



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00568

(22) Data de depozit: 11/08/2017

(41) Data publicării cererii:
28/02/2018 BOPI nr. 2/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONATH NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• MORARI IOAN CRISTIAN,
STR. CONSTANTIN BRÂNCUȘI NR. 31,
AP. 4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• BOT ADRIAN, STR. BUSUIOCULUI
NR. 45, CASA B, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BUIMAGA-IARINCA LUIZA TANIA,
STR.EDGAR QUINET NR.55, AP.31,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• MURARIU ANCUȚA TEODORA,
STR.CERNĂUȚI NR.17-21, BL.E, AP.7,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) GRILĂ METALICĂ PENTRU ELECTROZII POZITIVI
DIN ACUMULATOARELE PLUMB-ACID, OPTIMIZATĂ
ÎN VEDEREA MINIMIZĂRII CONSUMULUI DE MATERIAL
ÎN PROCESUL DE FABRICAȚIE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o grilă metalică pentru electrozii pozitivi din acumulatele plumb-acid. Grila conform invenției constă din regiuni distincte, cu o formă și orientare specifică a peleiilor, pentru suportul masei active, regiunile menționate fiind grupate în trei zone, și anume o primă zonă din vecinătatea colectorului, având gradienti obținuți la descărcare, relativ mari, forma peleiilor utilizați fiind una dreptunghiulară, cu latura mare aproximativ perpendiculară pe liniile de câmp de sub colector, o a doua zonă, în care gradientii au valori intermediare, peleiții având forme aproximativ pătrate, și o a treia zonă, cu gradienti de potențial cu valori minime, forma peleiilor fiind una dreptunghiulară, cu latura mică orientată aproximativ perpendicular pe liniile de câmp echipotential.

Revendicări: 3
Figuri: 4

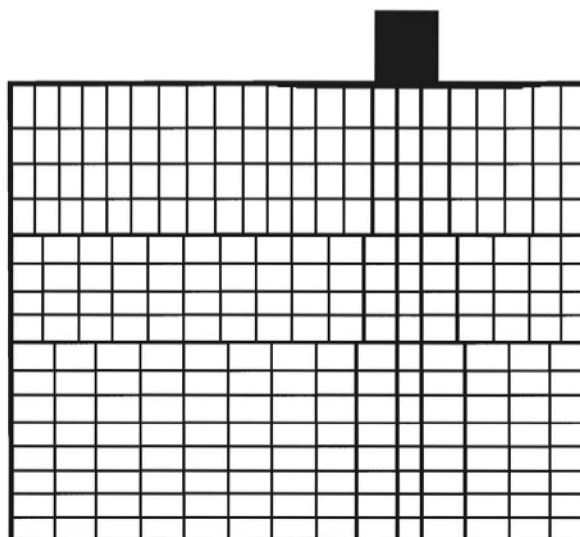


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



a) Titlu:

GRILĂ METALICĂ PENTRU ELECTROZII POZITIVI DIN ACUMULATOARELE PLUMB-ACID OPTIMIZATĂ ÎN VEDEREA MINIMIZĂRII CONSUMULUI DE MATERIAL ÎN PROCESUL DE FABRICAȚIE

b) Precizarea domeniului tehnic în care poate fi folosită invenția.

Invenția se referă la una din componentele electrozilor din sursele electrochimice de putere (acumulatori electrice plumb-acid). Electrozii acumulatorilor de tip plumb-acid conțin masa activă ("pasta") care are rolul dublu al generării energiei electrice și stocarea acesteia în secvența de procese electrochimice complexe care se petrec în acumulator. Masa activă este presată pe structura grilei-electrod metalice, aceasta fiind suportul masei active.

Scopul invenției de față este acela de a propune o geometrie nouă, optimizată pentru grila suport a masei active. Forma fizică concretă (geometria structurii metalice) se obține corelând rezultatele unui model numeric care descrie distribuția intensității curentului pe suprafața grilei-electrod în cazul regimului de descărcare, cu cerința economică principală a industriei producătoare de acumulatori - și anume, minimizarea cantității de plumb utilizată în procesul de fabricație. Analiza calitativă a distribuției intensității curentului pe suprafața grilei metalice a electrodului se realizează prin analiză numerică. Datorită designului optimizat și eficienței în colectarea curentului generat de masa activă a electrodului, invenția poate conduce la creșterea eficienței acumulatorilor plumb-acid combinată cu scăderea consumului de plumb utilizat pentru fabricarea electrodului pozitiv ceea ce permite reducerea costului global de producție și protecția mediului înconjurător.

c) Indicarea stadiului anterior al tehnicii și indicarea documentelor care stau la baza acestuia.

