

## **Raport de fază**

**Proiect nr. 248/2014:** *Îmbunătățirea tehnologiei de fabricație a acumulatorilor plumb-acid în vederea utilizării lor în industria automobilelor start-and-stop (ROMBSS)*

**Cod depunere: PN-II-PT-PCCA-2013-4-1226**

**Etapa 3: Optimizarea modelelor produse anterior si analiza modalitatilor de implementare industrială a rezultatelor**

**Perioada: 05.01.2016 - 31.12.2016**

# Cuprins

<b>1</b>	<b>Rezumatul etapei</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Instalarea și testarea materialelor și echipamentelor necesare pentru buna funcționare a proiectului în etapa III (A3.1)</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>Fabricarea și caracterizarea de aliaje pe bază de plumb (A3.2)</b>	<b>1</b>
3.1	Selecția aliajelor . . . . .	1
3.2	Metodologie . . . . .	2
3.3	Caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale aliajelor de plumb . . . . .	2
3.3.1	Microscopie SEM . . . . .	2
3.3.2	Raze X . . . . .	4
3.3.3	Proprietăți electrochimice . . . . .	6
3.4	Concluzii și diseminare . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Sinteza de compuși organometalici care să inhibe procesul de sulfatare al electrozilor / fabricarea de masa activă pentru electrozi prin amestecul materialului utilizat la ROMBAT cu compuși sintetizați în cadrul proiectului (A3.3)</b>	<b>7</b>
4.1	Testarea electrochimică a unor aditivi cu rol de îmbunătățire a funcționării acumulatorului acid . . . . .	9
4.2	Caracterizarea coroziunii aliajului PbCa <sup>+</sup> în prezența (4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Pb . . . . .	11
4.3	Concluzii și diseminare . . . . .	12
<b>5</b>	<b>Simulări numerice electrochimice și ab-initio ale prototipului ce urmează a fi construit (A3.4)</b>	<b>12</b>
5.1	Modele de solidificare a aliajelor . . . . .	12
5.2	Modele pentru migrația calciului în timpul funcționării celulei plumb-acid . . . . .	13
5.3	Model statistic pentru determinarea distribuției de curent în grilă . . . . .	14
5.4	Concluzii și diseminare . . . . .	15
<b>6</b>	<b>Implementarea modificărilor realizate în activitățile anterioare. Măsuratori electrice, electrochimice și mecanice (A3.5)</b>	<b>16</b>
6.1	Proiectare celule . . . . .	16
6.2	Caracterizare celule . . . . .	16
6.2.1	Determinarea capacității în funcție de gradul de uzură . . . . .	17
6.2.2	Determinarea circuitului echivalent al bateriei și analiza PEIS . . . . .	18
6.2.3	Distribuția curentului în grilă determinată prin analiză IR . . . . .	18
6.2.4	Analiză histograme . . . . .	18
6.2.5	Fitare lineară . . . . .	19
6.3	Concluzii și diseminare . . . . .	19
<b>7</b>	<b>Management și diseminare (A3.6)</b>	<b>20</b>

## 1 Rezumatul etapei

Obiectivul etapei a fost acela de a perfecționa și testa metodele propuse anterior pentru fabricarea componentelor bateriilor plumb-acid în vederea îmbunătățirii proprietăților functionale ale acestora. Investigatiile efectuate în cadrul etapei constau din:

- Îmbunătățirea metodelor de producerea a aliajelor de plumb cu elemente de aliere specifice, conform datelor anterioare și cerințelor tehnologice
- Producerea de noi aliaje și caracterizarea lor din punct de vedere al proprietăților fizico electrochimice. Este avută în vedere analiza comportării acestora la coroziune în funcție de componente respectiv de metodologia de fabricare (racire lentă/bruscă) pentru a îmbunătăți proprietățile lor din perspectiva proceselor redox care au loc în interiorul acumulatorului.
- Sinteza și caracterizarea de noi compuși cu potențiale aplicații ca și aditivi în masa activă a electrodului pozitiv
- Construirea și caracterizarea de celule-test noi precum și analizarea proprietăților de interes (distribuția de curent, comportarea în timpul utilizării, răspunsul la diverse modele de utilizare a bateriei etc); este avută în vedere monitorizarea parametrilor care pot conduce la optimizarea funcționării bateriei - în principal capacitate și rezistență la ciclare.
- Determinarea gradului de compatibilitate între rezultatele de laborator și implementarea industrială prin discuții între parteneri

Activitățile sunt detaliate mai jos, fiind prezentate metodele utilizate și rezultatele obținute. Obiectivele propuse au fost atinse integral prin intermediul acestor activități.

## 2 Instalarea și testarea materialelor și echipamentelor necesare pentru buna funcționare a proiectului în etapa III (A3.1)

- Partener CO: A fost achiziționată aparatura necesară (osciloscop). S-au achiziționat elemente consumabile și de birotică
- Partener P1: În cadrul etapei 2016 a acestui proiect s-au achiziționat reactivi, solvenți și consumabilele, respectiv echipamente (spectrometru QEPro-Raman, sonda Raman, driver Labview) necesare pentru buna desfășurare a cercetărilor preconizate.
- Partener P2: Au fost achiziționate materiale specifice pentru testarea acumulatorilor, respective echipamente de protecție și elemente de birotică.

## 3 Fabricarea și caracterizarea de aliaje pe bază de plumb (A3.2)

### 3.1 Selecția aliajelor

Față de aliajele studiate în etapa anterioară au fost studiate în plus aliaje având în componență Cu în proporții de aproximativ 0.01 % din masa aliajului. De asemenea au fost investigate aliaje obținute ca urmare a unor moduri de preparare diferite. Mai precis, a fost modificată viteza de răcire a aliajelor, pentru

a pune în evidență modul în care formarea diferită a cristalitelor cazul răirii rapide/lente influențează proprietățile electrochimice și electrice ale acestora

Pentru ordonarea rezultatelor a fost stabilit un cod pentru indexarea aliajelor, după cum urmează:

- Au fost stabilite șase categorii, corespunzând la șase tipuri de amestecuri; acestea au fost simbolizate cu litere mari din alfabetul latin: A,B,C,D,E,F.
- Pentru specificarea strategiei de răcire au fost utilizate două numere: 1 pentru răcire rapidă respectiv 2 - pentru răcire lentă.
- A = 0.065 % Ca / 2 % Sn / 0.012 % Cu
- B = 0.065 % Ca / 1 % Sn / 0.012 % Cu
- C = 0.065 % Ca / 2 % Sn
- D = 0.065 % Ca / 1 % Sn
- E = 0.065 % Ca / 0.05 % Ag
- F = 0.065 % Ca / 0.02 % Ag

Exemplu: Codul D2 semnifică: aliaj 0.065 % Ca / 1 % Sn (D) produs prin răcire lentă (2). Conform schemei de mai sus au fost produse un număr de 12 tipuri de aliaje, selectate conform criteriilor impuse de rezultatele din etapele anterioare și gradului de interes din punct de vedere industrial.

## 3.2 Metodologie

Pentru prepararea aliajelor am utilizat ca materie prima metale sub forma de pulbere (producator Alfa Aesar GmbH). Pentru plumb am utilizat pulbere cu o puritate de 99.95 % . Pentru topire am utilizat eprubete de unică folosință din cuarț, pentru a evita contaminarea produșă de utilizarea repetată a aceluiași recipient. După producerea aliajului, materialul eprubetei a fost eliminat.

Pentru topire am ridicat temperatura la 1050 grade celsius cu 20 grade pe minut. Temperatura a fost menținută timp de patru ore după care a fost coborâtă la temperatura camerei în două moduri. Prima modalitate a fost răcirea rapidă (în aproximativ două ore); în cazul răcirii lente revenirea la temperatura camerei a avut loc într-un interval de opt ore.

Concentrațiile luate în calcul sunt concentrațiile rezultate din investigațiile teoretice prezentate în faza anterioară a proiectului, datelor experimentale respectiv datelor din literatură - vezi studiile anterioare, 2014/2015.

## 3.3 Caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale aliajelor de plumb

Pentru caracterizarea aliajelor fabricate am avut în vedere atât caracterizare la scară atomică (raze X) cât și caracterizare macroscopică sau mezoscopică (spectroscopie SEM). De asemenea am investigat proprietățile de coroziune ale acestora (curbe Tafel).

### 3.3.1 Microscopie SEM

Imaginile SEM au fost utilizate în primul rând pentru a pune în evidență calitatea probelor, ca preambul pentru studiile de raze X. Au fost selectate probele cu cele mai puține impurități în vederea studiului de raze X. Un scop secundar a fost acela de a pune în evidență diferențele de structură obținute între aliajele

răcite brusc, respectiv cele răcite lent. Cu titlu de exemplu prezentăm mai jos imagini pentru prima categorie de aliaje (aliaje de tip A, cu conținut de cupru).

Se remarcă imediat diferențele de structură între aliajele răcite brusc și cele răcite lent. Aceste diferențe sunt în concordanță cu predicțiile/modelele propuse și indică în mod clar cum poate fi utilizată viteza de răcire ca parametru de control al proprietăților aliajelor.

