



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00447**

(22) Data de depozit: **24/07/2019**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. **8/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE INCDTIM,
STR. DONAT, NR. 67-103, POB 700,
CLUJ NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **CALBOREAN ADRIAN, STR. ȘCOLII,
NR. 14 D, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;**
• **MORARI IOAN CRISTIAN,
STR. CONSTANTIN BRÂNCUȘI NR. 31,
AP. 4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(54) **METODĂ DE ANALIZĂ RAPIDĂ A CALITĂȚII
ACUMULATORILOR PLUMB ACID PRIN MĂSURAREA
FRECVENȚEI DE REZONANȚĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de analiză pentru determinarea timpului de viață al unui acumulator plumb-acid. Metoda conform invenției constă în monitorizarea valorilor frecvenței de rezonanță a acumulatorului pe durata funcționării sale, acumulatorul fiind considerat epuizat la dublarea frecvenței de rezonanță

față de frecvența de rezonanță înregistrată în prima parte a vieții.

Revendicări: 3
Figuri: 2



a) Titlu:

METODĂ DE ANALIZĂ RAPIDĂ A CALITĂȚII ACUMULATORILOR PLUMB ACID PRIN MĂSURAREA FRECVENȚEI DE REZONANȚĂ

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

Invenția se referă la acumulatorii standard plumb-acid și este o metodă bazată pe analiza unui singur parametru, frecvență de rezonanță, rezultată din măsurătorile spectroscopiei de impedanță. Această nouă abordare, pune în evidență capacitatea măsurătorilor electronice de a oferi o predictibilitate rapidă a stării de sănătate și a duratei de viață a bateriei.

Ca și aplicabilitate directă, menționăm industria auto, în vederea caracterizării proceselor de deteriorare al acumulatorilor plumb acid, de la formarea lor, până la prezicerea duratei de viață.

Un alt domeniu în care poate fi folosită această metodă este cel al energiei regenerabile prin dezvoltarea unui sistem optimizat de gestionare al acumulatorilor pentru stocarea eficientă a energiei provenită din surse regenerabile, bazat pe detecția rapidă a uzurii bateriilor.

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

Acumulatorii plumb-acid au fost utilizați pe scară largă în ultimii 100 ani, în special în industria auto, ca dispozitiv standard de stocare al energiei electrice [1]. Fiind în continuare mai puțin costisitori în comparație cu noile tehnologii dezvoltate, aceștia și-au mărit considerabil gama de aplicații cu noi modele de plumb-acid, dincolo de industria automobilelor, de la arhitecturi de stocare pentru diferite surse de alimentare [2], sisteme UPS [3, 4], iluminare [5] sau sursă de alimentare emergentă pentru instalațiile electrice [6].

Producătorii încorporează în prezent materiale avansate și procese tehnologice care au îmbunătățit în mare măsură ciclul de viață, capacitatea sau puterea lor, devenind în zilele noastre un dispozitiv de stocare al energiei pentru o paletă largă de sisteme [7]. Optimizarea parametrilor specifici (energie specifică mare, capacitate de descărcare ridicată, costuri reduse de producție, reciclare facilă și densitate mare de energie) se face în principiu prin multiple testări experimentale sau metode semi-empirice [8-10]. Astfel, tehnicile de caracterizare utilizate pot aduce informații primordiale în evoluția dezvoltării și cercetării de acumulatorii [11-14].

Deși au fost propuse diferite tehnici, de la măsurători electrice directe până la analiza chimică a componentelor bateriei, spectroscopia de impedanță (Potentiostat Electrochemical Impedance Spectroscopy) rămâne una dintre cele mai folosite metode pentru investigarea stării generale a acumulatorilor plumb-acid (starea de încărcare, SOC și starea de sănătate, SOH) [15].

Această abordare este capabilă să caracterizeze o baterie plumb-acid prin înregistrarea modificărilor de frecvență (din spectrul de impedanță) care apar în procesele de încărcare/descărcare. Măsurătorile de performanță ale bateriilor sunt interpretate în cadrul parametrilor diagramei Nyquist împreună cu circuitele lor echivalente.

La nivel național, nu există nici un grup de cercetare care să aplice spectroscopia de impedanță în determinarea stării de sănătate a acumulatorilor plumb acid. Această nouă metodă, bazată pe analiza parametrului unic frecvența de rezonanță, va avea un impact major la nivel național, aducând beneficii directe industriei autohtone de acumulatori plumb-acid printr-o abordare rapidă și nedistructivă.

