

Raport de fază

Proiect nr. 715PED/2022 *Proiectare optimizata a grilei metalice in bateriile plumb-acid pentru automobile start-stop*

Cod depunere: PN-III-P2-2.1-PED-2021-0936

Etapa 1: Dezvoltare si implementare model numeric dedicat pentru predicția timpului de viata al bateriilor plumb acid si optimizarea energiei disipate in vederea dezvoltării de noi prototipuri structurale de electrozi îmbunătățiți.

Perioadă Raportare 21/06/2022 – 30/12/2022

Cuprins

1. Rezumatul etapei.....	3
--------------------------	---

Act.1.1. Dezvoltare model numeric si/sau software in vederea optimizării omogenității grilelor metalice in procesul de fabricare. Modelari de predicție a energiei disipate prin grid si efecte datorate grosimii electrodului	3
---	----------

1.1.1 Utilizarea software-ului existent pentru a proiecta noi forme pentru grilă.....	3
---	---

1.1.2 Dezvoltarea de software îmbunătățit.....	5
--	---

1.1.3 Utilizarea codului pentru proiectarea de noi grile.....	6
---	---

Act.1.2. Stabilire design electrozi si începerea procesului de fabricare al acestora in corelație directa cu procedura industrială de fabricare. Analiza inițială prin Spectroscopia de Impedanță.....	7
---	----------

1.2.1 Pregătirea procesului de procesare mecanică a grilelor metalice in corelație directa cu procedura industrială de fabricare.....	7
---	---

1.2.2 Proiectarea si fabricarea suportului pentru noi prototipuri de celule.....	8
--	---

1.2.3. Fabricarea electrozilor si testarea initiala prin Spectroscopie de Impedanta.....	11
--	----

Rezultate si discutii	12
-----------------------------	----

Concluzii.....	15
----------------	----

1. Rezumatul etapei

Obiectivul principal al etapei a constat în utilizarea și dezvoltarea codului existent pentru a furniza date preliminare în procedura inițială de încercare și eroare necesară dezvoltării de noi modele îmbunătățite de grile metalice (plumb), în particular ne referim la dezvoltarea de electrozi pozitivi în acumulatori plumb-acid.

Pe baza modelelor numerice, s-a urmărit fabricarea de noi prototipuri de electrozi pozitivi în corelație directă cu procedura industrială de fabricare și testarea inițială a acestora prin Spectroscopia de Impedanță.

Act.1.1. Dezvoltare model numeric și/sau software în vederea optimizării omogenității grilelor metalice în procesul de fabricare. Modelari de predicție a energiei disipate prin grid și efecte datorate grosimii electrodului.

1.1.1 Utilizarea software-ului existent pentru a proiecta noi forme pentru grilă

În prima fază s-a utilizat un algoritm matematic capabil să atribuie un „factor de calitate” unei reprezentări grafice a unui grid metalic. Acest model include trei părți: (i) determinarea potențialului electrostatic peste electrod în timpul descărcării bateriei; (ii) trasarea unei arii în jurul colectorului electrodului pozitiv și transformarea acesteia într-un format digital; (iii) determinarea traiectoriei pentru fiecare electron de la punctul în care este generat până la partea metalică a rețelei, prin combinarea primelor două părți. Să schițăm elementele esențiale pentru fiecare dintre acești trei pași, așa cum sunt implementate în software-ul nostru:

1) Potentialul electrostatic

Calculul potențialului electric din electrod în timpul descărcării este extras prin folosirea ecuației de continuitate pentru densitatea electrică în timpul descărcării, și anume:

$$\vec{\Delta} j = -\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial t} \quad (1)$$

unde j reprezintă densitatea curentului, și ρ densitatea de sarcină.

Prin implementarea legii lui Ohm subforma diferențială, $j = \sigma \epsilon$ unde σ este conductibilitatea electrică a plumbului și ϵ reprezintă intensitatea câmpului electric, în care:

$$\epsilon = -\frac{d\phi(\vec{r})}{dn} \quad (2)$$

unde n simbolizeaza normala cu suprafata unde are loc descarcarea.

Rezulta ca:

$$\sigma\Delta\phi(\vec{r}) = -I \quad (3)$$

unde
$$I = \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (4)$$

si reprezinta curentul generat de fluctuația sarcinii (adică reacția electrochimică).

Trebuie mentionat faptul ca in in modelul nostru rezolvăm ecuația în planul paralel cu suprafața electrodului, unde nu are loc nicio reacție chimică:

$$\sigma\Delta\phi_s(\vec{r}) = 0 \quad (5)$$

2. Algoritm de proiectare

Pentru a obține forma grilei în format digital, folosim un format de tip XPM [*J. D. Murray and W. van Ryper, Encyclopedia of Graphics File Formats: The Complete Reference on CD-ROM with Links to Internet Resources (O'Reilly Media, Sebastopol, 1996), pp. 987-992*]. În primul pas desenăm grila folosind instrumente simple de desen vectorial (de exemplu XFig). Rezultatul este convertit într-un format binar (două culori) XPM. Acest ne permite să producem o hartă care asociază fiecare punct de pe suprafața electrodului cu o coordonată în spațiu. Cu alte cuvinte, putem decide pentru fiecare punct din fișierul XPM, dacă acesta corespunde unei regiuni cu masă activă sau unei suprafețe metalice.

