



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00282

(22) Data de depozit: 20/04/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/10/2018 BOPI nr. 10/2018

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

(72) Inventatori:  
• RADA SIMONA, STR.BIBLIOTECII NR.10,  
SC.I, AP.22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• ZAGRAI MIOARA, STR.MOLDOVEANU  
NR.17, SC.2, AP.17, CLUJ-NAPOCA, CJ,  
RO;  
• RADA NICOLAE MARIUS,  
STR.BIBLIOTECII NR.10, SC.I, AP.22,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• CULEA EUGEN, STR.PLOPILOR NR.67,  
SC.5, ET.2, AP.53, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• BOT ADRIAN, STR. BUSUIOCULUI  
NR. 45, CASA B, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) PROCEDEU DE PREPARARE, OPTIMIZARE ȘI APLICARE  
A MATERIALELOR RECICLATE DE LA ELECTROZII UNEI  
BATERII AUTO UZATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare și optimizare a unor noi materiale obținute din masa activă a electrozilor unei baterii auto uzate, și la utilizarea acestora ca noi electrozi pentru aplicații la bateria auto, procedeu facilitând reciclarea masei active a electrozilor proveniți de la acumulatorii uzați, și optimizarea plumbului reciclat prin dopare cu alți oxizi, în vederea îmbunătățirii performanțelor conductive și electrochimice ale electrozilor, pentru aplicații la acumulatorul auto. Procedeu conform invenției folosește ca materiale de start masa activă provenită de la electrozii unei baterii auto uzate, folosindu-se de la anod plumbul, iar de la catod dioxidul de plumb, împreună cu oxizii cationilor implicați, se cântăresc cu balanța analitică substanțele conform formulelor stabilite în proporții stoichiometrice, se introduce amestecul în creuzete de alumina într-un cuptor electric setat la 800°C, se mențin la această temperatură timp de 10 min, după care creuzetele se scot din cuptor, se așază pe o placă de oțel inoxidabil, și se răcesc la temperatura camerei.

Revendicări: 3  
Figuri: 4

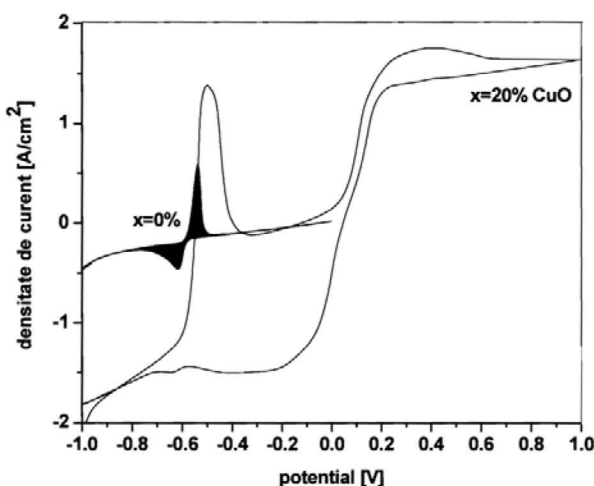
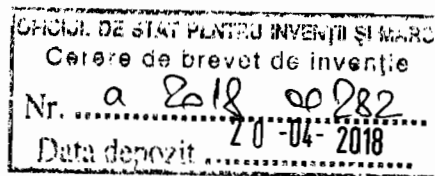


Fig. 4

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).





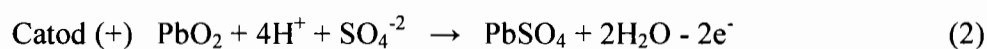
## PROCEDEU DE PREPARARE, OPTIMIZARE ȘI APLICARE A MATERIALELOR RECICLATE DE LA ELECTROZII UNEI BATERII AUTO UZATE

Invenția se referă la o nouă metodă de reciclare, preparare și optimizare a electrozilor proveniți de la acumulatorul de plumb și valorificarea performanțelor lor electrochimice ca noi electrozi pentru bateriile reîncărcabile.

Acumulatorul de plumb este denumirea științifică a celulelor galvanice de la bateria auto. Se folosește la automobile, camioane și alte vehicule având avantajul ca poate transmite un curent mare de electricitate pentru a porni un motor.

Acumulatorul de plumb este o pilă galvanică cu electrolit lichid și a fost realizată pentru prima dată în anul 1859 de inginerul francez Gaston Planté. Anodul - electrodul negativ al pilei este format dintr-un grătar de plumb cu ochiurile umplute cu plumb metalic spongios (poros), iar catodul - electrodul pozitiv al acumulatorului este construit dintr-un grătar de plumb cu ochiurile umplute cu dioxid de plumb,  $PbO_2$  [1, 2]. Pentru acumulatorul încărcat, ca electrolit se folosește o soluție de acid sulfuric de concentrație 38 % având densitatea de  $1.29 \text{ g/cm}^3$ . Tensiunea electromotoare a acumulatorului de plumb este de 2 V. Se pot asambla în serie trei sau șase celule pentru a produce 6 V sau 12 V. La legarea în serie a celulelor capacitatea întregii baterii rămâne egală cu capacitatea unui singur acumulator. Avantajul unor astfel de baterii este faptul că se pot încărca de la sursele de energie de curent continuu sau alternativ utilizând redresoare.