Acumulatorii electrice sunt utilizați pe scara largă în aproape toate domeniile științei și tehnicii, cu o răspândire deosebită în industria mijloacelor de transport și a surselor auxiliare de alimentare [1]. În special acumulatorii de tip plumb-acid prezintă o răspândire largă datorită caracteristicilor specifice: energie specifică mare, capacitate de descărcare ridicată, cost redus de producție, ușurință în reciclare și densitate mare de energie. În general, procesul de proiectare optimizată a acumulatorilor electrice este bazat pe metode semi-empirice și încercări experimentale [2-4].

Optimizarea structurii metalice a grilelor-electrod reprezintă primul pas în procesul de obținere a acumulatorilor cu performanțe electrice, rezistență la vibrații mecanice și durată de serviciu îmbunătățite [3-6]. Publicații recente abordează ca strategie de optimizare distribuția potențialului în grila-electrod pe durata descărcării [4,7]. Analiza acestuia revine la rezolvarea

ecuației Poisson. Prin analiza valorilor potențialului se obțin predicții asupra modului în care curentul este distribuit pe suprafața grilei. De asemenea sunt evaluate numeric valorile suprapotențialului obținut în reacția electrochimică la electrod. Din punct de vedere experimental, investigațiile detaliate permit evaluarea rolului pe care îl au factorii perturbatori cum sunt grosimea electrozilor catod și anod, prezența defectelor structurale și a neomogenităților [9].

Grila-electrod descrisă de prezenta invenție este rezultatul coroborării calitative a rezultatelor teoretice (obținute prin simulare numerică) cu studiul experimental detaliat al distribuției de curent în grilele-suport ale electrozilor din acumuloarele plumb acid. Utilizarea simultană a celor două metode permite obținerea grilelor-electrod cu rezistență electrică redusă și eficiență îmbunătățită, prin optimizarea proceselor de colectare a curentului electric generat în masa activă a grilei-electrod.

d) Expunerea invenției în termeni care să permită înțelegerea problemei tehnice și a soluției așa cum este revendicată precum și avantajele invenției în raport cu stadiul actual al tehnicii

Geometria grilei-electrod metalice pozitive a unui acumulator are un impact major asupra performanțelor electrice și duratei utile de serviciu ale acestuia. Grilele pozitive în cazul acumuloarelor de tip plumb-acid sunt supuse coroziunii puternice din cauza faptului ca acestea joacă simultan rolul de suport al materialului masei active și de colector de curent. Viteza de coroziune a grilelor pozitive devine factorul limitativ al duratei de viață a acumulatorului. Grilele-electrod pozitive sunt proiectate astfel încât structura de fascicule metalice să ofere rigiditate optimă, suport pentru stocarea masei active, să colecteze curentul electric generat în urma reacțiilor chimice și să conducă curentul electric spre terminalele colectoare cu o cădere minimă de tensiune (rezistență electrică minimă). Geometria structurii metalice a unei grile-electrod pozitive (configurația fasciculelor metalice de suport și conducție) este determinată de compoziția aliajului utilizat, tehnologia de prelucrare mecanică a grilei, și în special de regimul de funcționare dorit al acumulatorului și de cerințele energetice: densitate de putere, intensitatea curentului de sarcină, număr de cicluri de funcționare, etc.

În referințele [1,3,4,5] sunt prezentate diverse geometrii de grile-electrod pozitive, proiectate cu scopul de (i) a îmbunătăți distribuția densității de curent electric spre bornele acumulatorului, (ii) a susține un volum majorat de masă activă în vederea creșterii capacității acumulatorului [1], (iii) a îmbunătăți rezistența grilei la defecte structurale provocate de vibrații [5], (iv) a scădea rezistența electrică totală, (v) a reduce masa de metal și implicit costul de producție al întregului acumulator.

