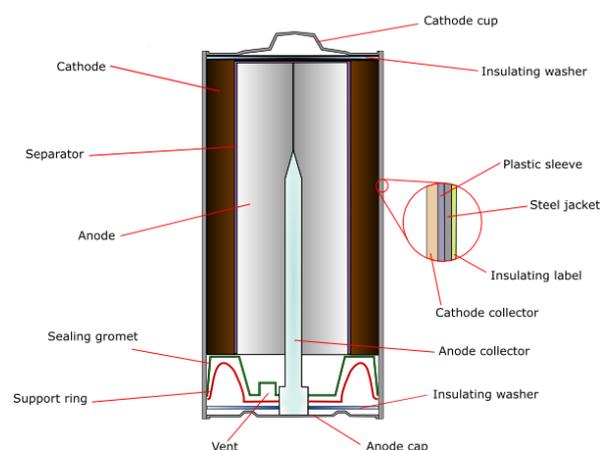
Dalla invenzione della pila di Volta (1799) in poi, le batterie elettriche divennero non solo un indispensabile strumento nel laboratorio di ogni scienziato che studiasse i fenomeni elettrici (in precedenza, per produrre quantità significative di elettricità si poteva fare affidamento solamente sulle macchine elettrostatiche a sfregamento e su accumulatori di cariche quali le *bottiglie di Leida*), ma anche la fonte di elettricità che mise in moto i primi fondamentali utilizzi pratici delle «correnti deboli» quali i telegrafi e i telefoni (per un approfondimento si veda l'articolo: "Il dibattito sulla Forza Elettromotrice della Pila di Volta" pubblicato sul n° 01-marzo 1998 di Emmeciquadro).

Non abbiamo qui lo spazio, né l'intenzione, di ripercorrere dagli inizi la storia dello sviluppo dei numerosi tipi di batterie, ricaricabili e non, che furono inventati nel corso dell'Ottocento e del Novecento, e delle macchine e dei dispositivi che le utilizzavano. Ci limitiamo a un brevissimo accenno alla pila Daniell -inventata nel 1836 da John Frederic Daniell (1790-1845)- e alla pila Leclanché -inventata nel 1866 da Georges Leclanché (1839-1882) - che per decenni diedero energia soprattutto alle reti telegrafiche, e poi a quelle telefoniche; né può mancare un accenno alle batterie ricaricabili al piombo, inventate nel 1859 dal fisico francese Gaston Planté (1834-1889) e perfezionate verso il 1890 dal lussemburghese Henri Tudor (1859-1928), che ebbero, e hanno tuttora, amplissimi utilizzi in campo ferroviario e automobilistico.

Le pile a secco

La nostra storia inizia nei primi anni della seconda guerra mondiale, quando le truppe americane, specialmente quelle del *U.S. Army's Signal Corps*, che combattevano sui fronti del Pacifico, si trovarono in difficoltà a utilizzare le loro radio ricetrasmittenti portatili (sia quelle portate a spalla, sia i primi tipi di *walkie-talkie*) a causa delle pile a zinco-carbone che le alimentavano. La richiesta di questo tipo di batterie, brevettate fra il 1886 e il 1887 da Carl Gassner (1855-1942)¹, e definite «a secco» in

Structure of an Alkaline/Manganese dioxide cell



quanto basate su di un elettrolita non più liquido, ma in forma pastosa, era cresciuta enormemente allo scoppio della guerra. Si erano però presto verificati problemi per la loro produzione, a causa delle difficoltà di reperimento del biossido di manganese, una delle sostanze chimiche che venivano utilizzate al loro interno. Inoltre le batterie zinco-carbone si erano dimostrate un punto debole negli apparati radio portatili, in quanto, negli ambienti caldo-umidi, esse subivano un rapido degrado, sia perché i catodi di zinco tendevano a ossidarsi, sia perché il calore favoriva le reazioni interne che provocano la «autoscarica a vuoto» (cioè la progressiva perdita di capacità che si verifica anche in assenza di utilizzo); il risultato era che grossi stock di batterie fornivano prestazioni nettamente inferiori alle attese o addirittura arrivavano sui fronti operativi già praticamente inservibili. Questo problema fu fatto presente al *National Inventors Council*, un organismo federale nato per stimolare il contributo degli inventori allo sforzo bellico americano, e giunse per questo tramite all'attenzione di Samuel Ruben, un inventore indipendente che vantava già allora una invidiabile serie di brevetti.

