

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 2: *Fabricare de electrozi în diferite configurații (hexagonal, rectangular, etc.). Analiza distribuție current și energie disipată în electrozi pentru evaluarea noilor configurații de baterii plumb-acid.*

Perioadă Raportare 31/12/2022 – 31/12/2023

Cuprins

1. Rezumatul etapei.....	3
Act.2.1. Dezvoltare metodă de testare stabilă a acumulatorilor prin spectroscopia de impedanță în diferite stadia de încărcare-descarcare. Implementare protocol de testare	3
2.1.1 Dezvoltare metodă de testare stabilă a acumulatorilor în diferite stadii de încărcare-descărcare. Implementare protocol de testare.....	3
Act.2.2. Formarea de noi baterii plumb-acid prin utilizarea prototipurilor de electrozi optimizati. Analiză date circuit echivalent Randle prin interpretarea diagramelor Nyquist. Alegerea parametrilor viabili de testare.	12
2.2.1 Formarea de noi baterii plumb-acid prin utilizarea prototipurilor de electrozi optimizați. Analiza date circuit echivalent Randle prin interpretarea diagramelor Nyquist. Alegerea parametrilor viabili de testare.	12
Concluzii.....	24
Act.2.3. Diseminare rezultate: participare la conferință/e.....	26
2.3.1 Diseminare rezultate: participare la conferința/e.....	26
Act.2.4. Diseminare rezultate: 1 articol.....	26
2.4.1 Diseminare rezultate: 1 articol.....	26

1. Rezumatul etapei

Obiectivul principal al etapei a urmărit fabricarea mai multor tipuri de electrozi metalici în diferite configurații stabilite în prealabil prin simulări numerice ale distribuției de sarcini în grile, coroborat cu dezvoltarea/optimizarea unor metode viabile de testare stabilă a bateriilor de plumb-acid noi formate prin spectroscopia de impedanță în diferite stadii de încărcare-descărcare. Optimizarea grilelor-electrod metallic a fost dezvoltată cu scopul obținerii unei distribuții optime a densității curentului pe suprafața acestora, în vederea scăderii consumului de plumb necesar în procesul de fabricare. În paralel cu dezvoltarea materialelor noi și optimizarea design-ului constructiv, tehnicile de caracterizare electrică a funcționării acumulatorilor au jucat un rol esențial în procesul de optimizare al acestora. Astfel, analiza distribuției de curent și energie disipată în electrozi pentru evaluarea noilor configurații de baterii plumb-acid s-a efectuat prin mai multe metode rapide de tip: 1) monitorizare sarcina totală ($Q-Q_0$) și 2) frecvența de rezonanță, sau mai complex prin determinarea 3) circuitelor echivalente Randles și interpretarea diagramelor Nyquist corespondente.

Act.2.1. Dezvoltare metodă de testare stabilă a acumulatorilor prin spectroscopia de impedanță în diferite stadii de încărcare-descărcare. Implementare protocol de testare

2.1.1 Dezvoltare metodă de testare stabilă a acumulatorilor în diferite stadii de încărcare-descărcare. Implementare protocol de testare.

Deși există un număr mare de investigații dedicate aplicațiilor spectroscopiei de impedanță electrică la obținerea informațiilor referitoare la starea de sănătate (SOH) a bateriilor, predicțiile bazate pe aceste studii se limitează la interpretarea calitativă a parametrilor utilizați pentru optimizarea diagramelor Nyquist [1-7]. După cum s-a observat până în prezent, starea de sănătate a unui acumulator este reflectată prin fluctuații ale impedanței electrice în urma ciclurilor multiple de încărcare-descărcare.

Recent s-a demonstrat faptul că valorile impedanței electrice ale unui acumulator au crescut liniar cu diminuarea capacității acestuia, însă rata de creștere variază în funcție de starea acumulatorului („istoria acestuia”) și de frecvența de eșantionare a valorilor impedanței. Un studiu recent [6] a confirmat ipoteza conform căreia creșterea relativă a impedanței electrice este suficientă pentru estimarea capacității disponibile a acumulatorului. Valorile numerice obținute în urma măsurătorilor de spectroscopie de impedanță electrică (EIS) indică modul în care variază în timp procesele interne de transfer de sarcină electrică, pe durata îmbătrânirii acumulatorului. În urma acestor studii, s-a demonstrat faptul că efectuarea măsurătorilor de tip EIS la numai două frecvențe distincte, oferă rezultate similare și satisfăcătoare cu efectuarea măsurătorilor pe întregul spectru de frecvențe [5]. Pe baza acestor rezultate, s-a propus o nouă

metodologie pentru distincția mecanismelor interne de îmbătrânire a acumulatorilor electrice, pe diferite domenii de frecvență [6]. În plus, influența erorilor de măsură asupra parametrilor modelului Randles a fost discutată pe larg de Stevanatto *et al.* [7]. Ei au propus o tehnică pentru estimarea stării de încărcare (SOC) a acumulatorului, bazată pe măsurători EIS efectuate la frecvența punctului de minim de pe diagrama de fază Bode, urmată de evaluarea parametrilor circuitului echivalent Randles din diagrama Nyquist. Tehnica menționată a demonstrat faptul că modificarea acestor parametri, caracterizează schimbarea stării de încărcare a acumulatorului (SOC) chiar din stadiile incipiente ale procesului de îmbătrânire/uzură [7].

În acest scop, în cadrul măsurătorilor experimentale din această etapă am folosit: 1) o metodă de îmbătrânire/uzură controlată a acumulatorilor, ce ne permite să studiem circuitul electric echivalent al acestora pentru două nivele ale stării de încărcare (SOC): 100% și 75%. 2) o procedură de îmbătrânire controlată la 50% adâncime de descărcare (Depth of Discharge), conform standardelor industriale.

Pentru măsurătorile PEIS a fost utilizat un echipament VSP multicanal aparținând companiei Bio-Logic (*4 canale de lucru în regim potențiostatic*) conectat la două amplificatoare (booster), de 5 A și respectiv 10 A, în timp ce rezultatele au fost interpretate în cadrul programului software Ec-Lab. Măsurătorile simultane ale curentului și ale potențialului electrodului de lucru au fost obținute continuu folosind două convertoare analog-digitale de 16 biți. A fost folosită o conexiune cu trei electrozi cu un electrod de referință, permițându-ne să înregistrăm/controlăm simultan partea pozitivă și cea negativă a bateriei. În această configurație, a fost adăugat un al treilea electrod de referință de tensiune la electrodul cu două plăci paralele, CE (Contraelectrodul) și WE (Electrodul de lucru), măsurând diferența de tensiune a capacității dublu strat de polarizare față de WE. O configurație schematică în cadrul proceselor lor interne este prezentată în *fig.1*, mai jos. Această conexiune permite utilizatorului să înregistreze/controleze simultan partea pozitivă și cea negativă a bateriei. Pentru aceasta, trebuie efectuată următoarea conexiune: - Conectarea electrodului pozitiv (WE) la REF1+CA2, - Conectarea electrodului negativ (CE) la REF2+CA1, - Conectarea electrodului de referință (REF) la REF3. În astfel de conexiune, este arătată schematic în *fig.2*, în care fiecare legătură are asociată o culoare și o etichetă după cum urmează:

Ref1: ROȘU – *Referința 1* pentru controlul și măsurarea potențialului electrodului de lucru.

Ref2: ALB – *Referința 2* pentru controlul și măsurarea potențialului electrodului de referință.

Ref3: ALBASTRU – *Referința 3* pentru controlul și măsurarea potențialului contraelectrodului.

CA2: ROȘU – *Amplificator de control* pentru controlul și măsurarea curentului care circulă prin electrodul de lucru (în modul standard).

CA1: ALBASTRU – *Amplificator de control* pentru controlul și măsurarea curentului care curge prin contraelectrodul (în modul standard).

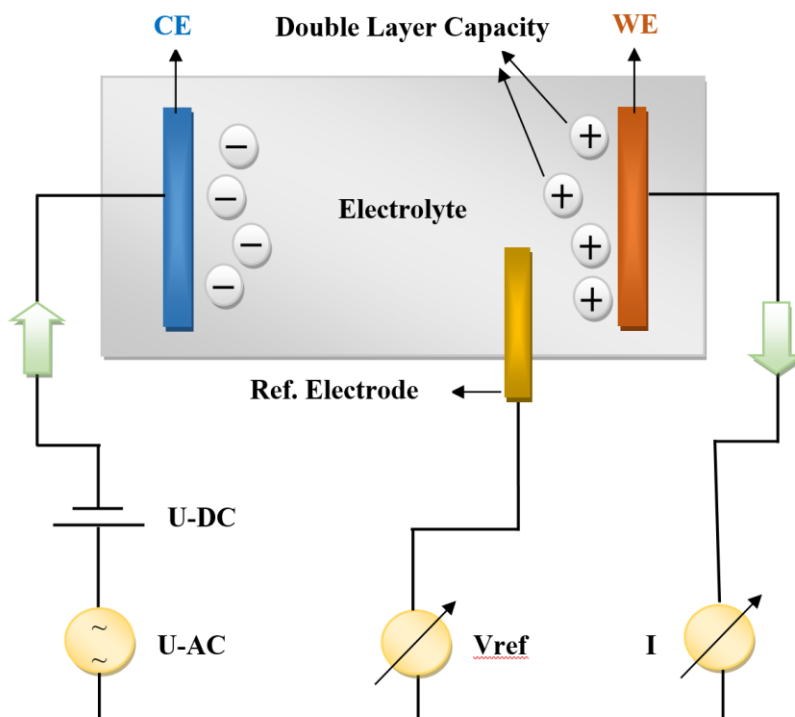


Fig.1. Set-up al celulei electrochimice utilizate pentru analiza impedanței

Deoarece reglarea potențialului se face între REF1 și REF2, potențialul total al bateriei va fi afișat implicit. Cealți parametri, cum ar fi potențialul electrodului pozitiv și negativ față de electrodul de referință, pot fi afișați bifând casetele Ece și Ewe-Ece din ferestrele Caracteristici celule. În acest fel, în fișierul de date vor fi afișate următoarele rânduri: - Ewe legată de REF1-REF2, adică potențialul total al bateriei, - Ece legat de REF3-REF2 și anume – potențial electrod negativ față de referință, - Ewe - Ece legat de REF1-REF3, adică potențialul electrodului pozitiv față de electrodul de referință. Este apoi posibil să se illustreze schimbarea potențialului (pozitiv, negativ, total) ca o funcție a timpului sau a stării de încărcare (SOC).

