

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 4: Optimizarea modelelor produse anterior si analiza modalitatilor de implementare industrială a rezultatelor

Perioada: 05.01.2017 - 30.09.2017

Cuprins

1	Rezumatul etapei	1
2	Instalarea și testarea materialelor și echipamentelor necesare pentru buna funcționare a proiectului în etapa III (A4.1)	1
3	Fabricarea și caracterizarea de aliaje pe bază de plumb (A4.2)	1
3.1	Selecția aliajelor	1
3.2	Metodologie	2
3.3	Proprietăți electrochimice	2
3.4	Concluzii și diseminare	4
4	Efectuarea testelor standard j240-sae si en 50342-6 pentru modele de acumulatori propusi pentru producția industrială (A4.3)	4
4.1	Studii preliminare; calibrarea rezultatelor	4
4.2	Ciclare compatibila cu standarul EN si SAE	5
5	Fabricarea și caracterizarea masei active (A4.4)	6
5.1	Sinteza	7
5.2	Testarea electrochimică a unor aditivi cu rol de îmbunătățire a funcționării acumulatorului acid .	8
5.3	Caracterizarea electrochimică a proceselor redox	11
5.4	Concluzii și diseminare	13
6	Implementarea modificărilor realizate în activitățile anterioare. Măsuratori asupra modelelor produse la Rombat SA (A4.6)	13
6.1	Proiectare celule	13
6.2	Caracterizare celule	14
6.2.1	Determinarea circuitului echivalent al bateriei si analiza PEIS	14
6.2.2	Celulă de tip AGM cu doi electrozi	15
6.2.3	Celulă de tip flooded cu cinci electrozi - microciclare	16
6.2.4	Celulă de tip flooded cu cinci electrozi - DOD	18
6.3	Concluzii și diseminare	18
7	Management și diseminare (A4.5)	19

1 Rezumatul etapei

Obiectivul etapei a fost acela de a utiliza și testa metodele propuse anterior pentru fabricarea componentelor bateriilor plumb-acid îmbunătățite din punct de vedere al proprietăților functionale și al compatibilității cu industria. Investigatiile efectuate in cadrul etapei constau din:

- Producerea și testarea aliajelor de plumb cu elemente de aliere specifice, conform datelor anterioare și cerințelor tehnologice
- Sinteza și caracterizarea de noi compuși cu potentiale aplicații ca și aditivi in masa activă a electrodului pozitiv
- Construirea și caracterizarea de celule-test noi precum și analizarea proprietăților de interes (distributia de curent, comportarea in 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.
- Teste de tip j240-sae respectiv en 50342-6 efectuate asupra modelelor experimentale produse
- Propuneri în vederea elaborării de produse industriale pe baza datelor acumulate.

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 (A4.1)

În ultima etapă materiile achiziționate au fost în principal consumabile și biroctică necesare bunei desfășurări a activităților. Nu au fost făcute achiziții importante de aparatură, fiind vorba de o fază avansată a proiectului.

3 Fabricarea și caracterizarea de aliaje pe bază de plumb (A4.2)

3.1 Selecția aliajelor

Pentru ordonarea rezultatelor a fost stabilită o listă după cum urmează:

- Au fost stabilite patru categorii, corespunzând la patru tipuri de amestecuri; acestea au fost simbolizate cu litere mari din alfabetul latin: A,B,C,D.
- Aliajele respective au fost selecționate din lista aliajelor caracterizate anterior; în vederea eventualei brevetări detaliile sunt păstrate la parteneri.
- Componentii aliajelor sunt Pb, Sn, Ca și Ag

3.2 Metodologie

Activitatea principală desfășurată a fost de studiere a proceselor de coroziune pe un set de aliaje produse și studiate în activitățile anterioare. Metoda constă în studierea parametrilor specifici pentru coroziunea metalelor, R_p , E_{corr} respectiv I_{corr} pe perioade lungi de timp (săptămâni). Sunt aplicate pulsuri de potențial, cu profi linear (i.e. creșteri lineare) plasate în jurul potențialului de coroziune (E_{corr}). În cazul plumbului față de electrod de referință a de AgCl a, folosit valori în jur de 0.32 V. Prin înregistrarea curentului rezultat, I_{corr} , se poate determina valoarea rezistenței R_p . Curentul este măsurat pe durata unui scan al potențialului, după care urmează o perioadă de relaxare de 12 ore.

Interpretarea datelor este făcută utilizând ecuația lui Stern pentru fitarea datelor. Este utilizată forma

$$\frac{dE}{dI_{corr}} = R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{I_{corr}(\beta_a + \beta_c) \ln 10} \quad (1)$$

Prin analiza parametrilor β_b respectiv β_c este posibilă determinarea comportamentului aliajului la coroziune, ca parametri determinanți pentru rezistența de polarizare, R_p .

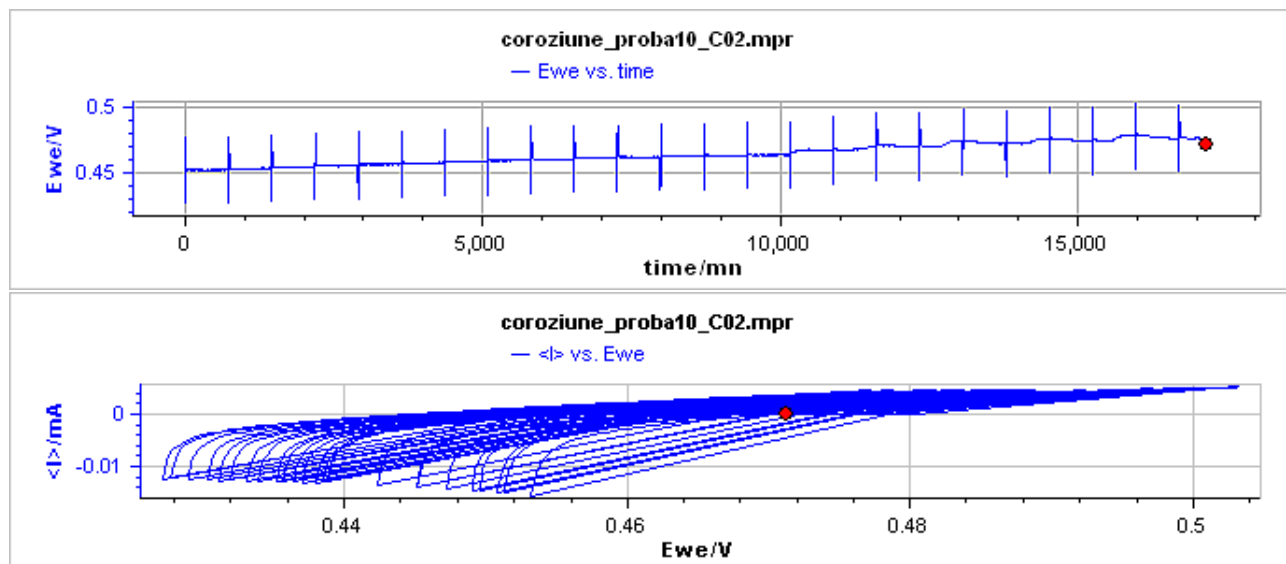


Figura 1: Profilul tensiunii aplicate, în funcție de timp (sus). Curbele de dependență a intensității funcție de tensiune pentru fiecare din pulsurile de curent aplicate (jos)

3.3 Proprietăți electrochimice

Studiile de corozimetrie au avut ca scop determinarea rezistenței aliajelor la coroziune. Am utilizat o soluție de acid cu concentrația de 25% și am studiat evoluția eșantioanelor pe o perioadă de proximativ 5 zile. Metoda constă în determinarea parametrilor de coroziune, R_p , E_{corr} și I_{corr} . Sunt aplicate în mod periodic pulsuri de curent care variază lent și linear în jurul potențialului de coroziune E_{corr} . Curentul este măsurat pe parcursul fiecărui scan. Prin fitare lineară a valorilor obținute în jurul valorii E_{corr} , poate fi determinată valoarea rezistenței de polarizare, R_p . Evoluția lui R_p în funcție de timp este parametrul cantitativ care permite descrierea procesului de coroziune [1]. Valorile obținute în cazul celor patru aliaje investigate noastre sunt prezentate mai jos.