3. Algoritm de propagare a rețelei

Modelul se bazează pe presupunerea că în fiecare punct al masa activă se generează un singur electron. Apoi, acest electron urmează o traiectorie complexă de-a lungul masei active până când în momentul în care este colectat de partea metalică. Pentru fiecare punct din masa activă asociem o probabilitate de tranziție față de fiecare dintre vecinii săi, pentru un electron. Această probabilitate este direct proporțională cu gradientul potențial din punct dat:

$$P_{n=k\nabla\phi(\vec{r})} \quad (6)$$

unde n este indicele care numara iteratiile si P_n reprezinta probabilitatea ca electronul sa sara din pozitia sa intr-o pozitie invecinata. k este aleasa ca si variabila aleatoare cu distributie constanta intre 0 si 1. Se poate observa că valoarea gradientului de potențial în fiecare punct

$\nabla\phi(\vec{r})$, are rolul dominant pentru valoarea finală a probabilității de tranziție. Dacă gradientii sunt negativi, probabilitatea este negativă și impunem în software că nicio tranziție nu este posibil. Figura 2 pentru o reprezentare schematică a algoritmului descris mai sus.

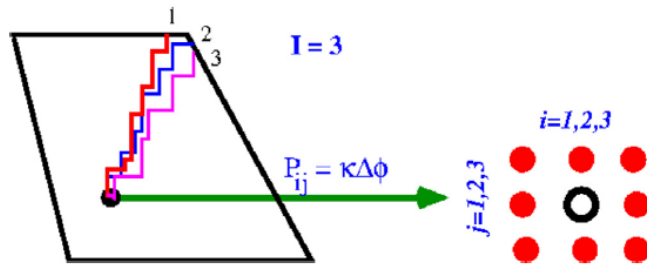


Fig. 1. Reprezentarea schematică a estimării calității electrodului

1.1.2 Dezvoltarea de software îmbunătățit

Scopul activității este de a oferi un instrument numeric îmbunătățit pentru investigarea precisă a potențialului în timpul descărcării bateriei. Noul algoritm se bazează pe metoda de relaxare și reprezentarea pe grila a potențialului, asemanătoare cu cea existentă.

Astfel, se folosesc condițiile la limită pentru ecuația 3 de mai sus sunt extrase din următoarele cerințe: (i) fluxul de curent are loc perpendicular pe suprafața electrodului; (ii) în planul electrodului, singurul punct în care este injectat/colectat curentul este colectorul de electrozi; (iii) condițiile staționare sunt îndeplinite în timpul descărcării (valorile nu evoluează în timpul descărcării).

Toate acestea pot fi rezumate ca:

$$\frac{d\phi(\vec{r})}{dn} = 0 \quad (7)$$

Totalul punctelor de margine ale electrodului, diferite de colector și:

$$j_o = -\sigma \frac{d\phi(\vec{r})}{dn} \quad (8) \text{ - pentru regiunea colectorului}$$

și σ este conductibilitatea plumbului.

Ecuația este apoi rezolvată folosind metoda de relaxare Jacobi [W. H. Press, Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing (Cambridge University Press, New York, 2007), pp. 964-971] și reprezentarea grafică a potențialului electric este prezentată în Figura 2.

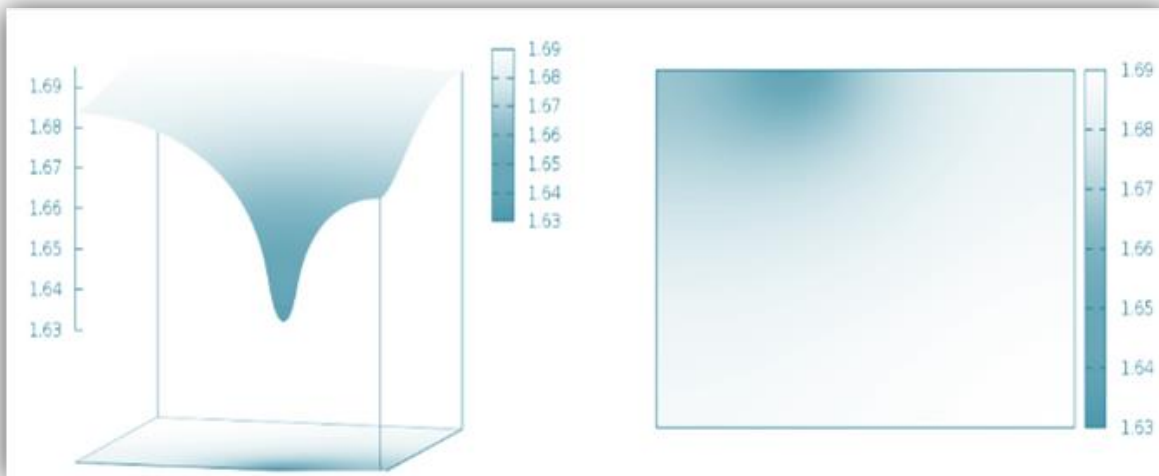


Figura 2. Reprezentare grafică a potențialului electric (exprimat în volți) din rețea în timpul descărcării. Stânga: reprezentare 3D. Dreapta: Reprezentare 2D.

Efectul electrodului opus (negativ), precum și rolul de separatoare nu sunt luate în considerare în prezent. Cu toate acestea, cea mai mare parte a îmbunătățirilor (cum ar fi limitarea a energiei termice disipate în timpul descărcării) sunt captate deja la acest nivel.