În prima parte, am încercat să dezvoltăm metodă de îmbătrânire/uzura controlată a acumulatorilor, ce ne permite să studiem circuitul electric echivalent al acestora pentru două nivele ale stării de încărcare (SOC): 100% și 75%. Din toate măsurătorile EIS experimentale, am observat același comportament la toate bateriile testate (cu diferite grile metalice fabricate în INCDTIM, *vezi fig.3*) și anume o stabilitate mai mare în a doua parte a vieții când bateriile sunt parțial uzate. De asemenea, apar fluctuațiile cele mai importante a parametrilor circuitului Randle. Deoarece acest lucru poate adăuga un factor aleator suplimentar la datele noastre, am efectuat o procedură de îmbătrânire a bateriei înainte de a efectua testele noastre.

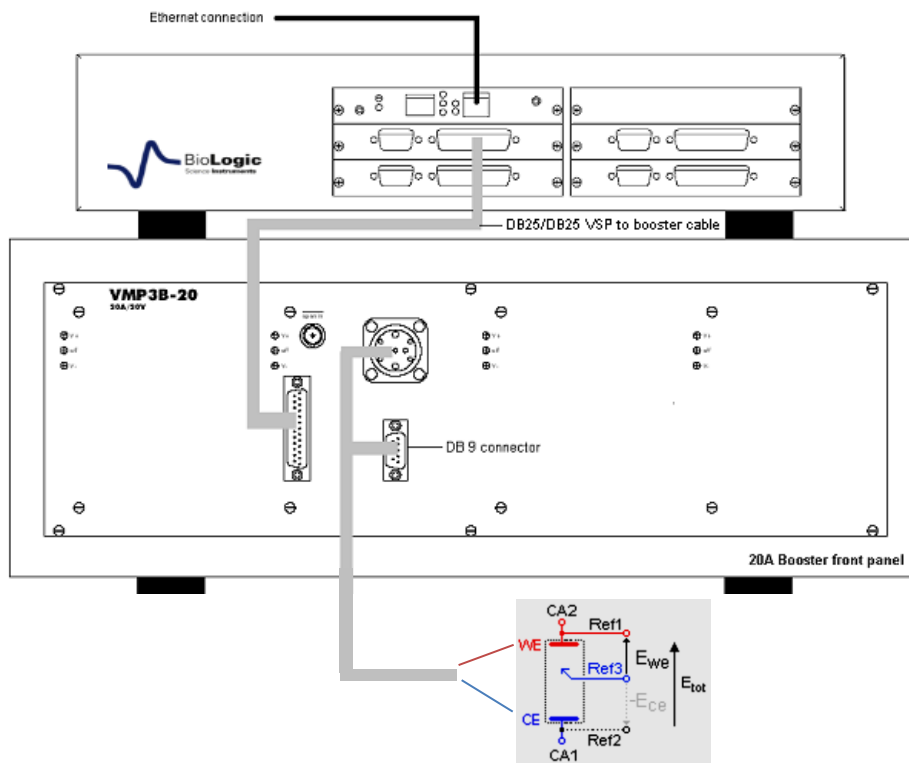


Fig. 2: Conexiune de tip trei-electrozi cu electrod de referință legat la echipament

Am adaptat testele industriale existente astfel: începem printr-o descărcare a baterie la 75% SOC cu un curent de 6,5 A, timp de 2 ore. O perioadă de odihnă de 10 min este apoi urmată de reîncărcare la 2,6 V, timp de maxim 5 ore. Am impus ca sarcina electrică din această parte să fie cu 8% mai mare decât cea valoarea de descărcare. Fig. 4. prezintă detaliile ciclurilor utilizate în procedura de îmbătrânire a bateriei. În primul experiment, aplicăm 100 de cicluri de îmbătrânire, în timp ce în al doilea rând aplicăm 50 de cicluri. Datele potențostatice EIS (PEIS). sunt colectate înainte de golirea celulei. Înregistrăm diagrama Nyquist, și apoi se alocă o pauză de 20 de minute înainte de a trece la următoarea măsurare. În primul experiment folosim o tensiune constanta PEIS egală cu 10 mV, în timp ce frecvențele utilizate variază de la 0,1 Hz până la 1,2 KHz. Pentru al doilea experiment, limităm tensiunea la 3 mV și păstrăm aceeași gamă de frecvență. Poziția elementului Warburg în circuitul echivalent a fost determinat prin testarea mai multor circuite din care alegem cele mai bune valori pentru rata de eroare. In functie de prezenta si/sau pozitie ales pentru acest parametru, circuitul Randle va evidenția cel mai precis circuit electric echivalent al unei celule.

2) In partea a doua, am incercat sa dezvoltam un protocol de implementare pentru bateriile partial descarcate industrial, de data aceasta la 50% DoD. Ne-am propus o analiză PEIS pe o gama variată de acumulatori, capabilă să ofere predicții precise ale performanței (durata de

viață) bateriilor de plumb-acid. Am folosit 9 baterii prototip formate industrial, împărțite în trei pachete distincte fiecare conținând alt tip/tehnologie.

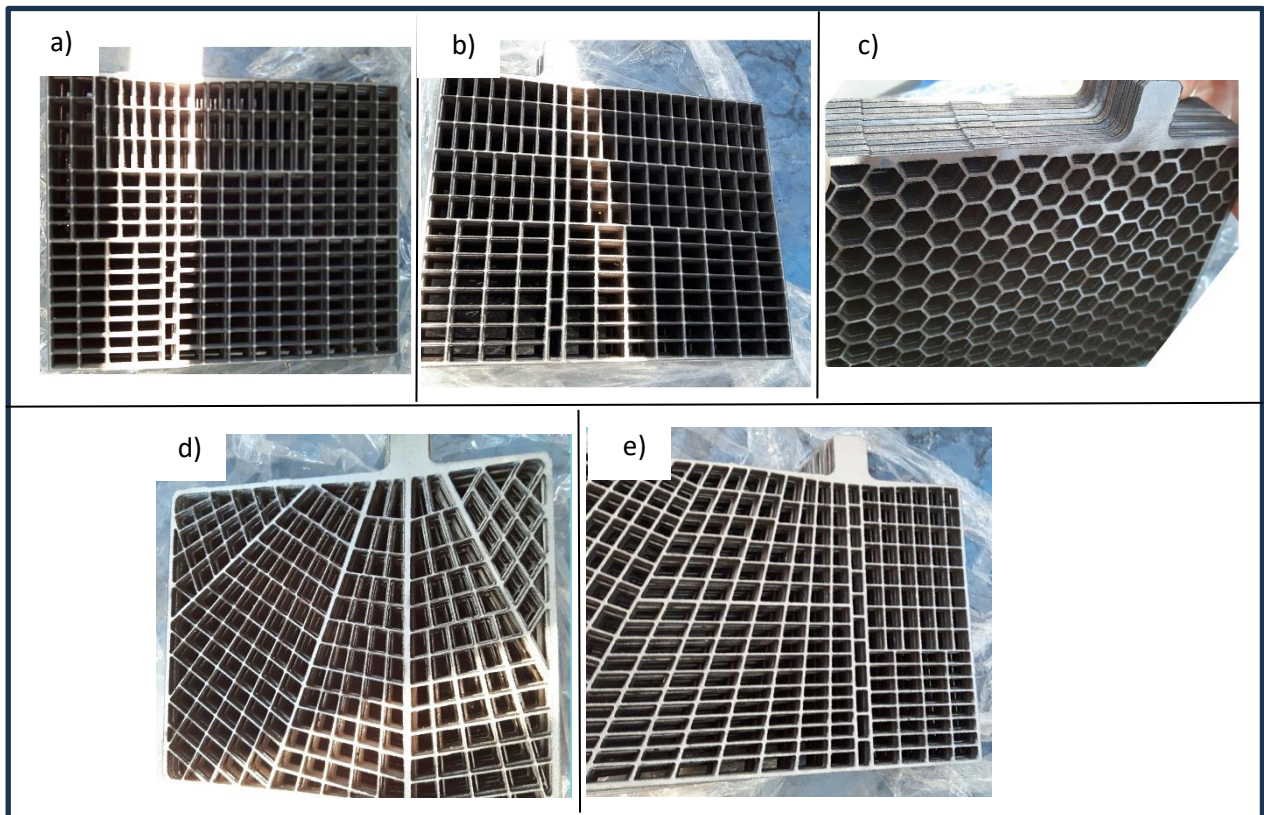


Fig.3. Electrozi metalici fabricați și testați în noi prototipuri de celule: a) forma radiala 1; b) forma radiala 2; c) forma hexagonala; d) forma frunza 1; e) forma frunza 2;

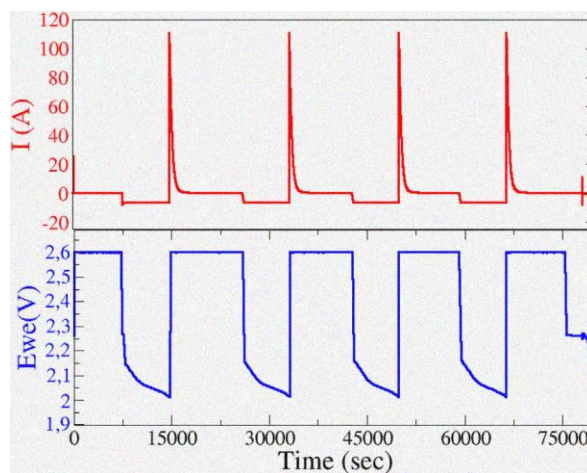


Fig.4 Parametrii de ciclu pentru îmbătrânirea controlată - curent și tensiune

Acestea au fost livrate de întreprinderea ROMBAT, liderul bateriilor auto din țara noastră, care echipează mai multe modele de automobile precum vehicule Dacia, Renault, Nissan și Ford în toată Europa [8]. Două măsurători particulare au fost folosite pentru acest studiu: 1) imediat după fabricare; și 2) după o procedură de îmbătrânire controlată la 50% DoD la fabrica ROMBAT, urmând standardele industriale ale acestora.