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 rapide de determinare a timpului de viață al unui acumulator plumb-acid bazată pe analiza electrochimică prin spectroscopie de impedanță.

Pentru testare, am utilizat un produs industrial, folosind ca electrolit o soluție de $1,25\text{g/cm}^3$ H_2SO_4 pentru formarea electrodului, într-un interval de 36 ore, conform standardelor din industria manufacturieră.

Ca parametru de monitorizare a calității bateriei, am utilizat frecvența de rezonanță. Analizele noastre au indicat că acest parametru rămâne stabil pe perioada primei jumătăți de viață a acumulatorului plumb-acid. În partea a doua (uzură avansată), acest parametru prezintă o creștere exponențială în funcție de timpul de utilizare.

Prin monitorizarea valorilor frecvenței de rezonanță pe durata de viață a acumulatorului poate fi prezisă lungimea timpului de viață al acestuia.

Scopul invenției este să expună metodologia de determinare a frecvenței de rezonanță, precum și modelul matematic care oferă predicibilitatea timpului de viață al acumulatorilor plumb-acid.

La ora actuală nu există o metodă standard de determinare a stării de sănătate a bateriilor plumb-acid, care să permită predicția timpului de viață al acestora.

Prin urmare, putem determina o serie de aplicații prin: *i)* determinarea calității unui acumulator prin compararea parametrului frecvență de rezonanță în diferite stadii de uzură, *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. Evoluția frecvenței de rezonanță în funcție de numărul ciclurilor încărcare-descărcare pentru 100% SoC - Celula 1

Figura 2. Rezultatele fitului datelor experimentale

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 acumulatorul plumb-acid format care susține viabilitatea metodei, analiza și explicația datelor experimentale.

1) Montaj experimental și metode de măsură

Electrozi: 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: celule standard de 2,14 V.

Echipament măsurare: potențiostat VSP BioLogic cu booster de 100 A.

Electrolit: soluție de 1,25 g/cm³ H₂SO₄ și formare timp de 36 de ore, proces similar cu cel industrial. După formare concentrația electrolitului trebuie menținută la 1,28 g/cm³.

Ciclarea acumulatorilor: secvențe de încărcare/descărcare cuplate cu măsurători de spectroscopie de impedanță în stare încărcată (100%). Spectroscopia de impedanță se efectuează odată la 5 cicluri. Procedura de ciclare este oprită când voltajul celulei ajunge la 1,5V.

Procedură: Celulele au fost cuplate la sistemul BioLogic VSP și ciclare conform standardelor din industrie adaptate conform descrierii de mai sus. Pe parcursul îmbătrânirii acumulatorului a fost măsurată frecvența de rezonanță a celulelor.

2) Rezultate

- Au fost analizate modificările frecvențelor de rezonanță (Figura 1).
- Pentru bateria încărcată, frecvența de rezonanță crește treptat în a doua parte a duratei de viață a acumulatorului
- În timp ce la frecvențe înalte efectele în stare solidă sunt dominante datorită interacțiunilor puternice în solide, la frecvențe foarte scăzute procesele de difuzie

sunt cele care decid valorile impedanței, deoarece difuzia are loc pe domenii mari de timp.

- Frecvențele intermediare sunt tipice proceselor de transfer de sarcină care au loc la interfața solid-lichid. Am observat că frecvențele de rezonanță se încadrează în această categorie.

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

3) *Analiza și interpretarea datelor*

3.1 **Determinarea stării de sănătate (SOH) a acumulatorilor.**

Deoarece în bateria parțial descărcată concentrația de sulfat de plumb crește pe suprafața celor doi electrozi, concluzionăm că electrodul-electrolit de interfață este schimbat ușor doar în starea descărcată (adică atunci când sulfatul de plumb este prezent la suprafața electrozilor). Pe de altă parte, în starea de încărcare, electrodul pozitiv constă în principal în dioxid de plumb, în timp ce cel negativ este plumbul poros.

Degradarea bateriei este cauzată de procesul de sulfatare, în special prin formarea sulfatului de plumb în structura electrozilor. O a doua cauză de degradare este formarea defectelor microscopice în structură, datorită unui proces repetat de descărcare a sarcinii. Ca o consecință a acestor defecte, mecanismul transferului de sarcină la interfața electrod-electrolit se schimbă.