În timpul funcționării bateriei auto când acesta debitează curent electric, procesele redox care au loc la cei doi electrozi pot fi reprezentate prin următoarele reacții [1-3]:



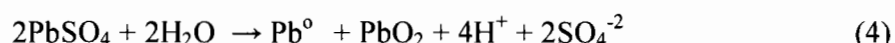
Reacția generatoare de curent electric poate fi reprezentată prin următoarea reacție redox:



La ambii electrozi se formează  $PbSO_4$  insolubil care aderă la plăcile electrodului producând sulfatizarea acestora. Granulele fine de  $PbSO_4$  formate inițial se măresc în timpul funcționării,

astfel încât randamentul acumulatorului scade. Se poate constata dacă un acumulator este încărcat sau nu prin măsurarea concentrației de acid sulfuric adică prin determinarea densității soluției de electrolit.

Acumulatorul poate fi reîncărcat prin conectarea acestuia la o sursă de curent continuu astfel încât curentul debitat de sursă să aibă sens opus celui debitat de acumulator. În acest caz la electrozi se produc reacțiile inverse. Reacțiile de încărcare ale bateriei pot fi reprezentate astfel:



În timpul funcționării unui asemenea element galvanic apare și un fenomen dăunător, numit polarizare. Fenomenul de polarizare constă în faptul că, în urma reacției chimice, în electrolit apar ioni pozitivi de hidrogen, care se mișcă spre electrodul negativ și se depun pe acesta sub formă de bășicuțe de hidrogen. Aceste bășicuțe împiedică apropierea de electrod a noilor ioni și elementul încetează să mai funcționeze. Pentru a micșora fenomenul polarizării electrodul pozitiv se înconjoară cu o substanță numită depolarizant, care intră ușor în reacție cu hidrogenul și-l absoarbe.

Aproape 95% din materialele folosite în bateria auto sunt reciclabile, iar plumbul este materialul cel mai mult reutilizat. Plumbul secundar obținut prin procesul de reciclare al bateriilor auto a devenit sursa cea mai importantă pentru producția de plumb a lumii. Aproximativ 80% din producția totală de plumb este folosită la fabricarea bateriilor. Acestea demonstrează legătura inseparabilă dintre procesul de fabricare și cel de reciclare a bateriilor auto.

Plumbul este recuperat prin metode pirometalurgice sau hidrometalurgice [4, 5]. Procedeele pirometalurgice de reciclare a plumbului din deșeuri sunt mai convenabile pentru aplicarea industrială, însă pentru a fi ecologice, temperatura plumbului lichid din cuptorul unde are loc reducerea carbotermică nu trebuie să depășească 800<sup>0</sup>C, însă acest lucru nu poate fi realizat decât la peste 1000<sup>0</sup>C, ceea ce are dezavantajul că apare pericolul degajărilor de SO<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> în atmosferă, deoarece temperatura de disociere a PbSO<sub>4</sub> este de circa 1000<sup>0</sup>C.

Pentru ușurarea procesului de reciclare, extragerea plumbului rafinat din masele active sulfatate și oxidate ale bateriilor auto uzate se realizează prin operații hidropirometalurgice complexe. Procedeele cuprind o fază premergătoare constând dintr-o desulfatare hidrometalurgică, o fază de reducere a Pb(OH)<sub>2</sub> rezultat la PbO prin deshidratare și încălzire la

150<sup>0</sup>C, urmată de o reducere carbotermică a PbO la 800<sup>0</sup>C. Plumbul lichid obținut este tratat pentru rafinare la 550<sup>0</sup>C, astfel fiind eliminate impuritățile.

Ca urmare a preocupărilor legate de protecția mediului, procesele hidro-electrometalurgice au ocupat primele locuri în dezvoltarea științifică, însă problema de bază în acest tratament este solubilitatea mică a compușilor cu plumb în solvenți precum și desulfatizarea inefficientă în soluție apoasă [6-8].

Problema care apare în cazul recuperării plumbului și a altor substanțe chimice, din masele active sulfatate și oxidate ale plăcilor bateriilor cu plumb uzate constă în găsirea unui procedeu de reciclare ecologic, mai puțin complex și cât mai economic din punct de vedere al consumurilor materiale și energetice, care să permită realizarea unui randament de circa 95%, simultan cu o puritate corespunzătoare a substanțelor recuperate. Apoi, energia și timpul folosit pentru a converti oxizii și sulfații de plumb în metal, care ulterior este reconvertit la oxizi, constituie de departe obiectivul esențial vizat de îmbunătățire a practicii prezente.