Deși s-a depus un efort considerabil pentru găsirea și proiectarea unor soluții îmbunătățite pentru obținerea grilelor-electrod utilizându-se metode semi-empirice bazate pe experiențele trecute, încă există nevoia de a optimiza geometria grilelor cu scopul satisfacerii condițiilor actuale de funcționare ale acumulatorilor electrice utilizate în cele mai diverse aplicații. Optimizarea eficientă a grilelor-electrod moderne poate fi făcută prin utilizarea unor metode bazate pe măsurători experimentale cuplate cu modelarea și prelucrarea numerică.

Grila electrod-suport descrisă de prezenta invenție se bazează pe utilizarea unui număr de reguli colectate din analiza datelor numerice respectiv din experimente efectuate în laborator [9] care au avut ca scop determinarea distribuției de curent în grilă. Pentru obținerea grilelor-electrod cu rezistență electrică redusă și eficiență îmbunătățită prin optimizarea proceselor de colectare a curentului electric generat în masa activă a grilei-electrod am extras din analiza datelor disponibile următoarele reguli de proiectare:

1. Distribuția metalului în grilă trebuie făcută în vederea protejării masei active pe parcursul descărcării; protejarea masei active are ca scop limitarea curentului care trece prin masa activă, având în vedere că aceasta are o conductibilitate electrică cu până la două ordine de mărime mai mică decât aceea a aliajelor de plumb.
2. Orientarea fiecărui pelet de masă activă trebuie coroborată cu valoarea gradientului de câmp electric în zona respectivă, în vederea respectării regulii 1.
3. Forma peleților este dreptunghiulară, având în vedere că aceasta asigură un raport optim între suprafața totală (zona care generează curent) și perimetru (zona care asigură stabilitatea mecanică a masei active în interiorul peletului).

Aceste reguli au fost utilizate pentru proiectarea unui nou model de grilă-electrod care permite în mod simultan colectarea optimă a curentului electric respectiv minimizarea consumului de plumb utilizat pentru fabricarea ei. Pentru proiectarea modelului îmbunătățit de grilă-electrod am utilizat modelul numeric prezentat în Figura 1 pentru distribuția potențialului în grilă, obținut pe baza ecuației Poisson. Rezolvarea acesteia s-a realizat cu ajutorul unui program Fortran care implementează metoda relaxării. Concluziile analizelor numerice coroborate cu cerințele de mai sus au condus la dezvoltarea modelului de grilă prezentat în **Figura 2**.

Regulile de design al grilei sunt următoarele:

1. Nervurile grilei sunt orizontale sau transversale; nu există nervuri înclinate la unghiuri diferite de 0 sau 90 de grade.

2. Sub urechea colectoare sunt plasate două nervuri în mod simetric față de axul de simetrie al urechii colectoare, la 5 mm distanță una de cealaltă (nervuri principale).
3. Grila este separată în zone, corespunzând distribuției potențialului pe parcursul descărcării, pentru fiecare dintre aceste zone fiind propusă o formă specifică de pelet (i.e. raport lungime - lățime).
4. Intersecția acestora cu nervurile de la punctul 2 definește un număr de șase zone spațiale, plus spațiul dintre nervurile principale
5. Fiecare dintre aceste zone este separată prin nervuri distribuite uniform conform schemei din Figura 3.

Noutatea adusă de prezenta invenție constă în:

- minimizarea consumului de plumb obținut prin utilizarea de peleți de formă dreptunghiulară simultan cu optimizarea colectării curentului
- optimizarea colectării curentului prin separarea suprafeței electrodului în regiuni distincte, definite prin forme distincte ale peleiților în fiecare dintre aceste regiuni – în contrast cu majoritatea formelor optimizate de grilă care sunt bazate pe un design cu structură radială, având colectorul în zona de convergență a nervurilor radiale
- protejarea grilei la coroziune prin utilizarea unei structuri adaptată distribuției potențialului pe parcursul descărcării.

e) **Prezentarea pe scurt a desenelor explicative**

Figura 1.

Distribuția tipică a potențialului electric în grilă pe parcursul descărcării. Sunt indicate: 20 de linii de contur echipotențiale, respectiv cele trei zone utilizate pentru proiectarea grilei definite în funcție de densitatea liniilor de câmp echipotențiale.

Figura 2.

Schema grilei optimizate, la scară 1:1.

Figura 3.

Schema de împărțire în domenii a electrodului. Sunt indicate dimensiunile domeniile respectiv numărul de peleți aflați în fiecare dintre aceștia. Distribuția nervurilor care formeaza peleți în fiecare zona este uniformă, atât pe orizontală cât și pe verticală.