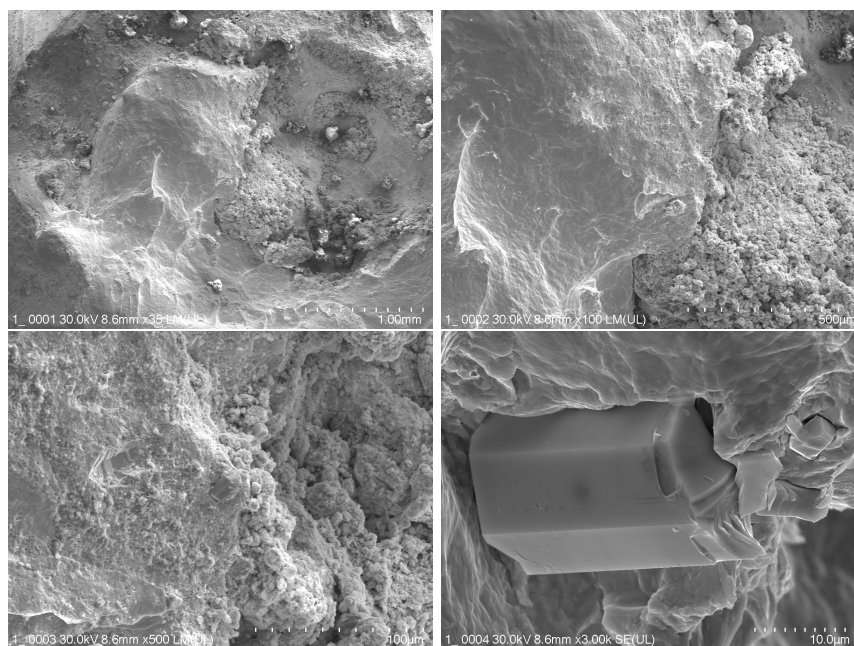


Figura 1: Imagine SEM pentru aliajele de tip A1. Se remarcă în partea din dreapta-jos o neregularitate provenită din topirea staniului - aliaj resping pentru studiul de raze X.

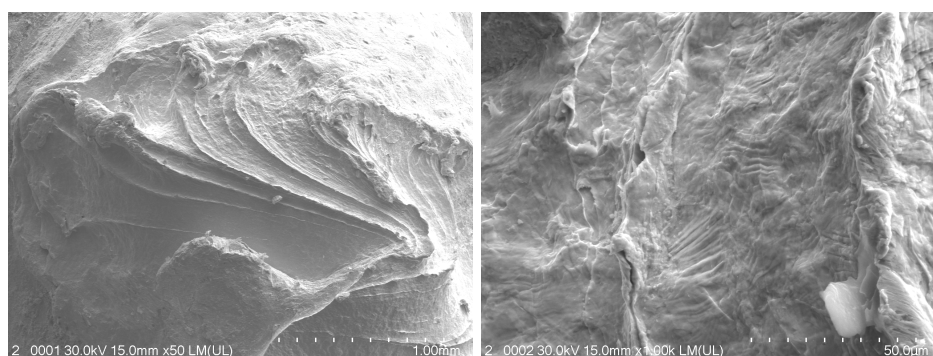


Figura 2: Imagine SEM pentru aliajele de tip A2.

Datele SEM sunt corelate cu datele de raze X, care permit o evaluare cantitativă a modificărilor care au loc la nivelul cristalitelor prin modificarea modului de răcire.

### 3.3.2 Raze X

Difractogramele de raze X au fost înregistrate cu un difractometru D8 Advance cu tub de Cu și un monocromator de Ge (111) în fasciculul incident pentru monocromatizarea radiației și obținerea numai a radiației Cu  $K\alpha_1$ . S-a lucrat în geometria Bragg-Brentano varianta în reflexie iar radiația difractată a fost înregistrată cu un detector de poziție ultrarapid de tipul LynxEye. Intervalul de înregistrare a fost între  $2\theta = 9-850$ . Analiza fazelor prezente în probe s-a făcut comparand difractogramele experimentale cu difractogramele din baza de date PDF-2. A fost facuta difracție de raze X pentru probele răcite lent și pentru cele răcite brusc. În figura 3 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru cele sase probe. Pentru a observa și impuritățile din probe liniile de difracție ale plumbului care este faza majoritara au fost trunchiate. În felul acesta în difractograme se pot observa și liniile de difracție care sunt mai puțin intense. În figura 4 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru care liniile de difracție cele mai intense au fost trunchiate. Se observa ca probele racite lent au mai multe faze cristaline de impuritati si in cantitati mai mari decat cele racite brusc. Aceasta se poate explica prin aceea ca cele răcite lent au avut contact cu aerul un timp mai îndelungat decat cele răcite lent .

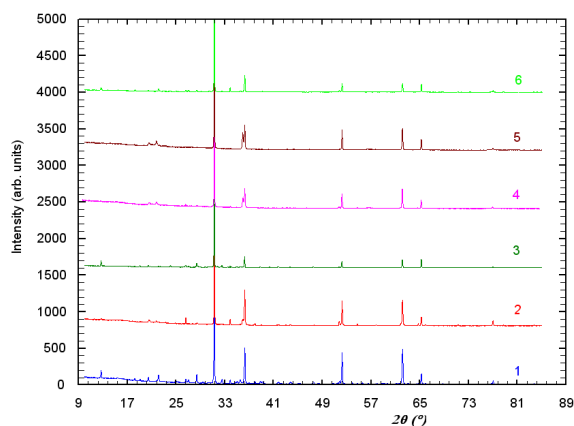


Figura 3: Difractogramele de raze X pentru probele tratate termic

În continuare a fost îndepărtat stratul superficial din probele tratate termic. În figura 4 (dreapta) sunt prezentate difractogramele de raze X pentru probele pentru care a fost îndepărtat stratul de la suprafață.

Din difractograma prezentată în figura 4 - dreapta, se observă că au dispărut aproape în totalitate impuritățile, ceea ce ne duce la concluzia că impuritățile sunt concentrate în stratul superficial.

Pentru determinarea dimensiunilor cristalitelor au fost utilizată relația lui Scherrer:  $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  unde  $D$  sunt dimensiunile microcristalitelor în Angstrom,  $\beta$  este lărgimea la semiînălțime a liniei de difracție măsurată în radiani și corectată de lărgimea instrumentală.  $\beta = B - B_o$  unde  $B$  este lărgimea la semiînălțime a liniei de difracție pentru proba analizată iar  $B_o$  este lărgimea instrumentală care se obține măsurând lărgimea la semiînălțime pentru o proba etalon cu cristalite foarte mari. Rezultatele obținute în urma determinării dimensiunilor cristalitelor precum și analiza de faze cristaline sunt prezentate în tabelul 3.3.2.

Este interesant ca probele răcite brusc (A2,B2,C2) au dimensiunile de cristalite puțin mai mari decat cele răcite lent (A1,B1,C1). După cum am mai spus probele răcite lent au mai multe impurități față de cele racite brusc și probabil aceste impurități împiedică dezvoltarea fazelor cristaline și creșterea dimensiunilor cristalitelor.

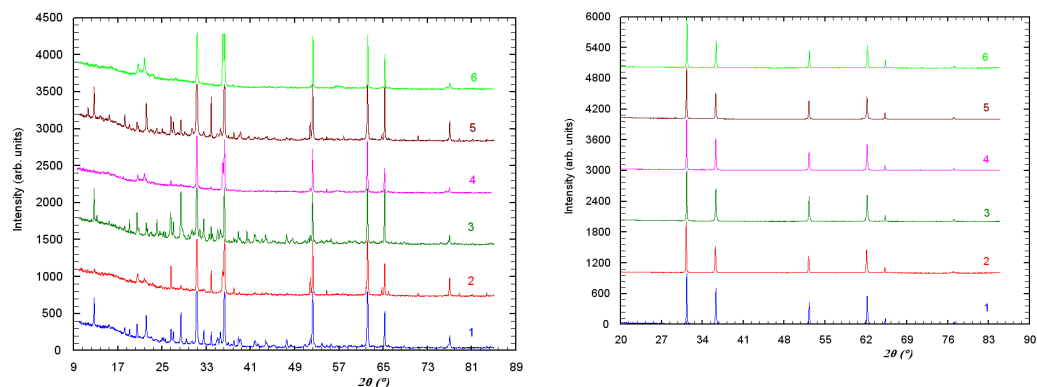


Figura 4: Stanga: Difractogramele de raze X pentru probele tratate termic cu liniile de difracție cele mai intense trunchiate. Dreapta: Difractogramele de raze X pentru probele tratate termic și pentru care a fost îndepărtat stratul de la suprafața

Proba	Dimensiuni Cristalite (Å)	Faze Cristaline
A1	964	Majoritar: Pb ; minoritare: PbO, PbO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
A2	974	Majoritar: Pb ; minoritare: PbO, PbO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
B1	908	Majoritar: Pb ; minoritare: PbO, PbO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , CuO, Cu(OH) <sub>2</sub>
B2	915	Majoritar: Pb ; minoritare: PbO, PbO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , CuO, Cu(OH) <sub>2</sub>
C1	948	Majoritar: Pb ; minoritare: PbO, PbO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> ,
C2	963	Majoritar: Pb ; minoritare: PbO, PbO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> ,

Tabelul 1: Dimensiunile de cristalite și analiza de faze cristaline pentru probele de tip a, B respectiv C.

### 3.3.3 Proprietăți electrochimice

Pentru fiecare dintre aliajele fabricate au fost determinate curbele Tafel cu scopul de a determina care sunt modificările aduse la nivelul proprietăților electrochimice de elementele de aliere respectiv de modul de preparare.

