



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00430

(22) Data de depozit: 14/06/2018

(41) Data publicării cererii:  
28/12/2018 BOPI nr. 12/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI  
MOLECULARE, STR.DONAT 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) METODĂ DE DETERMINARE A STĂRII DE SĂNĂTATE  
ȘI A TIMPULUI DE VIAȚĂ PENTRU ACUMULATORII PLUMB  
ACID

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de determinare a duratei de viață și a calității acumulatorilor plumb-acid. Metoda, conform invenției, cuprinde secvențe de încărcare/descărcare cuplate cu măsurători de spectroscopie de impedanță în stare încărcată (SoC 100%) și descărcată (SoC 75%) a acumulatorilor plumb-acid, și urmărirea parametrului ( $Q$ ) din elementul de fază constantă (CPE) ce are o dependență liniară pentru o baterie parțial descărcată, pantadependenței liniare dintre parametru ( $Q$ ) și numărul de cicluri de încărcare/descărcare fiind direct proporțională cu calitatea acumulatorului testat.

Revendicări: 4

Figuri: 3

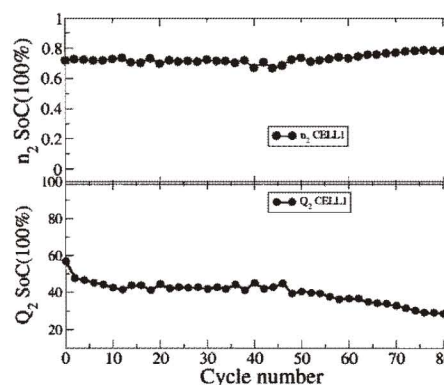


Fig. 2

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).



30

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. .... a 2018 00430
Data depozit .... 14 -06- 2018..

a) **Titlu:**

**METODĂ DE DETERMINARE A STĂRII DE SĂNĂTATE ȘI A TIMPULUI DE VIAȚĂ PENTRU ACUMULATORII PLUMB ACID**

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

Invenția se referă la acumulatorii plumb-acid și constă dintr-o metodă bazată pe spectroscopie de impedanță pentru determinarea duratei de viață și a calitatii acestora în stadiul incipient de folosire. Această metodă va putea fi folosită în industria auto pentru caracterizarea acumulatorilor plumb acid și pentru prezicerea duratei de viață a acestora.

Un alt domeniu în care poate fi folosită această metodă este cel al energiei regenerabile. Această metodă va permite dezvoltarea unui sistem optimizat de gestionare a acumulatorilor pentru stocarea eficientă a energiei provenită din surse regenerabile.

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

Acumulatorii electrici sunt utilizați pe scară largă în aproape toate domeniile științei și tehnicii, fiind folosiți cu preponderență în industria mijloacelor de transport și a surselor auxiliare de alimentare [1]. Acumulatorii de tip plumb-acid beneficiază de o largă utilizare în special 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 electrici este bazat pe metode semi-empirice și încercări experimentale [2-4]. În paralel cu dezvoltarea de noi materiale și elemente de design, tehnicile de caracterizare au un rol esențial în evoluția dezvoltării și cercetării acumulatorilor [5-8]. Dintre metodele existente, spectroscopia de impedanță este una dintre cele mai cunoscute întrucât oferă informații despre starea generală a bateriei (starea de încărcare (SoC) și starea de sănătate (SoH)) în concordanță cu răspunsul la anumite frecvențe din spectrul de impedanță. Majoritatea studiilor care au în vedere starea de sănătate a acumulatorilor se bazează pe interpretarea calitativă a parametrilor din diagrama Niquist [9-10].

La nivel național, după cunoștințele noastre, nu există grupuri de cercetare care să aplice spectroscopia de impedanță în determinarea stării de funcționare a acumulatorilor plumb acid. Din acest motiv, considerăm că acest procedeu va aduce multiple beneficii prin dezvoltarea unor noi concepte și abordări în ce privește evaluarea nedistructivă și rapidă a proprietăților acumulatorilor plumb acid.

**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**

Scopul acestei invenții este definirea unei metode care să determine cât mai precis timpul de viață al unui acumulator, începând din stadiile timpurii ale utilizării acestuia. Metoda are la baza spectroscopia de impedanță ca metoda de caracterizare a proprietăților acumulatorilor. Monitorizarea circuitului echivalent al bateriei în SoC de 100% și 75% demonstrează că a doua parte a vieții acumulatorului poate fi descrisă cu precizie de o regresie liniară a valorilor parametrilor acumulatorului în starea de 75% SoC. În plus panta dreptei descrie calitatea acumulatorului, rezultatele experimentale sugerând ca ratele de descreștere pot să fie asociate cu o anumită tehnologie de fabricație a acumulatorilor.