Ca urmare, ***problema principală în reciclarea bateriilor*** constă în *dezvoltarea unei soluții ecologice și cu cost redus pentru reciclarea masei active din plăcile electrozilor bateriilor auto.*

Recent au fost obținute prin metoda subrăcirii topiturii sticle și vitroceramici pe bază de Pb-PbO<sub>2</sub> [9] și respectiv Pb-PbO<sub>2</sub>-CuO [10] folosind ca materiale de start substanțele din laborator respectiv pulbere de Pb metalic, PbO<sub>2</sub> și CuO. Reciclarea anodului și catodului de la bateria auto poate fi realizată la temperatură joasă printr-o metodă eco-inovativă de actualitate, cu costuri mici și prietenoasă pentru mediu [11]. Problema principală a noilor electrozi reciclați care conțin ca fază majoritară plumbul metalic sunt reacțiile de evoluție ale hidrogenului și fenomenele de pasivare la suprafața electrodului. Într-un articol publicat recent [12] autorii au demonstrat că prin doparea cu un conținut potrivit de MnO<sub>2</sub> a plumbului reciclat nu au loc reacții de evoluție ale hidrogenului, sunt îmbunătățite proprietățile electrochimice și voltamograma ciclică prezintă reversibilitate bună.

***Invenția se referă la procedeul de preparare și optimizare a noilor materiale obținute din masa activă a electrozilor unei baterii auto uzate și utilizarea acestora ca noi electrozi pentru aplicații la bateria auto.***

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a materialelor se realizează prin metoda subrăcirii topiturii. Primul material inventat are compoziția 4PbO<sub>2</sub>·Pb exprimată în

procente de moli. Cel de al doilea sistem vitros are compoziția  $x\text{CuO}\cdot(100-x)[4\text{PbO}_2\cdot\text{Pb}]$  unde  $x=20\%$  moli CuO.

Ca materiale de start s-au folosit: masa activă a anodului (Pb) și a catodului ( $\text{PbO}_2$ ) de la o baterie auto uzată și pulbere de oxid de cupru (II) fin mojarată într-un mojar de agat. Substanțele conform formulelor prestabilite, în proporții stoechiometrice au fost cântărite la o balanță analitică cu patru zecimale (0.0001g). Amestecurile de substanțe au fost topite într-un creuzet de alumină sinterizată folosind un cuptor electric setat la  $800^\circ\text{C}$ . După ce creuzetele au fost ținute în cuptor la această temperatură timp de 10 minute, ele au fost răcite brusc la temperatura camerei prin așezarea lor pe o placă de oțel inoxidabil. Pentru fiecare sistem se obțin două tipuri de material: o plăcuță metalică și o vitroceramică. În această propunere de brevet de invenție se face referire numai la plăcuțele metalice.

Natura amorfă sau cristalină a probele obținute a fost investigată prin difracție de raze X cu ajutorul unui difractometru Shimadzu de tip XRD – 6000, folosind un monocromator de grafit pentru un tub cu anod de cupru (cu lungimea de undă  $\lambda=1.54\text{\AA}$ ).

Măsurătorile de voltametrie ciclică s-au efectuat cu un Potențiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N conectat la o celulă electrochimică, controlat și interfațat prin intermediul softului NOVA 2.1. Electrozii de lucru au fost materialele inventate, contra-electrod s-a utilizat un electrod de platină iar ca electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel de tipul  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

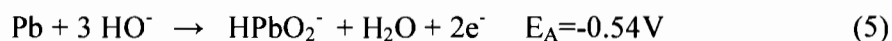
În Figura 1 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru cele două materiale inventate: plăcuța metalică nedopată ( $x=0\%$  CuO) și dopată cu  $x=20\%$  CuO. Analiza difractogramei de raze X pentru primul material inventat cu  $x=0\%$  CuO indică prezența unor maxime de difracție care au fost atribuite plumbului metalic cu structură cubică, notat cu c-Pb, ca fază majoritară, iar sub formă de urme au fost detectate două faze cristaline și anume:  $\text{PbO}_2$  și PbO cu structuri ortorombice. În cel de al doilea material inventat pe bază de Pb- $\text{PbO}_2$  dopat cu  $x=20$  mol% CuO se evidențiază prezența de plumb metalic cu structură cubică, faza cristalină  $\text{PbO}_2$  cu structură ortorombică și sub formă de urme nanoparticule de cupru metalic și  $\text{Cu}_2\text{O}$  cu structuri cubice.

A fost testat răspunsul electrochimic al materialelor inventate ca electrozi pentru aplicații la baterii auto. Conform invenției, este prezentat în continuare un exemplu de aplicare ale celor două materiale inventate (material de plumb reciclat nedopat și respectiv dopat cu oxid cupric)

pentru aplicații ca electrozi la bateriile reîncărcabile. Pentru punerea în evidență a performanțelor electrochimice ale materialelor inventate se folosesc măsurători de voltametrie ciclice, care sunt utile în aplicațiile electrozilor pentru baterii auto. În măsurătorile de voltametrie ciclice materialele inventate sunt folosite ca electrozi de lucru iar ca soluție de electrolit se folosește acid sulfuric de concentrație 38 % ca cea întrebuințată la bateria auto.