DoD subliniază aici capacitatea care este descărcată dintr-un acumulator încărcat complet, împărțit la capacitatea sa nominală, sau într-un mod simplu, procentul din baterie care a fost descărcată raportat la capacitatea totală. În cazul particular al bateriilor de plumb-acid, există o legătură între DoD și durata ciclului de viață a bateriei, și anume numărul de cicluri de încărcare/descărcare pe care o baterie le poate susține pe durata de viață, în funcție de cât de mult din capacitatea bateriei este utilizată de obicei. Alegem să le ciclăm în intervalul 100% până la 50%, fiind cunoscut ca un interval care prelungește durata de viață a LAB-urilor. S-a demonstrat că mergând sub 50% de descărcare, bateriile își vor scurta durata de viață [9].

Elementele cheie ale investigației noastre sunt concentrate pe trei tehnici rapide: 1) fluctuațiile ($Q-Q_0$) – ale încărcăturii totale schimbate în prima etapă a investigației; 2) descompunerea dependentă de timp a descompunerii elementului de fază constantă (CPE) în circuitele echivalente Randles; 3) analiza unui singur parametru- și anume frecvența de rezonanță. În ceea ce privește ultimele două abordări, am demonstrat deja anterior [10-13], viabilitatea ambelor metode, în care am combinat cu succes îmbătrânirea controlată a LAB-urilor cu măsurătorile PEIS. Prin colectarea datelor a 6 măsurători PEIS înregistrate când bateriile sunt complet încărcate, respectiv la 50% DoD, am folosit aici analiza elementului CPE, pentru a caracteriza dispersia capacității și variațiile acestora pe transportul CPE. Urmărim tendințele privind dezintegrarea liniară CPE în circuitul echivalent în ambele faze SoC.

Pe lângă predicția duratei de viață a LAB-urilor, subliniem aici și potențialele aplicații ale acestor metode, ca indicatori direcți pentru validarea inovațiilor tehnologice în industria auto. Analiza frecvenței de rezonanță a fost implementată mai întâi în [11], oferind o predicție rapidă a performanței în caracterizarea bateriilor plumb-acid în ceea ce privește conexiunea dintre SoH și răspunsul electric. De asemenea, a fost considerat un factor previzibil pentru grilele pozitive cu design hexagonal și frunze în prototipuri noi LAB [13]. Pentru a extinde și mai mult aplicabilitatea frecvenței de rezonanță pentru predicția îmbătrânirii bateriei, această metodă este aplicată în acest studiu LAB-urilor cu vârsta de 50% DoD.

Tip/tehnologie baterii de plumb-acid

În *tabelul 1* sunt descrise câteva informații generale despre tipul, capacitatea și tehnologia fiecărui pachet de baterii.

ID	Type/used technology	Cycling Number
----	----------------------	----------------

		50 % DoD
B1	L2 FLO 52 Ah	50
B2	(Flooded battery)	53
B3		46
B4		56
B5	L2 EFB 60 Ah	67
B6	(Enhanced flooded battery)	228
B7		23
B8	(Enhanced flooded battery)	23
B9		254

Table 1. Prototipuri baterii si numarul de ciclari maxim obtinut la 50% DoD

Primele trei tipuri de baterii plumb-acid (L2 FLO 52 Ah) s-au format într-o abordare tehnologică tradițională - ‚FLOODED’, în care electrozii/plăcile au fost scufundate în electrolit. Cel mai familiar exemplu de celulă plumb-acid inundată este o baterie de 12 V auto, dar aceasta are dezavantajul unei anumite întrețineri pe durata de viață, ceea ce înseamnă că trebuie adăugată din când în când apă distilată suplimentară pentru a aduce electrolitul la nivelul optim [14].

Celelalte 6 baterii prototip, trei de tip L2 EFB 60 Ah, respectiv trei de L3 EFB 70 Ah, au fost formate printr-o versiune îmbunătățită a tehnologiei standard wet-flooded, și anume EFB, în care au fost adăugați aditivi suplimentari de carbon în timpul proceselor de fabricație.

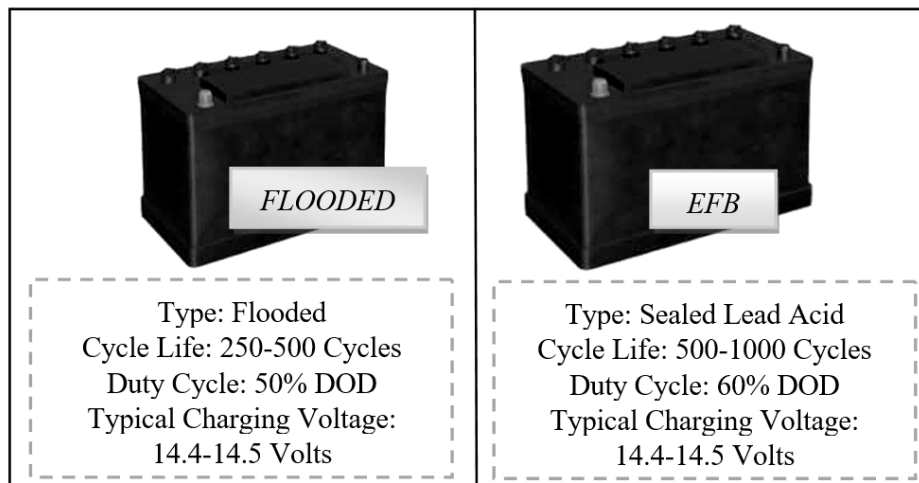


Fig.5. Exemple prototipuri baterii: L2FLO 52 Ah (stânga) și L2 EFB 60 Ah (dreapta)

Scopul a fost de a îmbunătăți acceptarea încărcăturii și durabilitatea ciclică atunci când funcționează în autovehiculele actuale Start-Stop, care de obicei evidențiază o stare redusă a

modului funcției de încărcare. S-a aplicat o tehnologie de capac recombinantă combinată cu o presiune ridicată a ambalajului pentru a putea îmbunătăți durata de viață a bateriei. Dacă în primul tip de tehnologie, soluția de electroliți merge între fiecare placă de celule, pentru a doua tehnologie se folosesc plăci mai groase în comparație cu bateria de pornire convențională. O ilustrare schematică a ambelor tipuri, cu unii parametri specifici este prezentată în *fig.5*.

Procedura de analiza/caracterizare. Implementare protocol testare la 50% DoD

Au fost efectuate șase măsurători PEIS (Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy) ale bateriei pentru fiecare tip/tehnologie. Experimentele au fost efectuate în două etape: primele măsurători au fost efectuate imediat după fabricare, când bateriile au fost complet încărcate, în timp ce în al doilea caz, bateriile au fost învechite la ROMBAT (la standardele industriei DoD de 50%) și apoi trimise înapoi pentru analiză. Pregătirea testelor PEIS la 100% SoC a inclus încărcare de 24 de ore la 16V cu limitări de curent de 17,5A. În *fig. 7*, am rezumat parametrii de lucru în procedura de analiză PEIS. Rezultatele au fost interpretate în lumina diagramei Nyquist, în cadrul circuitului echivalent Randles corespunzător, schematic, prezentat în *fig.8*.

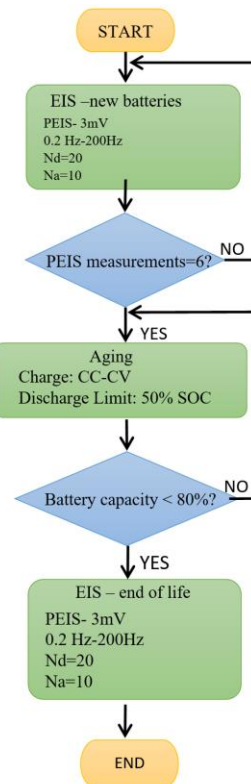


Fig.6. Parametri si pasii urmati in procedura de ciclare

Parametrii principali ai circuitului Randles utilizat pentru a potrivi datele PEIS în experimentele noastre (vezi *fig.6*) sunt: R1 -rezistența conductibilității electrolitului; R2 – rezistența la transferul de sarcină; Q1/a1, Q3/a3 – CPE - Elemente de fază constantă – care descriu capacitatea stratului dublu în apropierea celor doi electrozi; W2 – Elementul Warburg-responsabil cu procesele de difuzie induse la interfețe (prin producerea și/sau consumul de elemente); R3 – rezistența la scurgere.

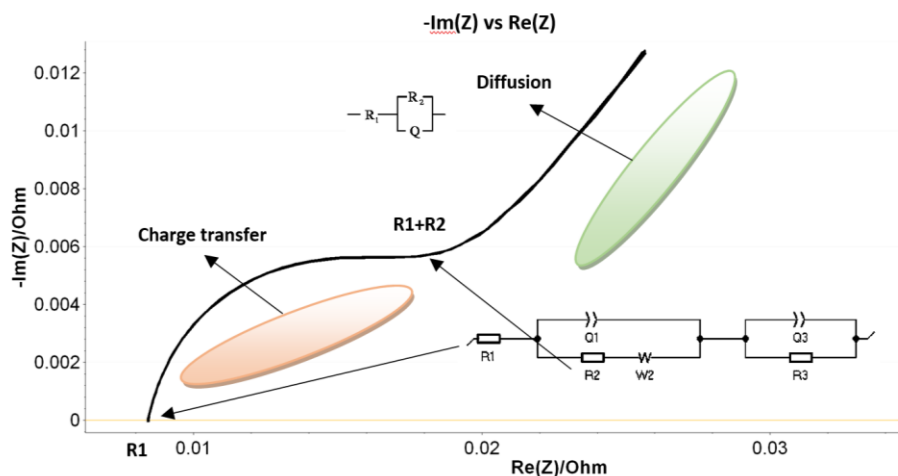


Fig.7. Exemplu de 6 măsurători PEIS pe prototipul B1-L2 FLO 52 Ah imediat după fabricare.
 Ilustrație a diagramei Nyquist și circuitul echivalent utilizat

Act.2.2. Formarea de noi baterii plumb-acid prin utilizarea prototipurilor de electrozi optimizati. Analiză date circuit echivalent Randle prin interpretarea diagramei Nyquist. Alegerea parametrilor viabili de testare. Comparare rezultate.