Ecuția cu care au fost fitate curbele Tafel a fost bazată pe modelul Stern și Geary care implică existența a două reacții electrochimice (oxidare și reducere). Modelul este bazat pe ecuația Tafel a dependenței logaritmice a curentului observat de suprapotential (i.e. diferența dintre potențialul aplicat și potențialul de circuit deschis) [1].

$$I(E) = I_{corr} \left( 10^{\frac{E - E_{cor}}{\beta_a}} - 10^{-\frac{E - E_{cor}}{\beta_c}} \right) \quad (1)$$

unde  $E$  - potențial aplicat,  $E_{cor}$  - open circuit potential,  $I_{cor}$  curentul anodic/catodic la circuit deschis,  $a/c$  - notații pentru anod/catod. Am folosit ca și electrod de referință electrod de tip Ag/AgCl.

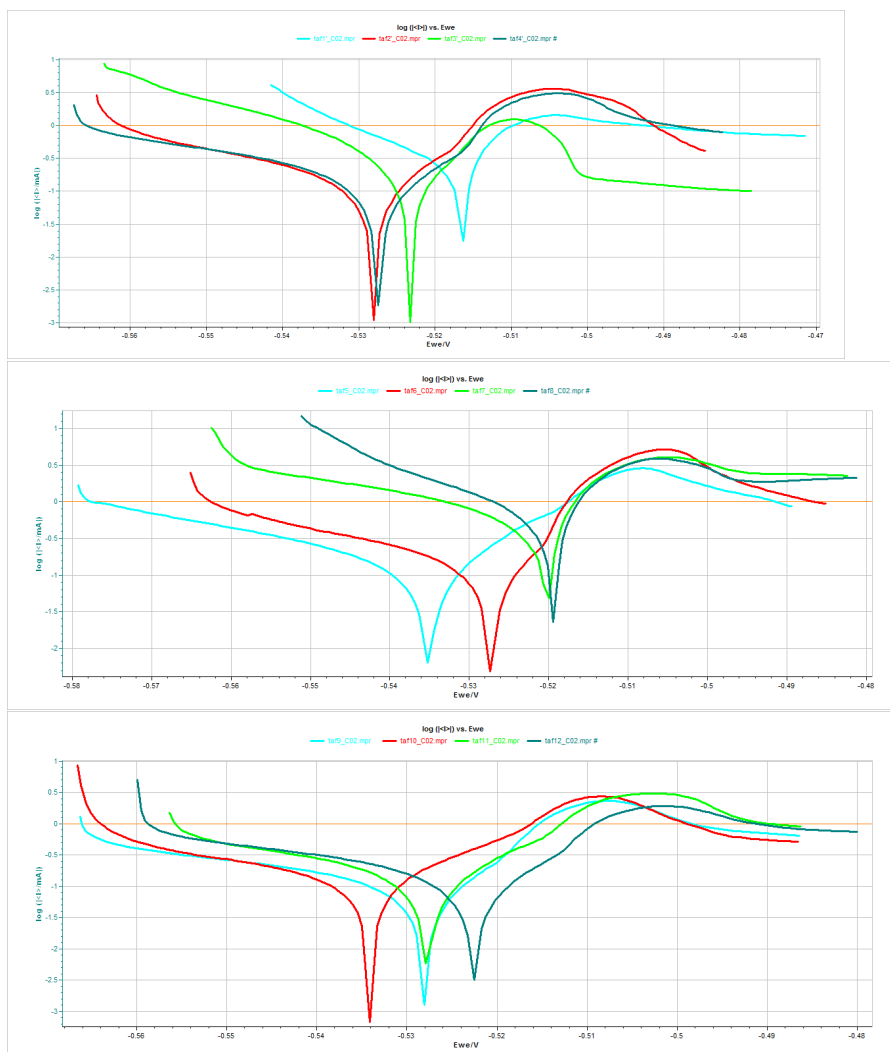


Figura 5: Curbele Tafel pentru aliajele testate. În ordine, în fiecare figură: aliaje de tip A/B, C/D respectiv E/F.

Valorile limită pentru parametri care descriu procesul de coroziune sunt sumarizați în tabelul cu date



atașat.

	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2
$E_{cor}$ [mV]	516.4	528.0	523.2	527.4	534.9	527.0	520.0	519.4	528.1	534.0	527.6	522.6
$\beta_a$ [mV]	7.7	13.5	16.7	18.3	13	8.1	6.5	8.9	12.9	6.7	22.1	12.7
$\beta_c$ [mV]	32.1	38.1	15.2	35.1	32.2	22.6	24.1	18.7	34.5	9.4	44.0	26.0

Tabelul 2: Parametri Tafel pentru aliajele fabricate în cadrul etapei. Notațiile sunt cele descrise la începutul secțiunii.

Se observă imediat ca există o corelație vizibilă între valorile parametrilor (în special  $E_{cor}$ ) și modul de răcire al aliajelor. Mai exact, tendința generală este aceea de a obține o grupare a valorilor în două categorii specifice, una pentru aliajele răcite lent și una pentru cele răcite brusc.

Pe baza imaginilor SEM respectiv ale datelor de raze X considerăm că este justificată ipoteza conforma căreia acest comportament este indus prin modificare dimensiunilor cristitelor în procesul de răcire. Prin urmare, modul de răcire poate fi utilizat ca metodă de control a comportamentului electrochimic al aliajelor.

### 3.4 Concluzii și diseminare

Au fost produse și caracterizate prin diverse metode un număr de 12 aliaje. Măsurătorile de raze X respectiv microscopia SEM au pus în evidență dependența dintre structura geometrică și modul de răcire al aliajului.

Scopul final a fost acela de a determina modul în care acestea pot fi corelate cu proprietățile electrochimice. În acest scop au fost ridicate curbe Tafel, în condiții similare pentru toate aliajele obținute. Au fost puse în evidență în mod clar corelații între modul de răcire al aliajului și parametri de fit Tafel. Acest element are un potențial important pentru activitatea de optimizare a proprietăților aliajului. Acestea vor fi studiate explicit prin formarea de noi electrozi în ultima etapă a proiectului. Modalitățile de diseminare vor fi analizate în etapa următoare.

## 4 Sinteza de compuși organometalici care să inhibe procesul de sulfatare al electrozilor / fabricarea de masa activă pentru electrozi prin amestecul materialului utilizat la ROMBAT cu compușii sintetizați în cadrul proiectului (A3.3)

Au fost preparați și caracterizați noi ingrediente pentru masa activă a electrodului. În urma analizei efectuate s-a decis ca eforturile să fie concentrate în direcția sintezei de derivați organometalici ai plumbului. Au fost preparate noi șarje de  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ , optimiznd-se metodele de preparare și purificare (recristalizare din toluen fierbinte) descrise în etapa anterioară. Utiliznd o reacție similară între  $\text{PbCl}_2$  și reactivul Grignard corespunzător,  $\text{MesC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, mesitul), în THF, (Schema 1). După îndepărtarea solventul din amestecul de reacție, produsul solid brut a fost extras cu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , filtrat pe celită pentru a îndepărta plumbul metalic, și apoi purificat prin cromatografie pe silicagel (eluent eter de petrol: acetat de etil = 9:1). Puritya compusului  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  a fost evidențiată în spectrele <sup>1</sup>H,

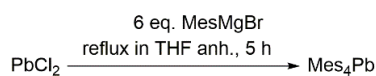


Figura 6: Schemal

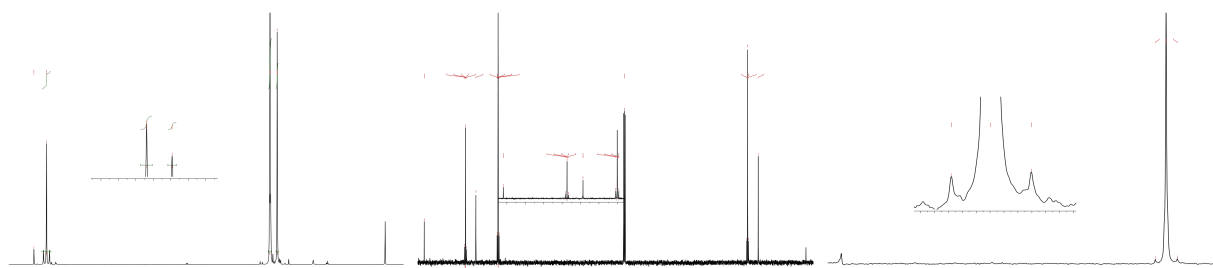


Figura 7: Spectrele  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  și  $^{207}\text{Pb}$  RMN (în  $\text{CDCl}_3$ ) ale compusului  $\text{PbMes}_4$ .

$^{13}\text{C}$  și  $^{207}\text{Pb}$  RMN (Figura 7).

Au fost efectuate studii de sinteză a alți doi tetraorganoplumbani,  $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  și  $(4\text{-Py})_4\text{Pb}$  ( $\text{Py} = \text{NC}_5\text{H}_4$ ) $_4\text{Pb}$ . În primul caz spectrele RMN indică prezența în produsul brut de reacție a unui compus plumb-organic minoritar [probabil  $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{PbPb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2})_3$ ] pe lângă compusul dorit (majoritar). Încercările de recristalizare din acetonă sau etanol a condus la produse solide, insolubile, în prezent în studiu. În cel de-al doilea caz, în urma tratării  $\text{PbCl}_2$  cu  $(4\text{-Py})\text{MgCl}$  (obținut prin reacția 4-iodo-piridinei cu  $\text{PrMgClLiCl}$ , în THF, la 0 grade) s-a putut izola un compus ce nu conține plumb, foarte probabil 4,4-bipiridina. Au fost preparați calcogenolați plumb(IV)-organici conținnd gruparea  $\text{E}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}]$  ( $\text{E} = \text{S, Se, Te}$ ) prin inserția calcogenului în legătura  $\text{Li-C}$  din  $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Li}$  urmată de reacția  $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{ELi}$  cu cloruri plumb(IV)-organice:  $\text{Ph}_3\text{PbE}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}]$  ( $\text{E} = \text{S, Se, Te}$ ) și  $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Cl})\text{Se}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}]$ . Toți compușii au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară, respectiv prin spectrometrie de masă. Structurile moleculare a doi dintre compuși au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 8).

