



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00282**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2023** BOPI nr. **4/2023**

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

(73) Titular:
• **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.1, 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.1, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**S. RADA, M. ZAGRAI, M. RADA, L.
MAGERUSAN, A. POPA, R. SUCIU, S.
MACAVEI, M. SUCIU, "STRUCTURE,
ELECTROCHEMICAL
CHARACTERIZATION AND THE ROLE OF
COPPER OXIDE IN LEAD-LEAD DIOXIDE
GLASSES AND VITROCERAMICS",
JOURN. OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS,
VOL.491, PP.55-63, 2018; 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, VOL.42(3),
PP.3921-3929, 2016; CN 103184340 B**

(54) **PROCEDEU DE PRODUCERE A UNOR PLĂCUȚE METALICE
DIN Pb-PbO₂-CuO PRIN VALORIFICAREA ELECTROZILOR
UNOR BATERII AUTO UZATE**



RO 132873 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de producere a unor plăcuțe metalice din Pb-PbO₂-
CuO prin valorificarea electrozilor unor baterii auto uzate, reciclate prin preparare de noi
3 electrozi pentru bateriile reîncărcabile din plăcuțele metalice produse.

5 “Acumulator de plumb” este denumirea științifică a celulelor galvanice de la bateria
auto. Se folosește la automobile, camioane și alte vehicule având avantajul că poate trans-
mite un curent mare de electricitate pentru a porni un motor.

7 Acumulatorul de plumb este o pilă galvanică cu electrolit lichid și a fost realizată
pentru prima dată în anul 1859 de inginerul francez Gaston Plante. Anodul - electrodul
9 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
11 grătar de plumb cu ochiurile umplute cu dioxid de plumb, PbO₂. Pentru acumulatorul
încărcat, ca electrolit se folosește o soluție de acid sulfuric de concentrație 38% având densi-
13 tatea de 1.29 g/cm. 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
15 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
17 curent continuu sau alternativ utilizând redresoare.

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

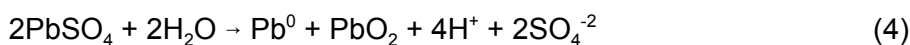


21 Reacția generatoare de curent electric poate fi reprezentată prin următoarea reacție
23 redox:



25 La ambii electrozi se formează PbSO₄ insolubil care aderă la plăcile electrodului
producând sulfatizarea acestora. Granulele fine de PbSO₄ formate inițial se măresc în timpul
27 funcționării, astfel încât randamentul acumulatorului scade. Se poate constata dacă un
acumulator este încărcat sau nu prin măsurarea concentrației de acid sulfuric adică prin
29 determinarea densității soluției de electrolit.

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



35 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
37 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
39 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
41 în reacție cu hidrogenul și-l absoarbe.

Aproape 95% din materialele folosite în bateria auto sunt reciclabile, iar plumbul este
43 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
45 80% din producția totală de plumb este folosită la fabricarea bateriilor. Acestea demon-
strează legătura inseparabilă dintre procesul de fabricare și cel de reciclare a bateriilor auto.

Plumbul este recuperat prin metode pirometalurgice sau hidrometalurgice. Procede- 1
deele pirometalurgice de reciclare a plumbului din deșeuri sunt mai convenabile pentru 3
aplicarea industrială, însă pentru a fi ecologice, temperatura plumbului lichid din cuptorul 5
unde are loc reducerea carbotermică nu trebuie să depășească 800°C, însă acest lucru nu 7
poate fi realizat decât la peste 1000°C, ceea ce are dezavantajul că apare pericolul degajării- 9
lor de SO₂ și SO₃ în atmosferă, deoarece temperatura de disociere a PbSO₄ este de circa 1000°C. 11

Pentru ușurarea procesului de reciclare, extragerea plumbului rafinat din masele 13
active sulfatate și oxidate ale bateriilor auto uzate se realizează prin operații hidropirometalurgice complexe. 15
Procedeele cuprind o fază premergătoare constând dintr-o desulfatare hidrometalurgică, o fază de reducere a Pb(OH)₂ rezultat la PbO prin deshidratare și 17
încălzire la 150°C, urmată de o reducere carbotermică a PbO la 800°C. Plumbul lichid obținut este tratat pentru rafinare la 550°C, astfel fiind eliminate impuritățile. 19