2.2.1 Formarea de noi baterii plumb-acid prin utilizarea prototipurilor de electrozi optimizati. Analiză date circuit echivalent Randle prin interpretarea diagramei Nyquist. Alegerea parametrilor viabili de testare. Comparare rezultate.

Folosind aceleasi proceduri de fabricare descrise in raportul primei etape, am folosit cele 5 prototipuri de noi electrozi pozitivi pentru formarea si fabricarea unor noi baterii de plumb-acid. In ceea ce priveste cele 9 prototipuri primite de la entitatea economica ROMBAT, s-a trecut direct la analiza acestora prin EIS, respectiv a circuitelor echivalente Randles si implicit a interpretarii diagramei Nyquist rezultate in urma ciclarii bateriilor. Rezultatele si discutiile acestor analize sunt prezentate mai jos.

Analiza prototipuri formate in laborator

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) oferă informații privind starea generală a bateriei (SOC și SOH) prin utilizarea datelor despre impedanța bateriei într-o gamă de frecvențe. Răspunsul la fiecare frecvență depinde de procesele fizice și chimice din interiorul bateriei. Pentru a interpreta datele, este construită o diagramă Nyquist, care este apoi utilizată pentru a se potrivește circuitului echivalent. Un exemplu de diagramă Nyquist cu Randle circuit echivalent este prezentat în fig. 8.

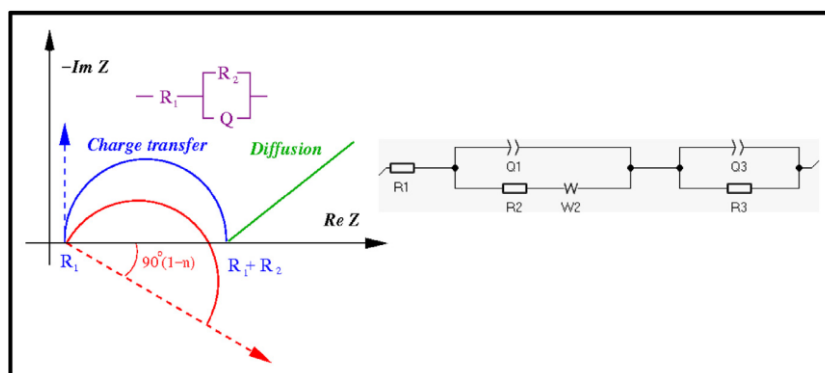


Fig.8. Stânga: reprezentare schematică a plotării Nyquist cu informații suplimentare; Dreapta: Circuitul folosit pentru fitare datele PEIS în experimente

Deoarece rezistența conectorului este scăzută și are valori constante, a fost neglijată. Rezistența R1 caracterizează conductivitatea electrolitului și a circuitului extern. Sunt caracterizate fenomenele care apar în apropierea celor doi electrozi prin capacitatea dublu strat, coroborată cu transferul de sarcină legat de rezistențele R2 și R3. Impedanța Warburg Z_w modelează procesul de difuzie indus de producția și consumul elementelor la interfețe. Difuzia rezultă dintr-o diferență de concentrare dintre două puncte în electrochimic celulă. În cazul plumbului-acid, electrolitul este o soluție de H_2O și H_2SO_4 . Reacțiile chimice la plăcile pozitive/negative modifică concentrația de H_2SO_4 în celulă. Astfel, în prezența unui câmp electric se modifică concentrația de H_2SO_4 la un electrod și are loc difuzia. Acest fenomen depinde de reacțiile de sulfatare a electrozilor într-o rată controlată de transport în masă a ionilor Pb^{2+} , punând accent pe transferul de sarcină (difuzie ionică) prin electrolit sau în porii electrozilor. Impedanța sa este:

$$Z_w = \frac{\sqrt{2\sigma}}{\sqrt{i\omega}}$$

unde σ reprezintă coeficientul Warburg. În practică, circuitul paralel RC nu potrivește suficient de precis impedanța transferului de sarcină. Dacă ne uităm la fig. 8 - stânga, plotarea Nyquist este de așteptat să fie un semicerc cu centrul pe axa reală X. Într-adevăr, graficul care apare este un arc de cerc, dar centrul este situat sub axa. Astfel, semicercurile pot fi asociate cu imperfecțiunile condensatorului (adică nu sunt

perfect paralel). Unele proprietăți ale arhitecturii bateriei nu sunt omogene sau apar unele pierderi de dispersie. Elementul de fază constantă (CPE) afișează impedanța cu frecvență neideală dependentă proprietăți, exprimându-se astfel:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^n Q}$$

Seturile complete de diagrame Nyquist pentru fiecare factor în cele două experimente sunt prezentate în fig. 9. Pentru a cuantifica calitatea potrivirea, monitorizăm coeficientul de eroare pentru fiecare valoare a lui n. Acesta a fost calculat conform EC-Lab , după cum urmează:

$$\chi = \frac{\left[\sum_{i=1}^N |Z_{fit}(i) - Z_{exp}(i)| \right]^2}{|Z_{exp}(i)|}$$

Rezultatele analizei EIS pentru elementul CPE evidențiază o neliniară dependența dintre factorul de umplere, n și CPE. Într-adevăr, pentru o fluctuație de la 100% la aproximativ 80%, sunt prezente fluctuații mici ale parametrilor Q și n. Pentru un factor de umplere în jur de 70%, modificări mari ale parametrilor sunt expuse, indicând o schimbare dramatică a circuitului echivalent al bateriilor. Parametrul n al Eq. (2), reprezentând un „non-ideal” condensator, prezintă o dependență clară de factorul de umplere. Distribuția curentului în electrozi depinde puternic de distanța până la colector, jucând un rol important în proprietățile electrice ale bateriei. Această ipoteză este susținută de rezultatele parametrului n: pentru o baterie încărcată rolul curentului neomogen în jurul collectorului electrodului este semnificativ. În consecință, obținem valori în jur de 0,7-0,8 pentru n. Când factorul de umplere trece la valori în jur de 60%, curentul din baterie este de așteptat să fie mai omogen deoarece aceasta este caracteristică pentru jumătatea inferioară a electrodului în timpul procesului de încărcare-descărcare. Acest lucru poate fi văzut în valorile lui n care ajung la 0,9 pentru un coeficient de umplere mai mic.

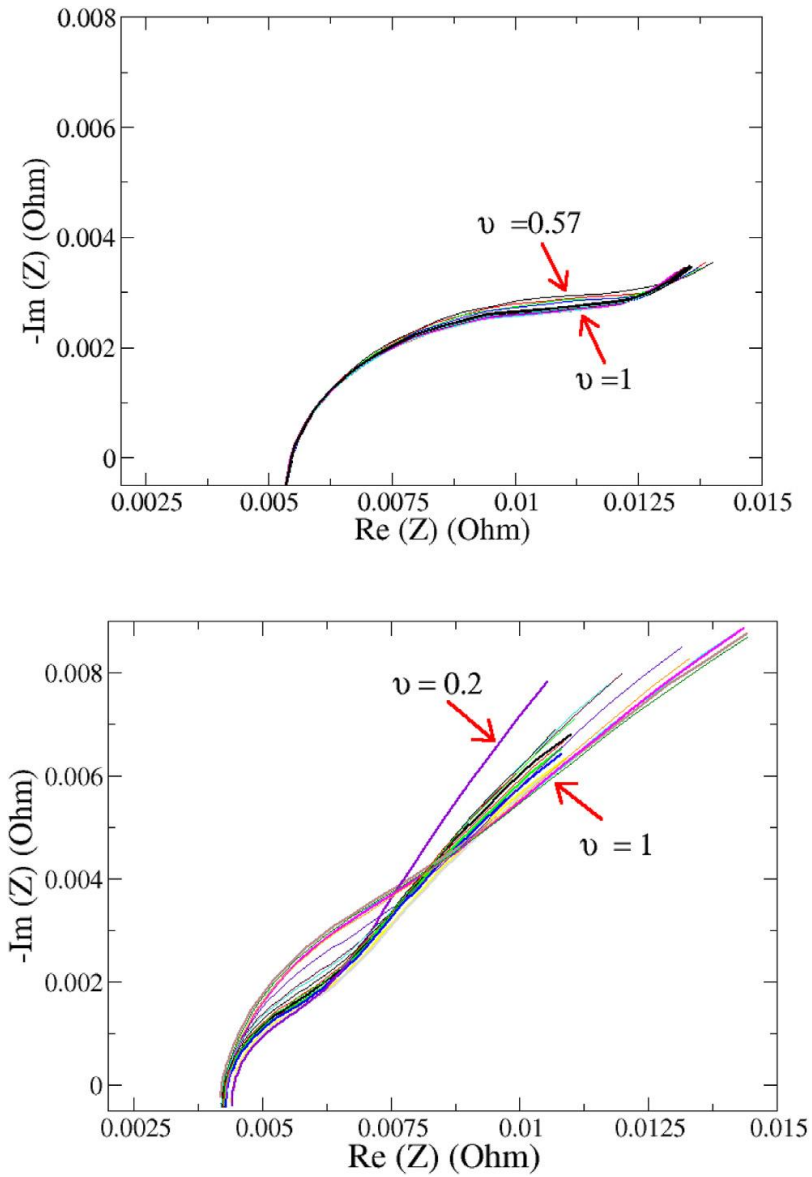


Fig. 9. Set de plotari Nyquist

Datele pentru al doilea experiment sunt date în fig. 10 pentru CPE și Fig. 11 pentru rezistențe. Am obținut un comportament similar al fittingului parametrilor în ambele experimente. După cum era de așteptat, al doilea set de datele au un comportament mai complex, deoarece eșantionarea este mai fină în acest caz. De asemenea, factorul minim de umplere este mai mic în acest caz, probabil din cauza unei perioade de îmbătrânire mai scurte. Cu toate acestea, în ambele experimente factorii de umplere în jurul valorii de 0,6 reprezintă punctul în care circuitul Randle își schimbă caracteristicile.