Datele de literatură indică faptul că atunci când electrodul de plumb este imersat în soluția de acid sulfuric apare un fenomen de polarizare anodică în domeniul de potențial pozitiv iar suprafața electrodului de plumb va fi corodată la compuși multistrat precum: Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> [13].

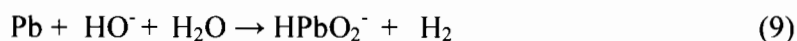
În Figura 2 este prezentată voltamograma ciclică a primului material inventat pe bază de Pb-PbO<sub>2</sub> care este folosit ca electrod de lucru în măsurătorile de voltametrie ciclică. Prin convenție, considerăm pic anodic (unde are loc un proces de oxidare) zona în care intensitatea curentului este pozitivă și pic catodic (unde are loc un proces de reducere) cel în care intensitatea curentului este negativă. În zona de scanare cu intensitatea curentului pozitiv, picul de oxidare este compus din două suprapuneri de unde corespunzătoare sistemului redox HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Pb la -0.54 V și la -0.58 V atribuit procesului redox PbO/Pb. La anod au loc următoarele procese redox:



În zona cu intensitatea curentului negativ, picul de reducere apare de la -0.58 V, atinge un maxim la -0.61 V și scade în intensitate până la -0.78 V după care se observă un fenomen de evoluție a hidrogenului. După primul ciclu de scanare intensitatea acestui pic scade și se deplasează la potențiale ceva mai negative. La catod au loc următoarele procese redox:



Reacția totală generatoare de curent electric poate fi exemplificată astfel:



Modelul experimental dezvoltat indică două fenomene prezente: unul de depunere a oxidului de plumb pe suprafața electrodului care îngreunează procesele de transformare înapoi în plumb și celălalt de evoluție a hidrogenului. Aceste procese la suprafața electrodului conduc la scăderea curentului după apariția picului anodic situat în intervalul -0.58 V și -0.47 V la o valoare

11

foarte mică rămânând practic constant într-un domeniu larg de potențial cunoscută sub denumirea de regiune de pasivare.

Răspunsul electrochimic al celui de al doilea material inventat pe bază de Pb-PbO<sub>2</sub> și dopat cu x=20% CuO testat prin voltametrie ciclică în soluție de 38 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> este prezentat în Figura 3. În regiunea de curent pozitivă apar două picuri de oxidare unul centrat la -0.50 V și celălalt situat la 0.37 V. Primul pic localizat la -0.50 V provine de la trei suprapuneri de unde corespunzătoare următoarelor procese redox de oxidare: Pb/HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup> (-0.54 V), Pb/PbO (-0.58 V), Pb/PbSO<sub>4</sub> (-0.356 V).

Picul al doi-lea de oxidare centrat la 0.37 V apare datorită prezenței cuprului în plăcuța reciclată și corespunde următoarelor procese redox: Cu/Cu<sup>+2</sup> (0.337 V), Cu/Cu<sup>+1</sup> (0.521 V) și Cu<sup>+1</sup>/Cu<sup>+2</sup> (0.153 V). Picului corespunzător sistemului redox Cu<sup>+1</sup>/Cu<sup>+2</sup> nu apare în primul ciclu de scanare dar este prezent în ciclurile 2 și 3 ale voltamogramei ciclice. După primul ciclu de scanare intensitatea picului centrat la -0.50 V scade iar intensitatea picului corespunzător sistemului redox Pb/PbSO<sub>4</sub> crește ușor.

Aceste evoluții structurale pot fi explicate astfel: prin dopare cu CuO scade conținutul de PbO de la suprafața electrodului, în agreement cu datele XRD datorită afinității ionilor de cupru înspre excesul de ioni de oxigen. Ciclul de scanare 2 și 3 prezintă o bună reversibilitate a voltamogramei ciclice datorită prezenței unui număr mai mare de ioni de Cu<sup>+2</sup>. Oxidul de cupru (II) are energie de gap mai mică decât oxidul de cupru (I) [14].

Mecanismul care stă la bază îmbunătățirii voltamogramei ciclice prin dopare cu oxid de cupru (II) poate fi exemplificată astfel:



În urma acestei reacții redox are loc o transformare a oxidului de plumb în plumb metalic și se formează CuO care mărește conductibilitatea electrică a plăcuței.

În regiunea de scanare cu densitate de curent negativă, apare un pic larg compus din următoarele suprapuneri de unde corespunzătoare sistemelor redox: Pb<sup>+2</sup>/Pb (-0.126 V), PbSO<sub>4</sub>/Pb (-0.356 V), HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Pb (-0.54 V), PbO/Pb (-0.58 V). Nu apare picul corespunzător evoluției hidrogenului situat la -0.82 V corespunzător sistemului redox: H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

Ca urmare, doparea cu CuO a electrodului de plumb reciclat modifică voltamograma ciclică, aduce o separare bună a picurilor de oxidare și reducere, rezolvă problema din regiunea pasivată a electrodului cuprinsă între 0 și 1V.