Figura 4.

Sus: reprezentarea schematică a algoritmului de estimare a calității electrodului. Jos: reprezentarea calitativă prin cod de culori a rezultatelor obținute pentru timpul total de colectare a sarcinii în fiecare pelet; dimensiunile grilei sunt exprimate în pixeli iar valorile pentru timpul de colectare sunt exprimate în număr de iterații.

f) Expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția***Grilă-electrod optimizată în vederea colectării optime a curentului electric.***

Grila este reprezentată la scară în **Figura 2**. Ea constă din regiuni distincte fiecare având o formă și orientare specifică a peleților pentru suportul masei active. Aceste regiuni pot fi grupate în trei zone după felul în care sunt corelate cu valorile gradientilor obținuți la descărcare.

Zona 1 – este zona cu gradienti relativ mari, din vecinatatea colectorului. În acest caz sunt utilizați peleți având formă apropiată de aceea din zona 3, dar orientarea este cu latura mare aproximativ perpendiculară pe liniile de câmp de sub colector.

Zona 2 – zona gardienților cu valori intermediare; în acest caz sunt utilizați peleți cu forme apropiate de forma pătrată, care asigura un raport perimetru-suprafață optim.

Zona 3 – zona cu gradienti de potențiali cu valori minime; în acest caz sunt utilizați peleți de formă dreptunghiulară, cu latura mai mică orientată aproximativ perpendicular pe liniile de câmp echipotențial.

Algoritmul de calcul pentru determinarea distribuției de curent în grilele-electrod

Modelul matematic utilizat pentru evaluarea calității grilei constă dintr-un algoritm de propagare a sarcinii electrice emise din fiecare punct în interiorul fiecărui pelet al grilei. Conform acestui model iterativ electronii sunt localizați inițial în locuri bine definite, iar pentru fiecare iterație avem o probabilitate de salt din poziția actuală în vecinătate.

Probabilitatea de salt P_n este direct proporțională cu gradientul de potențial în punctul dat:

$$P_n = k \nabla \varphi(\vec{r})$$

unde n este indexul temporal (i.e. numărul iterației), k este un număr aleatoriu cu o distribuție uniformă între 0 și 1 iar $\nabla \varphi(\vec{r})$ este gradientul potențialului electric (vezi Figura 1). Figura 4 – sus redă o reprezentare schematică a modului de calcul.

Acest model a fost implementat într-un program Fortran care a permis estimarea timpului de colectare a sarcinii totale în fiecare pelet, prin numărarea iterațiilor necesare în vederea colectării tuturor electronilor din sistem.

Rezultatele obținute pentru modelul care asigură colectarea cea mai uniformă sunt prezentate în mod calitativ în Figura 4 – jos. Ele constituie justificarea calitativă a parametrilor aleși pentru construcția grilei.

Bibliografie

- [1] D. Pavlov, Lead-acid Batteries Science and Technology, Elsevier, Oxford, 2011. (ISBN 9780444528827)
- [2] K. Yamada, K. Maeda, K. Sasaki, T. Hirasawa, A Transient, Non-Isothermal, Fully Coupled Model for Predicting the Potential Drop, Temperature Distribution and Corrosion Rate in Lead-Acid Battery Grids, J. Power Sources 144 (2005) 352357.
- [3] E. Kadlecova, I. Behunek, P. Fiala, Numerical Model of Optimization of the Lead-acid Accumulator, Piers online, 2 (2006) 648-652.
- [4] D. Nakhaie, P. Hosseini Benhangi, A. Alfantazi, A. Davoodi, The effect of grid configurations on potential and current density distributions in positive plate of lead-acid battery via numerical modeling, Electrochim. Acta 115 (2014) 189196.
- [5] A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel, Cycling of soluble lead flow cells comprising a honeycomb-shaped positive electrode, J. Power Sources 246 (2014) 22-29.
- [6] H. Warlimont, T. Hofmann, Simultaneous optimization of the properties of engineered composite grids for lead-acid batteries, J. Power Sources 158 (2006) 891896.
- [7] G.J. May, N. Maleschitz, H. Diermaier, T. Haeupl, The optimization of grid designs for valve-regulated lead/acid batteries for hybrid electric vehicle applications, J. Power Sources 195 (2010) 45204524.
- [8] Z. Mao R. E. White, B. Jay, Current Distribution in a Horizon Lead-Acid Battery during Discharge, J. Electrochem. Soc., 138,6 (1991) 1615-1620.
- [9] M. Streza, C. Nut, C. Tudoran, V. Bunea, A. Calborean and C. Morari, "Distribution of current in the electrodes of lead-acid batteries: a thermographic analysis approach". Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 49, Number 5, DOI: 10.1088/0022-3727/49/5/055503