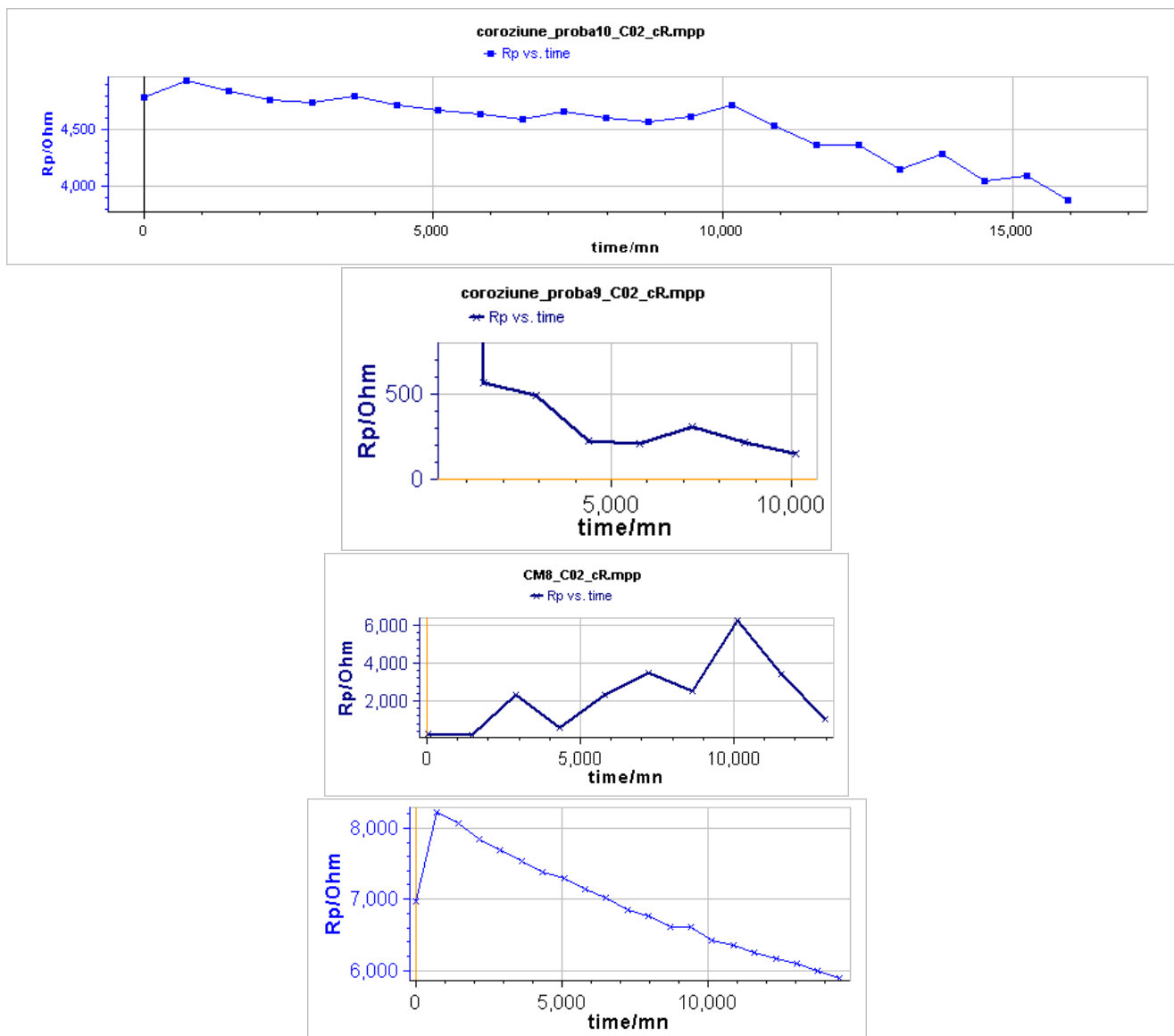


Figura 2: Dependența de timp a rezistenței pentru fiecare din cele patru aliaje investigate A-D. Se remarcă o tendință de descreștere, comună pentru toate cazurile cu excepția modelului C. În acest caz este prezentă o creștere a rezistenței, ceea ce sugerează o îmbunătățire a rezistenței la coroziune.

3.4 Concluzii și diseminare

Au fost testate un număr de 4 aliaje produse în fazele anterioare. Au fost testate din punct de vedere al proprietăților specifice studiilor de corozimetrie (i.e. dependența rezistenței de timpul de expunere). Au fost determinate rezistențele de polarizare și evoluția acestora în timp pentru fiecare caz în parte.

4 Efectuarea testelor standard j240-sae si en 50342-6 pentru modele de acumulatori propusi pentru producția industrială (A4.3)

4.1 Studii preliminare; calibrarea rezultatelor

Prima etapă a analizei bateriilor o constituie determinarea capacității bateriei prin descărcare la curent constant de 0.3A, până la o tensiune de 1.75 V. Graficul de descărcare utilizat pentru determinarea capacității este dat în Figura 3. Valoarea maximă obținută a fost de ≈ 12.6 Ah.

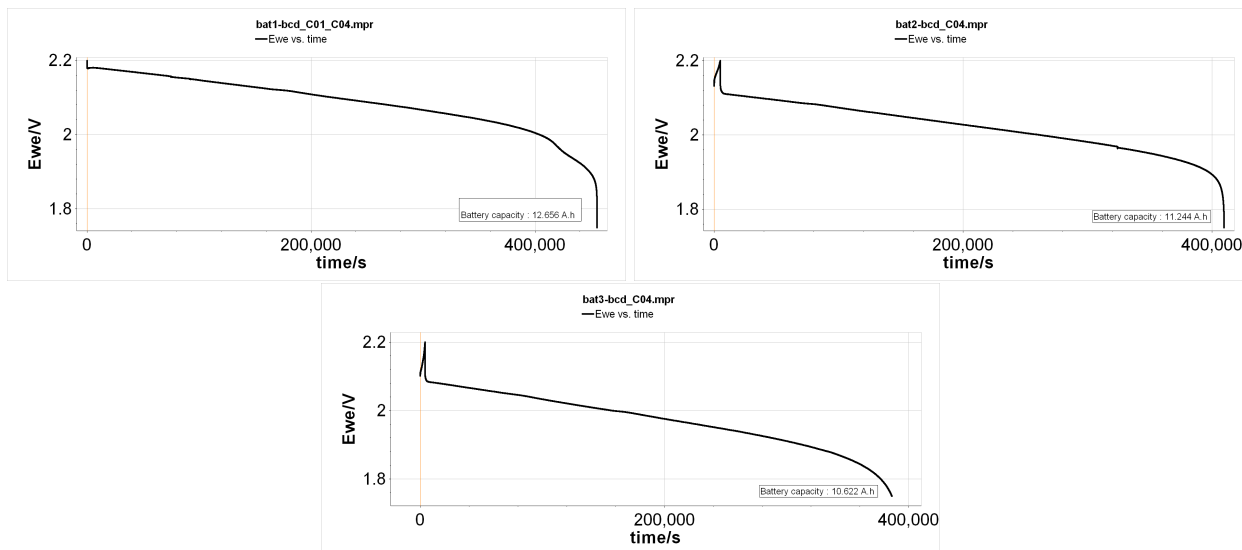


Figura 3: Efectul concentrației electrolitului asupra capacității bateriei: graficul de descărcare pentru bateria Rombat cu concentrații de acid de 33%, 35%, respectiv 37% cu formarea bateriei în acid de concentrație peste 22%.

După răncărcarea bateriilor, a fost efectuat un test de microciclare (încărcare-descărcare la diverși parametri, în mod repetat). Valori tipice: descărcări de aprox 2% din capacitate, repetate de 400 de ori.. Graficul de microciclare a fost produs pentru mai multe situații, în vederea testării diversilor parametri care pot influența procesul, cum sunt concentrația și modul de formare. De asemenea, sunt prezentate și eficiența bateriei pe parcursul microciclării, definită ca raportul dintre sarcina eliberată de baterie la descărcare și sarcina adsorbită la încărcare, Q_{out}/Q_{in} . Bilanțul energetic obținut pe durata ciclării este prezentat ca dependența puterii consumate în timp pe parcursul ciclării. Toate aceste date au fost sintetizate într-un studiu/bază de date pentru calibrare.

În vederea determinării unei metode de diagnostic care sa permită clasificarea bateriilor obținute am efectuat studii de spectroscopie de impedanță. Mai precis, am supus bateria unei serii de 400 de microcicluri încărcare-

descărcare, urmate de o analiza de spectroscopie electrică de impedanță în regim potențiosstatic (PEIS). Starea bateriei este monitorizată prin ridicare unei curbe Nyquist după fiecare ciclu, urmată de fitarea acesteia cu un circuit echivalent. Din monitorizarea parametrilor circuitului echivalent se poate determina starea de sănătate a bateriei (SOH)

Prima serie de teste le-am făcut cu 7 serii de microciclare. Din Figura 17 - sus se observă imediat corelația calitativă între uzura bateriei și curba Nyquist. Pe de altă parte, graficele obținute sunt afectate de zgomote foarte puternice. În vederea determinării cauzei am analizat graficele de dependență a puterii disipate pe timp, sarcina pe timp (vezi Figura 17) respectiv eficiența pe ciclu și capacitate electrică la încărcare respectiv descărcare. Din graficele din Figura 18 rezulta clar ca bateria nu este complet formată - avînd în vedere că diferențele de capacitate la încărcare respectiv descărcare sunt semnificative între primul microciclu și urmatoarele, - atît la încărcare cît și la descărcare.

4.2 Ciclare compatibila cu standarul EN si SAE

Metodele propuse/dezvoltate mai sus au fost testate în vederea testării bateriilor la moduri de ciclare utilizate în industrie. Am avut în vedere două tipuri de standarde de ciclare, cu versiuni pentru Europa (EN) respectiv SUA (SAE). Ciclările corespund la microciclare, respectiv la descărcare profundă (deep discharge - DOD). Valorile industriale au fost adaptate ușor în vederea realizării compatibilității cu celule de 2.14 V, utilizate în laborator (comparativ cu bateria reala de 13 V).