Ca urmare a preocupărilor legate de protecția mediului, procesele hidro-electrometalurgice au ocupat primele locuri în dezvoltarea științifică, însă problema de bază în acest 21
tratament este solubilitatea mică a compușilor cu plumb în solvenți precum și desulfatizarea 23
ineficientă în soluție apoasă [6-8]. 25

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 27
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 29
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 îmbunătățirea practicii prezente. 31

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. 33

Recent au fost obținute prin metoda subrăcirii topiturii, sticle și vitroceramici pe bază de Pb-PbO₂ și respectiv Pb-PbO₂-CuO folosind ca materiale de start substanțele din laborator respectiv pulbere de Pb metalic, PbO₂ și CuO. 35

Astfel, în documentul: **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, Vol. 42 (3), 2016, pp. 3921-3929**, este prezentată o metodă de obținere a unei noi clase de electrozi vitroceramici tip Pb-PbO₂, cu structura probelor obținute având compoziția xPb(100-x)PbO₂, unde x = 0, 10, 20, 30, 40 și 50 mol% Pb, cu aplicații pentru baterii reîncărcabile, prin stingerea topiturii realizată prin topirea amestecului stoechiometric în cruzet de alumină, în cuptor electric, la 900°C. 37

De asemenea, documentul: **S. Rada, M. Zagrai, M. Rada, L. Magerusan, A. Popa, R. Suci, S. Macavei, M. Suci, "Structure, electrochemical characterization and the role of copper oxide in lead-lead dioxide glasses and vitroceramics", Journ. of Non-Crystalline Solids Vol. 491, 2018, pp. 55-63**, prezintă o metodă de obținere a unor materiale vitroceramice cu compoziția xCuO(100-x)[4PbO₂Pb], unde x=0-70% CuO cu structură de nanoparticule de CuO cu morfologie sferică pe suprafața vitroceramică, prin metoda de stingere a topiturii realizată prin topirea amestecului stoechiometric în cruzet de alumină, în cuptor electric, la 800°C, și răcire pe placă de oțel după 10 minute. 41
43
45

RO 132873 B1

1 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
3 mediu. 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
5 electrodului. Într-un articol publicat recent: **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)**, autorii au demonstrat că prin doparea cu un
9 conținut potrivit de MnO_2 a plumbului reciclat nu au loc reacții de evoluție ale hidrogenului,
sunt îmbunătățite proprietățile electrochimice și voltamograma ciclică prezintă reversibilitate
11 bună.

13 Este cunoscut și documentul **CN 103184340 A/2013**, care prezintă o metodă de
recuperare a plumbului polului negativ al unei baterii uzate și producere a unei pulberi de
15 plumb superfină prin etapele de: -transformare a încărcării plumboase a polului negativ într-o
materie primă de plumb compusă în principal din PbO și Pb prin topire la temperatură
17 ridicată și solidificare; - măcinarea uscată sau sfărâmarea materiei prime de plumb în condiții
oxidante, pentru a obține pulbere de plumb superfină, pulberea de plumb în amestec cu oxid
de Pb superfină obținută putând fi utilizată direct pentru a produce plăci de baterii electrice.

19 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
21 pentru aplicații la bateria auto.

23 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în producerea unor plăcuțe
metalice tip $Pb-PbO_2-CuO$ prin valorificarea masei electrozilor unor baterii auto uzate.