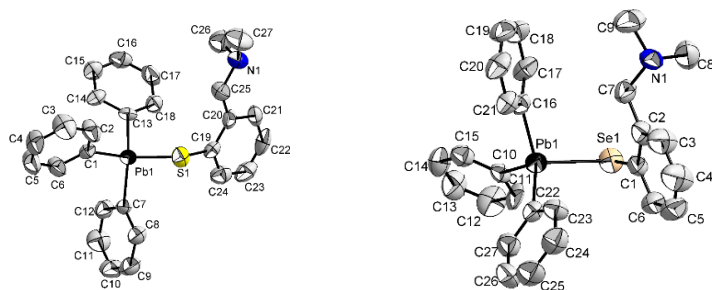


Figura 8: Structura moleculară a compușilor  $\text{Ph}_3\text{PbS}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}]$  și  $\text{Ph}_3\text{PbSe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}]$

## 4.1 Testarea electrochimică a unor aditivi cu rol de îmbunătățire a funcționării acumulatorului acid

În cadrul studiilor efectuate în 2015 a fost efectuată o testare preliminară a comportamentului electrochimic al unor compuși organometalici în medii în care solventul a fost un amestec de apă și acetonitril (30:70% masice) având acid sulfuric ca fond electrolitic pe electrod inert de platina. Compușii investigați au fost:  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ ,  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ), și  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$ . Pentru a fi un candidat pentru utilizarea ca aditiv într-un acumulator, compusul investigat ar trebui să îndeplinească următoarele caracteristici principale: (i) pe cât posibil să nu se oxideze sau să se reducă, iar dacă o face, fie să formeze produși de reacție insolubili, fie să transfere sarcina ireversibil, cu viteze cât mai mici, în felul acesta efectele scurtcircuitului electrochimic fiindținute sub control; (ii) compușii și produșii lor de reacție să nu permită descărcarea hidrogenului (la electrodul negativ) și a oxigenului (la electrodul pozitiv) pentru a se evita autodescărcarea acumulatorului; (iii) să nu favorizeze coroziunea electrozilor și să nu influențeze negativ pasta activă. Compusul testat care îndeplinește cel mai bine aceste cerințe a fost  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ , compus care mai îndeplinește și o altă cerință ce ar justifica alegerea: conține un element metalic deja prezent în acumulator, neintroducând noi elemente care ar putea perturba funcționarea acumulatorului. Odată depășită investigarea preliminară, care a contribuit la obținerea de informații privitoare la procesele redox ce au loc la intervalul de potențial în care acestea se manifestă, studiile aferente prezentei faze și-au propus următoarele direcții: (i) caracterizarea electrochimică a proceselor redox în care acesta este implicat pe electrodul de plumb precum, (ii) investigarea adsorbției compusului studiat pe electrodul de plumb și (iii) studiul de coroziune care să testeze eventualele efecte nedorite asupra coroziunii colectoarelor de curent din acumulator.

Caracterizarea electrochimică a proceselor redox a utilizat o investigație voltametrică a comportamentului compusului  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  în mediu de acetonitril folosind hexafluorofosfat de tetra butilamoniu ca fond electrolitic. Alegerea solventului și a fondului electrolitic a permis extinderea intervalului de potențial utilizat precum și o potențială simplificare a răspunsului voltametric. În ciuda faptului că măsurătorile au permis atingerea valorii de +2.5V față de electrodul de  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (50 mM în acetonitril), pe electrozi inerti (Pt) nu au putut fi evidențiate noi procese anodice în care să fie implicat compusul studiat. Rezistența la oxidare a grupării tolii din compus, probată de prezentul studiu, este un argument favorabil utilizării compusilor organometalici ce conțin acest constituent în acumulatorul acid, centrul Pb fiind deja în starea maximă de oxidare și implicit fiind imun la degradarea pe electrodul pozitiv al acumulatorului. Pe electrodul de Pb, se observă un singur proces de oxidare cauzat de oxidarea electrodului, proces care se manifestă atipic pe voltamograma, sub forma unei drepte oblice (vezi Fig. 3), din cauza lipsei epuizării reactantului la interfață și din cauza unui control de tip ohmic (linear) cauzat de formarea unui film de produs de oxidare (o sare greu solubilă de plumb). Lipsa histerizisului voltametric probează și ea implicarea în proces a unor participanți la reacție în faza solidă (greu solubili). Noul solvent și fond electrolitic au permis o mai bună evidențiere și în cazul proceselor catodice, care ar avea loc la electrodul negativ al acumulatorului. Așa cum rezultă din Figura 9 se evidențiază trei procese catodice: o un pic reversibil la aprox. -1.6V, un pic ireversibil (slab conturată la viteze mari de baleiaj) la aprox. -2.1V, și un domeniu în care curentul crește exponențial la aprox. -2.5V. Din cele trei procese, doar picul ireversibil este absent atunci când soluția conține doar fondul electrolitic. Caracterul ireversibil al picului probează un mecanism mai deosebit al procesului, proces în care produsul de reacție al procesului de reducere se consumă rapid cu sau fără schimbare de electroni. Măsurătorile efectuate sugerează că reducerea centrului Pb(IV) decurge într-o primă etapă probabil la Pb(II), intermediar reactiv (instabil) implicat fie într-o disproportionare (la Pb(IV) și plumb metalic), fie într-o etapă de reducere mult mai rapidă la plumb metalic. În acest fel, compusul cu Pb(II) nu mai este prezent atunci când are loc baleiajul anodic, cauzând lipsa unui pic

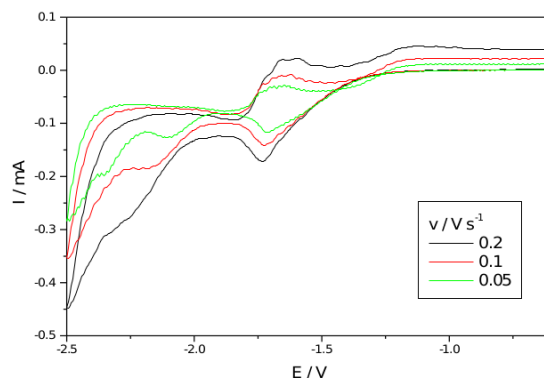


Figura 9: Influenta vitezei de baleiaj asupra voltamogramelor ciclice. Electrode de plumb,  $A=0.637 \text{ cm}^2$ .

anodic corelat cu prima etapa de reducere de la Pb(IV) la Pb(II). In concluzie, compusul  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  prezinta un domeniu foarte larg de potential in care este electrochimic inactiv (intre -2 si +2.5 V) domeniu semnificativ mai larg decat f.e.m. a acumulatorului acid cu plumb (2.1V). Mai mult, chiar in afara acestui interval, are loc reducerea compusului cu formare de plumb metalic, proces nedorit deoarece are loc consumul potentialului aditiv, insa fara modificarea semnificativa a compozitiei electrozilor acumulatorilor. Din acest motiv, potentialele efecte nedorite ale descompunerii compusului vor avea un impact minim asupra functionarii acumulatorului.

Investigarea adsorbției compusului  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  pe electrozul de plumb ar permite evidentierea unor efecte benefice de inhibare a proceselor secundare de suprafețele metalice ale electrozilor acumulatorilor de plumb. Procesele secundare importante au ca rezultat autodescargarea (prin scurtcircuit chimic sau electrochimic) acumulatorilor. Adsorbția compusului a fost evidentiata pe electrozul de platina in cadrul cercetarilor din anul 2015. In prezenta etapa a contractului s-a dorit testarea adsorbției pe plumb, componenta principala a aliajului din care sunt confectionate colectoarele de curent din acumulator. Intra prima faza adsorbția a fost testata adsorbția indirect, prin micșorarea curentului cauzata de blocarea partiala a suprafeței electrodice cu specia adsorbita. In principiu, daca specia adsorbita formeaza un strat compact, cu distanta dintre molecule mai mica ca moleculele reactantului care da curentul evidentiata in voltamogramă, moleculele de reactant nu se vor mai putea apropia suficient de aproape de interfata, impiedicand astfel trecerea curentului prin interfata. Daca insa exista zone in care moleculele speciei adsorbite sunt mai distantate, atunci este permis transferul de sarcina la moleculele reactantului, fenomen evidentiata de aparitia curentului electric. Prin urmare, acoperirea cu specie electrochimic inactiva poate fi evidentiata prin masurarea curentului electric ce strabate interfata electroda. Cantitativ, fractia de acoperire cu specia adsorbita ( $\theta$ ) se poate calcula din curentii in absenta,  $I(E, C=0)$ , și in prezenta,  $I(E, C)$ , adsorbatului folosind relatia:

$$\theta(E) = 1 - \frac{I(E, C)}{I(E, C = 0)} \quad (2)$$

Valorile experimentale obtinute de fractii de acoperire sunt mari (ajungand chiar spre 0.95) probeaza adsorbția chiar la concentratii reduce. Presupunand ca adsorbția respecta izoterma Langmuir, datele experimentale permit calculul unei constante de adsorbție intre 5000 si 12000 M<sup>-1</sup>. Valorile inferioare se obtin la potentiale mai negative, interval de potential in care adsorbția este perturbata de procesele redox cauzate de fondul electrolitic.