Figura 4 indică comparativ voltamogramele ciclice ale celor două materiale inventate folosite ca electrozi de lucru. O simplă inspecție a acestora sugerează îmbunătățirea clară a performanțelor electrochimice ale electrodului dopat cu oxid de cupru (II) comparativ cu cel nedopat. Prezența oxidului de cupru (II) în plăcuța reciclată produce următoarele modificări în voltamograma ciclică:

- în zona cu intensitatea curentului pozitivă:

Picului centrat la  $-0.54\text{V}$  crește în intensitate și se deplasează spre potențiale ușor mai mari ( $-0.50\text{V}$ ) prin dopare cu ioni de cupru. Aceasta indică faptul că transferul de electroni pentru procesul redox  $\text{Pb}/\text{HPbO}_2^-$  ( $-0.54\text{ V}$ ) decurge mult mai ușor decât cel al sistemului redox  $\text{Pb}/\text{PbO}$  ( $-0.58\text{ V}$ ).

În regiunea pasivată a electrodului nedopat (situată în intervalul de potențial  $-0.5$  și  $1\text{V}$ ) apar noi picuri datorită unor procese redox în care sunt implicați ionii de cupru și nanoparticulele de cupru din materialul inventat.

- în zona cu intensitatea curentului negativă:

Prin doparea materialului inventat cu oxid de cupru (II), apare un pic larg de intensitate mare centrat la  $-0.126\text{ V}$  și  $-0.356\text{ V}$ . Acestea corespund unor fenomene de dizolvare a sulfatului de plumb aflat la suprafața electrodului. Picul centrat la  $-0.61\text{ V}$  (în materialul inventat nedopat) scade în intensitate și se deplasează  $-0.64\text{ V}$  (în materialul dopat).

Nu se observă procese de evoluție a hidrogenului în materialul dopat cu oxid de cupru (II). Acestea pot fi datorate existenței oxidului cupros care produce următoarea reacție redox:



Ca urmare, prezența de oxid de cupru (I) în structura materialului inventat are un rol dublu în îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale electrodului pentru aplicații la bateria auto și anume: i) reacționează cu o parte din  $\text{PbO}$  format prin eliberare de  $\text{Pb}$  metalic și  $\text{CuO}$  care este un conductor bun; ii) reacționează cu hidrogenul format la suprafața electrodului înlăturând procesele de evoluție ale acestuia și formând cupru metalic.

Analiza comparativă a celor două materiale inventate prin tehnicile de investigare prezentate indică faptul că doparea plumbului reciclat cu oxid de cupru (II) are următoarele avantaje:

- prin dopare cu  $\text{CuO}$  scade conținutul de  $\text{PbO}$  din material;
- nu există procese de evoluție ale hidrogenului;



- înlătură fenomenul de pasivare ale electrodului anodic printr-o dizolvare mai eficientă a sulfatului de plumb și apariția unor procese redox care implică ionii de cupru care cresc din nou intensitatea curentului rezidual în domeniul de potențial 0 și 1V;

Modelul experimental dezvoltat pentru testarea materialelor inventate ca electrozi pentru bateriile reîncărcabile dovedește o eficiență bună, selectivitate dependentă pe natura ionilor componenți și reproductibilitate crescută. Procedeu de preparare inventat permite: i) reciclarea masei active a electrozilor proveniți de la acumulatorii uzați și ii) optimizarea plumbului reciclat prin dopare cu alți oxizi în vederea îmbunătățirii performanțelor electrochimice ale electrozilor.

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

- metodă de preparare simplă, mai puțin costisitoare și produse de puritate înaltă pentru aplicații în domeniul bateriilor reîncărcabile ca electrod anodic sau grătar de plumb;
- materialele cu compozițiile prezentate în această invenție au ca fază majoritară plumb metalic și au aplicații ca electrozi pentru bateriile auto.
- electrodul constituit din materialul modificat cu oxid cupric are performanțe electrochimice net superioare electrodului nedopat iar procesele de evoluție ale hidrogenului sunt nedetectabile și fenomenele de pasivare anodică sunt mult diminuate.

### **Mulumiri**

Acest brevet se bazează pe o cercetare finanțată de Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI), prin Proiectul Experimental Demonstrativ PED cu Nr. 82/2017.