Microciclare

- Temperatura 25 grd. C
- baterie complet încărcată se aduce la 85 %SoC, prin descărcare cu $I_n=C20h/20$ timp de 3h, după care se face pauză 12 h - 60 h c. Se efectueaza 80 de unitati de cate 100 de microcicluri total 8000 microcicluri
- Un microciclu constă într-o descărcare 2% C20h, urmată de o reîncărcare cu 14.0 V (2.33 V pe celula) pt aprox 84 s
- Descrcare timp de 1 [s] cu 300 [A] (corespunde $300/5=60A$ pe dublet) minim acceptat 9.5 [V] (corespunde cu 1.58 V pe celula)
- Incarcare 14.0 V limitat la 100 [A] un timp de $1+tdch$ [s] = $1+84=85$ [s]
- Se reiau microciclurile de 100 de ori
- se reia ciclarea completă (inclusiv descărcare cu 2% plus pauza de 12 h) de 80 de ori

Descărcare profundă (DOD)/EN50342-6:2015

- Temperatura 40 grd.C baie de apa (derogare: se va lucra la 25 grd. C)
- Descarcă celula timp de 2h cu un curent $5xI_n$ (unde $I_n = C20h/20h$)
- Tensiunea la borne nu trebuie sa scadă sub 1.75 V (pe celula, ceea ce corespunde cu 10.5V pe baterie)
- Se încarcă timp de 5 h cu tensiunea 2.6 V (pe celula, ceea ce corespunde cu 15.6V pe baterie)

- Se calculează cantitatea de sarcină încărcată C_{cha} (Ah); se calculează permanent coeficientul de supraîncărcare $CR = 2 C_{cha}/C_{20h}$
- Dacă $CR > 1.08$ incarcarea se oprește
- Dacă după 5h $CR < 1.08$ încărcarea continuă
- se înregistrează nr de cicluri și comportarea în funcție de ciclu

Atît pentru modelul experimental cu o pereche de electrozi ("tip AGM") cat și pentru modelul de tip flooded cu electrozi legați similar cu modelele industriale, utilizarea directă a parametrilor EN este imposibilă avîn în vedere că sistemele nu au capacitatea necesară. În fiecare caz am adaptat modelul EN prin diminuarea corespunzătoare a parametrilor ce ciclare, in asa fel încî să avem proporționalitate cu modelul real și bateria să reziste un număr rezonabil de cicluri. Prin "rezonabil" înțelegem o serie care să poată fi studiată și analizată statistic (de ordinul zecilor de diagrame de impedanță).

Datele de ciclare pentru cele două tipuri de modele sunt date mai jos, atît reprezentare globală cat și zoom, care permite să se vadă mai exact parametri folosiți.

Timpu de încărcare/descărcare pe microciclu a fost de 84 secunde, cu pauza timp de 12 ore (flooded) respectiv 10 ore la modelul mic (AGM). Curentul maxim (timp de 1 secundă) a fost de 50 A la flooded respectiv de 4.5 A la AGM (din motive tehnice, limita aparat). Se observă din grafic că sistemul nu poate să livreze 50 A, limita fiind in jur de 45 A.

Monitorizarea detaliată a modului de ciclare (tensiune/intensitate funcție de timp respectiv eficiența per ciclu) a fost prezentată într-un studiu separat. Cu titlu de exemplu prezentăm modul de ciclare (tensiune/intensitate funcție de timp respectiv eficiența per ciclu) pentru bateria flooded, test de microciclare în Figurile 4-5.

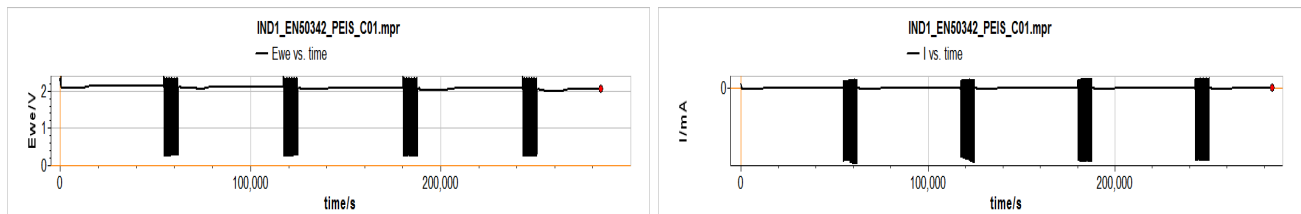


Figura 4: Tensiunea și intensitatea - valori globale, evoluția la microciclare.

Au fost supuse testelor de microciclare si descărcare 50% toate modelele de baterii (i.e. celula flooded respectiv celula de tip AGM). Calibrarea datelor a urmarit corelarea valorilor intrinseci ale bateriilor/model (rezistență interna, capacitate) cu cele din bateriile reale fabricate în industrie, în vederea stabilirii gradului de relevanță al testelor experimentale față de produsul industrial.

Scopul testelor este de a permite monitorizarea gradului de uzura al bateriei. Acesta se poate face utilizînd spectroscopia de impedanță. Rezultatele de spectroscopie constituie principala contribuție la realizarea proiectului și sunt prezentate pe larg în secțiunile următoare.

5 Fabricarea și caracterizarea masei active (A4.4)

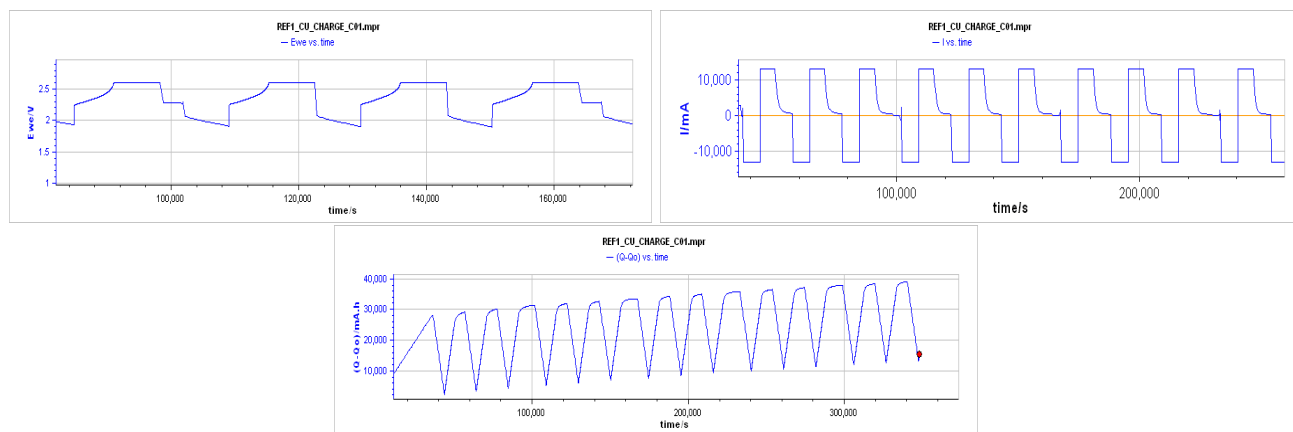


Figura 5: Tensiunea, intensitatea și sarcina totală - evoluția la descărcare 50%

5.1 Sinteza

În cadrul etapei 2017 au fost obținuți plumbanii [4-(1,3-(CH₂O)₂CH)C₆H₄]₄Pb (1), [4-(NC)C₆H₄]₄Pb (2) prin reacția, în tetrahidrofuran la temperatură scăzută, dintre PbCl₂ și derivatul organolitii corespunzător (Schema 1).

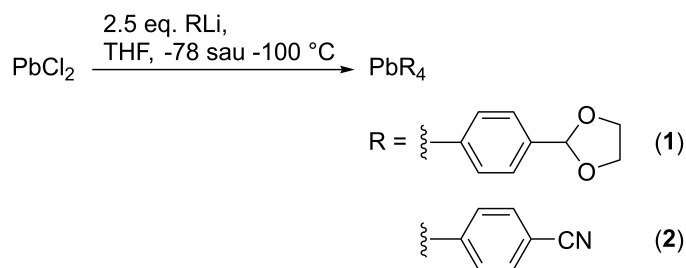


Figura 6: Sinteza plumbanilor 1 și 2.

În cazul reacției dintre PbCl₂ și RLi [R = 4-(CH₂O)₂CHC₆H₄], dacă timpul de reacție a fost mai scurt (i.e. 30 min) ia fost obținut diplumbanul [4-(CH₂O)₂CHC₆H₄]₆Pb₂ (3). Plumbanul [4-(O=CH)C₆H₄]₄Pb (4) a fost obținut prin deprotejarea în mediu acid a grupărilor carbonil ale icompusului 1 (Schema 2).