25 Procedeul conform invenției, de producere a unor plăcuțe metalice din $Pb-PbO_2-CuO$
prin valorificarea electrozilor unor baterii auto uzate, rezolvă această problemă tehnică prin
aceea că este realizat prin etapele de etapele de:

27 - cântărire la balanța analitică a substanțelor din formulele stabilite în proporții
stoechiometrice; - introducerea amestecului stoechiometric format din Pb , PbO_2 în creuzete
29 de alumină într-un cuptor electric setat la o temperatură de topire de $800^\circ C$;

31 - scoaterea creuzetelor din cuptor după 10 minute și răcirea topiturii la temperatura
camerei cu obținerea pe o placă de oțel inoxidabil a unui produs tip $Pb-PbO_2$, fiind folosită
33 ca materie primă o masă de plumb și una de dioxid de plumb provenite de la electrozii unei
baterii auto uzate și pulbere fină de oxid de Cu , în proporție specifică formării și a unui
35 produs tip $Pb-PbO_2$ cu raportul molar 1:4 dopat cu 20mol% CuO , care este obținut sub formă
de plăcuță metalică, prin topirea amestecului și răcirea topiturii.

37 Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

39 - reprezintă o 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;

41 - materialele cu compozițiile prezentate, obținute conform invenției, au ca fază
majoritară plumb metalic și au aplicații ca electrozi pentru bateriile auto;

43 - 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.

45 Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu fig. 1...4 care
reprezintă:

47 - fig. 1, difractogramele de raze X pentru plăcuța metalică nedopată ($x = 0\%$ CuO)
și dopată cu $x = 20\%$ CuO ;

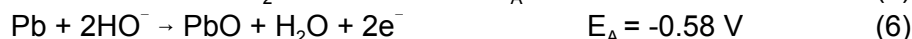
49 - fig. 2, voltamograma ciclică a materialului pe bază de $Pb-PbO_2$, obținut;

- fig.3, răspunsul electrochimic al celui de al doilea material obținut, pe bază de Pb-PbO₂ și dopat cu x=20% CuO, testat prin voltametrie ciclică în soluție de 38% H₂SO₄; 1
- fig. 4, voltamogramele ciclice ale celor două materiale obținute, folosite ca electrozi de lucru. 3
- Conform procedurii conform invenției, prepararea materialelor se realizează prin metoda subrăcirii topiturii. Primul material produs are compoziția 4PbO₂·Pb exprimată în procente de moli. Cel de al doilea sistem vitros are compoziția xCuO·(100-x)[4PbO₂·Pb] unde x= 20% moli CuO. 5
- Ca materiale de start s-au folosit: masa activă a anodului (Pb) și a catodului (PbO₂) 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 (0.000 1g). Amestecurile de substanțe au fost topite într-un creuzet de alumină sinterizată folosind un cuptor electric setat la 800°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 propunerea de invenție, prezentată, se face referire numai la plăcuțele metalice. 9
- 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 λ=1.54Å). 11
- 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 obținute, drept contra-electrod s-a utilizat un electrod de platină iar ca electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel de tipul Hg/Hg₂Cl₂. 13
- În fig.1 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru cele două materiale obținute: plăcuța metalică nedopată (x = 0% CuO) și dopată cu x = 20% CuO. Analiza difractogramei de raze X pentru primul material, 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: PbO₂ și PbO cu structuri ortorombice. În cel de al doilea material obținut, pe bază de Pb-PbO₂ dopat cu x=20 mol% CuO, se evidențiază prezența de plumb metalic cu structură cubică, faza cristalină PbO₂ cu structură ortorombică și sub formă de urme nanoparticule de cupru metalic și Cu₂O cu structuri cubice. 15
- A fost testat răspunsul electrochimic al materialelor obținute conform invenției ca electrozi pentru aplicații la baterii auto. 17
- Este prezentat în continuare un exemplu de aplicare ale celor două materiale obținute (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 acestor materiale se folosesc măsurători de voltametrie ciclică, care sunt utile în aplicațiile electrozilor pentru baterii auto. În măsurătorile de voltametrie ciclică materialele obținute sunt folosite ca electrozi de lucru iar ca soluție de electrolit se folosește acid sulfuric de concentrație 38% , ca cea întrebuintată la bateria auto. 19
- 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/PbSO₄/PbO₂ , (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)). 21

RO 132873 B1

1 În fig. 2 este prezentată voltamograma ciclică a primului material obținut pe bază de
Pb-PbO₂ care este folosit ca electrod de lucru în măsurătorile de voltametrie ciclică. Prin
3 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
5 în care intensitatea curentului este negativă. În zona de scanare cu intensitatea curentului
pozitivă, picul de oxidare este compus din două suprapuneri de unde corespunzătoare
7 sistemului redox HPbO₂⁻/Pb la -0.54 V și la -0.58 V atribuit procesului redox PbO/Pb.