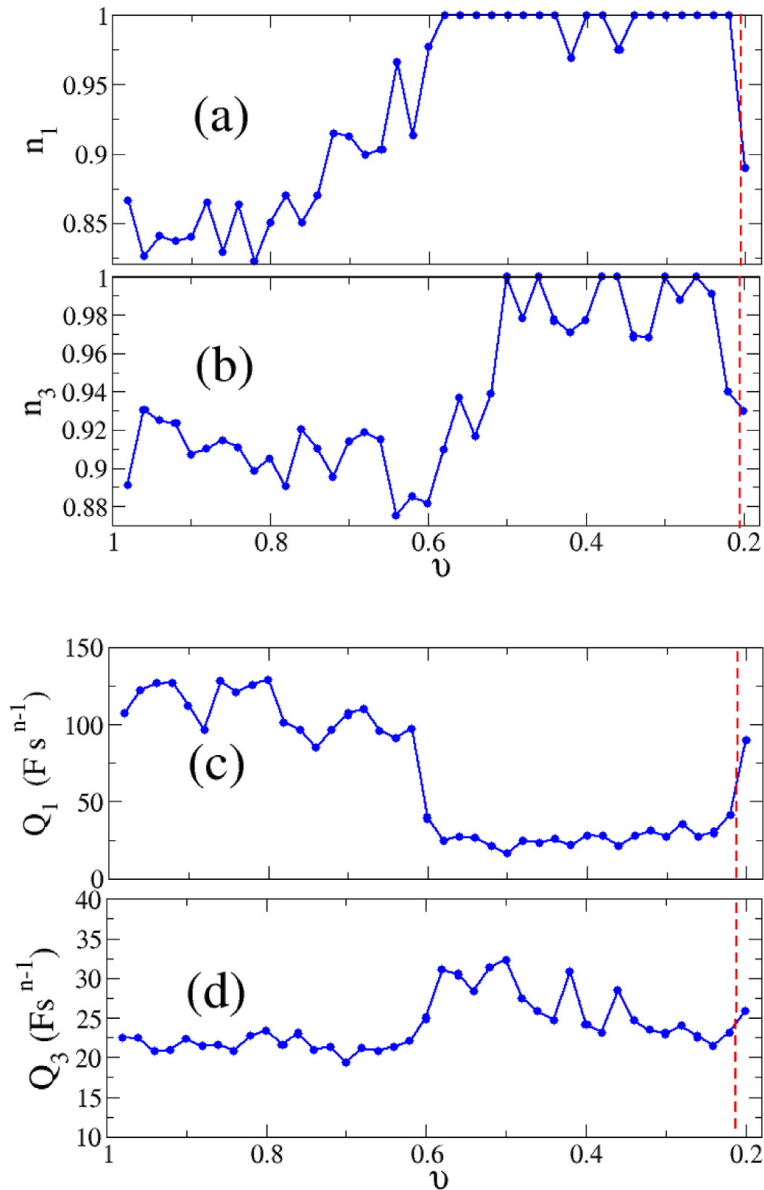


Fig. 10. Dependența parametrilor de fitare n [a) și b)] și Q [c) și d)] pentru al doilea set de date

Concluzionăm că valoarea parametrului n din CPE elementul poate fi direct corelata cu omogenitatea curentului în electrozi. Astfel, rezultatele noastre deschid posibilitatea de evaluare a calitatea bateriei prin determinarea parametrului n in elementul CPE, deoarece calitatea designului bateriei poate fi corelat cu o distribuție omogenă a curentului în electrozi în timpul procesului de încărcare-descărcare. Acest lucru este de acord cu rezultatele existente asupra CPE și distribuția curentă în electrozi. În plus, acest lucru este în concordanță cu dependența a altor valori din circuitul Randle al bateriei.

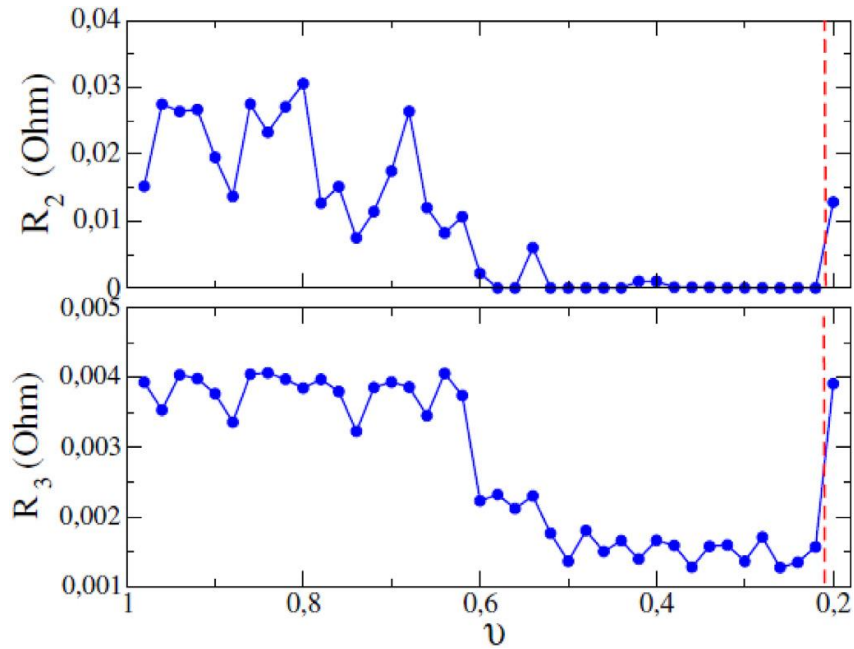


Fig. 11. Dependența parametrilor de potrivire R2 și R3

Analiza frecvențelor de rezonanță

Frecvența de rezonanță, ca proprietate generală a tuturor circuitelor în curent alternativ, reprezintă frecvența la care rezistența este minimă. Nu vedem nicio semnificație specială în cazul bateriei. În schimb, este un parametru important, deoarece poate oferi informații despre SoH fără nicio procedură de potrivire (adică erori de potrivire). Datele de frecvență de rezonanță înregistrate pentru ambele celule la 100% SoC și 75% SoC sunt prezentate în fig. 12.

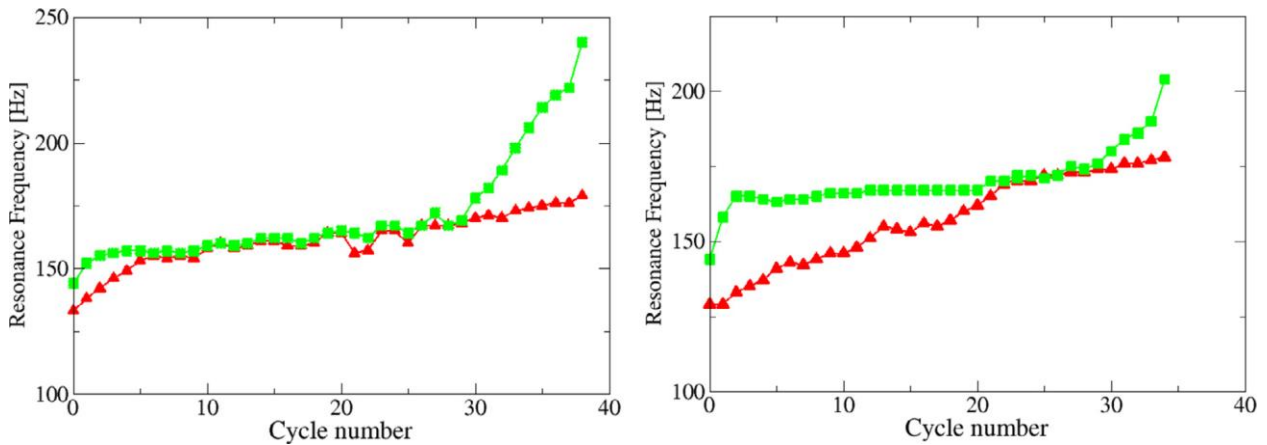


Fig.12 Stânga - exemplu Cell Mo.1); Dreapta- exemplu Cell Mo.2 :- frecvența de rezonanță pentru celula încărcată (green), și parțial-descărcată (red);

În fig. 13, sunt prezentate rezultatele la 100% SoC, obținute pe ambele exemple de celule de grilă Mo.1 și Mo.2. Parametri sunt, de asemenea, listați în *Tabelul 2*, împreună cu valorile parametrilor celulei industriale montate.