Pentru probarea și cuantificarea adsorbției au mai fost incercate și alte experimente. O alta determinare

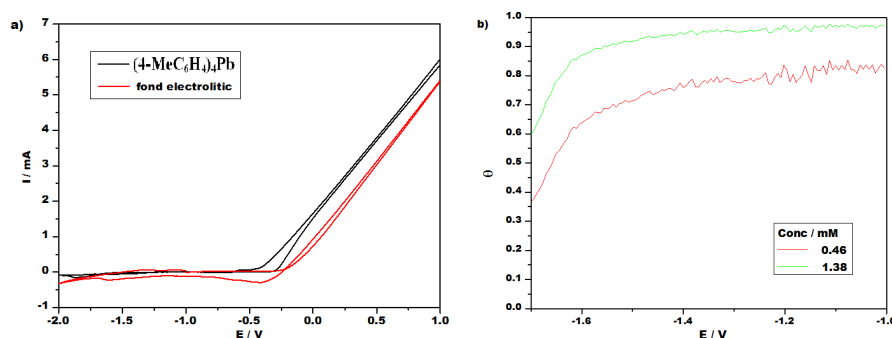


Figura 10: (a) Voltamograme ciclice corespunzătoare fondului electrolic și compusului  $\text{Pb}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4$ . (b) Fracțiile de acoperire cu compus pentru concentrațiile acestuia prezentate în legenda. Electrode de plumb,  $A=0.637 \text{ cm}^2$ , viteza de baleiaj de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

indirecta a utilizat cuplul redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ca proba electrochimică. Utilizarea acestui cuplu redox bine definit în locul unuia/unora conținuti de fondul electrolic și solvent (în care unii participanți la reacție ar putea fi solizi sau gazeți, perturbând astfel adsorbția) ar fi contribuit la o mai precisă determinare a fracțiilor de acoperire. Din nefericire sărurile de  $\text{Pb}(\text{II})$  reacționează cu acest cuplu redox cu apariția unui precipitat foarte greu solubil care împiedică măsurătorile supraevaluând mult fracțiile de adsorbție. Din acest motiv s-a apelat la măsurători de microbalanță cu cristal de cuarț (QCM922, Princeton Applied Research, SUA), o tehnică ce permite pe lângă măsurarea curentului prin electrod și a masei electrodului prin intermediul frecvenței de oscilație a rezonatorului de cuarț. Pentru experimente s-a folosit un cristal de cuarț metalizat cu un film de aur (QA-A9M-AU) pe care a fost electrodepus un film de  $\text{Pb}$  din soluții de depunere pe baza de hexafluorosilicați. După depunere, electrozii au fost introduși în acetonitril, iar la un moment dat în soluție a fost introdusă o anumită soluție concentrată de compus investigat. Studiul a relevat că procesul de adsorbție este unul rapid, adsorbția având loc în interval de câteva zeci de secunde, ceea ce corespunde unei constante de viteză în jur de  $6 \text{ s}^{-1}$ . Concentrațiile superficiale de echilibru ale adsorbatului sunt mari (ajungând până la  $80 \text{ g cm}^{-2}$ ) probându-se astfel bună adsorbție a compusului  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ .

## 4.2 Caracterizarea coroziunii aliajului $\text{PbCa}^+$ în prezența $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$

Studiul procesului de coroziune a materialului din care sunt confecționate grătarele electrozilor (aliajul denumit  $\text{PbCa}^+$ ) a încercat elucidarea efectului pe care îl are adsorbția compusului investigat asupra vitezei de coroziune. Este de așteptat o scădere a vitezei de coroziune proporțional cu fracția de adsorbție. Electrozii au fost confecționați din aliaj și au fost menținuți timp de 1 oră în soluția în acetonitril a compusului de conc.  $0.46$  și  $1.38 \text{ mM}$ . După clătire în acetonitril electrozii au fost uscați, după care au fost introduși în mediul de studiu, acid sulfuric cu densitatea  $1.25 \text{ g/cm}^3$ . Pentru studierea evoluției procesului de coroziune în timp, măsurătorile au fost efectuate periodic la temperatura camerei ( $24\text{-}26 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Calitativ se poate observa că efectul aditivului este benefic, curentul scăzând cu atât mai mult cu cât adsorbția a pornit de la o soluție mai concentrată. Pantele regiunilor lineare rămân relative constante, fapt ce implică neschimbarea semnificativă a mecanismelor proceselor, cu o diminuare semnificativă a vitezei de coroziune. Etapa lentă este dată de procesul de la catod, de reducere a ionului hidroniu cu formare de hidrogen molecular. Vitezele de coroziune obținute scad de la aprox.  $20 \text{ } \mu\text{m/an}$  la cca.  $8 \text{ } \mu\text{m/an}$  (pentru  $1.38 \text{ mM}$ ), respectiv  $12 \text{ } \mu\text{m/an}$  (pentru  $0.46 \text{ mM}$ ). În concluzie, toate testele întreprinse până acum sugerează că  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$  prezintă un comportament care potențial favorabil în funcționarea

acumulatorului de plumb. În viitor ne propunem, pe de o parte, să-i testăm influența asupra masei active a electrozilor acumulatorului, și să testăm alți plumbani pentru a îmbunătăți diferitele caracteristici utile: adsorbție mai bună, solubilitate în soluții acide mai favorabile, efecte nedorite minimizate și, nu în ultimul rând, o sinteză mai ușoară și un cost mai scăzut.

### 4.3 Concluzii și diseminare

Parte din rezultate constituie subiectul unui manuscris în pregătire:

Hypervalent organolead(IV) chalcogenolates containing a 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>E (E = S, Se, Te) group. Crystal and molecular structure of Ph<sub>3</sub>Pb[EC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)-2] (E = S, Se), A. Cristea, A. Silvestru, D. Mărgineanu and C. Silvestru, Rev. Roum. Chim. (în pregătire).

## 5 Simulări numerice electrochimice și ab-initio ale prototipului ce urmează a fi construit (A3.4)

Investigațiile de tip simulare numerică din faza actuală au fost dedicate soluționării a trei probleme: (i) înțelegerea/descrierea modului în care solidificarea aliajelor este influențată de variația temperaturii (ii) analiza modului în care fenomenul de migrație a calciului din aliajele de plumb poate influența funcționarea acestora; (iii) elaborarea/testarea unui model matematic pentru utilizarea cantitativă a metodei de determinare a curentului în electrozi prin termografie IR (vezi faza anterioară).

Pentru prima parte am utilizat modele fenomenologice în timp ce pentru descrierea parametrilor care controlează migrația calciului din aliaje înspre suprafața acestora am utilizat modelare la scară atomică (ab-initio).

### 5.1 Modele de solidificare a aliajelor

Modelele fenomenologice pe care le-am utilizat sunt descrise în literatură [3]. Pe baza acestora am făcut simulări numerice ale proceselor ce au loc pe parcursul fenomenului de solidificare în vederea detectării unor posibile mecanisme de control. Mai exact am studiat procesul de microsegregare - redistribuirea solutului la interfața solid-lichid în devoirea determinării fracției eutectice (raportul material topit/solidificat la un moment dat)

Ipotezele modelului sunt: se consideră că există un interval de temperatură în care faza lichidă/solidă coexistă. Dimensiunile regiunilor ocupate de solid sunt din ce în ce mai mari pe măsură ce scade temperatura. Dimensiunea dendritelor formate este funcție de temperatură / timp, pe măsură ce aliajul se răcește,  $X(t)$ . Concentrația de solut în lichid este considerată uniformă,  $C_1$ . Interfața solid-lichid este la echilibru, concentrațiile având expresia:  $C_s^i = kC_1$ . Conform [3] ecuația care descrie evoluția concentrației este:

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 C_2}{\partial \eta^2} \quad (3)$$

unde  $\eta = x/X_{final}$  - parametru de creștere, geometric, adimensional,  $\tau = t/t_{final}$  - variabila de timp adimensională (scalată la durata procesului). Parametrul  $\alpha$  este definit ca:  $\alpha = \frac{Dt_{final}}{X_{final}^2}$  unde  $D$  este difuzivitatea masică în solid,  $\alpha$  este numărul Fourier.

Evoluția lui  $\eta$  funcție de timp și modelul utilizat poate fi determinată prin rezolvarea ecuației de mai sus cuplată cu ecuația de echilibru în solut:

$$\int_0^{\eta_s} +(\eta_0 - \eta_s)C_1 = \eta_0 C_0 \quad (4)$$

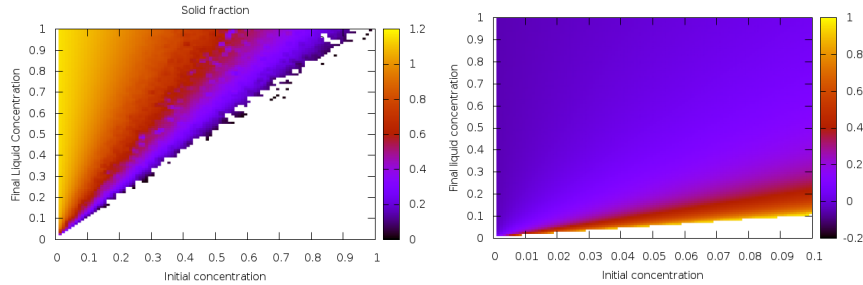


Figura 11: Frația de element solidificat din amestec (eutectică), în funcție de concentrația inițială a solutului respectiv de concentrația lichidului topit. Dreapta: zoom pe domeniul concentrațiilor mici, specific aliajelor de plumb. Coeficient de partiție solvent/solut: 0.1

În simulări am folosit pentru numărul Fourier la plumb valoarea  $F = 2.45 \times 10^{-5} m^2/s$ . Am obținut date pentru fracțiile eutectice ale diverselor elemente în aliaj cu plumb, pornind de la datele privind concentrațiile lichid-solid - care depind de temperatură. Un exemplu este dat în figura 11 pentru plumb cu cantități mici de solut. Comparația cu figura 12 indică modul de evoluție al fracției cu modificarea coeficientului de partiție. Este evident ca modificarea acestuia cu un ordin de mărime nu produce practic nici o modificare a mecanismului de solidificare.