Revendicări

1. Grilă metalică pentru electrozii pozitivi din acumuloarele plumb-acid optimizată în vederea minimizării consumului de material în procesul de fabricație, **caracterizată prin aceea că** forma fizică a acesteia se obține prin combinarea a doua principii:
 - A. utilizarea de peleti de forma dreptunghiulară, în vederea minimizării consumului de plumb
 - B. distribuirea peleților în mod uniform pe *șase tipuri de regiuni* de pe suprafața electrodului în funcție de proprietățile topologice ale potențialului electric la descărcare.
2. Grilă metalică pentru electrozii pozitivi din acumuloarele plumb-acid optimizată în vederea minimizării consumului de material în procesul de fabricație, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aceasta realizează optimizarea raportului între timpii de colectare al sarcinii pe peleți și masa grătarului, conform revendicării 1A.
3. Grilă metalică pentru electrozii pozitivi din acumuloarele plumb-acid optimizată în vederea minimizării consumului de material în procesul de fabricație, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** aceasta oferă performanțe comparabile cu grătarele cu design radial existente pe piață, ca și consecință a revendicării 1B.



Desene explicative

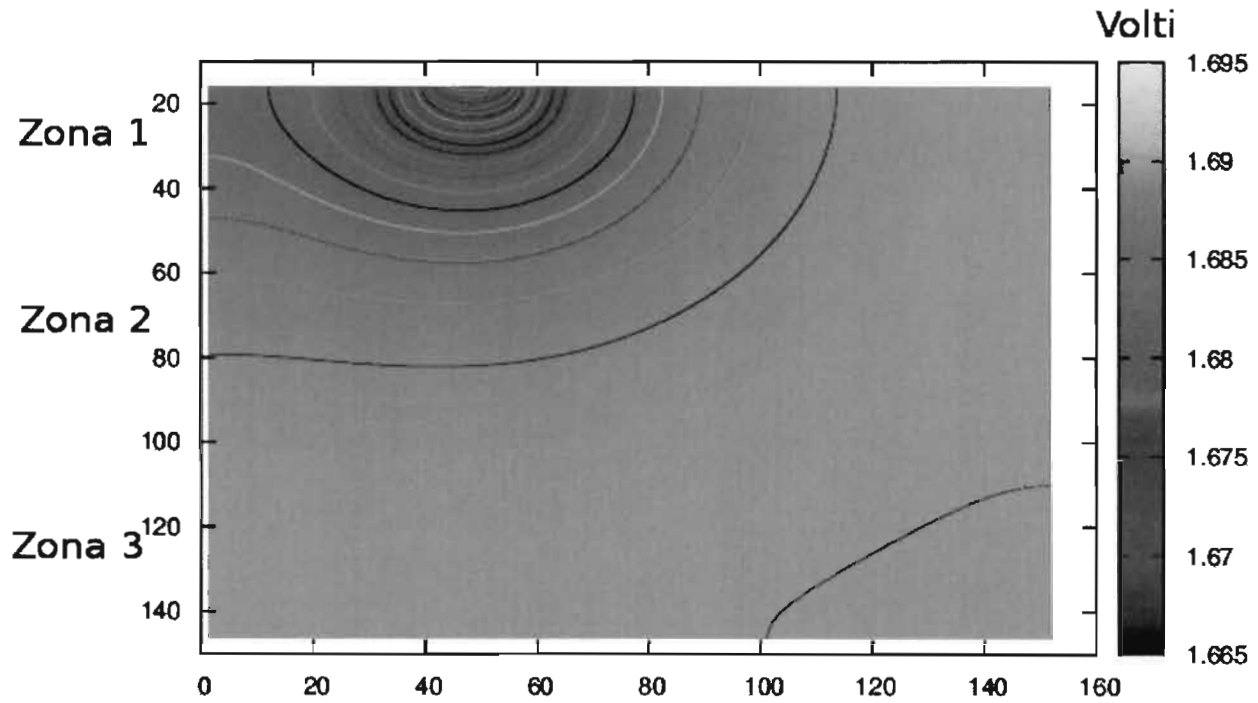


Figura 1. Distribuția tipică a potențialului electric în grilă pe parcursul descărcării. Sunt indicate: 20 de linii de contur echipotențial respectiv cele trei zone utilizate pentru proiectarea grilei, definite în funcție de densitatea liniilor de câmp echipotențiale.