1.1.3 Utilizarea codului pentru proiectarea de noi grile

Acest proces va reitera componente ale vechiului software, dar rezultatele se bazează pe versiunea îmbunătățită a codului. Optimizarea al rețelei va monitoriza următoarele părți: (i) minimizarea energiei termice disipate în rețea; (ii) uniformitatea coroziunii (ecuația Buttler - Vollmer - efectul suprapotențialului în fiecare punct); (iii) efectul a grosimii electrodului să fie monitorizat prin studierea vitezei de coroziune în funcție de distanță între electrozi.

O funcție de penalizare va fi definită pe baza datelor statistice pentru a colecta toate efectele menționate mai sus într-un număr limitat de cantități care vor fi utilizate ulterior pentru a stabili corelația optimă între formă, grosime și distanța de separare a electrozilor. Pe lângă distanța dintre electrozi, modelul 3D ne va permite să investigăm efectul introducerii configurațiilor cu electrozi în planuri care nu sunt paralele între ele. Acest lucru are potențialul de a compensa coroziunea mai rapidă care are loc în partea superioară a electrozilor, datorită fluctuației potențiale la descărcare. În acest fel, o evoluție în timp mai omogenă a electrozilor pot fi obținute.

Act.1.2. Stabilire design electrozi si începerea procesului de fabricare al acestora in corelație directa cu procedura industrială de fabricare. Analiza inițială prin Spectroscopia de Impedanță

1.2.1 Pregătirea procesului de procesare mecanică a grilelor metalice in corelație directa cu procedura industrială de fabricare.

Pe baza modelului numeric, am inițiat fabricarea a două arhitecturi distincte ale rețelei metalice ale electrodului pozitiv, și anume hexagonal și frunza, în scopul îmbunătățirii performanțelor electrice economice și calitative aspecte ale bateriilor plumb-acid în industria auto.

Pentru a dezvolta noile noastre prototipuri, am împărțit în mod arbitrar potențialul electric din rețea la descărcare în trei zone în care forma rețelei s-a optimizat, independent de celelalte. Menționăm că împărțirea în trei regiuni este arbitrară, iar regulile propuse de noi, funcționează și pentru alte tipuri de structuri. Singura regulă este ca regiunile să se separe cu anumite orientări distincte cu valori specifice ale potențialului la descărcare.

Cele trei regiuni utilizate de noi sunt definite astfel:

Zona 1 - Zona cu denivelări relativ mari, în vecinătatea colectorului. S-au folosit peleți cu o formă apropiată de cea a zonei 3, în care orientarea a fost aproximativ perpendiculară pe liniile câmpului de sub colector.

Zona 2 - Zona de degrade cu valori intermediare. Se folosesc peleți cu forme apropiate de forma pătrată, asigurând un raport optim perimetru-suprafață.

Zona 3 - Zona cu gradienti potențiali cu valori minime. Se folosesc granule dreptunghiulare, cu partea mai mică orientată aproximativ perpendicular pe liniile de câmp echipotențial.

Grilele metalice sunt compuse dintr-un aliaj de plumb. Pasta masei active a fost depusă în cadrul ROMBAT, cel mai mare producător și distribuitor de baterii plumb-acid din România, care are în portofoliu activități de cercetare în domeniu. De asemenea, componentele integrate pentru electrozii fabricați au fost furnizate de către fabrica de celule ROMBAT, pentru a fi compatibile cu procesul industrial de fabricație și/sau cerințele produsului. S-au folosit materiale identice, iar ansamblul celulelor a fost realizat într-un mod similar cu produsele comerciale, permițând astfel o comparație corectă a eficienței stării de sănătate între baterii. În figura 3 sunt ilustrate cele două prototipuri de electrozi pozitivi fabricați:

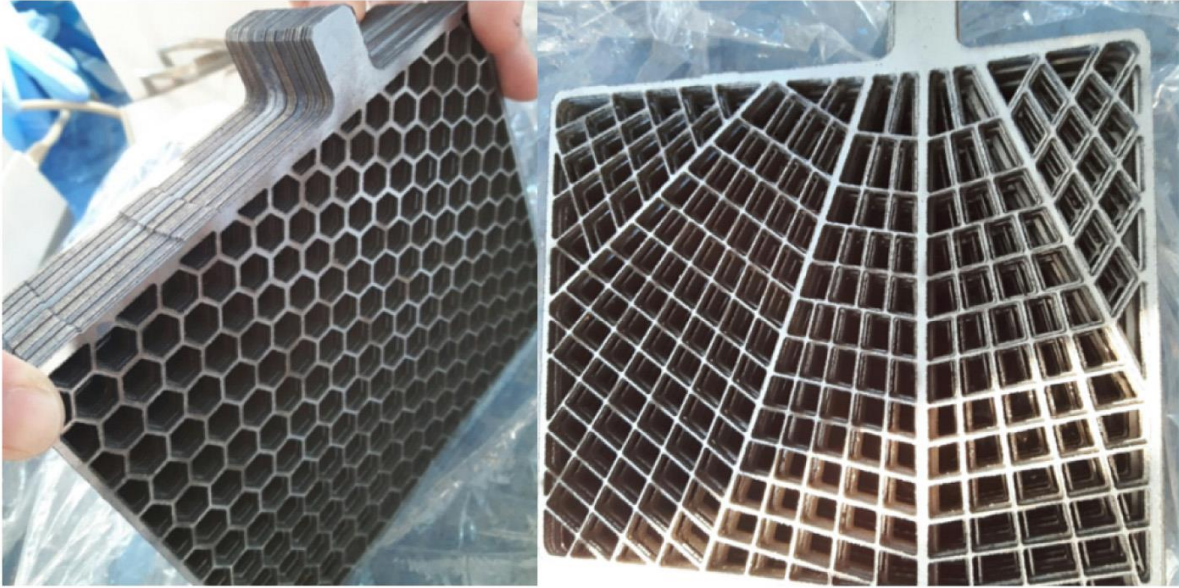


Fig.3 Grid hexagonal (stanga); Grid frunza (drepta);