Prin urmare, putem determina o serie de potențiale aplicații: i) determinarea calității unui acumulator prin determinarea parametrilor circuitului său echivalent, ii) caracterizarea calitativă a acumulatorilor produși prin diferite proceduri tehnologice, iii) proiectarea unor sisteme optimizate de management ale acumulatorilor.

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

**Figura 1. Circuitele echivalente folosite pentru fitarea datelor de impedanță pentru 100% (a) și pentru 75% (b)**

**Figura 2. Evoluția parametrilor de fitare în funcție de numărul ciclului pentru 100% SoC**

**Figura 3. Evoluția parametrilor de fitare în funcție de numărul ciclului pentru 75% SoC**

**f) Expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția**

Expunerea metodei care face obiectul acestei invenții este organizată în mai multe etape: descrierea montajului experimental cu care s-au efectuat măsurătorilor, rezultatele obținute pentru 3 acumulatori care susțin viabilitatea metodei, analiza și explicația datelor experimentale.

**1) Montaj experimental și metode de măsură**

**Electrozii:** au fost folosiți electrozi comerciali din componența acumulatorilor ROMBAT și electrozi realizați în laboratorul nostru după același model. S-au folosit celule de 2.14 V.

**Celulele:**

- Celulă standard de 2,14 V (notată C1)
- Celulă în care masa activă a fost depusă manual (notată C2)

- Celulă standard de 2.14 V descărcată la 1.75 V pentru măsurarea capacității și păstrată în stare de descărcare timp de 3 ore (notată C3)

Interesul în a analiza mai multe tipuri de celule are la bază determinarea modului în care procedura de fabricație sau de utilizare poate afecta starea de sănătate a bateriei.

**Echipamentul de măsurare:** potențostat VSP BioLogic cu booster de 100 A.

**Electrolitul:** soluție de 1,25 g/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pentru un timp de formare a acumulatorului de 36 de ore, proces similar cu cel industrial. După formare, concentrația electrolitului trebuie menținută la 1,28 g/cm<sup>3</sup>.

**Ciclarea acumulatorilor:** secvențe de încărcare/descărcare cuplate cu măsurători de spectroscopie de impedanță în stare încărcată (100%) și descărcată (75%). Ciclu: descărcare la 75% cu un curent de 6,5A timp de 2 ore, 10 minute repaus, încărcare la 2.6V pentru maxim 5 ore. Curentul de încărcare va fi cu 8% mai mare decât cel de descărcare. Spectroscopia de impedanță se efectuează odată la 5 astfel de cicluri pentru stare încărcată (100%) și descărcată (75%). Procedura de ciclare a fost oprită când voltajul celulei a ajuns la 1,5V.

**Circuite echivalente:**

- pentru SoC 100% s-a folosit circuitul R1+Q2/(R2+W3) (Figura 1a)
- pentru SoC 75% s-a folosit circuitul R1+Q1/(R2+W3)+Q3/R3 (Figura 1b)

unde R1, R2 și R3 sunt rezistențe, Q1, Q2 și Q3 sunt elemente cu fază constantă iar W<sub>2</sub> și W3 elemente Warburg.

Q<sub>i</sub> sau CPE-constant phase element sau elementul cu fază constantă, este un “capacitor non-ideal”. În literatură există mai multe teorii în ce privește semnificația fizică și valoarea în circuitul echivalent: rugozitatea electrodului [11], rate de reacție non-omogene la suprafață [12], grosime sau compoziție variabilă a învelișului [13] sau distribuție neuniformă a curentului [14]. Aceste elemente au expresia:

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

**Procedură:** Celulele au fost cuplate la sistemul BioLogic VSP și ciclare conform standardelor din industrie adaptate conform descrierii de mai sus. Diagramele Niquist au fost fitate cu cele două circuite echivalente. Se extrag parametrii acestora.

## 2) *Rezultate*

Au fost evaluați toți parametrii circuitelor echivalente pentru 100% și 75% SoC (Figura 2, respectiv Figura 3), cu accent pe urmărirea parametrului  $Q_1$  pentru 75% SoC din următoarele motive:

- În a doua parte a vieții acumulatorilor se observă un comportament linear
- Pantele celor trei acumulatori sunt asemănătoare, indicând faptul că aceasta poate fi o caracteristică a acestui tip de acumulator
- Valoarea parametrului  $Q_1$  tinde spre zero, care este o valoare absolută. În realitate vom avea nevoie doar de valoarea pantei și de un punct de pe dreaptă, informație care are potențialul de a prezice timpul de viață al acumulatorului.