Samuel Ruben e le batterie al mercurio

Samuel Ruben era nato ad Harrison, nel New Jersey, ed era cresciuto a New York. Fin da ragazzo si era appassionato all'elettricità, alle radio e alla chimica, e pur senza avere compiuto studi regolari era entrato in contatto con la *Columbia University*, divenendo uno stretto collaboratore di uno dei locali professori, che lo aveva molto aiutato ad approfondire le sue conoscenze.

Grazie all'interessamento e alla grande stima che Ruben si era guadagnato da parte di questa persona, nel 1923 aveva potuto ricevere da un ricco investitore newyorkese i capitali necessari a costruire un proprio piccolo laboratorio, in cambio della promessa di cedergli il 50% dei guadagni che avrebbe potuto ottenere con le sue invenzioni. Lavorando da solo, o al massimo con un paio di collaboratori, Ruben iniziò a sviluppare con grande lena alcune sue idee e nel giro di un paio d'anni ottenne un primo importante brevetto, per un nuovo tipo di raddrizzatore di corrente adatto ad alimentare le radio.

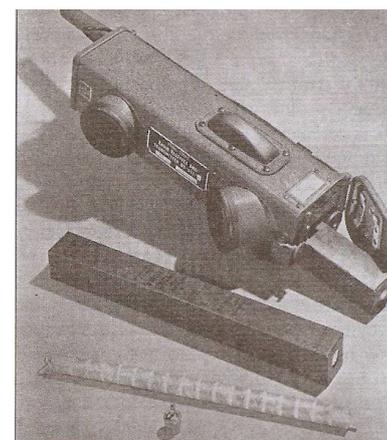
Nel 1925 questo brevetto fu ceduto alla *Mallory Company*, produttrice di componentistica elettrica ed elettronica, che ne curò la industrializzazione e lo sfruttamento commerciale, iniziando una pratica che Ruben avrebbe sempre mantenuto nella sua lunga e proficua carriera (circa trecento brevetti in cinquanta anni di attività), quella di non occuparsi dello sviluppo delle sue idee, ma di limitarsi a realizzare i prototipi di laboratorio, affidando poi ad altri la loro industrializzazione.

Quando gli fu sottoposto il problema delle batterie a zinco-carbone, Ruben iniziò a lavorare all'idea di come renderle veramente stagne, in modo da superare il problema del degrado provocato dalle condizioni ambientali, ma si rese presto conto che per superare decisamente i loro difetti doveva cambiare completamente tipo di batteria. Pensò quindi di utilizzare un tipo di cella elettrochimica allo zinco-ossido di mercurio, conosciuta fin dai primi del Novecento, ma che non aveva fino a quel momento trovato applicazione pratica. L'idea, notevolmente perfezionata da Ruben, si dimostrò molto buona, in quanto i prototipi realizzati resistevano molto bene alle condizioni ambientali nelle quali le pile zinco-carbone cedevano, erano in grado di conservare molto a lungo (anni) la loro carica iniziale durante l'immagazzinamento, e mantenevano costante la tensione più a lungo durante l'utilizzo; inoltre duravano da quattro a cinque volte di più ed erano più leggere e compatte delle batterie allo zinco-carbone².