1.2.2. Proiectarea si fabricarea suportului pentru noi prototipuri de celule

Fabricarea celulei

Pornind de la aceste modele de grilă, au fost asamblate două celule noi folosind o suspensie electrolitică de $1,25 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ pentru formarea electrodului. Dimensiunea electrodului a fost de $14,5 \times 11 \text{ cm}$ (standard industrial) în timp ce grosimea electrodului este $\approx 1 \text{ mm}$. Formarea a fost realizata într-un interval de 36 de ore, în același mod ca și în procedura de fabricatie industrială.

Celulele de 2,14 V au fost fabricate în fiecare caz. După această procedură, a fost folosită o perioadă de înmuiere de 6 ore și apoi am efectuat o nouă măsurare a capacității bateriei. În figura 4 sunt prezentate cele două plăci pozitive, hexagonală și frunză, în cadrul activului lor masa incorporata. Figura 5 ilustrează un exemplu de electrod hexagonal grilă înainte și după formare.

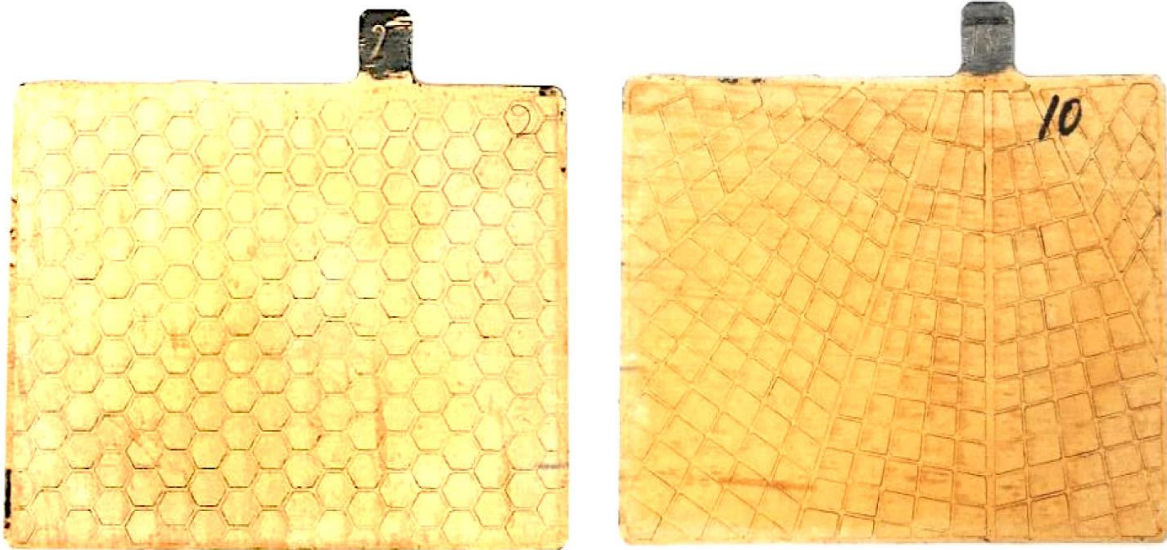


Figura 4. Electrozi pozitivi cu masa lor activă adăugată: stânga – hexagonal; dreapta – frunza;



Fig. 5. Grilă de electrod hexagonală: (stânga) înainte și (dreapta) după formare; Notațiile se referă la: (1) terminalul de ieșire; (2) electrodul de contact al mai multor electrozi (5 electrozi/grup); (3) grilă-electrod experimental cu model hexagonal; (4) membrana polimerică separatoare;

Îmbătrânire controlată

A fost aplicată o procedură de îmbătrânire controlată în urma unei secvențe succesive de descărcare-încărcare în scopul evitării instabilității valorilor parametrilor în primele cicluri când

masa activă poate atinge noi performante. Ca abordare de lucru, urmam o procedura industrială în care am descarcat bateria la 75% SoC cu un curent de 6.5 A, timp de 2 ore. După o pauză de 10 minute, s-a făcut o nouă reîncărcare la 2.6 V într-un interval de 5 ore și apoi am reiterat secvența până când tensiunea celulei scade la 1.5 V, după care procedura a fost oprită. În figura 6 sunt ilustrați câțiva parametri de comportament în timpul îmbătrânirii procedura bateriei, în timp ce în Fig. 7 este exprimată procedura de ciclu repetat până când tensiunea celulei scade sub 1,75 V. Valori mai mici ale tensiunilor conduc la accelerarea procesului de sulfatare care va distruge bateria.