Putem concluziona că mecanismele de solidificare pentru toate elementele de aliere (cu concentrații masice variind între 2% și 0.07 %) sunt similare.

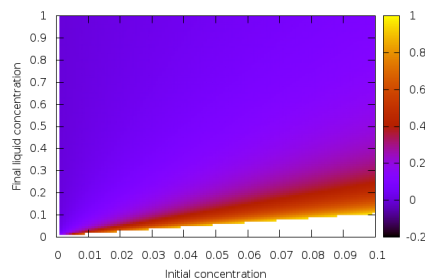


Figura 12: Date similare cu cele din Figura 11 pentru coeficient de partiție solvent/solut: 0.01

## 5.2 Modele pentru migrația calciului în timpul funcționării celulei plumb-acid

Este cunoscută din literatura tendința calciului de a migra înspre suprafața aliajelor cu plumb [2]. Înțelegerea acestui fenomen la scară atomică permite analiza unor metode de control a fenomenului, și/sau de utilizare a sa în scopuri practice. În acest scop am făcut o serie de simulări numerice ab-initio ale modului în care suprafața de plumb interacționează cu molecula de acid sulfuric, în absența respectiv în prezența atomului de calciu. Atomul de calciu a fost plasat fie în suprafață fie în bulk (interior). Au fost efectuate teste de dinamică moleculară ab-initio respectiv relaxare structurală în vederea descrierii fenomenului. Metodologia de calcul este rezumată prin următorii parametri: calcul de tip DFT, cu pseudopotențiale de tip Troullier-Martins. Relaxarea structurală a fost făcută prin metoda gradientului conjugat până la valori

de 0.02 eV/Å. Parametri specifici utilizați în calcule au fost: set de baze de tip dublu-zeta polarizat (DZP), condiții la limită periodice (impuse conform modelului de suprafață) conținând o supercelulă de tip 4x4 din suprafața de plumb; funcțională de schimb-corelație de tip GGA/PBE. Rezultatele au fost obținute utilizând codul SIESTA.

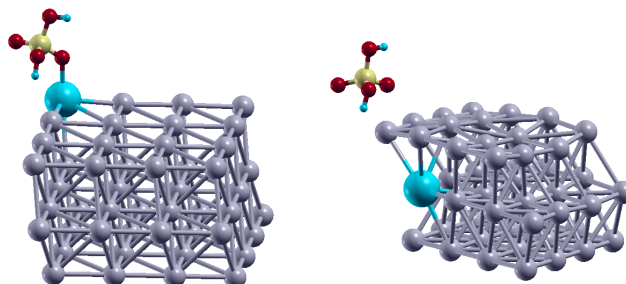


Figura 13: Dreapta: unul dintre modelele geometrice utilizate pentru a simula interacțiunea plumb-acid sulfuric. Atomul de Calciu este inclus în suprafața fiind în interacțiune cu molecula. Stânga: rezultatul simulării de dinamică moleculară pentru migrația Ca în suprafață. Se remarcă faptul că nu există dislocări/defecte induse în prezența atomului de Ca.

Un model geometric pentru adsorbția acidului sulfuric pe plumb este indicat în Figura 13.

Analiza Mülliken arată că prin interacțiunea cu acidul sulfuric atomul de Ca pierde 0.34 electroni, indicând o interacțiune puternică.

Pe de altă parte studiile de dinamică moleculară indică faptul că migrația calciului nu se produce în cazul în care structura cristalină nu conține defecte. Acest fapt este indicat prin dinamica Verlet cu pas de 1 fs, timp 500 fs. Temperatura utilizată a fost temperatura camerei. Se poate observa din Figura 13 că în urma acestei simulări nu se produce nici o dislocare semnificativă a atomului de Ca. Coroborând rezultatele din cele două studii concluzionăm că migrația Ca în aliajele de plumb are loc datorită defectelor structurale prezente la suprafața/interfața cristalitelor. Acest lucru este încurajat de prezența acidului care interacționează chimic puternic cu Ca, modificându-i populația electronică. Prin urmare, propunem ipoteza că fenomenul de migrație poate fi controlat în condițiile în care sunt minimizate numărul de defecte structurale sau sunt mărite dimensiunile cristalitelor din aliaj (i.e. Ca inclus în matrice de plumb cu structură aproape de model ideal).

### 5.3 Model statistic pentru determinarea distribuției de curent în grilă

Pentru a analiza distribuția curentului în grilă am utilizat metoda originală dezvoltată în etapa anterioară pentru determinarea distribuției de curent din analiza imaginilor IR obținute la descărcarea bateriei [6]. Pe scurt, metoda pleacă de la Analiza matematică a efectului termic al curentului poate fi înregistrat direct cu ajutorul unei camere IR. Acesta permite determinarea temperaturii în fiecare punct al unui electrod prin care trece un curent de densitate  $j_0$ . Aceasta poate fi estimată direct prin:

$$j^2 = \sigma K \left( \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \Delta T \right) \quad (5)$$

Metoda a fost testată în etapa anterioară. În cazul etapei de față am dezvoltat modele pentru analiza statistică a rezultatelor (i.e. pentru a verifica dacă metoda livrează rezultate reproductibile și dacă poate



fi utilizată pentru predicții asupra calității grilelor).

*Prima metodă* este metoda histogramelor cu distribuția numărului de pixeli corespunzând la diferite intensități ale curentului. În mod practic, am împărțit intervalul de curenți măsurați în  $N_h$  intervale, de la zero pînă la o densitate de curent  $j_{max}$ . Au fost numărați numărul de pixeli în fiecare interval de curent. Datele au fost fitate cu o curbă de tip:

$$G(x) = Ae^{-\frac{(x-B)^2}{2C^2}} \quad (6)$$

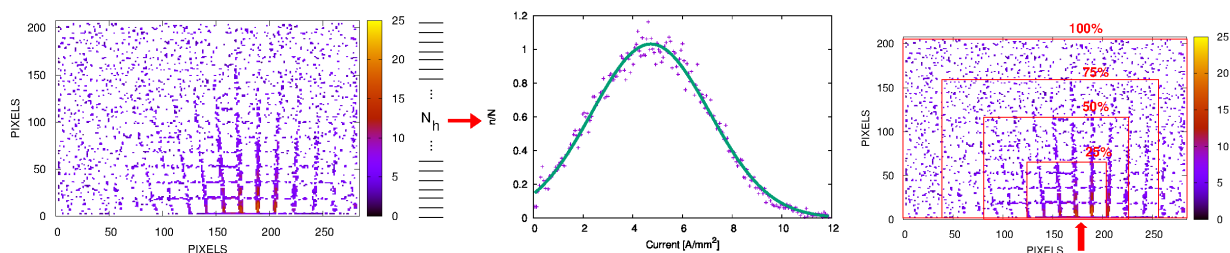


Figura 14: Dreapta, primele două imagini: Reprezentare schematică a metodei de analiza bazată pe histograma de curenți. Am folosit  $N_h = 200$  intervale pentru construirea histogramei (indicată schematic în partea stîngă). Stanga: Reprezentarea schematică pentru metoda fitului linear. Am indicat punctat domeniile corespunzînd la factori de 100%, 75%, 50% și 25% din suprafață.

*A doua metodă* constă în integrarea densității de curent totale pe domenii contrate în jurul colectorului. Dimensiunea acestora este determinată de un parametru de scalare, care merge de la 1 (analiza grilei în întregime) pînă la valori de ordinul a 0.1 (analiza a unei zecini din grilă, concentrată în jurul colectorului).

În continuare, fită dependența de suprafață cu o dreaptă. Calitatea grilei este dată de calitatea fitului: în cazul unei baterii cu colectare optimă, dependența curent-suprafață este lineară

$$f(x) = \mu x + \nu \quad (7)$$

în acest sens, factorul de calitate este parametrul  $\nu$ ; un "grid perfect" implică un  $\nu$  aproape de zero.

## 5.4 Concluzii și diseminare

Simulările numerice efectuate au avut mai multe scopuri: (i) să permită înțelegerea parametrilor care influențează solidificarea aliajelor și a modului în care aceștia pot fi controlați (ii) să propună idei pentru minimizarea efectului de migrație al calciului din aliaje înspre suprafață, fenomen care conduce în timp la slăbirea calității aliajului (iii) să permită interpretarea datelor experimentale pe baza unor modele statistice. Obiectivele au fost atinse prin producerea de date complete privind fracția eutectică din aliaj la diverse fracțiuni lichid/solid și la diverse concentrații / funcții de repartiție în aliaj. Pentru limitarea mecanismului de migrație al calciului am propus utilizarea de aliaje cu cristalite mari, care să asigure o structură cât mai apropiată de structura de cristal ideal, avînd în vedere că simulările ab-initio indică faptul că în acest tip de structuri nu se produce migrație a calciului spre suprafețe. A fost elaborată și implementată numeric metoda de analiză statistică a datelor produse prin termografie IR pentru studiul distribuției de curent în electrozii pozitivi.