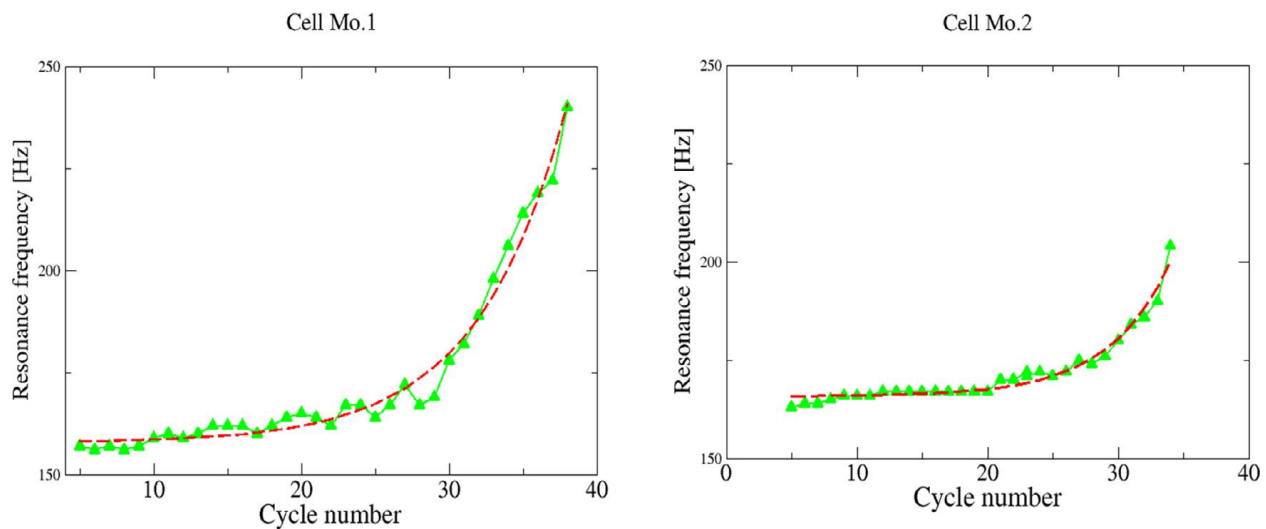


Fig. 13. Stânga - Parametri modelului pentru celula Mo.1; Dreapta - Parametri modelului potriviți pentru celula Mo.2

Tabelul 2. Parametri fitați

Model function fitted parameter results for the three cells used.

Parameter	Cell Mo.1	Cell Mo.2	Industrial Cell [28]
a	0.16	0.21	0.12
b	29.43	35.76	23.03
c	20	49.14	31.61
d	157.78	165.86	144.97

Pentru bateriile complet încărcate, indiferent de modelul celulei, se poate observa un comportament de creștere treptată a frecvenței de rezonanță în a doua parte a duratei lor de viață, subliniind un comportament de tip exponențial, similar cu celulele testate industriale anterioare. Ca atare, o tendință generală este prezentă peste tot, și anume pentru 100% SoC, degradarea bateriei produce o variație importantă a frecvenței sale de rezonanță, în timp ce la 75% SoC descărcată parțial, modificările frecvenței de rezonanță sunt semnificativ mai mici. Un ordin de mărime în schimbarea frecvenței de rezonanță poate fi observat între celulele încărcate și cele parțial descărcate, în cadrul celor mai importante fluctuații care apar la bateriile încărcate.

Analiza prototipuri formate industrial

(Q-Q₀) analiza sarcinii totale

Nivelul de încărcare după fiecare măsurătoare PEIS a fost înregistrat de potențostat VSL, în termeni de $(Q-Q_0)$. Acest parametru reprezintă sarcina totală schimbată de la începutul experimentului și poate fi văzut ca raportul dintre energia stocată (suma energiilor în condensatoare și/sau inductori fără pierderi) și energia disipată pe ciclu (suma energiilor disipate/pe ciclu în rezistențe), sau ca produs al curentului electric care curge prin baterie (înăuntru sau ieșire) și durata de timp. Pornind de la faptul că mărimea sarcinii nete de pe placă va crește cu timpul, avem:

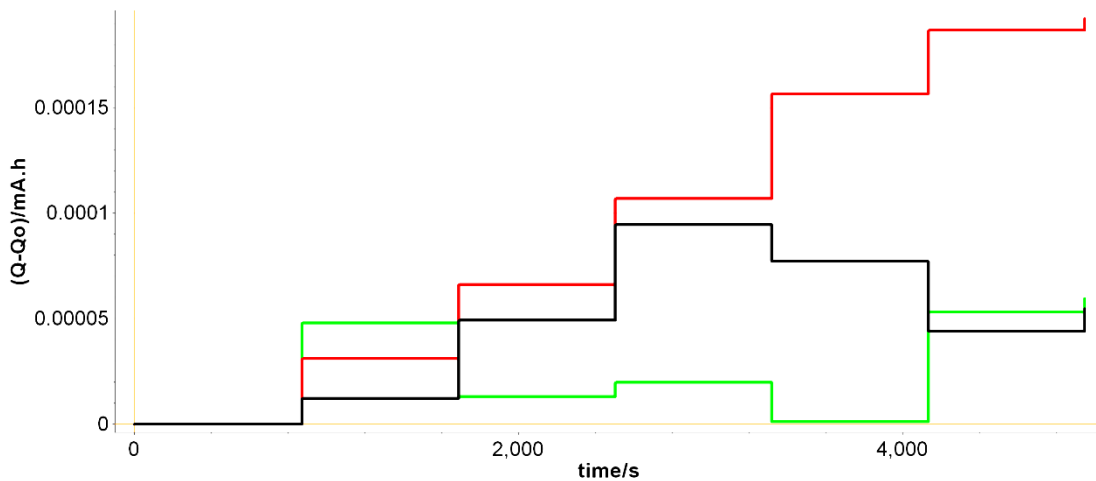
$$Q = Q_0(1 - e^{-t/\tau})$$

în care τ reprezintă constanta de timp a circuitului.

Pentru determinarea Q , care reprezintă cantitatea de sarcină transferată/timp, se utilizează următoarea ecuație:

$$Q = I \times t$$

În timpul PEIS, un mic semnal sinusoidal este aplicat în jurul unui potențial DC în intervalul de frecvență 0,2-200 Hz. Amplitudinea acestui semnal de tensiune a fost setată la 3 mV. Dacă ne uităm la fig.14, unele dintre baterii au o tendință de creștere a încărcării, ceea ce înseamnă că în timpul PEIS încărcarea tinde să se acumuleze în baterie. Datorită impedanței scăzute a bateriilor LABs, aceasta poate duce la o supraîncărcare a bateriei care accelerează degradarea bateriei.