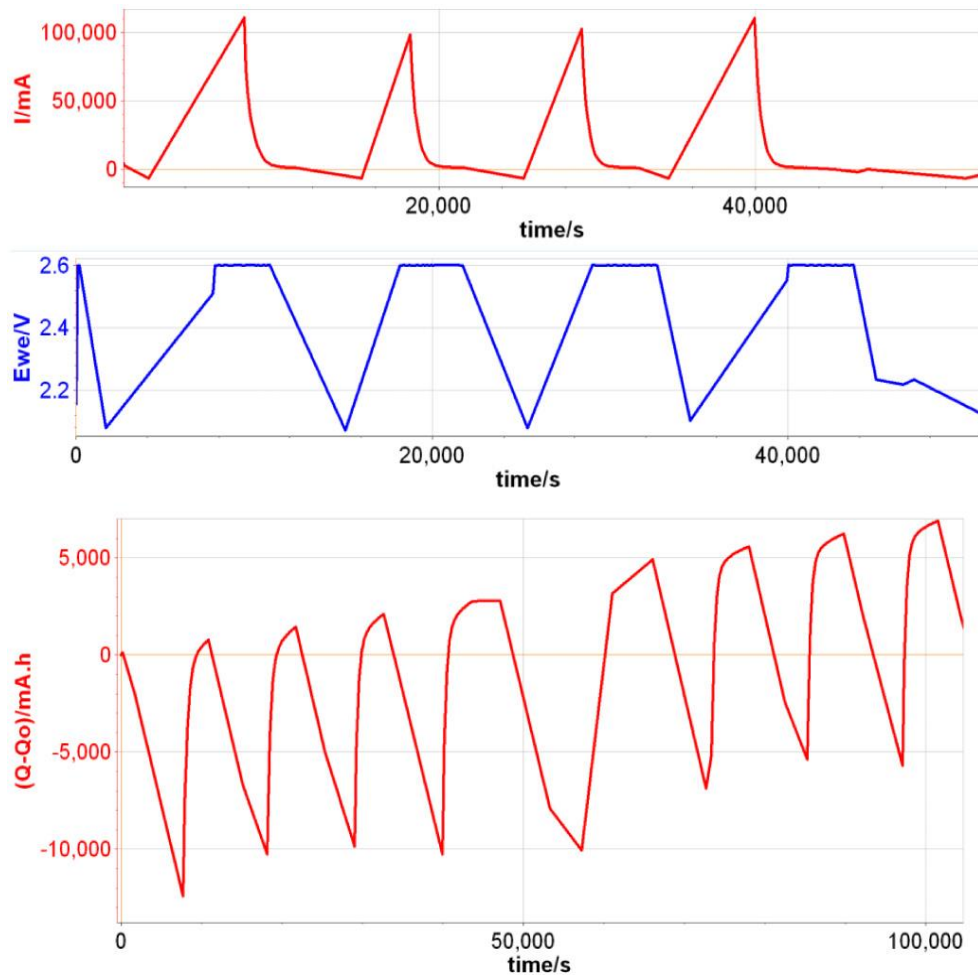


Figura 6. Comportamentul parametrilor în timpul procesului de îmbătrânire: (sus) – Intensitate; (mijloc) - Curentul în timpul ciclurilor de îmbătrânire; (jos) Evoluția sarcinii totale.

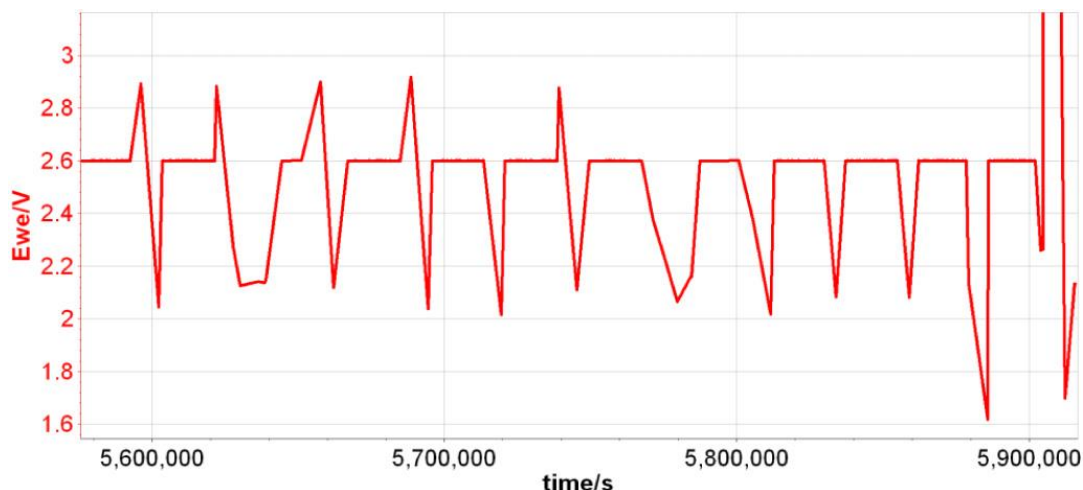


Fig. 7. Încheierea procedurii de ciclare: tensiunea scade sub 1,75 V.

1.2.3. Fabricarea electrozilor si testarea initiala prin Spectroscopie de Impedanta

În paralel cu dezvoltarea modelului numeric, și fabricarea electrozilor pozitivi sub cele 2 forme, hexagonal și frunza, spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost folosită urmând o procedură de îmbătrânire a bateriilor bine stabilită.

Măsurătorile de impedanță au fost efectuate cu echipamentul VSP Multi- Canal din Bio-Logic (vezi Fig. 8) folosind tehnica PEIS (Potentiostatic Electrochemical). Spectroscopia de impedanță atât în stare de încărcare 100% cât și în stare parțială de încărcare de 75% a bateriilor. Un amplificator extern de 100A a fost conectat pentru a adăuga o capacitate EIS suplimentară. Măsurătorile simultane ale curentului și potențialul electrodului de lucru continuu s-au efectuat folosind două convertoare analog-digitale pe 16 biți.