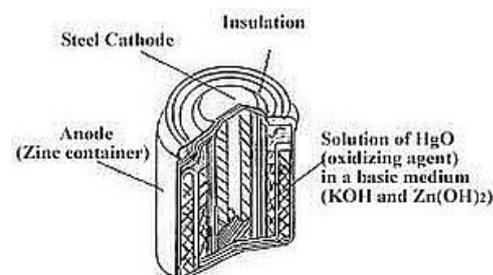
Si trattava a questo punto di iniziare la produzione industriale delle batterie e Ruben suggerì il nome della *Mallory*, società con la quale, come si è accennato, collaborava da tempo. La *Mallory* era però titubante a impegnarsi in tale impresa, non avendo alcuna esperienza precedente nel campo delle batterie. A superare le perplessità dell'azienda pensarono i militari, che insisterono molto con le loro esigenze: prevalse quindi il clima patriottico di quegli anni³ e probabilmente, anche il fatto che i militari erano disposti a pagare molto bene il prodotto. La produzione iniziò nel 1943, ma impiegò diversi mesi per superare le difficoltà iniziali, dovute alla penuria di materiali e alla messa a punto dei processi produttivi. Per consentire la produzione di massa il processo fu dato in licenza anche ad altre aziende; si arrivò quindi al 1945 quando la *Mallory* e un'altra azienda, la *Ray-o-Vac*, producevano ciascuna un milione di celle al giorno⁴.



L'inventore Samuel Ruben (1900-1988)



Walkie-talkie militare del periodo bellico con gli stack di pile al mercurio usate per l'alimentazione



Mercury Dry Cell Battery

Schema di pila al mercurio-zinco

Con la fine delle ostilità, successe per le batterie al mercurio quanto accadde anche per tanti altri prodotti che la poderosa macchina industriale americana aveva sfornato a valanga durante il periodo bellico: i megatoni dei militari si ridussero di vari ordini di grandezza, e la *Mallory* dovette quindi pensare a trovare nuovi mercati. Nel contempo iniziò un progetto di miglioramento delle caratteristiche e dei processi produttivi delle batterie, che non c'era stato tempo di portare avanti durante la guerra. Questo progetto, che vide ancora l'intervento di Ruben, durò diversi anni: fu infatti solo nel 1952, a dieci anni dalla produzione dei primi prototipi, che la *Mallory* immise sul mercato la versione definitiva delle batterie al mercurio, ormai producibili in un'ampia gamma di dimensioni e capacità. Questo tempo può sembrare lungo, ma nel frattempo l'invenzione dei *transistor* (concepiti nel 1948, ed entrati sul mercato verso il 1952) e la spinta alla miniaturizzazione dei circuiti elettronici avevano creato il terreno favorevole allo sviluppo della domanda di batterie nel settore civile, cosicché la *Mallory* si presentò sul mercato con il prodotto giusto, al momento giusto. I dispositivi elettronici che trassero più beneficio dall'utilizzo delle batterie al mercurio furono gli apparecchi acustici; essi furono tra i primi a utilizzare i *transistor*, ma già nel 1946 i primi tipi, che usavano ancora le valvole termoioniche (del tipo sub-miniatura), venivano alimentati con batterie al mercurio.

Gli orologi elettrici da polso furono gli altri dispositivi che beneficiarono dalla comparsa delle batterie al mercurio: anzi si può dire che essi divennero possibili solo quando furono disponibili delle batterie miniaturizzate. Il primo orologio elettrico da polso a comparire sul mercato, nel 1957, fu prodotto dalla società americana *Hamilton Electric*, seguito qualche anno dopo dal famoso *Bulova Accutron*, il primo che utilizzava un *transistor*⁵. Fu poi la volta dei *pacemaker* cardiaci a sfruttare le buone caratteristiche delle batterie al mercurio. Il primo apparecchio di questo genere fu impiantato con successo su un soggetto umano nel 1960 dal chirurgo William Chardack (1919-2011), che ne ottenne il brevetto insieme all'inventore Wilson Greatbatch (1919-2011).