## 6 Implementarea modificărilor realizate în activitățile anterioare. Măsuratori electrice, electrochimice și mecanice (A3.5)

### 6.1 Proiectare celule

Sopul principal al activității este acela de a construi și testa un model experimental pentru bateriile de plumb, model a cărui funcționarea să permită ulterior extrapolarea datelor la bateriile reale.

Am construit mai multe modele functionale ale bateriilor plumb acid, pornind de la bateriile de tip AGM (adsorbed glass-mat) de la Rombat. Cei doi electrozi au fost produși la Rombat folosind informațiile produse în proiect, iar separatorul este din fibra de sticla, îmbibată cu acid sulfuric de concentrație 33 %. Tot sistemul este susținut de un suport de plastic, special conceput pentru a permite toate tipurile de măsuratori avute în vedere. Schema unor astfel de dispozitiv functionale este dată în Figura 15. În vederea efectuării studiilor complexe pe care le implică funcționarea bateriilor, am prevăzut celulele cu un sistem care permite menținerea electrozilor sub atomisferă de Ar, ceea ce previne sulfatarea în timpul experimentelor. Pentru designul celulei pe care am considerat-o celula-model cu cele mai mari șanse de a reproduce datele produsului industrial, a fost aplicată o cerere de brevet.

Pe baza acestui design au fost construite trei tipuri de baterii, pornind de la trei tipuri de electrozi utilizați în producția industrială care au fost modificate prin variații ale densității electrolitului al regimului de formare și al conținutului aliajelor/masei active.

Primul tip corespunde bateriilor de tip AGM și permite utilizarea în regim start-and-stop (codificat AGM). Al doilea este o versiune a primului cu o modificare a dimensiunii electrozilor (codificat: stantat). A treia variantă o reprezintă un model de electrod clasic cu grila rombică (codifica: XM+)

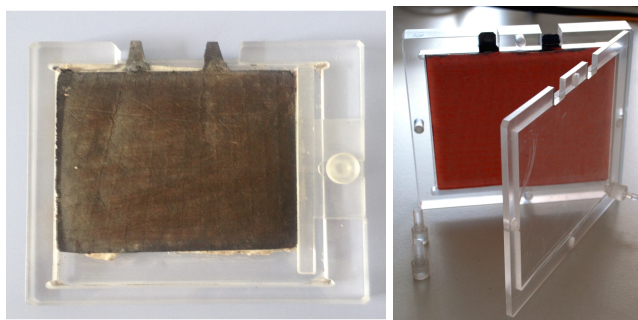


Figura 15: Stanga: Model funcțional de acumulator plumb-acid utilizat în experimentele de analiză a curenților prin IR. Dreapta: modelul utilizat pentru studiul capacității și măsurători de impedanță.

### 6.2 Caracterizare celule

Pentru caracterizarea celulelor am utilizat mai multe tipuri de investigații, similar cu etapa anterioară. O lista este prezentată mai jos.

- Determinarea capacității bateriei prin metode galvanostatice (curent constant) între două tensiuni date
- Determinarea circuitului echivalent al bateriei prin PEIS (potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy) cu ajutorul diagramelor Nyquist

- Determinarea distribuției curentului în grila metalică pe parcursul descărcării prin metode termografice (i.e. metoda dezvoltată în cadrul proiectului)

### 6.2.1 Determinarea capacității în funcție de gradul de uzură

Curenții utilizați în regim galvanostatic au fost de 0.4 A. Pentru cazurile când aceasta valoare a fost modificată, specificăm în fiecare caz în parte valorile utilizate. Prezentăm mai jos proprietățile celulelor investigate. Indexarea lor este făcută după cum urmează: celulele  $C_1$  la  $C_3$  corespund la baterii de tip AGM.  $C_4$  la  $C_6$  sunt celule de tip stantat, iar  $C_7$  la  $C_9$  sunt celule de tip XM+. Valorile potențialului au fost între 2.2 (încărcare maximă) respectiv 1.75 (descărcare completă, la care are loc apariția sulfatului de plumb în interiorul masei active) Au fost determinate în acest fel capacitățile celulelor proaspăt formate. Datele sunt prezentate în Tabelul 6.2.1 - prima linie. În continuare, am supus celulele unui regim de stress, prin aplicarea a 150 de cicluri de încărcare - descărcare cu 1% din tensiunea de lucru. Rezultatele obținute după aceste serii sunt prezentate în linia a doua. Acest exemplu arată modul în care sunt influențate bateriile de regim de funcționare cât și gradul de dispersie al rezultatelor. În preună cu partenerul industrial suntem în curs de a propune și testa metode de asamblare a electrozilor care să asigure o uniformitate sporită a rezultatelor. De asemenea sunt în curs de investigare electrozi cu caracteristici de material (i.e. aliaj) diferite în vederea comparării rezultatelor. Compararea va fi făcută după stabilirea de metode care să asigure uniformitatea rezultatelor.

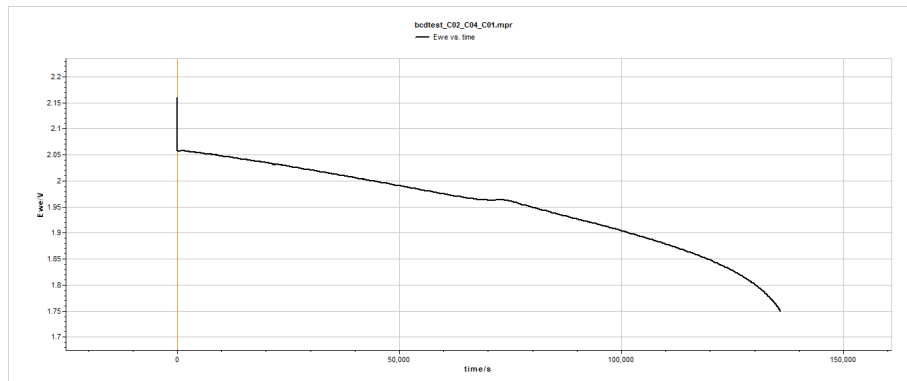


Figura 16: Exemplu de curbă de descărcare pentru determinarea capacității bateriei

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$
11.3	11.9	12.0	10.6	10.9	10.7	8.7	8.9	9.0
10.1	9.8	10.2	9.3	9.1	9.4	7.3	7.3	7.2
9.9	9.7	10.0	9.2	9.1	9.2	7.1	7.2	7.0

Tabelul 3: Valorile capacităților în Ah măsurate înainte (sus) respectiv după (jos) două serii succesive de 150 de cicluri în regim galvanostatic (vezi text).

## 6.2.2 Determinarea circuitului echivalent al bateriei si analiza PEIS

Interesul spectroscopiei EIS vine din corelația acesteia cu date esențiale asupra unor parametri care indică "gradul de sănătate" al bateriei - cum ar fi de exemplu sulfatarea. Acest lucru este posibil prin "testarea" diverselor procese - cum sunt migrația ionilor în soluție, procese de suprafață etc ce are loc la diverse frecvențe ale potențialului aplicat. Pentru detalii vezi [8].

În vederea implementării acestor metode am testat fiecare din cele trei tipuri de baterii, prin determinarea parametrilor circuitului echivalent. Circuitul electric echivalent al bateriei a fost stabilit utilizând un plot Nyquist. Acesta a fost realizat printr-o măsurătoare de tip PEIS (potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy analysis). Frecvențele scanate au fost între 0.2 Hz și 1 kHz. Aparatul de măsură utilizat a fost VSP electrochemical workstation de la Bio-Logic [9].

Circuitul electric echivalent utilizat pentru fitarea Nyquist este reprezentat în Figura 17 - stanga. Datele PEIS sunt rezumate în Figura 17 - dreapta, iar valorile parametrilor de fit pentru fiecare din cele trei tipuri de baterii sunt rezumați în Tabelul 6.2.2.

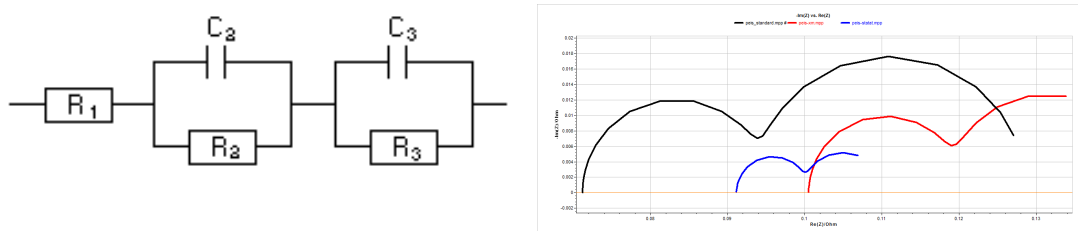


Figura 17: Stanga: Circuitul echivalent al bateriei testate, rezultate în urma analizei PEIS/Nyquist. Dreapta: datele experimentului PEIS în urma fitului PEIS/Nyquist. Culorile corespund la baterie AGM (negru), stantat (albastru) respectiv XM (roșu).

Rezultatele pentru circuitul echivalent arată clar distincțiile între cele trei tipuri de baterii. Studii similare pentru baterii utilizate (i.e. supuse unui număr dat de cicluri încărcare-descărcare) sunt în curs în vederea determinării modificărilor specifice cauzate de utilizarea bateriei.