La anod au loc următoarele procese redox:



11 În zona cu intensitatea curentului negativă, 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
13 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
15 redox:



Reacția totală generatoare de curent electric poate fi exemplificată astfel:



Modelul experimental dezvoltat indică două fenomene prezente: unul de depunere
21 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
23 electrodului conduc la scăderea curentului după apariția picului anodic situat în intervalul
-0.58 V și -0.47 V, la o valoare foarte mică rămânând practic constant într-un domeniu larg
25 de potențial cunoscută sub denumirea de regiune de pasivare.

Răspunsul electrochimic al celui de al doilea material obținut, pe bază de Pb-PbO₂
27 și dopat cu x=20% CuO, testat prin voltametrie ciclică în soluție de 38% H₂SO₄ este
prezentat în fig. 3. În regiunea de curent pozitivă apar două picuri de oxidare unul centrat la
29 -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/HPbO₂⁻ (-0.54 V),
31 Pb/PbO (-0.58 V), Pb/PbSO₄ (-0.356 V).

Picul al doilea de oxidare centrat la 0.37 V apare datorită prezenței cuprului în plăcuța
33 reciclată și corespunde următoarelor procese redox: Cu/Cu⁺² (0.337 V), Cu/Cu⁺¹ (0.521 V)
și Cu⁺¹/Cu⁺² (0.153 V). Picului corespunzător sistemului redox Cu⁺¹/Cu⁺² nu apare în primul
35 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
37 corespunzător sistemului redox Pb/PbSO₄ crește ușor.

Aceste evoluții structurale pot fi explicate astfel: prin dopare cu CuO scade conținutul
39 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
41 reversibilitate a voltamogramei ciclice datorită prezenței unui număr mai mare de ioni de
Cu⁺². Oxidul de cupru (II) are energie de gap mai mică decât oxidul de cupru (I), (D. Tahir,
43 S. Tougaard, "Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by
electron spectroscopy", J. Phys.: Cond. Matter 24: 175002-175007 (2012)).

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



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

RO 132873 B1

În regiunea de scanare cu densitate de curent negativă, apare un pic larg compus din următoarele suprapuneri de unde corespunzătoare sistemelor redox: Pb^{+2}/Pb (-0.126 V), $PbSO_4/Pb$ (-0.356 V), $HPbO_2^-/Pb$ (-0.54 V), PbO/Pb (-0.58 V). Nu apare picul corespunzător evoluției hidrogenului situat la -0.82 V corespunzător sistemului redox: H_2O/H_2 .	1
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 IV.	3
Fig. 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:	5
- în zona cu intensitatea curentului pozitivă:	7
Picul centrat la -0.54 V crește în intensitate și se deplasează spre potențiale ușor mai mari (-0.50V) prin dopare cu ioni de cupru. Aceasta indică faptul că transferul de electroni pentru procesul redox $Pb/HPbO_2^-$ (-0.54 V) decurge mult mai ușor decât cel al sistemului redox Pb/PbO (-0.58 V).	9
În regiunea pasivată a electrodului nedopat (situată în intervalul de potențial -0.5 și IV) apar noi picuri datorită unor procese redox în care sunt implicați ionii de cupru și nanoparticulele de cupru din materialul inventat;	11
- în zona cu intensitatea curentului negativă:	13
Prin doparea materialului inventat cu oxid de cupru (II), apare un pic larg de intensitate mare centrat la -0.126 V și -0.356 V. Acestea corespund unor fenomene de dizolvare a sulfatului de plumb aflat la suprafața electrodului. Picul centrat la -0.61 V (în materialul inventat nedopat) scade în intensitate și se deplasează -0.64 V (în materialul dopat).	15
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:	17
$Cu_2O + H_2 \rightarrow Cu + H_2O \quad (11)$	19
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 PbO format prin eliberare de Pb metalic și CuO care este un conductor bun; ii) reacționează cu hidrogenul format la suprafața electrodului înlăturând procesele de evoluție ale acestuia și formând cupru metalic.	21
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:	23
- prin dopare cu CuO scade conținutul de PbO din material;	25
- nu există procese de evoluție ale hidrogenului;	27
- înlătură fenomenul de pasivare al 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 IV.	29
Modelul experimental dezvoltat pentru testarea materialelor obținute conform invenției 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.	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 132873 B1