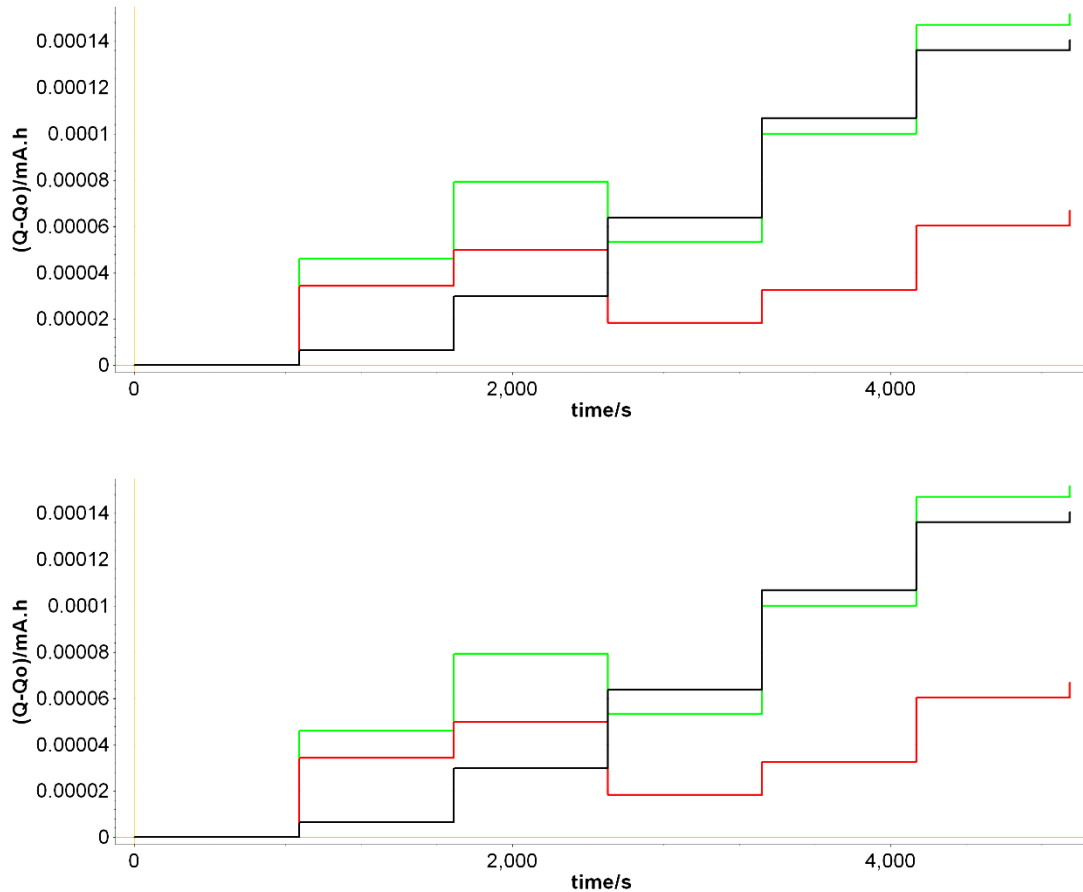


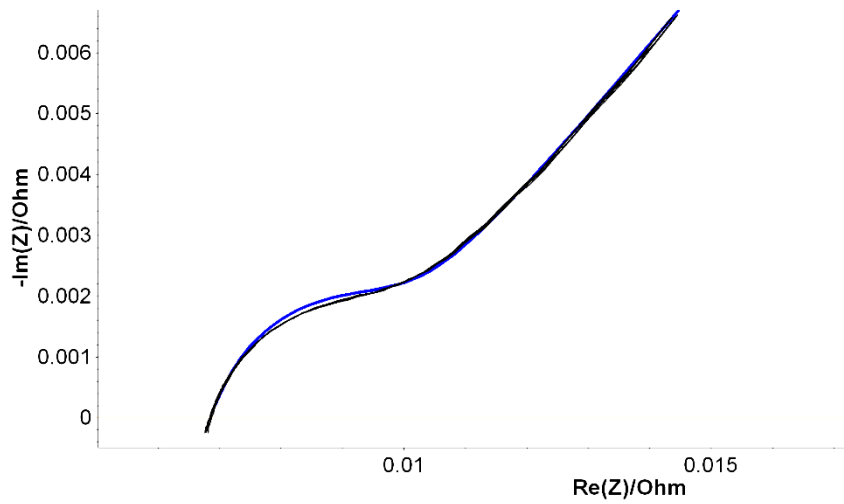
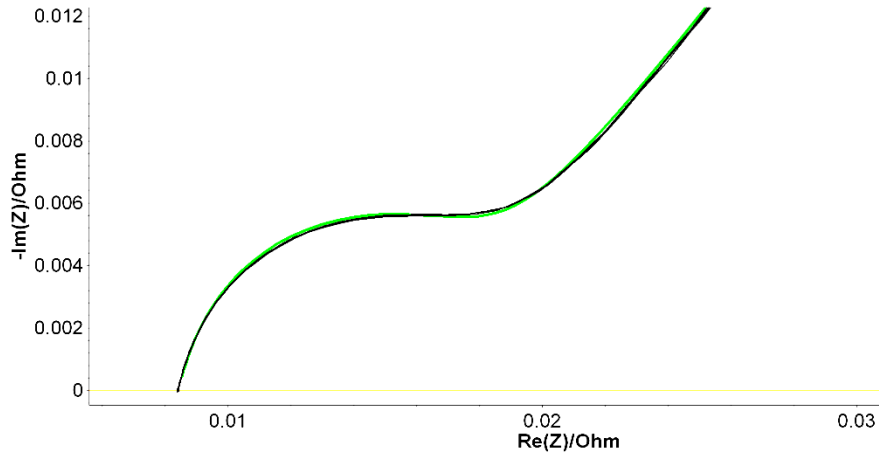
Fig. 13. Fluctuatii sarcina totala in timpul masuratorilor PEIS (B1, B4, B7-negru; B2, B5, B8- verde; B3, B6, B9 – rosu;)

O altă specificitate rezultată din fig.13, este că prototipurile de baterii cu ciclu de viață mai lung au o creștere redusă a sarcinii în timpul ciclurilor PEIS. În aceleași condiții PEIS, bateriile B2, B6 și B9 experimentează, de asemenea, o scădere a încărcăturii, care în cele din urmă echilibrează încărcarea totală a bateriilor și le mărește performanța pe durata de viață. Acest lucru este în acord cu rezultatele descrise în *Tabelul 1*, în ceea ce privește numărul maxim de cicluri de descărcare față de fluctuațiile capacității. Analizând cât de multă capacitate a fost pierdută în timp pe perioada ciclului de descărcare la toate prototipurile, putem observa cu ușurință că fluctuațiile mai mici ale capacității provin de la bateriile B2, B6 și B9, cele mai performante.

Analiza datelor elementului Q_1 ca indicator SoH

O atenție deosebită a fost acordată fluctuațiilor elementului de fază constantă (CPE), deoarece acest parametru a fost considerat esențial pentru o analiză de bună calitate pe o gamă extinsă de baterii. Astfel, am investigat dependența valorilor componentelor circuitului Randle echivalent. Rezultatele analizei PEIS

sunt prezentate în fig. 14, în care diagramele Nyquist din curbele lor de potrivire au fost măsurate imediat după fabricarea prototipurilor B2, B6 și B9. Diagrame similare au fost rezultate pentru bateriile 50% DoD parțial descărcate la ROMBAT. Am inclus în *tab. 2*, valorile medii ale tuturor parametrilor mășurați ai circuitului electric echivalent Randles, cu scopul de a investiga care parametru fluctuează cel mai mult pentru a oferi o tendință previzibilă a performanței pe durata de viață a bateriei.



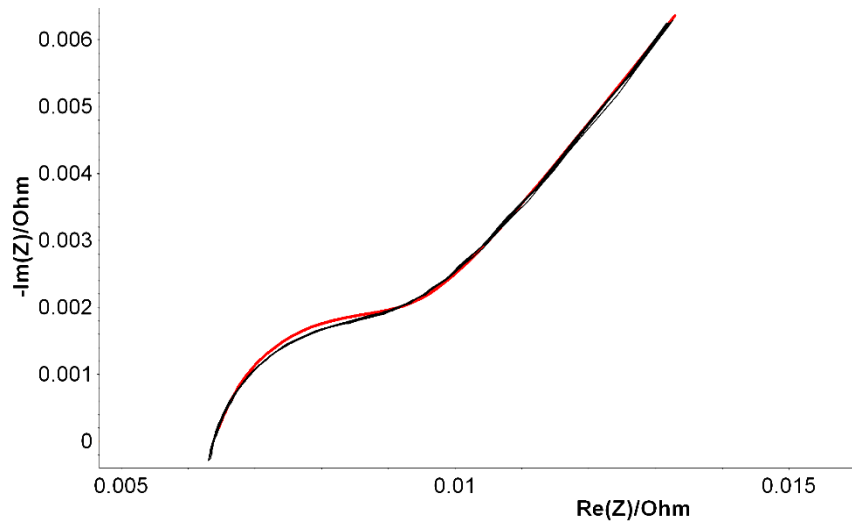


Fig. 14. Diagramele Nyquist cu curbele de fitare masurate dupa fabricatie pentru bateriile B2, B6 B9

Tabelul 2. Parametri medii masurati in circuitele Randles echivalente intre cele 2 stari: imediat dupa fabricatie si la finalul vietii;

ID	R_1 (Ohm)	Q_1 (F·s ^{a-1})	a_1	R_2 (Ohm)	W_2 (Ohm·s ^{-1/2})	Q_3 (F·s ^{a-1})	a_3	R_3 (Ohm)
L2 FLO 52 Ah								
B1	0.008	15.83	0.97	0.00006	0.014	3.68	0.93	0.009
	0.008	9.21	0.98	0.028	0.061	3.87	1	0.018
B2	0.008	16.43	0.96	0.00005	0.015	3.72	0.93	0.009
	0.009	14.04	0.84	0.28	0.029	3.93	0.88	0.04
B3	0.008	14.89	0.98	0.00006	0.015	3.56	0.94	0.009
	0.008	6.46	0.97	0.27	0.06	3.84	0.88	0.035
L2 EFB 60 Ah								
B4	0.007	25.4	0.95	0.001	0.007	8.81	0.95	0.002
	0.008	15.85	0.82	0.03	0.09	8.968	0.85	0.024
B5	0.006	32.4	0.91	0.001	0.007	8.69	0.98	0.002
	0.008	20.87	0.86	0.04	0.066	9.115	0.82	0.019

B6	0.006	31.4	0.93	0.001	0.007	8.84	0.94	0.002
	0.008	7.09	0.88	0.02	0.041	12.72	0.95	0.015
L3 EFB 70 Ah								
B7	0.006	34.2	0.9	0.001	0.008	9.28	0.95	0.002
	0.008	19.82	1	0.002	0.043	9.98	0.84	0.018
B8	0.006	28.68	0.94	0.002	0.007	8.37	0.97	0.002
	0.007	16.82	0.94	0.003	0.044	10.69	0.85	0.014
B9	0.006	32.4	0.91	0.001	0.007	8.69	0.98	0.002
	0.008	5.041	0.99	0.001	0.026	17.16	0.86	0.009

Am rezumat în fig. 15 cele mai relevante fluctuații ale parametrului Q_1 . Pentru bateriile care au o durată de viață mai lungă, se observă o valoare mai mică a parametrului Q_1 la descărcarea bateriilor, crescând astfel semnificativ diferența de lungime dintre cele două stări (am înconjurat în jurul B2, B6 și B9). Chiar și pentru prototipul B2 se confirmă tendința, în care ciclurile de descărcare sunt destul de potrivite pentru toate cele trei tip/tehnologie L2 FLO 52 Ah, în timp ce pentru bateriile B6 -L2 EFB 60 Ah și B9 – L3 EFB 70 Ah, acest interval este evident. mult mai lung. Aceasta înseamnă că în fiecare punct de măsurare, putem prognoza durata de viață a bateriei, ținând cont de cele două limite ale valorilor Q_1 pentru fiecare tip de tehnologie.

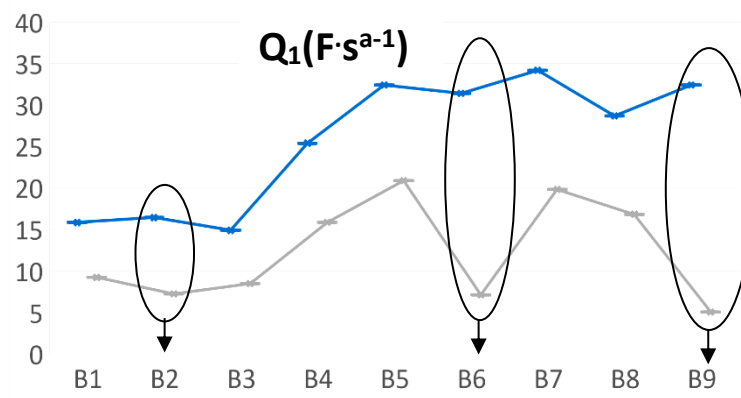


Fig.15. Valori Q_1 in cele 2 stari: dupa fabricare (blue) si la sfarsit de viata (grey)

Analiza frecvenței de rezonanță

Urmând diagramele de impedanță în funcție de diagramele de frecvență, când sunt complet încărcate, am măsurat bateriile SoH prin monitorizarea unui anumit parametru, frecvența de rezonanță a circuitului, fără nicio adaptare a circuitului echivalent sau a interpretărilor parametrilor. Scopul a fost de a oferi un cadru calitativ al modului în care măsurătorile electronice pot completa datele chimice. Rezultatele prezentate în fig.16 corespund primei faze a experimentului, în timp ce într-o a doua etapă s-a făcut o abordare similară după învechirea bateriilor la fabrica ROMBAT, la 50% DoD. Am descărcat în mod regulat bateriile la un procent mai mic decât pentru a descărca bateria la DoD maxim, pentru a obține mai multe cicluri de încărcare/descărcare și, în consecință, pentru a prelungi durata de viață a bateriei.