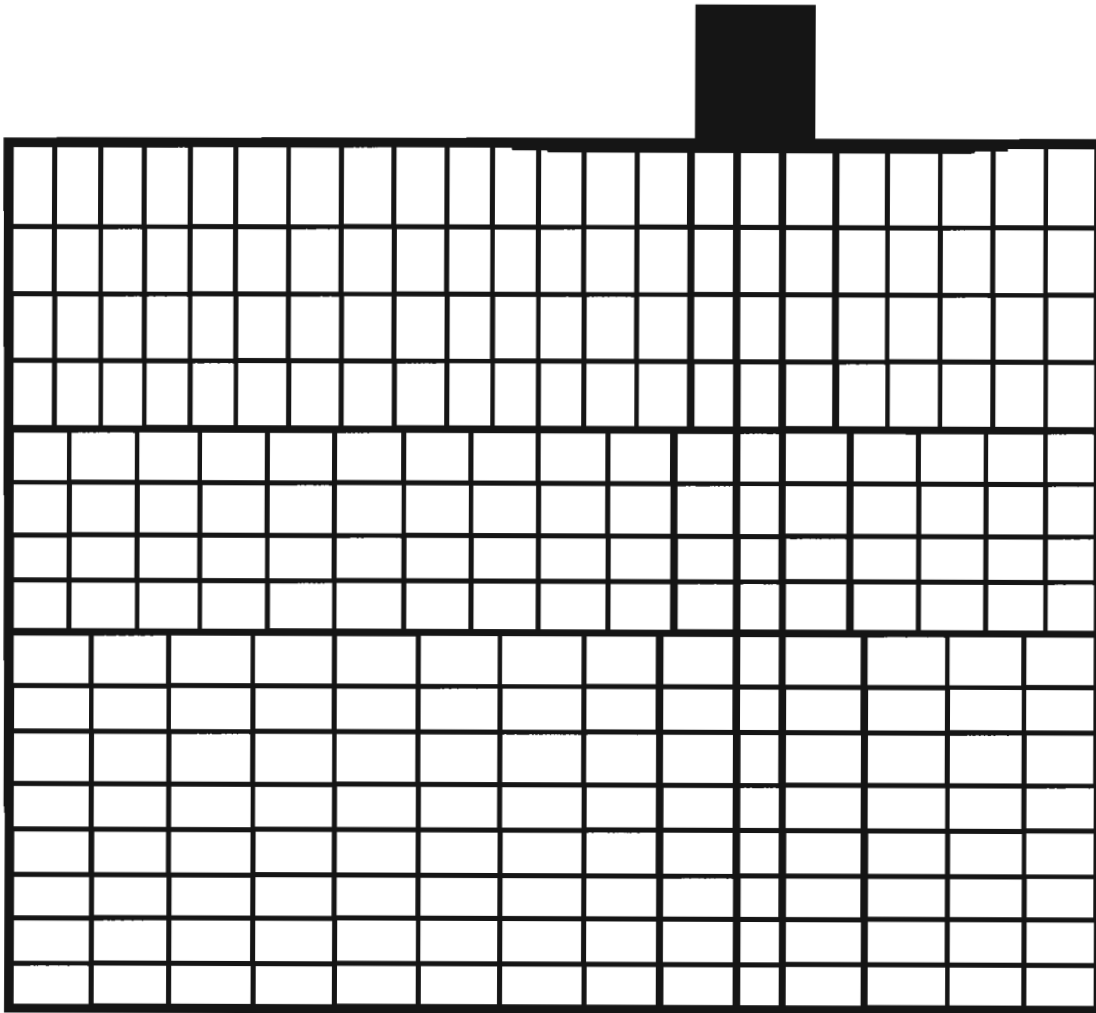


Figura 2. Schema grilei optimizate, la scară 1:1.