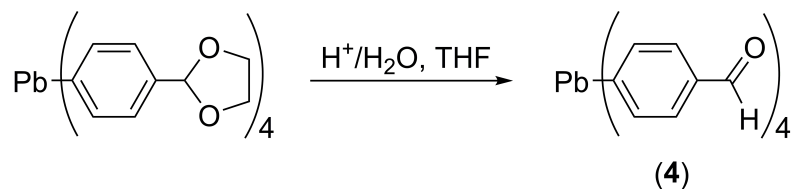


Figura 7: Sinteza plumbanului 4

Compușii 1-4 au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară (¹H, ¹³C, ²⁰⁷Pb) și prin spectroscopie

IR, iar pentru compușii 1, 3 și 4 structura moleculară a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal. Spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale compușilor 1-3 sunt prezentate în 1, respectiv 2.

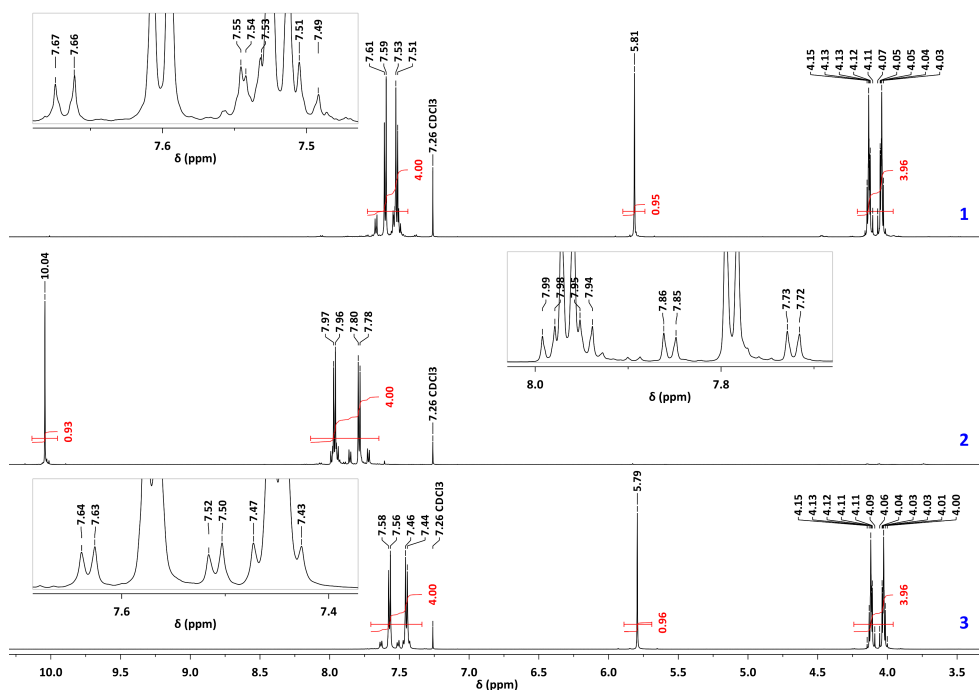


Figura 8: Spectrele ^1H RMN ale compușilor 1-3 în CDCl_3 . În detaliile de pe spectre sunt evidențiate semnalele de rezonanță din zona aromatică care prezintă sateliți ^{207}Pb .

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

În cadrul studiilor efectuate în etapele anterioare, au fost testați în privința comportamentului electrochimic o serie de compuși organometalici în medii în care solventul a fost fie un amestec de apă și acetonitril (30:70% masice) avînd acid sulfuric ca fond electrolitic, fie acetonitril folosind hexafluorofosfat de tetrabutilamoniu ca fond electrolitic. Compușii investigați au fost: $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ (5), $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{M}$ [$\text{M} = \text{Sb}$ (6), Bi (7)], și $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$ (8). Pentru a fi un candidat pentru utilizarea ca aditiv într-un acumulator, compusul investigat ar trebui să îndeplinească următoarele caracteristici principale: (i) pe cît 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 cît mai mici, în felul acesta efectele scurtcircuitului electrochimic fiind ținute 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 $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ (5), compus care mai îndeplinește și o altă cerință ce i-ar justifica alegerea: conține un element metallic deja prezent în acumulator, evitîndu-se astfel introducerea unor noi elemente care ar putea perturba funcționarea acumulatorului. În cadrul activităților aferente anului 2017 a fost avută în vedere testarea unor noi compuși sintetizați avînd o molecula cu structura asemănătoare: $[4\text{-(CH}_2\text{O)}_2\text{CHC}_6\text{H}_4]_4\text{Pb}$ (1), $[4\text{-(O=CH)C}_6\text{H}_4]_4\text{Pb}$ (4), $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ (9) și $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Pb}$ (10). S-au avut în vedere următoarele direcții: (i) caracterizarea electrochimică a proceselor

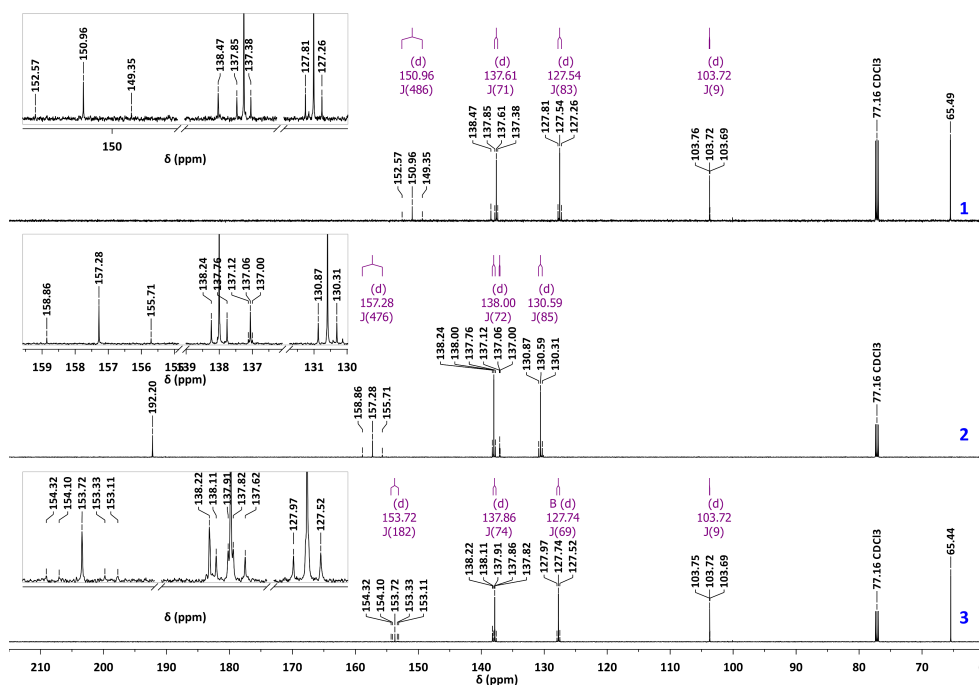


Figura 9: Spectrele ^{13}C RMN ale compușilor 1-3 în CDCl_3 . În detaliile de pe spectre sunt evidențiate semnalele de rezonanță din zona aromatică care prezintă sateliți ^{207}Pb . Spectrele ^1H , ^{13}C și ^{207}Pb RMN ale compusului 4 sunt prezentate în Figura 8.

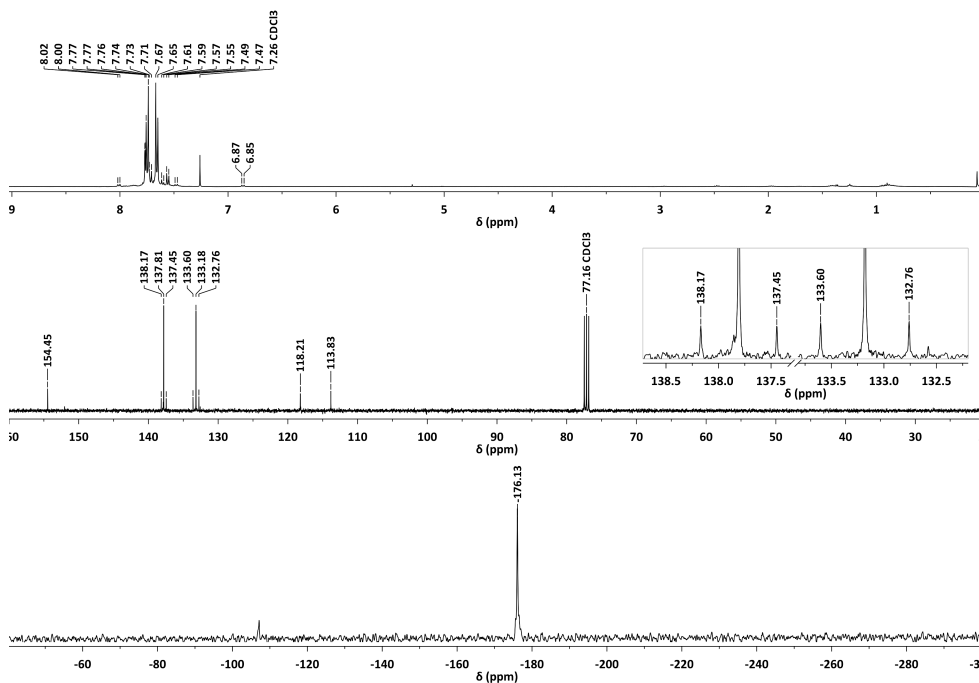


Figura 10: Spectrele ^1H (sus), ^{13}C (mijloc) și ^{207}Pb RMN ale compusului 4 în CDCl_3 . În detaliul de pe spectrul ^{13}C RMN sunt evidențiate semnalele de rezonanță din zona aromatică care prezintă sateliți ^{207}Pb .