Software-ul Ec-Lab a fost utilizat pentru analiza și interpretarea datelor. Valorile PEIS s-au la fiecare 5 cicluri de încărcare-descărcare, conducând la o tensiune de 2,6 V. Ca mod de colectare a datelor, am început mai întâi pentru bateria încărcată la 100 % SoC și apoi la 75 % SoC parțial. Pentru măsurătorile PEIS a fost aplicată o tensiune constantă (CV) de 10 mV iar domeniul de frecvențe a fost stabilit între 0,1 Hz și 1,2 KHz.

Doi parametri au fost investigați pentru a investiga îmbătrânirea pe durata de viață a noilor prototipuri de baterii plumb-acid: i) frecvența de rezonanță ca și parametru unic; și ii) analiza dependentă de timp a elementului de fază constantă (CPE) la 75 % SoC (Stare de Incarcare). În ceea ce privește prima abordare de caracterizare, am combinat îmbătrânirea controlată a celulei bateriei cu datele PEIS, pentru a înțelege legătura dintre SoH (Starea de Sanatate) și răspunsul electric al bateriei. Urmând diagramele de impedanță vs diagrame de frecvență la

două SoC distincte, 100 % și 75 %, am măsurat performanța bateriilor prin monitorizarea unui singur parametru, și anume frecvența de rezonanță a circuitului. A doua abordare prezice progresia SoH sub condiții de îmbătrânire controlate, prin interpretarea datelor EIS. În timp ce un mare număr de investigații sunt angajate la aplicațiile EIS, predicțiile bazate pe această metodă depind în principal de interpretarea calitativă a parametrilor utilizați pentru a se potrivi diagramelor Nyquist. Prin colectarea datelor (de aproximativ o sută de diagrame Nyquist care sunt înregistrate în timpul procedurii de îmbătrânire) folosim elementul de fază constantă (CPE), ca element al circuitului echivalent al bateriei. Dispersia capacității este astfel analizată în lumina electrozilor polarizați neideal, subliniind influența variațiilor asupra transportului CPE. Abordarea noastră se concentrează în principal pe efectul dezintegrării liniare pentru valorile CPE în circuitul echivalent al bateriei în timpul îmbătrânirii.

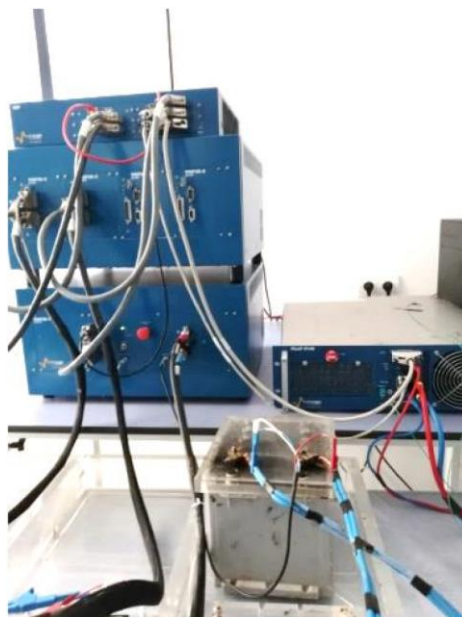


Fig. 8. Echipament de masura si testare a acumulatorilor

Rezultate si discutii

1. Analiza frecvenței de rezonanță în cele 2 prototipuri de baterii auto

Fluctuațiile frecvenței de rezonanță au fost monitorizate la fiecare pas PEIS, în care am trasat partea imaginară a impedanței în funcție de frecvență. În figura 9, prezentăm un exemplu de achiziție de date într-un ciclu de încărcare/descărcare. După cum am văzut în lucrările anterioare, această metodă este fiabilă pentru prezicerea îmbătrânirii SoH a unei baterii, fără nicio procedură de calibrare.