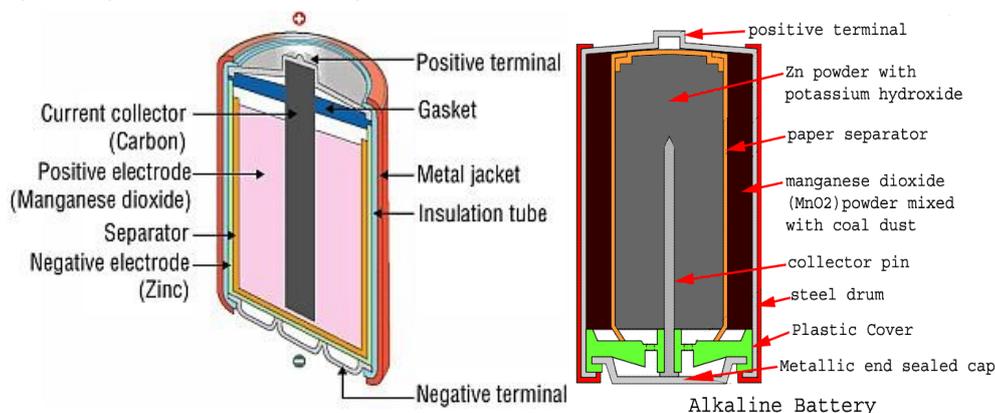
Le cinque batterie al mercurio che lo alimentavano fecero pienamente il loro dovere per 18 mesi, prima di essere sostituite e per tutti gli anni Sessanta rimasero l'unica sorgente di energia adatta ai *pacemaker* (solo verso la metà degli anni Settanta furono soppiantate dalle batterie al litio). Nel corso degli anni Cinquanta le batterie al mercurio trovarono applicazione in molti altri dispositivi elettronici militari e civili, ma non riuscirono a «sfondare» in alcuni mercati di largo consumo, quale quello delle radioline a *transistor*, in quanto il loro costo rimaneva decisamente più alto di quello delle batterie a zinco-carbone. Per far concorrenza a questo tipo di pile occorre qualcosa di diverso, e fu appunto in questa direzione che la *Mallory* e altre aziende si impegnarono.

Le batterie alcaline

Le prime idee su di una pila di costo relativamente basso, ma di prestazioni simili a quelle delle pile al mercurio, in grado di soppiantare le economiche pile a zinco-carbone, furono sviluppate dopo la fine della guerra dall'ingegnere americano Stanley Herbert (1905-1967), che lavorava per la *Ray-o-Vac*, azienda che, come abbiamo visto, aveva collaborato con la *Mallory* nella produzione bellica di pile al mercurio. Herbert trovò il modo di sostituire il costoso catodo al mercurio di quest'ultime, con un catodo di biossido di manganese, un materiale per il quale, durante gli anni della guerra, era stato sviluppato un economico processo elettrolitico di produzione. La pila così realizzata utilizzava un elettrolita alcalino (a differenza di quello delle pile zinco-carbone che è acido), aveva prestazioni molto buone e poteva essere costruita in forme perfettamente stagne, come per le pile al mercurio. Nonostante l'idea fosse buona, per vari motivi la *Ray-o-Vac*



Pila al mercurio Mallory in uno dei primi apparecchi acustici del periodo post bellico



Confronto fra pile allo zinco-carbone (sinistra) e pile alcaline (destra)

non fu capace di creare un mercato per questo tipo di pile. Al contrario, qualche anno dopo, ci riuscirono i suoi concorrenti: la *Union Carbide*, storico produttore di pile allo zinco-carbone, che iniziò la produzione di pile alcaline nel 1957 e la *Mallory*, che lavorando ancora con Samuel Ruben, introdusse sul mercato un suo modello perfezionato di pile alcaline nel 1961, a un costo che le rendeva concorrenziali con quelle allo zinco-carbone⁶.