Au fost realizate fit-urile liniare pentru SoC 75% și 100% ale parametrilor  $Q_1$ ,  $Q_2$  și  $Q_3$  pentru toată valorile și pentru a doua parte a măsurătorilor unde comportamentul este liniar.

O analiză detaliată a rezultatele prezentate în această parte este descrisă la punctul 3.

## 3) *Analiza și interpretarea datelor*

### 3.1 **Determinarea duratei de viață a acumulatorilor.**

Din fitul liniar al parametrului  $Q$  la 75% SoC putem determina durata de viață a unei clase de acumulatori prin extrapolarea pantei la zero. Această metodă nu este practică însă, având în vedere că este necesar un număr mare de măsurători, iar în prima parte măsurătorile la 75% SoC sunt relativ instabile.

Prin urmare, soluția propusă de noi în acest brevet este combinarea informației de la 75% SoC cu cea de la 100% SoC.

Se observă faptul că măsurătorile la 100% SoC în primă fază sunt mult mai stabile, permițând o comparație directă între cei trei acumulatori. Având în vedere că starea unui acumulator la 75% SoC este dependentă de starea la 100% SoC, putem presupune că rezultatele de la începutul măsurătorilor pentru 100% SoC pot fi utilizate ca indicativ de calitate pentru acumulatori. Prin urmare, combinând datele de impedanță spectroscopică la 100% cu faptul că evoluția la 75% este liniară, putem determina durata de viață a unei baterii bazându-ne pe valoarea parametrului  $Q$ : cu cât este mai mare  $Q$  cu atât va fi mai lungă durata de viață a acumulatorilor, în condițiile în care se păstrează aceiași parametri de fabricație și aceeași metodă de îmbătrânire.

### 3.2 Evaluarea tehnologiei de fabricație

Evaluarea unei anumite tehnologii de fabricație va fi făcută prin aplicarea procedurii de îmbătrânire descrisă anterior. Se vor face măsurători de impedanță la 100% și la 75% SoC, determinându-se parametrii elementului de fază constantă CPE. Comportamentul acestor parametri este aproape ideal (Figura 3). În consecință, orice modificare va putea fi detectată printr-o analiză statistică a unui număr redus de măsurători. 75% SoC nu reprezintă o valoare standard pentru procedură, rezultate similare fiind așteptate și pentru alte valori ale SoC.

### 3.3 Sisteme îmbunătățite de gestionare ale acumulatorilor

Rezultatele și concluziile noastre au fost bazate pe procedurii de ciclare specifice, controlate. În realitate acestea au variații și nu ne putem aștepta la un comportament liniar. Cu toate acestea, ne așteptăm ca oscilațiile de comportament să poată fi fitate de o pantă liniară.

Pentru realizarea unui sistem complex de management al acumulatorilor sunt necesare studii adiționale.

### 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] S. Piller, M. Perrin, A. Jossen, *Journal of Power Sources* 96 (2001)113e120.
- [6] C. Ehret, S. Piller, A. Jossen, State-Of-Charge determination for lead-acid batteries in PV-applications, *Proceedings of the 16th European, Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000*.
- [7] J. Alzieu, H. Smimite, D. Glaize, *Journal of Power Sources* 67 (1997) 157-161.
- [8] A.J. Salkind, C. Fennie, P. Singh, et al., *Journal of Power Sources* 80 (1999) 293-300.
- [9] F. Huet, *Journal of Power Sources* 70 (1998) 59e69.

21

[10] A. Bard, L. R. Faulkner "Electrochemical methods: Fundamental and Applications" John Wiley & Sons, Inc. 2001, ISBN 0-471-04372-9.

[11] WH Mulder, JH Sluyters, T Pajkossy, I Nyikos, Tafel current at fractal electrodes. Connection with admittance spectra, J. Electroanal. Chem. 285 (1990) 103.

[12] CCH Kim, SI Pyun, JH Kim An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, Electrochimica Acta 48 (2003) 3455.

[13] CA Schiller, W Strunz, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, Electrochimica Acta 46 (2001) 3619.

[14] JJB Jorcin, ME Orazem, N Pebere, B Tribollet, CPE Analysis by Local Impedance Analysis, Electrochimica Acta 51 (2006) 1473-1479.