Deoarece frecvența este în creștere pentru bateriile încărcate, concluzionăm că acumularea defectelor conduce la o creștere a interacțiunii electronilor, deoarece frecvențele mai mari înseamnă constante de forță mai mari într-un proces oscilator. Prezența defectelor microscopice, precum și formarea sulfatului de plumb în interiorul masei electrodului pot avea acest efect. În stare descărcată, sulfatul de plumb este oricum dominant, astfel încât nu vedem schimbări semnificative.

Degradarea electrodului va crește interacțiunea dintre electron și suprafața electrodului, la interfața electrod-electrolit. Rezultă că pentru o baterie nouă găsim o frecvență optimă, reprezentând procesul cel mai avantajos din punct de vedere energetic pentru transferul electrod - electrolit.

Cu alte cuvinte, este realist să se aștepte ca frecvența de rezonanță să fie utilizată ca indicator de calitate pentru o baterie nouă. Acest lucru se poate face printr-o procedură statistică, prin scanarea unui număr de baterii produse cu aceeași tehnologie. Rezultatul final al unei astfel de proceduri va fi frecvența optimă de rezonanță (adică valoarea pentru care așteptăm cea mai mare durată de viață a bateriei).

Pe de altă parte, SOH-ul unei baterii de lucru poate fi estimat în timpul serviciului său prin monitorizarea frecvenței de rezonanță. Observând comportamentul exponențial pentru cele trei baterii, am folosit o funcție exponențială de fitare pentru a anticipa durata de viață a bateriei după cum urmează:

$$f(x) = d + c \cdot e^{[a(x-b)]}$$

unde d este frecvența de referință, b este punctul unde începe degradarea bateriei, iar a și c reprezintă viteza de degradare.

În figura 2 se prezintă rezultatul fitului care indică o corelație excelentă cu datele experimentale. Valorile parametrilor sunt: $a=0.129$; $b=23.038$; $c=31.614$; $d=144.975$;

3.2 Evaluarea tehnologiei de fabricație

Cercetând frecvența de rezonanță a bateriilor plumb-acid în timpul procesului de îmbătrânire, am observat un trend exponențial în funcție de starea de sănătate a bateriei.

Am propus un model matematic și am arătat că, prin fitarea valorilor frecvențelor de rezonanță, parametrii cum ar fi durata de viață a bateriei sau starea de sănătate pot fi preziși cu o precizie calitativă ridicată.

Datele noastre sugerează aplicații potențiale, în esență, în predicția timpurie a bateriei. Studiile statistice pot oferi alte aplicații bazate pe rezultatele prezente, aici menționăm evaluarea calității bateriilor noi sau compararea bateriilor produse prin folosirea diferitelor tehnologii.

3.3 Sisteme îmbunătățite de gestionare ale acumulatorilor

Rezultatele și concluziile noastre au fost bazate pe analiza măsurătorilor de impedanță, în particular pe modificările parametrului frecvența de rezonanță.

Posibila evaluare a unei anumite tehnologii de fabricație va fi făcută prin aplicarea procedurii de îmbătrânire (ciclari multiple) descrisă mai sus.