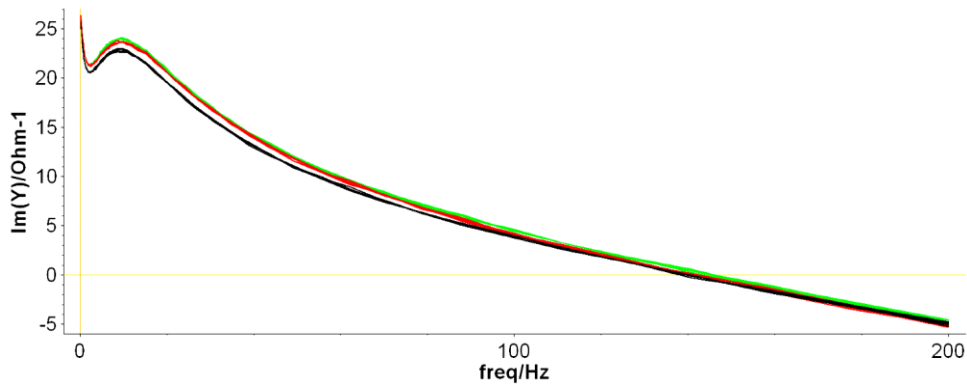


Fig.9. Exemplu frecvența de rezonanță pentru B,B2,B3, imediat după fabricare

Am rezumat în Tabelul 3 frecvențele de rezonanță obținute pe cele trei seturi de baterii noi și vechi. A fost aplicată o medie a valorilor frecvenței de rezonanță pentru fiecare tip de baterie/tehnologie. Mai mult, numărul maxim de cicluri de descărcare (cu albastru) și numărul minim de cicluri de descărcare (cu roșu) sunt afișate pentru fiecare tip de baterii, pentru a le corela ca factor de predicție în durata de viață a bateriilor.

Tabelul 3. Datele frecvenței de rezonanță pentru bateriile noi și uzate

ID	Type/ used technology	Resonance frequency (Hz)		Freq. increment
		New battery	Aged battery	
B1	L2 FLO 52 Ah (Flooded battery)	200	276,6	76,6
B2		199,1	256,7	57,6
B3		191,1	267,1	76

B4	L2 EFB 60 Ah (Enhanced flooded battery)	139,9	226,6	86,7
B5		145,7	242,4	96,7
B6		141	222,3	81,3
B7	L3 EFB 70 Ah (Enhanced flooded battery)	132,8	183,2	50,4
B8		125,6	179	53,4
B9		133,1	185,8	52,7

De exemplu, dacă luăm în considerare primele baterii de tip L2 FLO 52 Ah, putem observa că pentru prototipul B2 are loc o creștere de 57,6 Hz între cele două faze care evidențiază cel mai lung ciclu de viață. Dacă această diferență crește, ca și în cazul B1 și B3, îmbătrânirea bateriei este mai rapidă. Pentru tipul L2 EFB 60 Ah, putem observa că o diferență de 81,3 Hz între măsurători, evidențiază un număr impresionant de 228 de cicluri de încărcare/descărcare până când bateria este scoasă din funcțiune. Din nou, când diferența crește, ca și pentru B4 și B5, durata de viață a bateriilor scade, în acest caz dramatic, cu ~ 4 ori mai puțin decât acumulatorul B6. Ultimul pachet de L3 EFB 70 Ah, arată că pentru B9, diferențele optime de 52,7 Hz descriu cea mai bună performanță a prototipului de baterie B9, cu 254 de cicluri de încărcare/descărcare. Bateriile de tip B7 și B8 descriu un ciclu de viață mult mai scurt, cu doar 23 de cicluri de încărcare/descărcare, chiar dacă diferențele de valoare absolută între bateriile testate noi și cele folosite sunt destul de apropiate. Cu toate acestea, deoarece această analiză este realizată în doar două etape specifice SoC, la începutul și la sfârșitul duratei de viață a LAB-urilor, este destul de greu de oferit o predicție calitativă a tendinței unui anumit prototip de baterie.

Concluzii

În ceea ce privește prima abordare, nivelul de încărcare după fiecare măsurătoare PEIS a fost înregistrat în termeni de (Q-Q0) sarcina totală. Analizând cantitatea de capacitate care a fost pierdută în timp pe perioada ciclului de descărcare la toate prototipurile, am observat că fluctuațiile mai mici ale capacității provin de la bateriile B2, B6 și B9, cele mai performante. În a doua abordare, ne-am concentrat pe analiza elementului CPE, ca parametru fundamental de potrivire a calității datelor EIS. Prevalența capacității a fost studiată în lumina electrozilor nepolarizați ideal, evaluându-se astfel modificările care apar la utilizarea CPE. Imediat după fabricare, la 100% SoC, potrivirea aplicată parametrilor echivalenți Randles nu poate oferi o tendință viabilă capabilă să prezică durata de viață a LAB-urilor, pentru orice tip/tehnologie a bateriei. La sfârșitul duratei de viață, o modificare clară a parametrului CPE permite o analiză calitativă capabilă să asigure degradarea bateriei SoH. Toate celelalte valori ale parametrilor de circuit echivalent măsurători rămân constante, cu două excepții, Q1 și Q3. Comportarea asimetrică a acestor elemente este cauzată probabil de efectele de sulfatare care sunt destul de puternice în plăcile de plumb-acid în timpul ciclurilor de încărcare/descărcare. Datele noastre sugerează că acest comportament poate fi asociat direct cu calitatea de fabricație și/sau tehnologia bateriilor. Producătorii pot stabili calitatea LAB-

urilor de pe versanții Q1 și Q3 la sfârșitul duratei de viață, permițând astfel analizarea validității inovațiilor tehnologice care pot duce la creșterea duratei de viață a bateriei. Acest comportament tipic pentru Q1 și respectiv Q3, apare în a doua parte a duratei de viață a bateriei, fiind asociat cu un factor calitativ în fabricarea bateriilor. Distanțele de lungime dintre valorile Q sunt foarte asemănătoare pentru cele trei baterii B2, B6 și B9, sugerând că aceasta este o caracteristică a performanței bateriei. Prin descărcarea ciclului, știm că aceste prototipuri au cele mai bune performanțe, în funcție de tipul/tehnologia lor, iar acolo producătorii pot evalua calitatea LAB-urilor de pe versanții lui Q la sfârșitul vieții. Analizând parametrul de frecvență unică de rezonanță în cele două faze, am văzut că ciclul DoD se încheie, când frecvența de rezonanță crește cu 36% pentru primul pachet de baterii, 62% pentru al doilea pachet și 40% pentru ultimul tip de baterii. /tehnologie. Mai mult, pentru LAB-uri la 100% SoC, degradarea bateriei duce la variații mai importante ale frecvenței de rezonanță, în timp ce pentru LAB-urile cu vârsta de 50% DoD au avut loc fluctuații mai mici. Acest lucru poate sugera că concentrația de sulfat de plumb din prototipurile LAB-urilor, precum și parametrii lor fizici sunt semnificative în stabilirea frecvenței de rezonanță, deoarece efectul ciclului de încărcare/descărcare este de a scădea/crește conținutul acestuia. Aceste date ne permit să anticipăm când LAB-urile cu vârsta de 50% DoD ajung la sfârșitul vieții, în funcție de tipul și/sau procedura de fabricație. Pe baza acestor perspective, putem efectua o predicție timpurie a duratei de viață a bateriilor, la fiecare moment de descărcare și, prin urmare, ce tip/tehnologie pune accent pe cea mai bună performanță.

Bibliografie

- [1] F. Huet Journal of Power Sources, 70 (1998) 59.
- [2] A. Bard, L. R. Faulkner Electrochemical methods: Fundamental and Applications John Wiley & Sons, Inc. 2001, ISBN 0-471-04372-9.
- [3] C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 374.
- [4] H. Budde-Meiwes, J. Kowal, D. U. Sauer, E. Karden Journal of Power Sources, 196 (2011) 10415
- [5] M. Kwiecien, J. Badeda, M. Huck, K. Komut, D. Duman, D. U. Sauer Applied Sciences, 8 (2018) 873.
- [6] J. Badeda, M. Kwiecien, D. Schulte, D. U. Sauer Applied Sciences, 8 (2018) 1308.
- [7] L. C. Stevanatto, V. J. Brusamarello, S. Tairov IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 63 (2014) 761.
- [8] www.rombat.ro
- [9] <https://www.ecosoch.com/lead-acid-battery/>
- [10] A. Calborean, T. Murariu, C. Morari, Electrochimica Acta 320 (2019) 134636
- [11] A. Calborean, O. Bruj, T. Murariu, C. Morari, J. Energy Storage 27 (2020) 101143
- [12] A. Calborean, T. Murariu, C. Morari, Electrochimica Acta 372 (2021) 137880
- [13] A. Calborean, O. Bruj, C. Morari, Journal of Energy Storage 56 (2022) 105933
- [14] <https://savree.com/en/encyclopedia/flooded-lead-acid-battery>

Act.2.3. Diseminare rezultate: participare la conferință/e

2.3.1 Diseminare rezultate: participare la conferința/e

1. ***Participare conferinta virtuala World Energy Storage 2023 – 10-11 Mai Rotterdam, Olanda***
2. ***Participare congres international International Congress for Battery Recycling ICBR 2023 6-8 Septembrie Valencia, Spania***

Act.2.4. Diseminare rezultate: 1 articol

2.4.1 Diseminare rezultate: 1 articol

1. ***Olivia Bruj, Adrian Calborean*, Qualitative characterization of lead-acid batteries fabricated by different technological procedures. An EIS approach – Under review la Batteries***

Director Proiect

Calborean Adrian Sergiu

Semnatura