Baterie	$R_1[\Omega]$	$R_2[\Omega]$	$R_3[\Omega]$	$C_2[F]$	$C_3[F]$
AGM	0.1	0.01	0.02	2.9	107
Stantat	0.09	0.01	0.01	4.9	219
XM+	0.07	0.02	0.03	2.5	103

Tabelul 4: Valorile parametrilor din circuitul echivalent pentru cele trei tipuri de baterii investigate (indexare de sus în jos).

## 6.2.3 Distribuția curentului în grilă determinată prin analiză IR

### 6.2.4 Analiză histograme

Pentru a putea compara date referitoare la diverse tipuri de grile (i.e. cu suprafețe diferite) în loc să fităm distribuția totală (i.e. numărul total de pixeli) am fitat densitatea acestora, adică raportul dintre numărul

de pixeli pe un interval energetic si numarul total de pixeli din sistem - care este o cantitate comparabila direct între diverse tipuri de grile.

Rezultatul analizei IR pentru o parte dintre distributiile de curent este sintetizat in figurile de mai jos. In fiecare caz am reprezentat distributia de curent reala (in  $A/mm^2$ ), respectiv histograma construita cu primul set de parametri ( $j_{max} = 12A/mm^2$  si  $N_h = 200$ ).

Pentru fiecare baterie asamblata (obiect fizic) au fost făcute mai multe teste. Exemplificăm analizele efectuate cu date specifice pentru fiecare tip de baterie, cu ajutorul Ecuatiei 6.

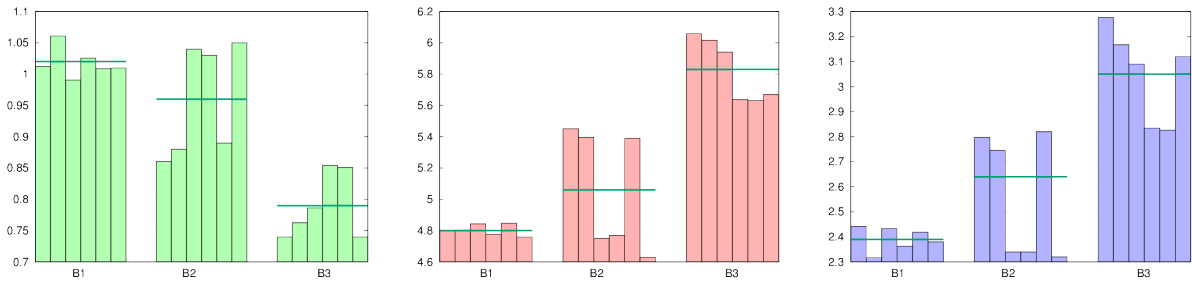


Figura 18: Analiza de histograme a distribuției de curent: rezultatele fitului conform ecuatiei 6; notații: B1 - bateria, B2 - stantat, respectiv B3 - bateria XM+

Semnificația parametrilor  $A$ ,  $B$  si  $C$  poate fi atribuita dupa cum urmeaza (vezi și [6]):

**A** - corespunde densității de valori ale curentului. Cu cit  $A$  este mai mare cu atit exista mai multe valori similare ale curentului; **B** - este curentul mediu; cum tensiunea la borne si circuitul exterior sunt aceleasi, cu cit  $B$  este mai mic rezulta ca rezistenta electrica in electrod este mai mare; **C** - reprezinta disperia valorilor curentului; cu cit  $C$  este mai mic cu atit curentul este distribuit mai omogen pe placa (i.e. placa are calitate mai buna)

Din analiza prezentata în Figura 18 se poate constata ca exista diferente foarte clare între tipurile de baterii investigate. Concluziile care pot fi trase sunt urmatoarele: (i) Bateria AGM prezintă în mod clar o structură optimizată, prin comparatie cu celelalte două; (ii) Dimensiunile electrodului influenteaza foarte puternic distributia de curent (vezi comparatia AGM/stantat) (iii) Analiza statistica nu este influentata de felul in care are loc alegerea intervalului pentru definirea histogramei (i.e.  $j_{max}$  si  $N_h$ ); cu exceptia parametrului  $A$ , parametrii care definesc rezistența și calitatea celulei (i.e.  $B$  si  $C$ ) sunt practic neschimbați în cele trei cazuri

### 6.2.5 Fitare lineară

În mod similar cu analiza de histograme am analizat prin fitare lineară datele pentru cele trei tipuri de baterii, utilizand ecuația 7. Datele pentru parametrii  $\mu$  și  $\nu$  sunt reprezentate pentru cele trei tipuri de baterii. Din inspectarea rezultatelor se vede imediat ca pot fi facute distincții clare între cele trei tipuri de baterii. Datele sunt corelate cu cele obținute în cazul analizei de histograme si indică în mod clar ca metoda poate fi utilizată pentru determinarea distribuției de curent și a eficienței de colectare în electrodul pozitiv al bateriei plumb-acid.

## 6.3 Concluzii și diseminare

A fost proiectată o celulelă-model cu scopul de a reproduce cât mai fidel datele produselor industriale. Cu ajutorul acesteia și al electrozilor Rombat au fost fabricate in cadrul proiectului mai multe tipuri de

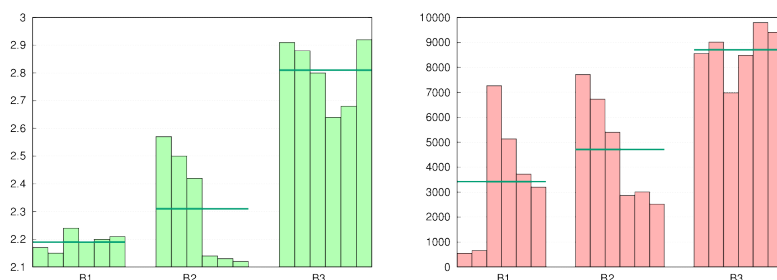


Figura 19: Rezultate fit conform metode / ecuației 7: valorile parametrilor  $\mu$  (stanga) și  $\nu$  (dreapta) în Eq. 7 pentru celulele AGM= $B_1$ , stamtat= $B_2$  and XM+= $B_3$ . Liniile verzi indică valorile medii

baterii funcționale. De asemenea au fost determinați parametri caracteristici ca și circuitele echivalente ale bateriilor produse în vederea controlului detaliat al proprietăților. Datele colectate formează o bază pentru comparații cu modelele industriale și permit extrapolarea rezultatelor în producția industrială.

Au fost puse la punct strategii care combinate cu măsurători experimentale ce pot să ofere informații asupra distribuției de curent în grilele metalice prin metode statistice. Parametri rezultați ne permit să facem distincții clare între calitatea diferitelor tipuri de electrozi.

Datele prezentate sunt destinate în principal utilizării în cadrul investigațiilor experimentale ulterioare. Ele acopera capitolul de dezvoltare de noi strategii și metode de optimizare a funcționării electrozilor. Metoda de analiză statistică curentului prin termografie a fost trimisă spre publicare la *Electric Power Systems Research*.

Celulele construite sunt concepute ca precursori ai bateriilor ce vor fi fabricați în serie. Am trimis spre brevetare un model de celulă pentru testarea bateriilor în condiții de laborator.

## 7 Management și diseminare (A3.6)

Obiectivul etapei a fost pregătirea unei baze de date experimentale pentru ghidarea investigațiilor prevazute pentru următoarele etape și care au ca scop construirea de modele funcționale îmbunătățite ale bateriilor plumb-acid. Acestea au fost atinse fiind produse următoarele categorii de informații:

- Date asupra proprietatilor microscopice ale aliajelor de tip plumb-calcium-staniu-argint-cupru dintr-o gamă largă de concentrații
- Producerea și caracterizarea de noi compuși cu potențial real în utilizarea lor ca aditivi pentru masa activă.
- Simulări numerice care au ca scop înțelegerea procesului de solidificare al aliajelor, efectul de migrație al calciului în aliaje cu plumb și elaborarea de metode statistice pentru analiza distribuției de curent în electrozii bateriilor plumb-acid
- Punerea la punct și testarea de celulelor-model de tip plumb-acid, ca precursori pentru baterii reale.

Analiza modului de transfer al metodelor/tehnicilor utilizate în cadrul produselor industriale este prevăzută în etapele următoare. În urma discuțiilor dintre parteneri s-a convenit asupra modului de continuarea activităților în etapele următoare. Modul de diseminare specific fiecărei activități a fost specificat în cadrul fiecărei activități în parte conform discuțiilor avute în interiorul consorțiului.

## Referințe

- [1] Stern M. and Geary A.L., J. Electrochem. Soc., 104, (56), 1957.
- [2] D. Pavlov, "Lead Acid Batteries: Science and Technology. A Handbook of Lead Acid Battery Technology and its Influence on the Product", Elsevier (2011).
- [3] V. R. Voller, International Journal of Heat and Mass Transfer 43 (2000) 2047-2052
- [4] Michael R. Lindeburg, "Chemical Engineering Reference Manual for the PE Exam", Profesional Publications Inc, Belmont California, 2013
- [5] Z. Mao et. al. J. Electrochem. Soc., 138, 6 (1991).
- [6] Streza M et al, Distribution of current in the electrodes of lead-acid batteries: a thermographic analysis approach, *J. Physics D: Appl Phys*, 49 (5), 055503
- [7] A. Bard, L. R, Faulkner "Electrochemical methods: Fundamental and Applications" John Wiley & Sons, Inc. 2001, ISBN 0-471-04372-9.
- [8] F. Huet,, "A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. Journal of Power Sources 1998, 70, (1), 59-69.
- [9] <http://www.bio-logic.info/instruments/multi-potentiostat-vsp/>

**Director de proiect**  
**Dr. Cristian Morari**

**Cluj-Napoca**  
**05.12.2016**