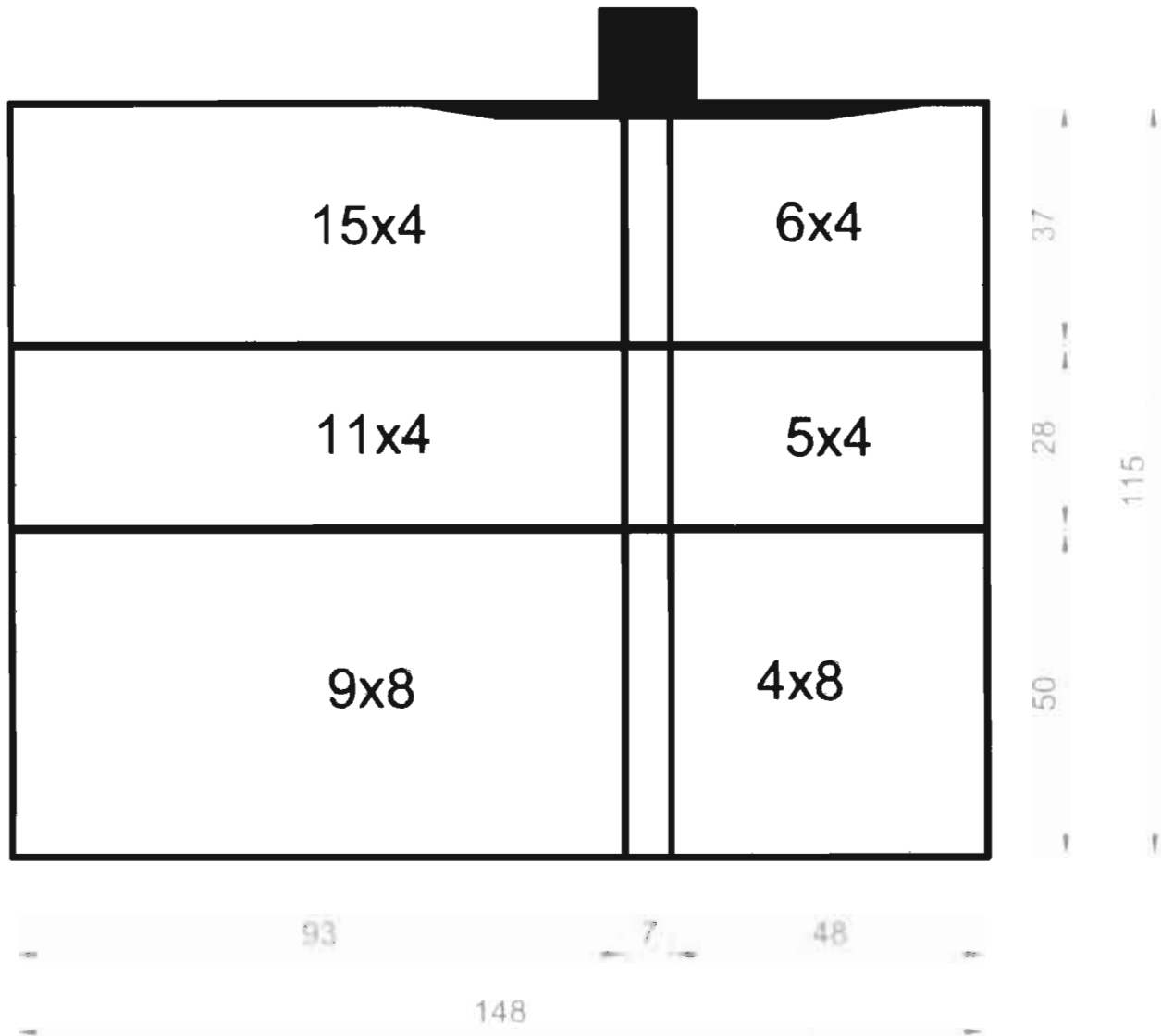


Figura 3. Schema de împărțire în domenii a electrodului. Sunt indicate dimensiunile domeniilor (în milimetri) respectiv numărul de peleti aflați în fiecare dintre aceștia. Distribuția nervurilor care formează peleți în fiecare zonă este uniformă, atât pe orizontală cât și pe verticală.