**Revendicări**

1. Bateria descărcată în stare de 70-75% SoC permite evaluarea precisă a calității
2. Evaluarea se face pe baza circuitului din Figura 1
3. Dependența parametrului  $Q$  din elementul CPE din Figura 1 este lineară pentru o baterie cu SoH mai mică decât 80%
4. Conform graficului de ciclare din Figura 2 și Figura 3, panta dependenței liniare este direct proporțională cu timpul de viață al bateriei





2018-00430  
**INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-  
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII IZOTOPICE SI  
MOLECULARE**

Str. Donat, nr. 67-103, 400293, Cluj-Napoca, ROMANIA  
Tel.: +40-264-584037; Fax: +40-264-420042; GSM: +40-731-030060  
e-mail: [itim@itim-cj.ro](mailto:itim@itim-cj.ro), web: <http://www.itim-cj.ro>



Revendicări depuse conform  
art. 14 alin. 7 din legea nr. 64/1991  
la data de 03.07.2018

Cerere brevet A/00430, nr referinta 1877/06.06.2018

## **METODĂ DE DETERMINARE A STĂRII DE SĂNĂTATE ȘI A TIMPULUI DE VIAȚĂ PENTRU ACUMULATORII PLUMB ACID**

### **Revendicări**

1. Bateria plumb-acid descărcată la 70-75% permite evaluarea precisă a calității prin spectroscopie electrochimica de impedanta
2. Evaluarea se face prin fitarea diagramei Nyquist pe baza circuitului echivalent din Figura 1
3. Dependența parametrului Q din elementul CPE este lineară pentru o baterie cu un grad de incarcare mai mic decât 80%
4. Panta dependenței liniare poate fi considerata o caracteristica golbala a calitatii bateriei

## Desene explicative

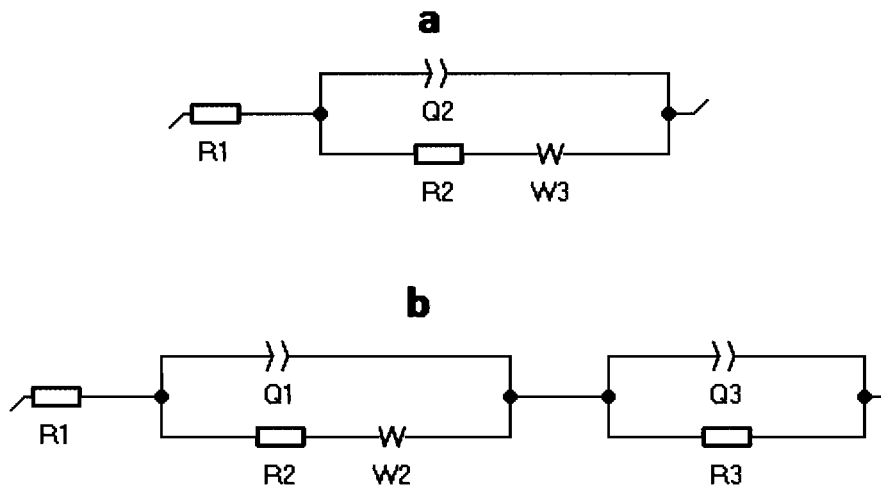


Figura 1. Circuitele echivalente folosite pentru fitarea datelor de impedanță pentru 100% (a) și pentru 75% (b)

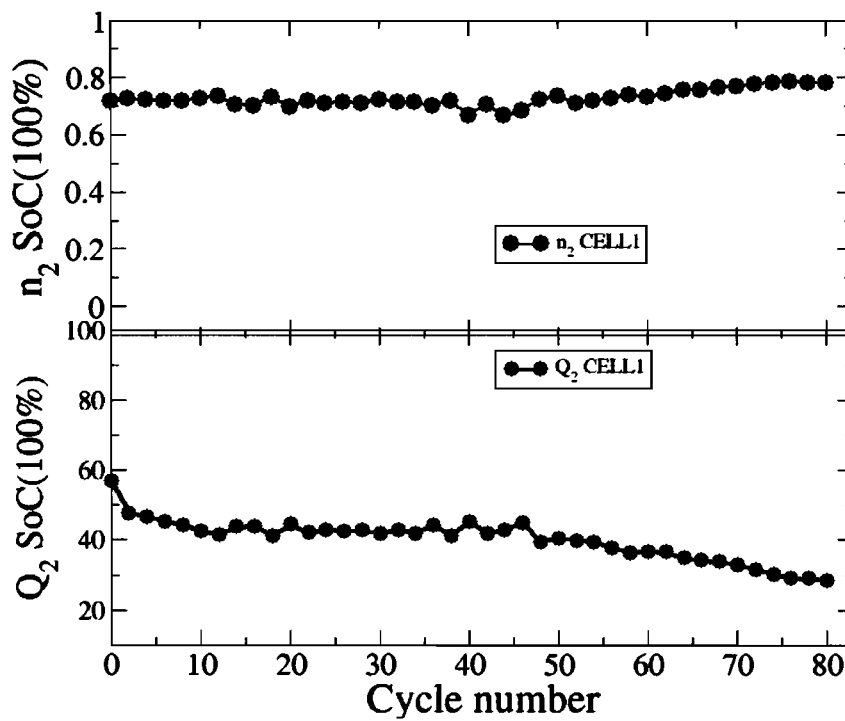


Figura 2. Evoluția parametrilor de fitare în funcție de numărul ciclului pentru 100% SoC