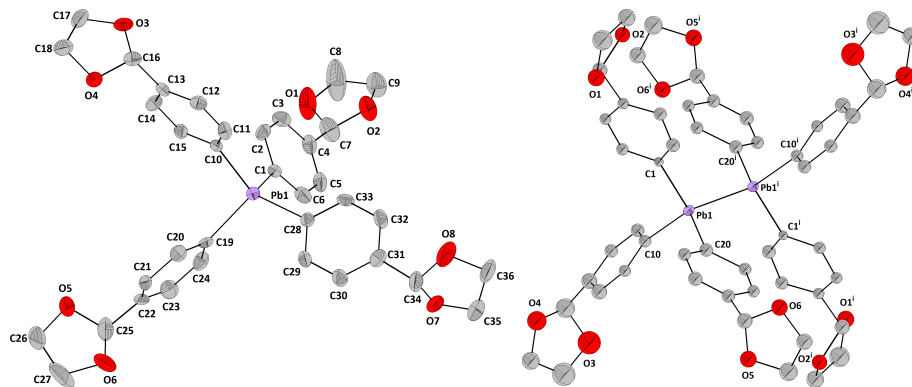


Figura 11: Stanga: Reprezentare, utilizînd elipsoizi termali (probabilitate 30%), a structurii moleculare a compusului 1. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Dreapta: Reprezentare, utilizînd elipsoizi termali (probabilitate 25%), a structurii moleculare a compusului 3. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Coduri de simetrie: i) x, 1y, 1z.

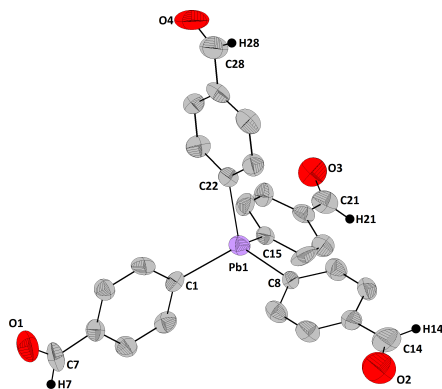


Figura 12: Reprezentare, utilizînd elipsoizi termali (probabilitate 30%), a structurii moleculare a compusului 4. Atomii de hidrogen din grupările fenil au fost omiși pentru claritate.

redox în care este implicat compusul organoplumb(IV), precum și (ii) investigarea adsorbției compusilor studiați pe electrodul de plumb.

5.3 Caracterizarea electrochimică a proceselor redox

S-a utilizat o investigație voltametrică a comportamentului compușilor în mediu de DMSO folosind hexafluorofosfat de tetrabutilamoniu ca fond electrolitic. Solventul a fost schimbat pentru a permite solubilizarea compușilor mai polari, chiar dacă domeniul de potențial investigat permis de noul solvent este mult mai limitat, pe platină pînă în jur de +0,8 V vs. Ag/Ag+ (50 mM) față de +2,5 V cît permitea acetonitrilul. Măsurători au mai fost făcute și pe electrozi de cărbune vitros și plumb, unde din cauza unor limitări cinetice picurile voltametrice se manifestau la polarizări mai accentuate. Studiile anterioare au relevat rezistența la oxidare a grupărilor p-tolil, neputînd-se evidenția procese de oxidare în acetonitril chiar la polarizări de +2,5 V. Același comportament îl au grupările fenil și mesitil din (C₆H₅)₄Pb (9), respectiv (2,4,6-Me₃C₆H₂)₄Pb (10). Compusul 4 este labil la oxidare, permițînd oxidarea grupării carbonil la carboxil. Acest proces se evidențiază doar pe platină, printr-un pic foarte aplatizat, la potențiale în intervalul 0,2-0,4 V (7). Curentul de pic este proporțional cu aprox. rădăcina pătratică a vitezei de baleiaj, ceea ce implică implicarea unor specii solubile în procesul de electrod (excluzînd eventuale specii adsorbite). Este relevant că prin protejarea grupării carbonil oxidarea nu mai are loc. La potențiale mai ridicate decît +0,5 V au loc procesele cauzate de solvent, procese în care oxidarea este ireversibilă. La baleiajul catodic se observă picuri catodice semnificative doar la doi compuși: (i) în cazul compusului 4 avem o reducere în trepte, cînd are loc reducerea grupărilor carboxil la grupări aldehydă și, probabil, pînă la alcool, prin picuri voltametrice la 0,25 V (slab definit) și, respectiv, la 0,4 V; (ii) în cazul compusului 1 avem picuri catodice, chiar dacă nu avem oxidare; probabil are loc deprotejarea unei părți semnificative de compus cauzată de produșii reacției de oxidare a solventului. La potențiale mai negative, aprox. 1,3 V la 50 mV s⁻¹, are loc reducerea compușilor la centrul metalic, cu formarea de plumb metalic ce se depune pe electrod, proces ce se soldează cu descompunerea ireversibilă a plumbanilor.

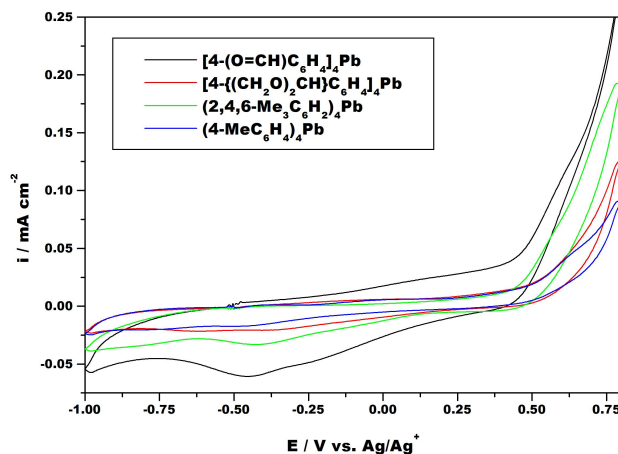


Figura 13: Voltamograme (electrod de Pt, $c = 0,7 \text{ mM}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$) corespunzătoare compușilor precizați în legendă.

Investigarea adsorbției plumbanilor pe electrodul de plumb ar permite evidențierea unor efecte benefice de in-

hibare a proceselor secundare de pe suprafețele metalice ale electrozilor acumulatorilor de plumb. Aceste procese secundare au ca rezultat autodescărcarea electrozilor acumulatorilor prin scurtcircuit chimic sau electrochimic, după cum produșii solubili generați la electrozii opuși reacționează omogen între ei, respectiv eterogen la electrodul opus celui unde s-au format. Adsorbția unor compuși organometalici a fost evidențiată anterior pe electrodul de platină, iar mai apoi adsorbția (4-MeC6H4)4Pb (5) a fost caracterizată pe plumb folosind voltametria hidrodinamică și nanobalanța de cuarț. În prezenta etapă a proiectului s-a dorit testarea adsorbției pe plumb și a altor plumbani avînd structura asemănătoare în scopul identificării compusului care va bloca cel mai bine suprafața de plumb a electrozilor din acumulator. În experimentele de adsorbție s-a folosit o nanobalanță cu cristal de cuarț (QCM922, Princeton Applied Research, SUA) care permite măsurarea masei electrodului (m) prin intermediul variației frecvenței de oscilație a rezonatorului de cuarț (f), conform ecuației lui Sauerbrey:

$$\Delta f = -C_f m \quad (2)$$

unde $C_f = 945,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ este o constanta la o temperatură dată (25 grad.C). 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 Pb din soluții de depunere de perclorat de plumb (0,3M) din medii de acid percloric (1M) folosind gelatina ca și agent de nivelare. După depunere, electrozii au fost spălați și uscați în etuvă și introduși în acetonitril, după care în soluția agitată magnetic a fost introdusă o cantitate controlată de compus investigat. După fiecare adaus de compus s-a înregistrat evoluția în timp a frecvenței de oscilație pînă la atingerea unui palier (tipic 0,5-1 min). Studiul a relevat că procesul de adsorbție este unul rapid, adsorbția avînd loc în interval de cîteva zeci de secunde, ceea ce corespunde unei constante de viteza în jur de 5 s⁻¹. Concentrațiile superficiale de echilibru ale adsorbatului sunt mari [ajungînd pînă la 80 $\mu\text{g cm}^2$ în cazul compusului (4-MeC6H4)4Pb (5)], probîndu-se astfel buna adsorbție a plumbanilor studiați. Prin corelarea fracțiilor de acoperire (θ) cu concentrația compușilor din soluție a fost posibilă identificarea tipului de adsorbție și caracterizarea termodinamică a procesului prin calcularea constantei de adsorbție (K_a). Valorile experimentale obținute pentru cei trei plumbani menționați în legendă sunt prezentate în 8, relevînd o adsorbție ce respectă o izoterma Langmuir, proces în care interacțiunile laterale dintre moleculele adsorbite sunt neglijabile în raport cu interacțiunea dintre aceste molecule și substrat.