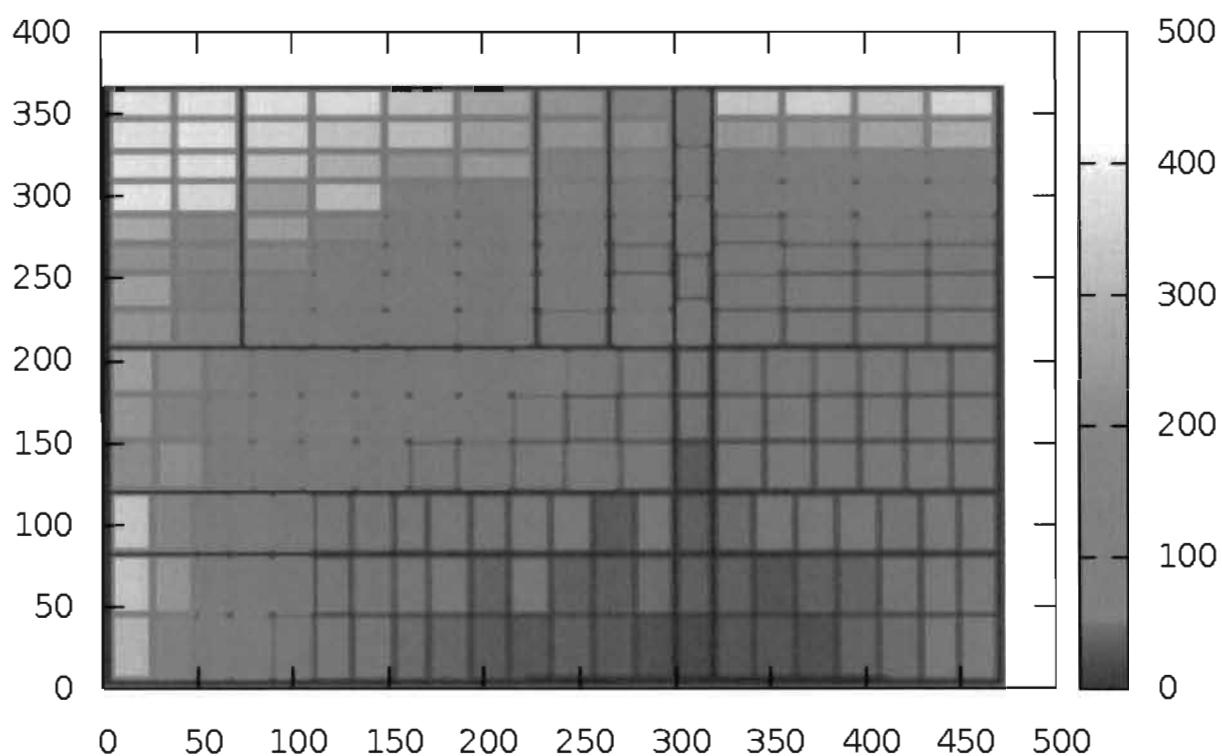
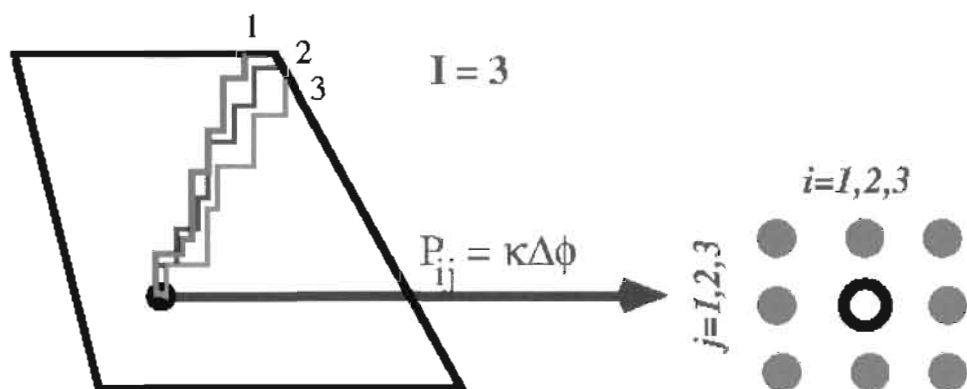


Figura 4. Sus: reprezentare schematică a algoritmului de estimare a calității electrodului. Jos: reprezentare calitativă prin cod de culori a rezultatelor obținute pentru timpul total de colectare a sarcinii în fiecare pelet; dimensiunile grilei sunt exprimate în pixeli iar valorile pentru timpul de colectare sunt exprimate în număr de iterații.