La *Mallory* non era però un'azienda abituata al mercato dei prodotti di largo consumo (i suoi clienti erano le aziende o le grosse organizzazioni), e solo quando riuscì a riorganizzarsi al suo interno in questa direzione le sue batterie alcaline ebbero un reale successo commerciale: ci volle in particolare un cambio di direzione nelle sue strategie di *marketing* e una maggiore attenzione alle campagne pubblicitarie. Così, fu solamente con l'introduzione di un nuovo marchio, alla fine del 1965, e con nuove, estese campagne pubblicitarie, che le batterie alcaline della *Mallory*, da quel momento in poi denominate DURACELL (contrazione di *durable cell*), cominciarono ad affermarsi sul mercato americano, per trovare in seguito successo anche in altri numerosi paesi, compresa l'Italia, dove furono stabilite filiali e nuove fabbriche⁷.

Altri tipi di batterie

È abbastanza frequente trovare dei riferimenti al fatto che l'invenzione dei *transistor* sarebbe stato l'elemento chiave che ha dato inizio, nel secondo dopoguerra, alla miniaturizzazione dei circuiti elettronici, la quale a sua volta avrebbe pilotato la nascita di quella miriade di apparecchi e *gadget* elettronici alimentati a batteria, che hanno riempito le nostre case negli ultimi cinquanta anni. I brevi accenni che abbiamo fatto, nei paragrafi precedenti, allo sviluppo delle celle al mercurio e delle pile alcaline, dimostrano peraltro che lo sviluppo della tecnologia delle batterie ha avuto un ruolo per lo meno altrettanto importante nel favorire il processo di miniaturizzazione e portabilità dei congegni elettronici, sia quelli militari che quelli di largo consumo.

Non desta meraviglia, in questo senso, che il largo mercato che si è creato per le batterie, oltre a quelle già nominate abbia favorito l'invenzione e l'industrializzazione di altri tipi di pile, anche di tipo ricaricabile, sulle origini delle più comuni delle quali ci apprestiamo ora a riportare qualche sintetica informazione.

Pile allo zinco-argento

Tecnicamente sono batterie non ricaricabili assai simili a quelle al mercurio, e che le hanno ormai totalmente soppiantate, in quanto quest'ultime nel corso degli anni Novanta del secolo XX sono state messe fuori legge in quasi tutti i paesi del mondo, a causa della loro presunta pericolosità per l'ambiente.

Le pile all'argento, caratterizzate da un catodo di ossido di argento, invece che di ossido di mercurio, sono state sviluppate negli anni immediatamente seguenti alla seconda guerra mondiale, e hanno trovato un largo utilizzo nel programma spaziale americano; in esse, le caratteristiche tecniche e i formati in cui vengono prodotte sono analoghi a quelle delle celle al mercurio, anche se il loro costo, che è un po' più alto, rende prevalente la produzione dei piccoli formati a bottone adatti a orologi, calcolatrici, piccoli apparecchi, per i quali si giustifica un costo elevato della batteria.

Batterie al nickel-cadmio

Tra le batterie ricaricabili, quelle al nickel-cadmio (Ni-Cd) sono celle a elettrolita alcalino, sviluppate nel lontano 1899 dallo scienziato svedese Waldmar Jungner (1869-1924); la loro commercializzazione data al 1910, ma il loro impiego è stato a lungo confinato nel loro paese di origine e solo nel secondo dopoguerra hanno iniziato a diffondersi al di fuori della Svezia. Oltre al costo relativamente elevato dovuto ai metalli pregiati coi quali sono costruite, presentano l'inconveniente di una elevata «memoria di carica» (hanno cioè una capacità molto variabile in base alle modalità con cui sono caricate/scaricate), che ne riduce notevolmente la capacità nominale nel caso in cui non vengano periodicamente scaricate e ricaricate completamente.

Batterie al nickel-idrogeno

Un altro tipo di batterie ricaricabili sono quelle al nickel-idrogeno, sviluppate nei primi anni Settanta principalmente per l'utilizzo come sistemi di accumulo sui satelliti per

telecomunicazioni. La loro variante commerciale, nota con la sigla Ni-MH (nickel-idruri metallici) è comparsa sul mercato di largo consumo nel 1989. Rispetto alle pile Ni-Cd presentano il vantaggio di una più lunga durata e di una minore memoria di carica. Sono state utilizzate con successo non solo sui piccoli apparecchi elettronici, ma anche come accumulatori per automobili ibride, quali la *Toyota Prius*.