1 Bibliografie:

- 3 1. S. Rada, Chimie Generală - volumul II, Editura U.T.Press, Cluj-Napoca, 2014, 202
pagini.
- 5 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.
- 7 3. G. J. Maya, A. Davidson, B. Monahov, Lead batteries for utility energy storage: A
review, *J. Energy Storage* 15:145-157 (2018).
- 9 4. J. Mocellin, G. Merciera, J. L. Morel, P. Charbonnier, J. F. Blais, M. O. Simonnot,
11 Recovery of zinc and manganese from pyrometallurgy sludge by hydrometallurgical
processing, *J. Cleaner Production* 168:311-321 (2017).
- 13 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).
- 15 6. C. S. Chen, Y. J. Shih, Y. H. Huang, Recovery of lead from smelting fly ash of
17 waste lead-acid battery by leaching and electrowinning, *Waste Management* 52: 212-220
(2016).
- 19 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
21 conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new
batteries, *J. Power Sources* 381:127-135 (2018).
- 23 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).
- 25 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
27 vitroceramics with applications for rechargeable lead acid batteries, *Ceramics International*
42(3): 3921-3929 (2016).
- 29 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
31 dioxide glasses and vitroceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 491: 55-63 (2018).
- 33 11. U.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).
- 35 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
37 modified with different manganese dioxide contents, *Electrochimica Acta* 268: 332-339
(2018).
- 39 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).
- 41 14. D. Tahir, S. Tougaard, Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O
studied by electron spectroscopy, *J. Phys.: Cond. Matter* 24: 175002-175007 (2012).
- 43

RO 132873 B1

Revendicare

	1
Procedeu de producere a unor plăcuțe metalice din Pb-PbO ₂ -CuO prin valorificarea electrozilor unor baterii auto uzate, realizat prin etapele de etapele de:	3
- cântărire la balanța analitică a substanțelor din formulele stabilite în proporții stoechiometrice; - introducerea amestecului stoechiometric format din Pb, PbO ₂ în creuzete de alumină într-un cuptor electric setat la o temperatură de topire sub 1000°C;	5
- scoaterea creuzetelor din cuptor după 10 minute și răcirea topiturii la temperatura camerei cu obținerea pe o placă de oțel inoxidabil a unui produs tip Pb-PbO ₂ , caracterizat prin aceea că , este folosită ca materie primă o masă de plumb și una de dioxid de plumb provenite de la electrozii unei baterii auto uzate și pulbere fină de oxid de Cu, în proporție specifică formării și a unui produs tip Pb-PbO ₂ cu raportul molar 1:4 dopat cu 20mol% CuO, care este obținut sub formă de plăcuță metalică, prin topirea amestecului menționat la 800°C și răcirea topiturii.	7
	9
	11
	13