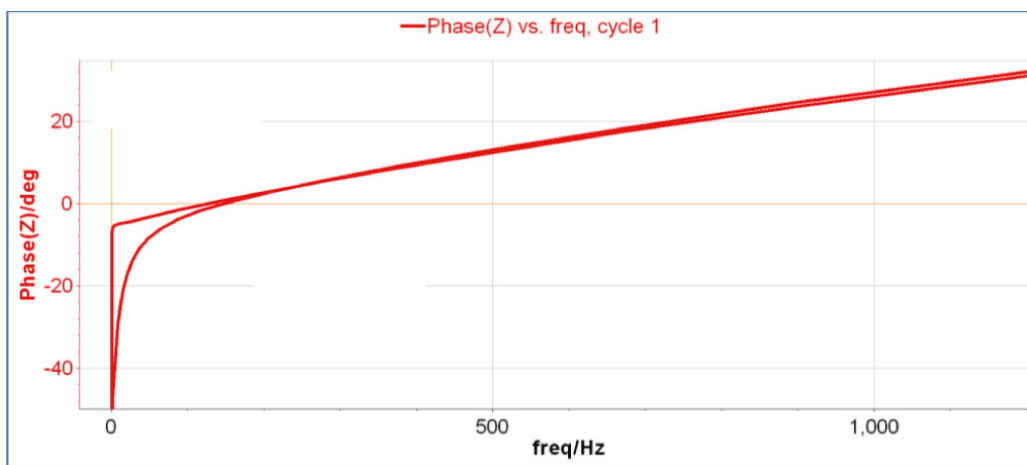


Fig. 9. Faza (Z) vs Frecventa de rezonanta–ciclu 1

În Fig. 10 și 11 sunt ilustrate rezultatele măsurătorilor de frecvență la SoC = 100 % baterie complet încărcată și la SoC = 75 % descărcare parțială. Pentru ambele prototipuri de celule, o tendința similară poate fi observată în starea complet încărcată la SoC = 100 % și anume o creștere exponențială în a doua parte a vieții lor, care este în acord cu prototipurile noastre anterioare de celule dreptunghiulare și modelul industrial utilizat pentru comparație (vezi A. Calborean, T. Murariu, C. Morari, *Optimized lead-acid grid architectures for automotive lead-acid batteries: an electrochemical analysis, Electrochim. Acta 372 (2021), 137880.*) În același registru, la SoC parțial descărcat = 75 % modificările sunt considerabil mai mici, cu mențiunea că pentru hexagonal celula o distribuție mai uniformă și treptată între procesele de încărcare-descărcare pot fi văzute, în timp ce pentru modelul cu frunze se pot observa unele mici fluctuații.

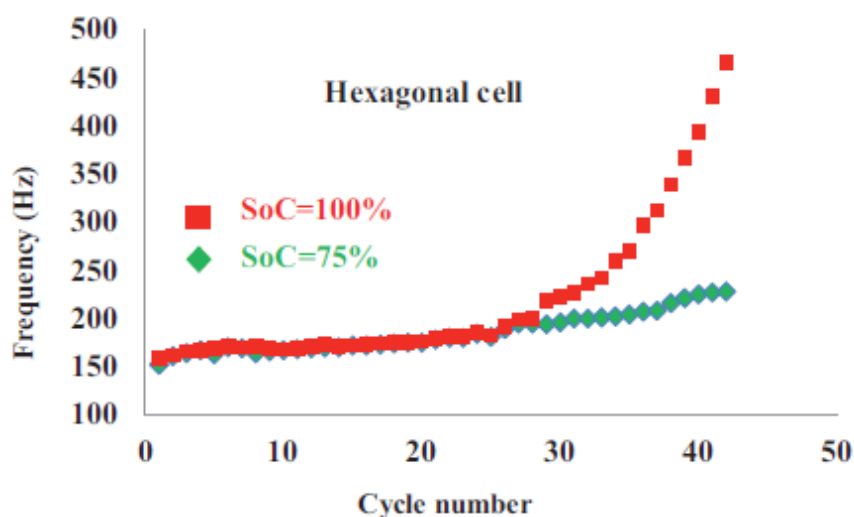


Fig. 10. Celula hexagonală –frecvența de rezonanță în cele două situații

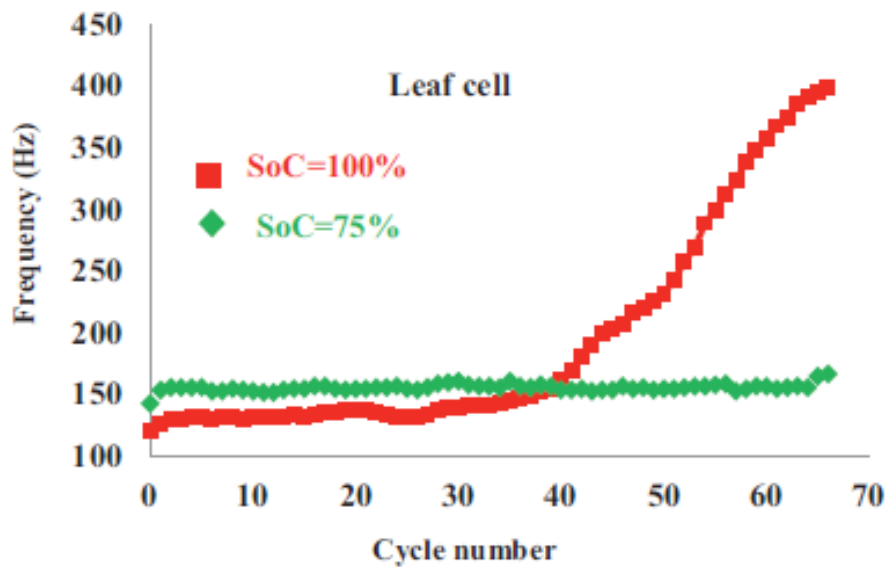


Fig. 11. Celula frunza –freceventa de rezonanta in cele doua situatii

2. Analiza parametrului Q_1 din CPE ca si indicator SOH la 75% baterie incarcata

Datorită faptului că impedanța transferului de sarcina nu se potrivește cu precizie în cadrul circuitului paralel RC în realitate (imperfecțiuni ale condensatorului), am analizat parametrul Q_1 – CPE, punând accent pe impedanțele cu proprietăți neideale dependente de frecvență. Aceasta interpretare EIS va permite analiza circuitului echivalent Randle valorile componentelor rezultate din potrivirea curbei pătrate neliniare abordare a diagramelor Nyquist obținute experimental.

Din experiența anterioară, suntem conștienți de robustețea tendinței liniare în dependența parametrului Q_1 în a doua parte a duratei de viață a bateriei. Procesul vitezei de degradare este prezentat în Fig. 12, cu o calibrare printr-o regresie liniară a Q_1 în funcție de numărul ciclului.