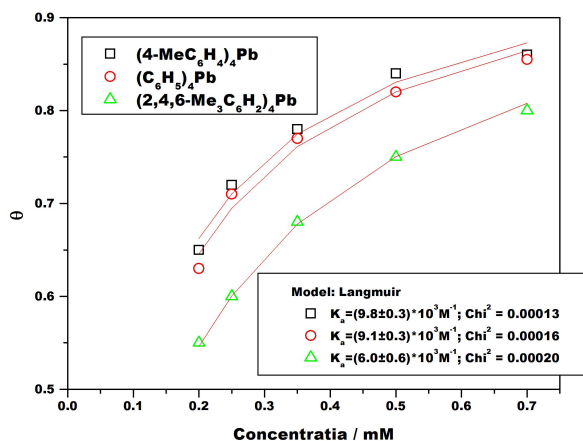


Figura 14: Izotermele de adsorbție cu parametrii acestora pentru adsorbția pe plumb din acetonitril la 25 grad.C a compușilor menționați în legendă.

Se pot observa valorile ridicate ale constantelor de adsorbție, ceea ce probează o blocare bună a suprafeței plumbului cu plumbanii studiați, chiar și atunci când concentrația acestora în soluție a fost redusă. Cel mai bine se adsorb compușii (4-MeC₆H₄)₄Pb (5) și (C₆H₅)₄Pb (9), în timp ce (2,4,6-Me₃C₆H₂)₄Pb (10) are o constantă de adsorbție cu valoare ceva mai redusă. În concluzie, o serie de plumbani, cei mai importanți fiind (4-MeC₆H₄)₄Pb (5) și (C₆H₅)₄Pb (9), prezintă proprietățile ce ar justifica utilizarea lor ca inhibitor al reacției de oxidare a apei pe electrodul pozitiv al acumulatorului de plumb, fiind simultan: (i) rezistent la oxidare, (ii) bine adsorbit pe suprafața de plumb, (iii) suficient de bine solubil în acetonitril, solvent parțial mișcibil cu apa, putându-se astfel introduce în acumulator pe parcursul procesului de fabricație.

5.4 Concluzii și diseminare

Rezultatele constituie o analiză complexă a proprietăților chimice ale unor compuși organometalici de interes. Ele se încadrează în obiectivele proiectului și oferă posibile soluții pentru dezvoltarea de ingrediente pentru masa activă a electrodului pozitiv din bateriile plumb-acid.

6 Implementarea modificărilor realizate în activitățile anterioare. Măsurător asupra modelelor produse la Rombat SA (A4.6)

6.1 Proiectare celule

Scopul 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. A fost construit un model de baterie de tip *flooded* utilizând tehnologia industrială (i.e. cutiile pentru baterii, electrolit, modul de asamblare al electrozilor) respectiv materiale și design dezvoltat în cadrul proiectului.

În vederea testării, am folosit grupuri de 2.14 V, formate din cinci perechi de electrozi sudați la borne similare cu modelele industriale (vezi Figura 15).



Figura 15: Stanga/dreapta: două perspective asupra modelului produs la Rombat pe baza studiilor din cadrul proiectului.

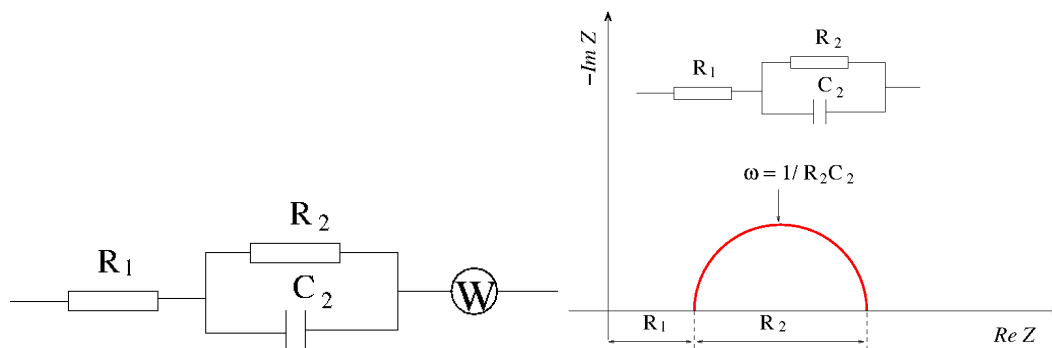


Figura 16: Stanga: Circuitul echivalent utilizat pentru analiza bateriilor. Elementul Warburg este echivalent cu parametru de rezistență și timp de difuzie, R_d și t_d - vezi explicațiile în text. Dreapta: Diagrama Nyquist pentru circuitul echivalent R-RC.

6.2 Caracterizare celule

Pentru caracterizarea celulelor am utilizat mai multe tipuri de investigații, bazate pe metodele de uzare controlată a bateriilor descrise etapele anterioare. Determinarea calității celulelor construite a fost determinată pe baza spectroscopie de impedanță.

6.2.1 Determinarea circuitului echivalent al bateriei și analiza PEIS

Interesul spectroscopie EIS vine din corelația acestuia 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 [4].

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 [5].

Circuitul echivalent consta din trei elemente: un rezistor, un circuit RC paralel și un element Warburg de difuzie liniară (vezi Figure 16). Pentru a explica rolul fiecărui element, le analizăm pe rând.

Primele două elemente - circuitul R-RC paralel - au ca reprezentare Nyquist un semicerc. Parametri caracteristici semicercului (raza, centrul și intersecția cu axele) sunt determinate de valorile rezistențelor; rolul condensatorului este de a fixa valoarea frecvenței care definește centrul cercului din diagrama Nyquist (vezi Figura 16).

Elementul Warburg descrie difuzia finită (i.e. între cei doi electrozi). Diagrama Nyquist este o succesiune de două drepte - una cu pantă mai mică la frecvențe joase și una cu pantă mare la frecvențe înalte - iar expresia impedanței Warburg are o formă relativ complexă:

$$Z = \frac{A}{\sqrt{i\omega}} \operatorname{cth}(\sqrt{i\omega t_d}) \quad (3)$$

Dacă R_d și t_d sunt parametri Warburg extrăși prin fitare, atunci avem următoarea relație între ei și coeficientul

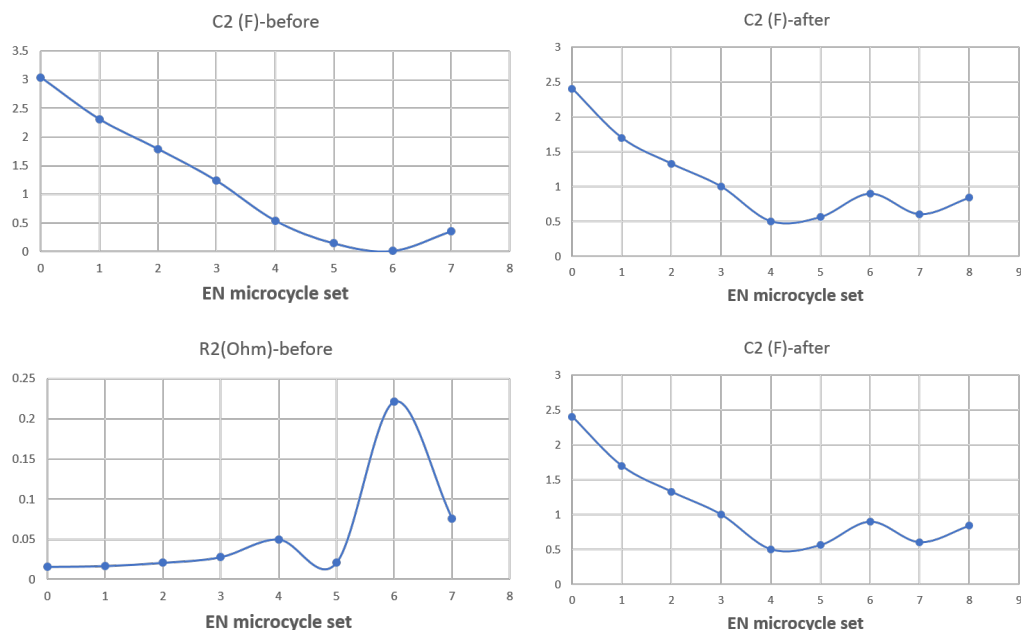


Figura 17: Sus: Evoluția parametrului C2, înainte și după microcilare. Jos: Evoluția parametrului R2, înainte și după microciclare.

de difuzie Wartburg, A :

$$A = \frac{R_d}{\sqrt{t_d}} \quad (4)$$

cu același tip de electrozi (configurație geometrică dată), expresia coeficientului A în funcție de caracteristicile electrolitului este

$$A = \frac{k}{\Theta C \sqrt{D}} \quad (5)$$

unde k - constantă pentru sistem, Θ este fracția de molecule oxidate/reduce din sistem, C este concentrația electrolitului iar D este coeficientul de difuzie lineară.