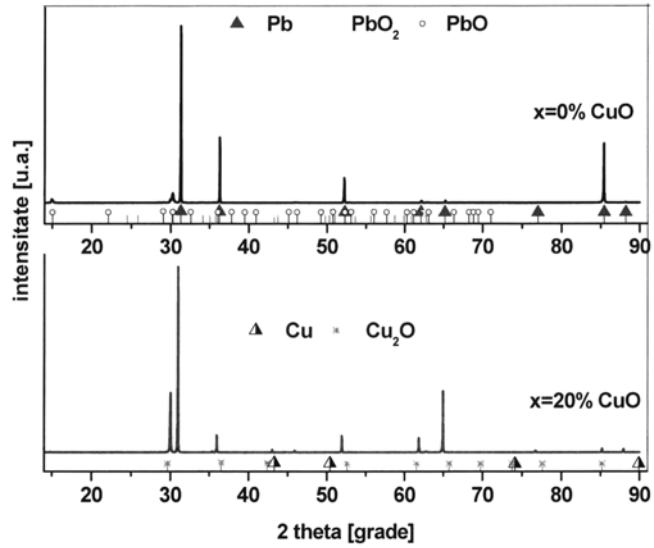


Fig. 1

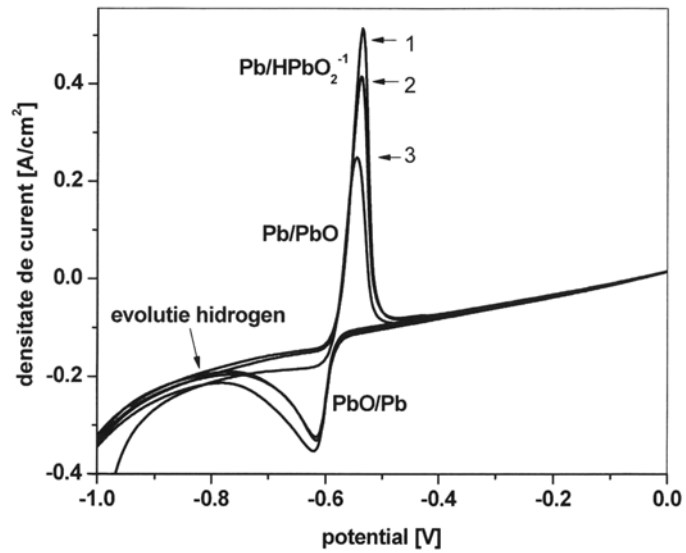


Fig. 2

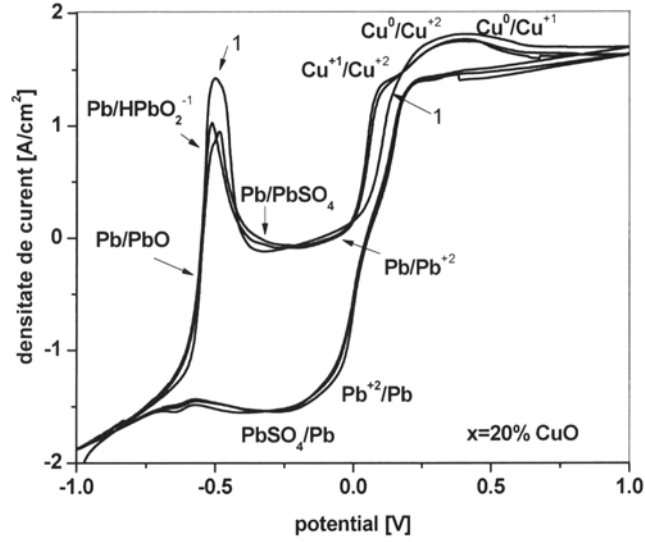


Fig. 3

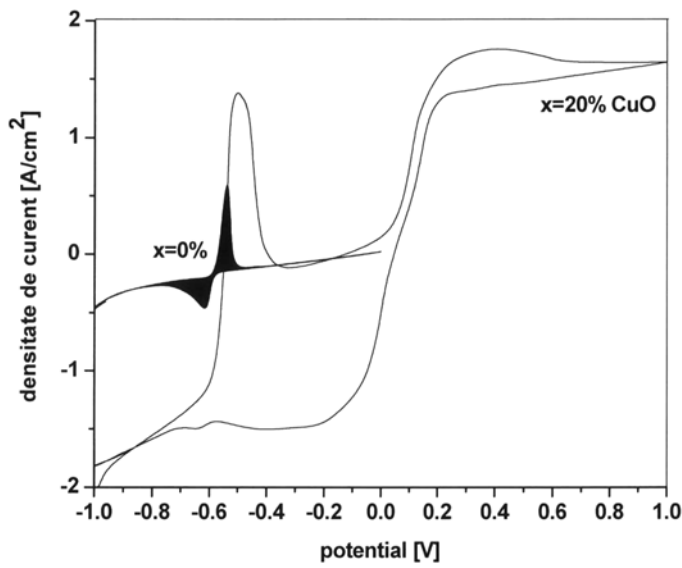


Fig. 4