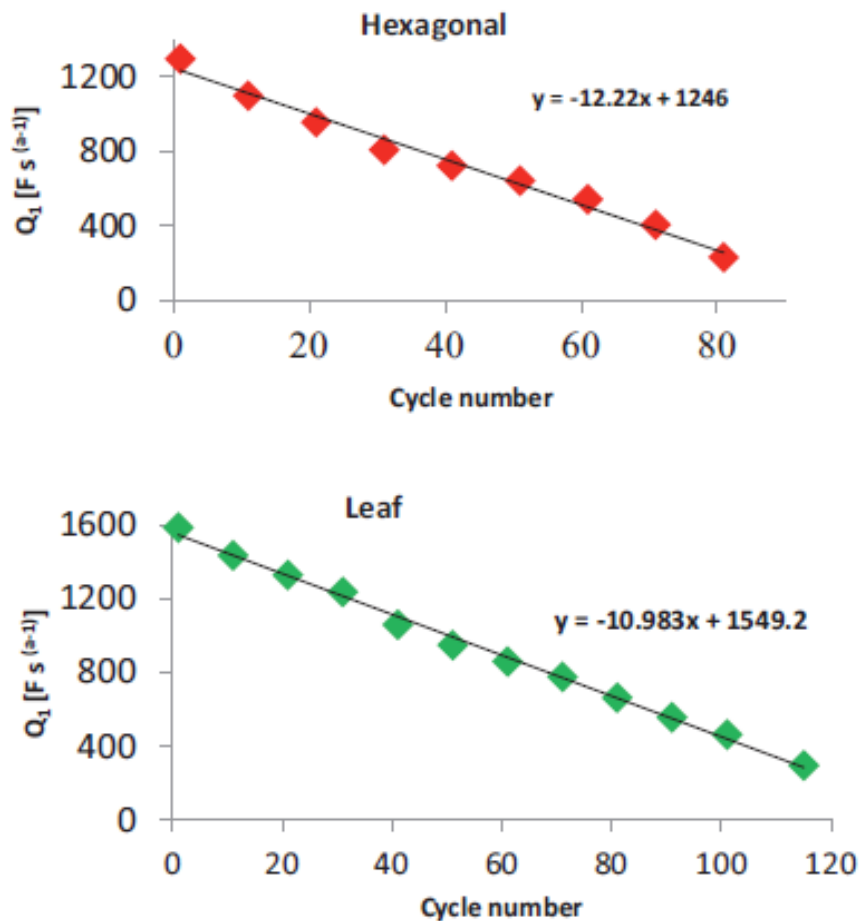


Fig. 12. Dependența în funcție de numărul de cicluri pentru parametrul Q1 la 75 % SoC. Celulă hexagonală de sus; Celula cu frunze în jos

Concluzii

Prima fază a proiectului explorează fabricarea a două arhitecturi distincte ale grilei metalice ale electrodului pozitiv, și anume hexagonală și frunza, în scopul îmbunătățirii performanțelor electrice economice și calitative aspecte ale bateriilor plumb-acid în industria auto (start-stop). Urmând o procedură de îmbătrânire bine stabilită, Spectroscopia de impedanță electrochimică a fost folosită pentru caracterizarea lor prin utilizarea diferitelor modificări ale interfeței electrolitilor. Doi parametri particulari au fost investigați pentru a prezice evoluția a performanței pe durata de viață a bateriilor: parametru frecvență de rezonanță și analiză dependentă de timp a elementului de fază constantă Q1 la 75 % stare de încărcare.

Au fost monitorizate fluctuațiile frecvenței de rezonanță unică la fiecare pas PEIS, în care am trasat partea imaginară a impedanței în funcție de frecvență. O durată de viață mai mare a bateriei a rezultat pentru baterie model frunză decât pentru modelul hexagonal, prin comparație cu curba de degradare a incrementului exponențial în funcție de numărul de cicluri la SoC = 100 %.

Utilizând efectul dezintegrării liniare Q1 în circuitul Randle echivalent la 75 % SoC, am obținut pentru ambele modele o tendință lină a pantei de dezintegrare, în special în a doua parte a vieții lor, în acord cu celulele investigate anterior, demonstrând încă o dată ca aceasta metoda de predicție este o caracteristică robustă, prezentă în toate celulele fabricate. Ambelor baterii le-au fost aplicate o analiză de regresie liniară în funcție de numărul de cicluri, pentru a evidenția gradul de degradare al acestora. O altă calibrare liniară a vitezei de degradare a fost aplicată pentru al doilea sector de baterii durată de viață, subliniind o corecție pozitivă pentru dezintegrarea liniară Q1 cu ~ 30% pentru celula frunzei peste cea hexagonală. Omogenitatea câmpului electric nu este asigurată de forma de sectoare individuale, mai degrabă prin dimensiunea și orientarea lor.

Diseminare rezultate Faza 1

Articol

1. Adrian Calborean *, Olivia Bruj, Cristian Morari, Leaf and hexagonal grid designs for lead-acid battery. An EIS analysis, Journal of Energy Storage 56 (2022) 105933 - **IF 8.9**

Conferința

Conferința RYA 2022, Provocări ale secolului 21: Evaluare, Abordări, Perspective, 4-6 noiembrie 2022

Poster: Proiectare optimizată de grile metalice pentru acumulatori start-stop

Adrian Calborean, INCDTIM-CLUJ-NAPOCA