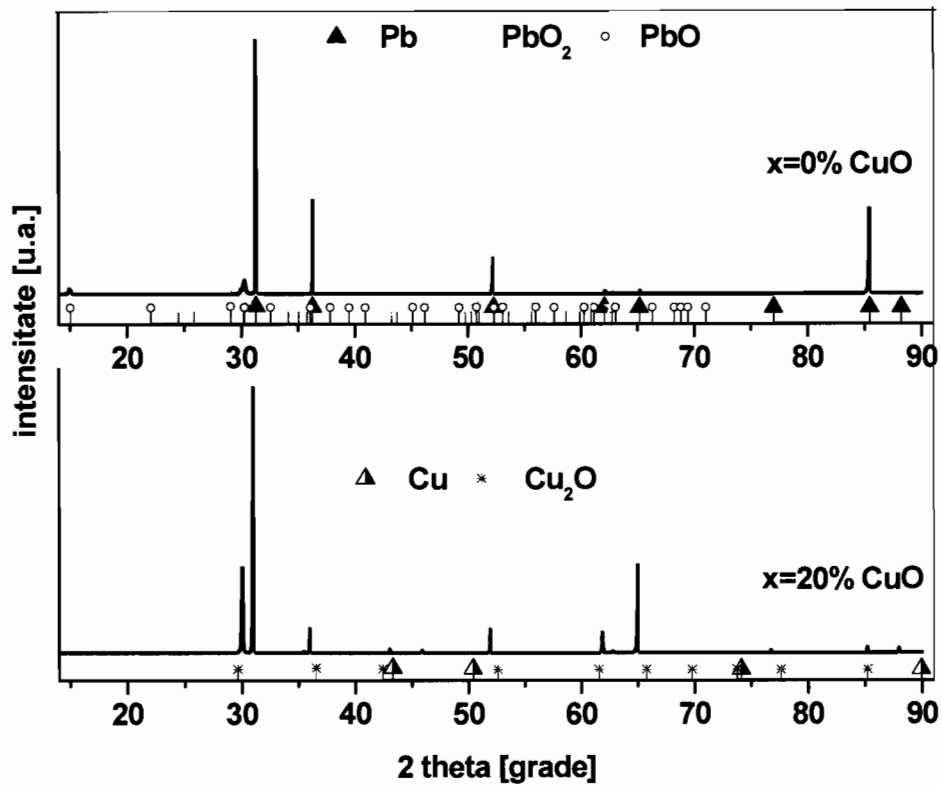
### **Bibliografie**

1. S. Rada, *Chimie Generală – volumul II*, Editura U.T.Press, Cluj-Napoca, 2014, 202 pagini.
2. D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology, A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*, Second Edition, Editura Elsevier, 2017, 707 pagini.
3. G. J. Maya, A. Davidson, B. Monahov, *Lead batteries for utility energy storage: A review*, J. Energy Storage 15:145-157 (2018).
4. J. Mocellin, G. Merciera, J. L. Morel, P. Charbonnier, J. F. Blais, M. O. Simonnot, *Recovery of zinc and manganese from pyrometallurgy sludge by hydrometallurgical processing*, J. Cleaner Production 168:311-321 (2017).
5. Z. Sun, H. Cao, X. Zhang, X. Lin, W. Zheng, G. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, *Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead*, Waste Management 64:190-201 (2017).
6. C. S. Chen, Y. J. Shih, Y. H. Huang, *Recovery of lead from smelting fly ash of waste lead-acid battery by leaching and electrowinning*, Waste Management 52: 212-220 (2016).
7. G. Fusillo, D. Rosestolato, F. Scura, S. Cattarin, L. Mattarozzi, P. Guerriero, A. Gambirasi, N. Brianese, P. Staiti, R. Guerriero, G. La Sala, *Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new batteries*, J. Power Sources 381:127-135 (2018).
8. J. Pan, C. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, Y. Yang, *A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution*, Electrochemistry Communications 19:70-72 (2012).
9. S. Rada, M. Zagrai, M. Rada, E. Culea, L. Bolundut, M. L. Unguresan, M. Pica, *Spectroscopic and electrochemical investigations of lead-lead dioxide glasses and vitroceramics with applications for rechargeable lead acid batteries*, Ceramics International 42(3): 3921-3929 (2016).
10. S. Rada, M. Zagrai, M. Rada, L. Magerusan, A. Popa, R. Suci, S. Macavei, M. Suci, *Structure, electrochemical characterizations and the role of copper oxide in lead-lead dioxide glasses and vitroceramics*, J. Non-Cryst. Solids 491: 55-63 (2018).