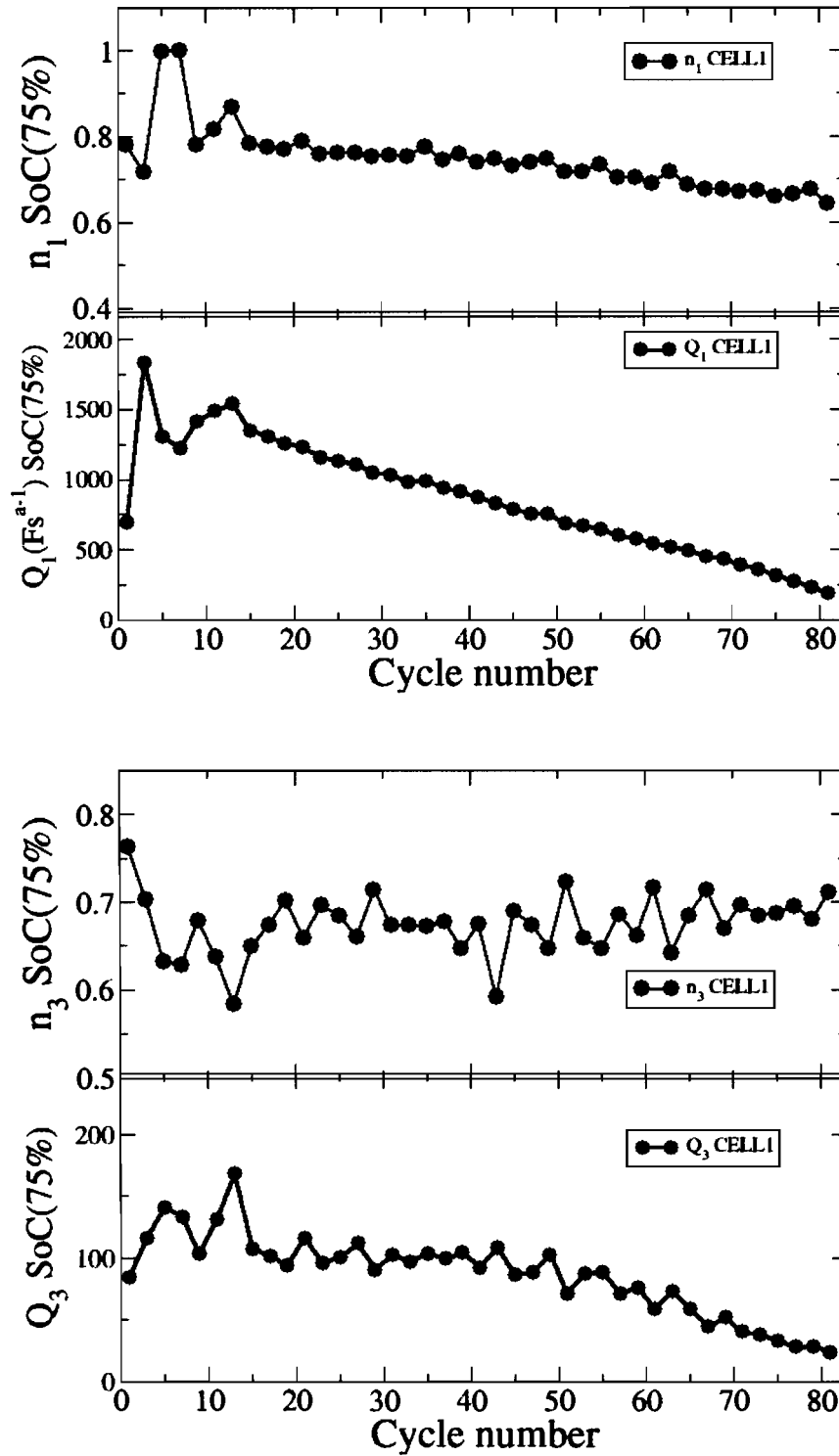


Figura 3. Evoluția parametrilor de fitare în funcție de numărul ciclului pentru 75% SoC