Circuitul electric echivalent utilizat pentru fitarea Nyquist este reprezentat în Figura 16. Rezultatele pentru circuitul echivalent arată clar distincțiile între cele trei tipuri de baterii. Studii similare (i.e. supuse unui număr dat de cicluri încărcare-descărcare) sunt în curs în vederea determinării modificărilor specifice cauzate de utilizarea bateriei.

6.2.2 Celulă de tip AGM cu doi electrozi

Bateria a fost construită conform metodelor descrise anterior, în suprot de plexiglas. După formare, celula a fost supusă unui regim de microciclare. După fiecare serie de 100 de microcicluri au fost înregistrate date de impedanță. Prin fitarea parametrilor circuitului echivalent la fiecare pas, se poate obține dependența acestora în timp pentru bateria supusă uzurii. Am înregistrat date înainte și după fiecare 100 microcicluri. Datele sunt prezentate comparativ în Figurile 17 respectiv 18.

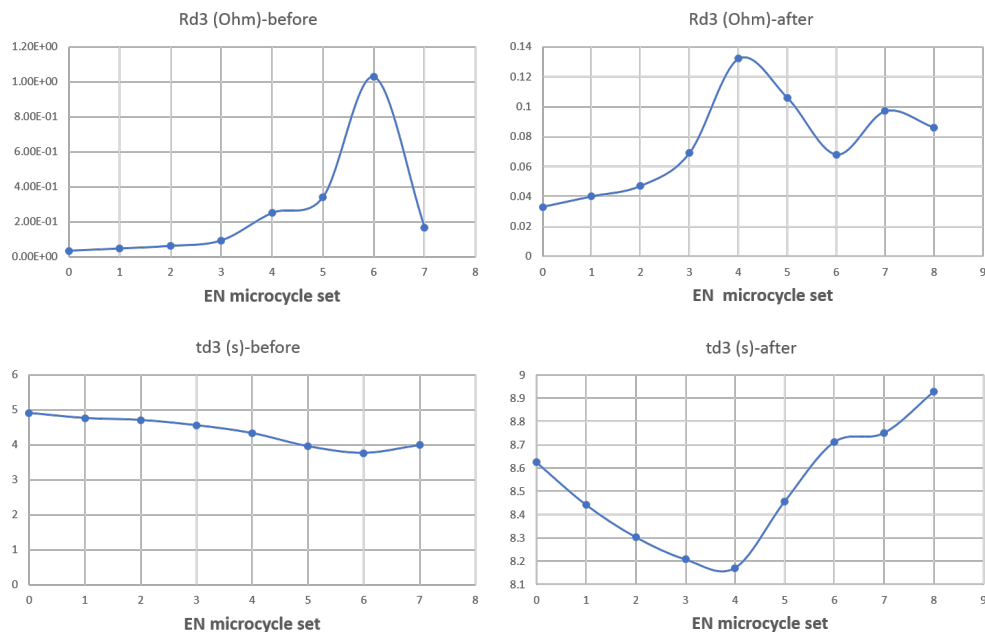


Figura 18: Sus: Evoluția parametrului Rd3, înainte și după microcilare. Jos: Evoluția parametrului td3, înainte și după microciclare.

Se remarcă imediat că datele de analiza PEIS permit predicții asupra gradului de uzură al bateriei. Mai precis, există oscilații în toți parametri implicați în analiză, cu o tendință clară spre zero a valorii condensatorului C2. Remarcabil este că această tendință este lineară ceea ce permite extrapolarea datelor inițiale și prezicerea timpului de viață al bateriei în etapele inițiale ale utilizării ei.

6.2.3 Celulă de tip flooded cu cinci electrozi - microciclare

Investigațiile au fost repetate pentru un model experimental care reprezintă în principiu un model preliminar pentru modelele industriale. Mai exact, este vorba de bateria de 2.14 V de tip flooded, cu cinci electrozi, construită pe baza rezultatelor produse în cadrul proiectului (vezi Figura 15).

În prima serie de teste bateria a fost supusă unui regim de microciclare. După fiecare serie de 100 de microcicluri au fost înregistrate date de impedanță. Prin fitarea acestora se obține comportarea în timp a bateriei supusă uzurii. Datele de referință (pentru model nou respectiv industrial) sunt prezentate în Figurile 19 respectiv 20 și 21.

Comparând datele din Fig. 19 cu cele din Figura 20 respectiv 21 putem determina parametri calitativi pentru bateria nouă prin comparație cu modelul inițial. Se remarcă în primul diferențe relativ importante în valorile absolute ale parametrilor. Aceștia vin din diferențele constructive. În ce privește comportarea la uzură, observăm că modelul nou fabricat are un comportament linear până la 25 de cicluri. Modelul-probă are un comportament linear care poate fi estimat ca limitat la 18-19 cicluri - prin extrapolare lineară.

Aceste rezultate preliminare indică faptul că modelul nou este mai fiabil (i.e. rezistă mai mult) la o uzură de tip microciclare, prin comparație cu modelul original. O serie de cercetări sunt încă necesare pentru confirmarea acestei concluzii.

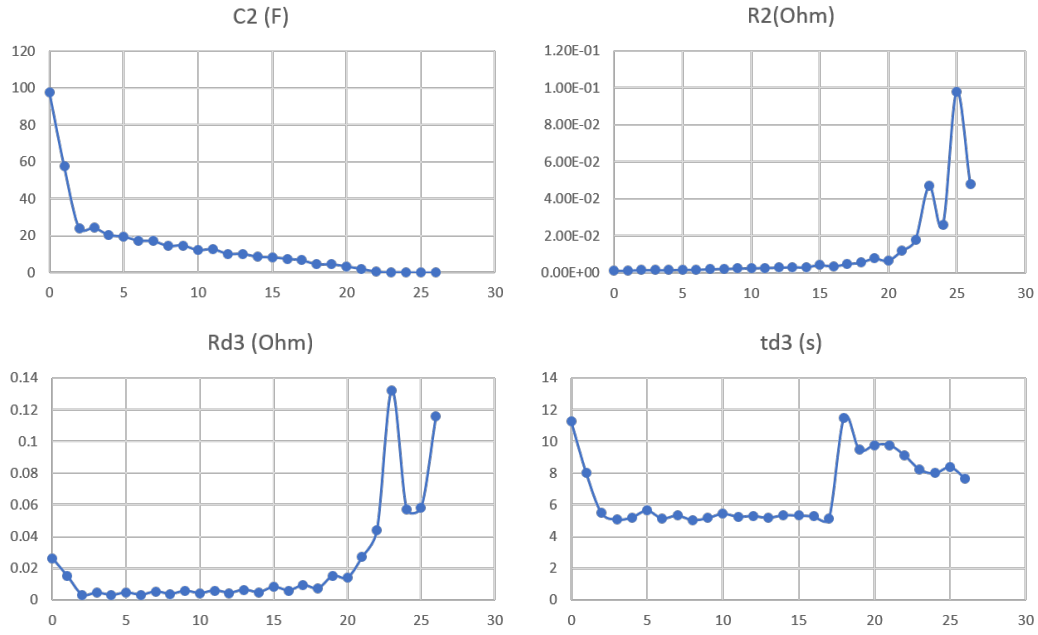


Figura 19: Sus: Evoluția parametrului C2, R2 după microcilare. Jos: Evoluția parametrului Rd3, td3 după microcilare. Date pentru model nou de baterie propusă spre testare.

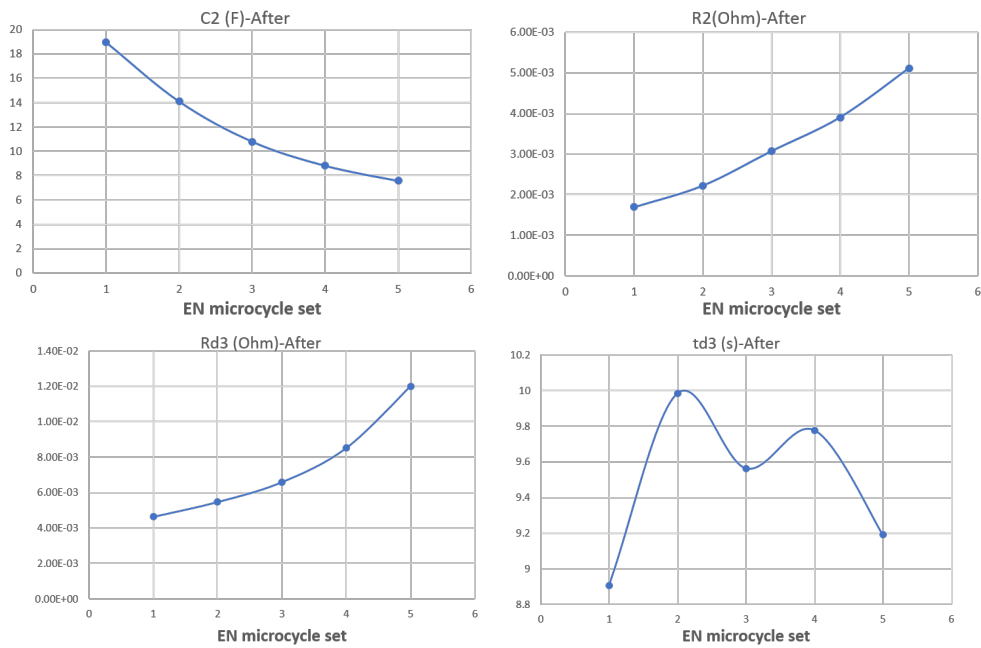


Figura 20: Sus: Evoluția parametrului C2, R2 după microcilare. Jos: Evoluția parametrului Rd3, td3 după microcilare. Date pentru bateria comercială, set 1.