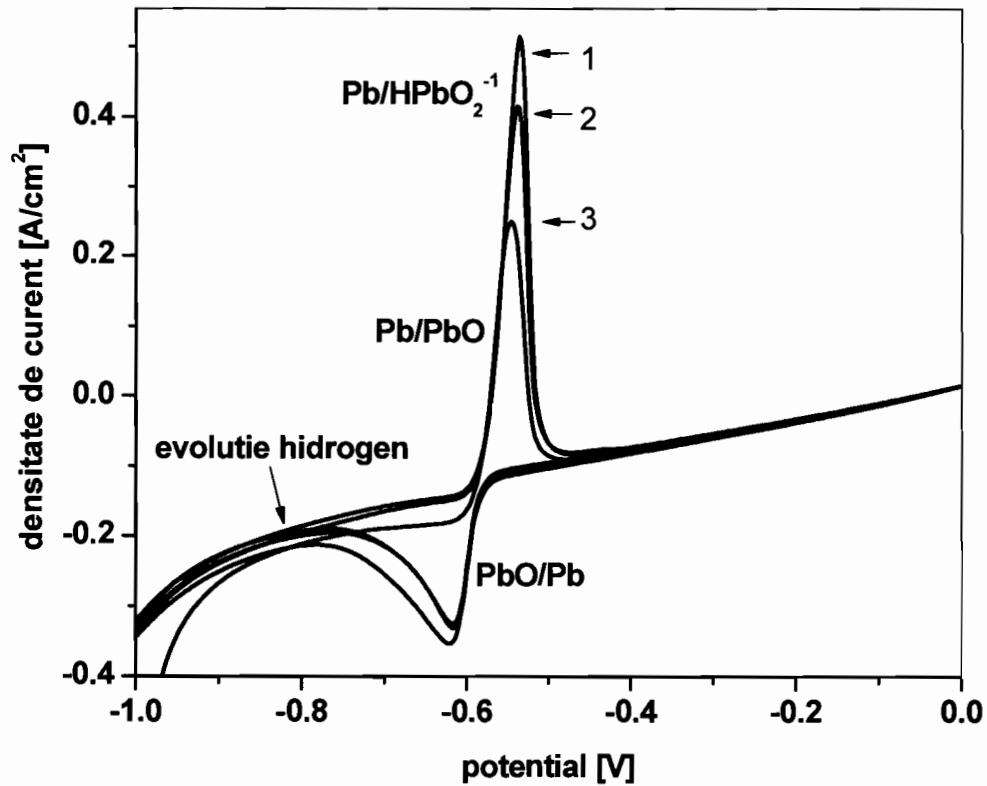
11. S. Rada, M.L. Unguresan, L. Bolundut, M. Rada, H. Vermesan, M. Pica, E. Culea, *Structural and electrochemical investigations of the electrodes obtained by recycling of lead acid batteries*, Journal of Electroanalytical Chemistry 780: 187–196 (2016).
12. S. Rada, D. Cuibus, H. vermesan, M. Rada, E. Culea, *Structural and electrochemical properties of recycled active electrodes from spent lead acid battery and modified with different manganese dioxide contents*, Electrochimica Acta 268: 332-339 (2018).
13. B. Zhang, J. Zhong, B.Zhang, Z. Chenga, *Mechanism of formation of anodic excursion peaks on lead electrode in sulfuric acid*, J. Power Sources 196: 5719-5724 (2011).
14. D. Tahir, S. Tougaard, *Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu<sub>2</sub>O studied by electron spectroscopy*, J. Phys.: Cond. Matter 24: 175002-175007 (2012).

### REVENDICĂRI

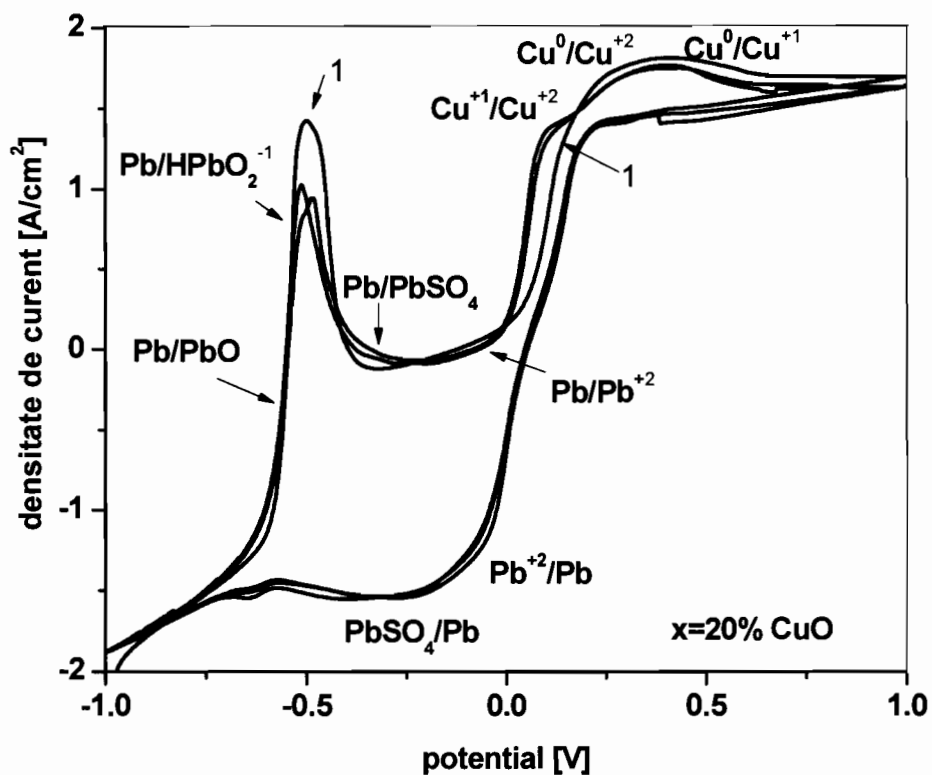
1. Metoda de preparare a noi materiale pe bază de plumb este **caracterizată prin aceea că**:  
(1) se folosesc ca materiale de start masa activă provenită de la electrozii unei baterii auto uzate: de la anod – plumbul, de la catod – dioxidul de plumb și oxizii cationilor implicați;  
(2) se cântăresc la balanța analitică substanțele din formulele stabilite în proporții stoechiometrice; (3) se introduce amestecul în creuzete de alumină într-un cuptor electric setat la 800<sup>0</sup>C; (4) se scot creuzetele din cuptor după 10 minute și se așează pe o placă de oțel inoxidabil.
2. Noile materiale pe bază de plumb obținute conform revendicării 1, sunt **caracterizate** prin aceea că au aplicații ca electrozi pentru bateriile reîncărcabile.
3. Procedul de preparare inventat, conform revendicării 1, **permite**: i) reciclarea masei active a electrozilor proveniți de la acumulatorii uzați; ii) optimizarea plumbului reciclat prin dopare cu alți oxizi în vederea îmbunătățirii performanțelor conductive și electrochimice ale electrozilor pentru aplicații la bateria auto.