Batterie al litio

Un altro tipo di batteria attualmente di largo utilizzo è quella al litio. Queste batterie, come quelle al cadmio, presentano una lunga ascendenza in quanto furono inventate attorno al 1912 da Gilbert N. Lewis (1875-1946). A lungo abbandonate giunsero sul mercato solamente nei primi anni Settanta. Sono celle non ricaricabili che forniscono voltaggi superiori alle altre più comuni pile e vengono in genere prodotte sotto forma di bottone, per l'alimentazione di memorie di PC, apparecchi medicali, telecomandi, o altri dispositivi nei quali la loro proprietà di mantenere a lungo la carica, quindi la loro grande durata nel tempo, risulta particolarmente vantaggiosa. Ulteriori sviluppi della tecnologia basata sul litio, hanno portato a un altro tipo di batterie ricaricabili denominate «agli ioni di litio», sviluppate agli inizi degli anni Ottanta presso la SONY da un gruppo di ricercatori, guidati dal chimico americano John B. Goodenough (1922-...), che diede seguito e portò a compimento ricerche preliminari effettuate a partire dai primi anni Settanta. Il nome di queste batterie deriva dal fatto che in esse vengono usati elettroliti non acquosi (ciò è necessario in quanto il litio reagisce violentemente con l'acqua) quali carbonati organici, contenenti anche ioni di litio. Le batterie agli ioni di litio sono più costose di quelle al Ni-Cd, ma hanno una migliore densità di energia, sono più leggere e possono funzionare in un campo di temperatura superiore. Sono peraltro elettricamente più delicate e i loro cicli di carica/scarica vanno quindi eseguiti con appositi caricabatteria a controllo elettronico. Alle batterie agli ioni di litio, che la SONY immise sul mercato nel 1991, hanno fatto seguito, verso il 1996, quelle ai «polimeri di litio», caratterizzate da una densità di energia ancora maggiore; questi due tipi di batterie hanno trovato largo utilizzo nei PC portatili e palmari, e soprattutto nei telefoni cellulari, costituendo uno dei fondamentali elementi del successo e dalla praticità d'uso di questi dispositivi.

Ovviamente la diffusione di cellulari in miliardi di esemplari ha favorito una notevole riduzione di costo di queste batterie, il cui uso si è diffuso in svariati altri campi (dalle biciclette all'aeromodellismo), peraltro senza ancora aver conquistato in modo definitivo un mondo, quello delle automobili elettriche, nel quale le grandi potenze e capacità necessarie, pongono problemi tecnici ulteriori, rispetto a quelli delle pile di piccola capacità, sulle quali abbiamo concentrato l'attenzione in questo articolo.

Non c'è dubbio comunque, che l'automobile elettrica costituisca a un tempo il maggior stimolo e il più impegnativo campo di sfida per lo sviluppo delle attuali e di nuovi tipi di batterie, contribuendo a mantenere in grande fermento e in continua evoluzione una tecnologia sulla quale lavorano molti tecnici e scienziati, e per la quale non è difficile prevedere che il futuro ci riserverà grandi sorprese.

Gianluca Lapini

(Ingegnere. Già ricercatore presso CISE e CESI Ricerca S.p.a.)

Note

¹ Concettualmente la pila di Gassner, che era un medico e chimico a Mainz, in Germania, era una derivazione della pila Leclancé, ma ne superava molti limiti con l'adozione di un elettrolita pastoso che non evaporava. Nella pila zinco-carbone, che con vari perfezionamenti viene prodotta ancora oggi, il catodo, cioè il polo negativo, è costituito da un cilindretto di zinco che funge anche da contenitore della pila, mentre l'anodo, cioè il polo positivo, è costituito da una barretta di polvere di carbone compressa o di grafite (una specie di grossa «mina» da matita), circondata da polvere di carbone e biossido di manganese. L'elettrolita, cioè il composto chimico interposto fra anodo e catodo, che funge da mediatore per il trasporto delle cariche elettriche, è il cloruro di ammonio, NH_4Cl , con una piccola aggiunta di cloruro di zinco, che favorisce la durata «a vuoto» della pila. Queste sostanze nel brevetto originale di Gassner erano mescolate con stucco di Parigi (un composto gessoso), mentre in seguito come mezzo assorbente fu adottato il cartone spiralato, o altro materiale poroso, che