Bibliografie

- [1] Pavlov D, Lead-acid Batteries Science and Technology, Elsevier, Oxford, 2011. (ISBN 9780444528827)
- [2] Schmid R, Pillot C, Introduction to energy storage with market analysis and outlook. AIP Conf. Proc. 2014; 1597, 3–13, doi:10.1063/1.4878476
- [3] Chuang C-F, Chen T-R, Chen T-C, Optimization of Lead-Acid Battery charging for small uninterrupted power supply, Proc. Natl. Sci. Council. ROC(A) 2001; 25 6:377-383
- [4] Badedá J, Kwiecien M, Schulte D, Ruwald T, Sauer, DU, Adaptive battery steering and management system for the optimized operation of stationary battery energy storage systems in multi-use applications, In Proceedings of the 2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), Broadbeach, QLD, Australia, 22–26 October 2017; IEEE: Piscataway, NJ, USA, 2017; pp. 287–293, doi:10.1109/INTLEC.2017.8214149
- [5] Hariprakash B, Martha SK, Ambalavanan S, Gaffoor SA, Shukla AK, Comparative study of lead-acid batteries for photovoltaic stand-alone lighting systems, J. Appl. Electrochem. 2008; 38:77–82
- [6] Parker CD, Lead–acid battery energy-storage systems for electricity supply networks, J. of Power Sources 2001; 100:18–28
- [7] May GJ, Davidson A, Monahov B, Lead batteries for utility energy storage: A review, J. Of Energy Storage 2018; 15: 145-157
- [8] Yamada K, Maeda K, Sasaki K, Hirasawa T, 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 2005; 144: 352357.
- [9] Kadlecova E, Behunek I, Fiala P, Numerical Model of Optimization of the Lead-acid Accumulator, Piers online 2006; 2: 648-652.
- [10] Nakhaie D, Hosseini Benhangi P, Alfantazi A, Davoodi A, The effect of grid configurations on potential and current density distributions in positive plate of lead-acid battery via numerical modeling, Electrochim. Acta 2014; 115: 189196.
- [11] Piller S, Perrin M, Jossen A, Methods for State-of-Charge Determination and Their Applications, Journal of Power Sources 2001; 96:113-120.

- [12] Ehret C, Piller S, Jossen A, State-Of-Charge determination for lead-acid batteries in PV-applications, Proceedings of the 16th European, Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000.
- [13] Alzieu J, Smimite H, Glaize D, Journal of Power Sources 1997; 67:157-161.
- [14] Salkind A J, Fennie C, Singh P, *et al.*, Journal of Power Sources 1999; 80: 293-300.
- [15] Huet F, A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries, Journal of Power Sources 1998; 70: 59-69.

Revendicări

1. Monitorizarea frecvenței de rezonanță a bateriilor plumb-acid permite determinarea timpului de viață al acestora.
2. Determinarea se face prin fitarea valorilor frecvenței de rezonanță a bateriei pe durata funcționării sale folosind modelul matematic de fitare expus mai sus, colectionate la intervale egale de timp.
3. Bateria este considerată epuizată la dublarea frecvenței de rezonanță, față de frecvența înregistrată în prima parte a vieții.

Desene explicative

Figura 1. Evoluția frecvenței de rezonanță în funcție de numărul ciclurilor încărcare-descărcare pentru 100% SoC

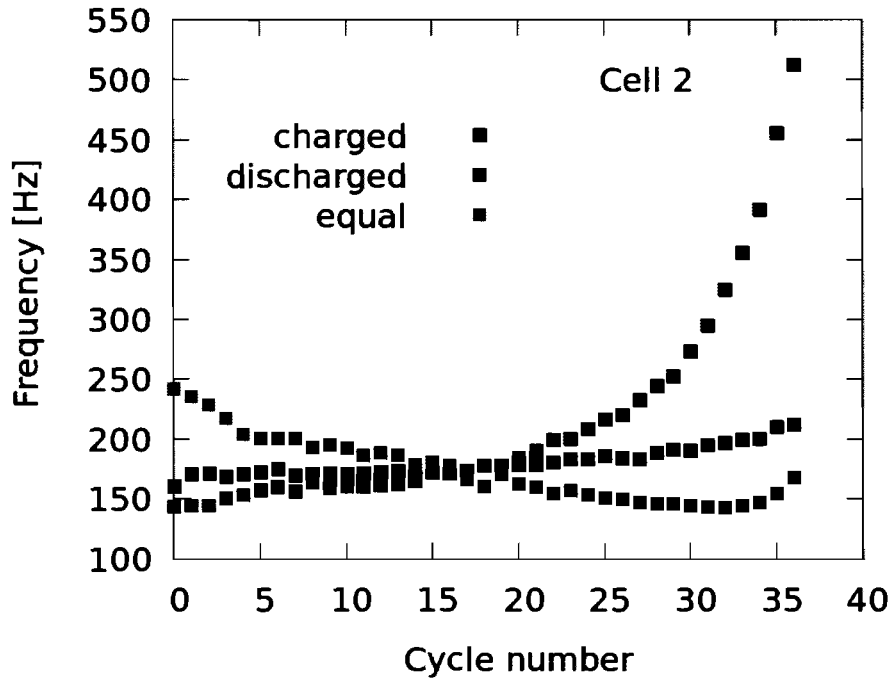


Figura 2. Rezultat fitare parametri pentru Celula 1