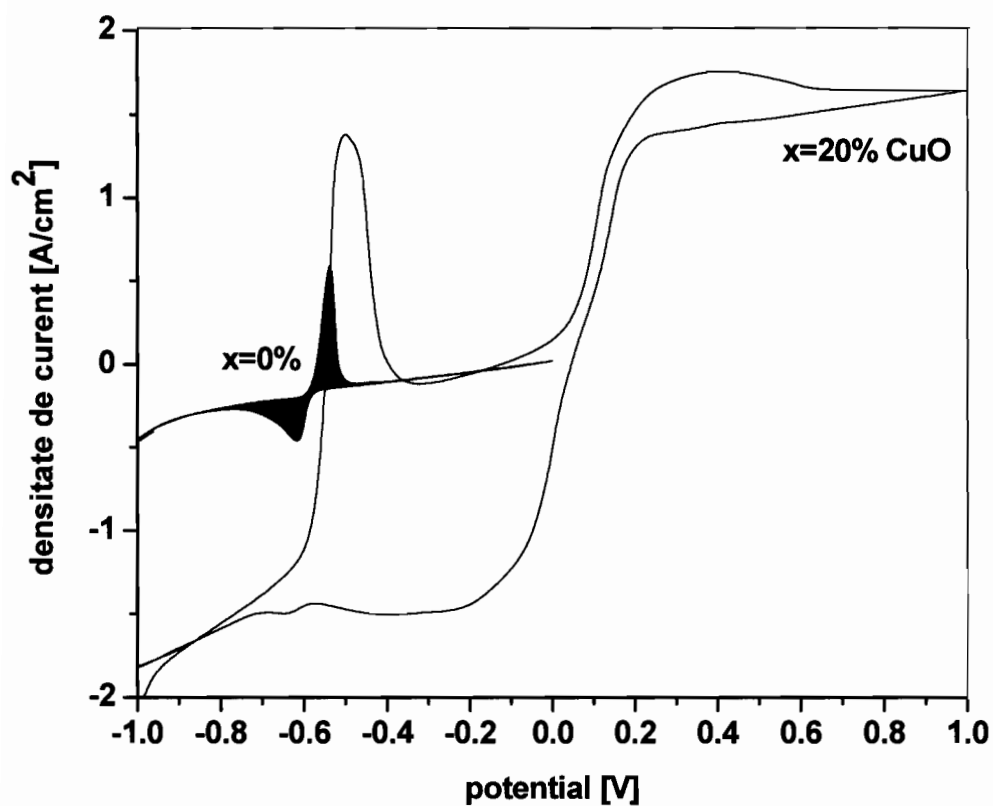
**Figura 1:** Difractogramele de raze X pentru plăcuța de plumb reciclată din electrozii unei baterii auto uzate ( $x=0$  % moli CuO) și dopate cu  $x=20$  % moli CuO.



**Figura 2:** Voltamograma ciclică (scanată pentru trei cicluri) a plumbului reciclat folosit ca electrod de lucru într-o soluție de 38% acid sulfuric.



**Figura 3:** Voltamograma ciclică (scanată pentru trei cicluri) a plumbului reciclat și dopat cu x=20 % moli CuO folosit ca electrod de lucru într-o soluție de 38% acid sulfuric.



**Figura 4:** Voltamogramele ciclice pentru cele două materiale inventate folosite ca electrozi de lucru pentru aplicații la bateriile reîncărcabile.