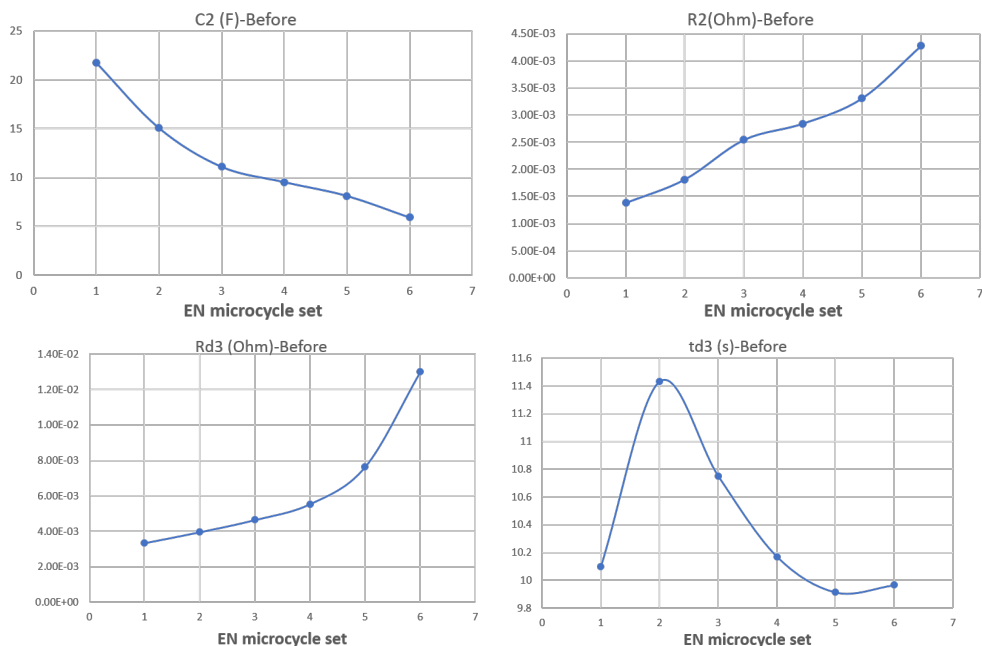


Figura 21: Sus: Evoluția parametrului C2, R2 după microcilare. Jos: Evoluția parametrului Rd3, td3 după microcilare. Date pentru bateria comercială, set 2.

6.2.4 Celulă de tip flooded cu cinci electrozi - DOD

Studii similare au fost demarate pentru ciclare de tip "deep-discharge" (i.e. descărcare la 50%). Metoda a fost descrisă în etapele anterioare. Rezultatele sunt prezentate mai jos, pentru proba-martor (vezi Figura 22). Se remarcă imediat că fitarea cu cicuit echivalent produce o dependență lineară a capacității C2 și în acest caz.

În consecință se poate spune că prin analiza de tip PEIS și fitarea datelor cu circuit echivalent este posibilă analiza cantitativă a modului în care bateria răspunde la o solicitare ciclică. Aceste tipuri de solicitări sunt specifice testelor industriale, ceea ce face posibilă analiza calității bateriilor în funcție de datele PEIS.

Metoda descrisă mai sus a fost aplicată în vederea comparării calității bateriilor standard (i.e. industriale) respectiv a celor fabricate pe baza cercetărilor din cadrul proiectului. Datele comparative sunt la dispoziția partenerilor în vederea utilizării lor ulterioare pentru îmbunătățirea bateriilor produse pe scară industrială.

6.3 Concluzii și diseminare

A fost construit și caracterizat un model experimental pentru un nou tip de baterie. Modelul prezintă cinci variante constructive (i.e. modele de electrozi pozitivi). El constă dintr-un grup de electrozi sudați împreună în mod similar cu modelul industrial. Fiecare dintre aceste grupuri de electrozi este inserat într-o cutie de baterie flooded utilizată curent în producția de serie a Rombat. Tensiunea nominală de lucru este de 2.14 V. Capacitatea este de aproximativ 55 Ah. Caracterizarea modelelor a fost făcută prin cicluri repetate încărcare-descărcare, dublate de monitorizarea efectului acestora asupra bateriei prin analiza datelor de spectroscopie de impedanță.

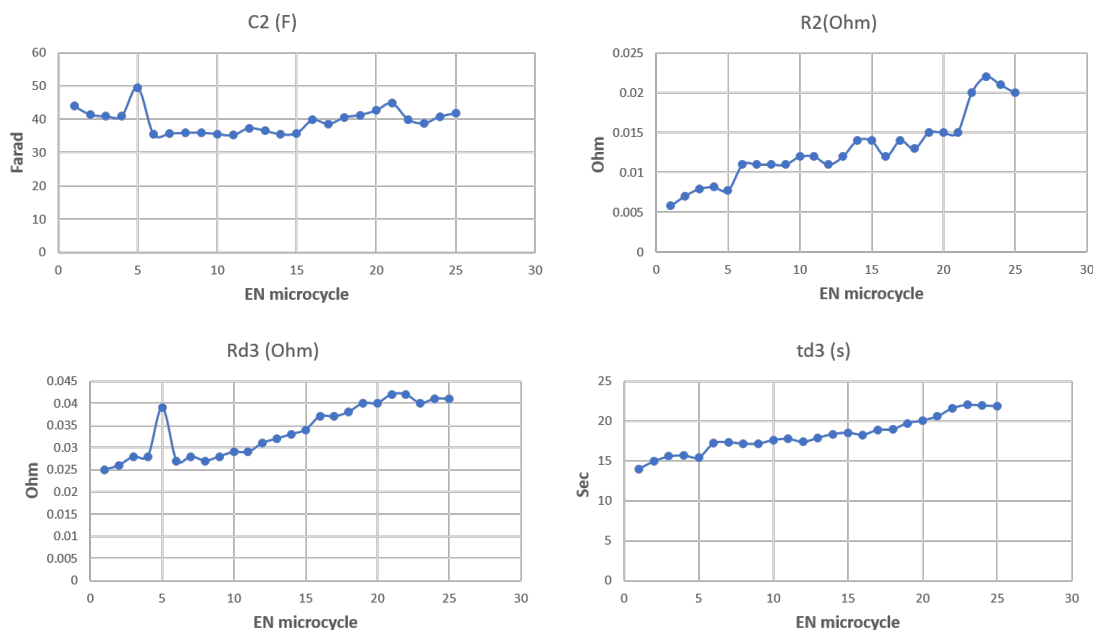


Figura 22: Sus: Evoluția parametrului C2, R2 după ciclare de tip 50% descărcare. Jos: Evoluția parametrului Rd3, td3 după DOD.

7 Management și diseminare (A4.5)

Obiectivul etapei a fost pregătirea unei baze de date experimentale pentru ghidarea implementării industriale a rezultatelor. În acest scop, construirea de modele funcționale îmbunătățite ale bateriilor plumb-acid joacă rolul cheie. Obiectivele au fost atinse fiind produse următoarele categorii de informații:

- Producerea și caracterizarea de noi compuși cu potențial real în utilizarea lor ca aditivi pentru masa activă precum și caracterizarea avansată a aliajelor utilizate.
- Fabricarea de celule-model de tip plumb-acid, ca precursori pentru baterii reale (i.e. au fost utilizate atât informații/know-how produs în cadrul proiectului cât și elemente de tehnologie industrială, actualmente utilizată în fabricarea bateriilor Rombat).
- Dezvoltarea de metode de caracterizare noi, care să permită evoluția mai rapidă spre implementare industrială a rezultatelor obținute.
- Calibrarea diverselor tipuri de măsurători de spectroscopie de impedanță, în vederea formării unei baze de date care va servi ca element de comparație pentru dezvoltările tehnologice ulterioare.

Modelele construite și testate în ultima etapă vor fi utilizate ca punct de pornire pentru implementarea modificărilor aduse de proiect în linia de producție industrială. Detalii asupra acestor modificări și/sau datele finale ale testelor nu au fost diseminate, rămânând la dispoziția partenerilor. Demonstrarea dependenței lineare a capacității C2 de numărul de cicluri face subiectul unui articol în curs de redactare.

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] A. Bard, L. R, Faulkner "Electrochemical methods: Fundamental and Applications" John Wiley & Sons, Inc. 2001, ISBN 0-471-04372-9.
- [4] 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.
- [5] <http://www.bio-logic.info/instruments/multi-potentiostat-vsp/>

Director de proiect
Dr. Cristian Morari

Cluj-Napoca
30.09.2017