veniva appunto imbevuto di elettrolita. In queste pile l'elettrolita veniva sigillato nel contenitore di zinco, tramite una sostanza elettricamente isolante, quale il catrame, che può essere facilmente colata a caldo a formare un tappo di chiusura della pila (più modernamente con una guarnizione di materiale plastico o gommoso). In tal modo il contenitore risulta sigillato (salvo i deterioramenti a cui va soggetto a lungo andare, specie a pila scarica), e la pila può essere utilizzata in tutte le orientazioni.

² A differenza delle pile zinco-carbone, in quelle allo zinco-mercurio lo zinco si trova dal lato anodico, mentre il catodo è costituito da ossido di mercurio eventualmente miscelato con ossido di manganese; poiché l'ossido di mercurio non è un buon conduttore esso viene mescolato con della polvere di grafite, la quale ha pure la funzione di evitare che il mercurio metallico che si forma nella scarica si agglomeri in gocce troppo grandi. L'elettrolita può essere costituito da idrossido di sodio o di potassio. La forma di queste batterie era di solito «a bottone», simile a quelle delle batterie all'argento tuttora in uso. La forma a bottone si prestava particolarmente bene a formare i pacchi (*stack*) di batterie (fino a settantadue) con i quali si ottenevano gli elevati voltaggi richiesti per l'alimentazione dai primi *walkie-talkie* militari, che usavano ancora valvole termoioniche.

³ È significativo che lo stesso Ruben, che avrebbe avuto diritto a *royalties* sul suo brevetto di quasi due milioni di dollari all'anno, rinunciò a gran parte di questa cifra perché «sarebbe stato inconcepibile ricevere tali enormi pagamenti per forniture militari durante il tempo di guerra», e si accontentò di soli centocinquantamila dollari all'anno.

⁴ Oltre che per le radio portatili, le celle al mercurio vennero ampiamente usate, durante la guerra, per alimentare i *metal-detector* (cercamine) e le spolette di vari tipi di bombe e proiettili.

⁵ Per la precisione l'orologio della *Hamilton* era alimentato da una batteria al mercurio prodotta dalla *Union Carbide*, una società concorrente della *Mallory*, mentre il *Bulova* usava batterie *Mallory*, appositamente concepite per gli orologi.

⁶ Si consideri che all'inizio degli anni Sessanta una tipica batteria alcalina si vendeva a circa 65 centesimi di dollaro, mentre una equivalente batteria allo zinco carbone costava 20 centesimi (le analoghe pile al mercurio erano nettamente più costose, circa 2,75 dollari), ma le molto migliori prestazioni delle prime, analoghe a quelle delle pile al mercurio, le rendevano convenienti per gli utenti che tenessero in considerazione la possibilità di sostituirle molto meno frequentemente e di avere prestazioni più uniformi nel tempo.

⁷ La definitiva affermazione delle pile alcaline come un prodotto di largo consumo, è testimoniato dal fatto che il marchio DURACELL nel 1978 passò dalla *Mallory* alla *Dart Industries*, che divenne dopo pochi anni parte del Gruppo *Kraft*; in seguito, nel 1996, fu acquistato dalla *Gillette*, che a sua volta, dal 2005, fa parte del Gruppo *Procter&Gamble*.

Indicazioni Bibliografiche

Eric S. Hintz, *Portable Power. Inventor Samuel Ruben and the Birth of Duracell.*, Technology and Culture, Vol. 50, n. 1, January 2009, pp. 24-56.

