

(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00795**

(22) Data de depozit: **06/12/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2023 BOPI nr. **5/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RĂURENI, CP 7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **IORDACHE MIHAELA,
STR.G-RAL MAGHERU, NR.16, BL.H, SC.B,
AP.12, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**

• **ȘORLEI SORIN IOAN,
STR.G-RAL MAGHERU, NR.3, BL.A+B,
SC.A, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **CHIȚU ALIN-MUGUREL,
STR. OSTROVENI, NR.1, BL.A23, SC.D,
AP.18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **TILIAKOS ATHANASIOS, STR.
MIRĂSLĂU, NR.39A, MĂGURELE, IF, RO;**
• **MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO**

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(20) din HG nr. 547/2008*

(54) **BATERIE CU MEMBRANĂ CERAMICĂ DE TIP NASICON
ȘI PROCEDEU DE FABRICARE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o baterie cu membrană ceramică de tip NASICON și la un procedeu de fabricare a acesteia. Procedeu, conform invenției, se referă la obținerea unei baterii cu conductivitate ionică ridicată a ionilor de Na, stabilitate electrochimică și robustețe mecanică, asamblată pornind de la un electrolit solid, membrana ceramică NASICON, Na metalic, un disc din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă, care sunt asamblate într-o incintă de tip glove-box sub atmosferă de Ar de înaltă puritate, prin roluire mecanică într-o singură etapă utilizând un mecanism ajustabil cu role alcătuit dintr-un corp principal (1) din oțel, suporti pârghie (2), un ax filetat (3), o pârghie de acționare (4), o piesă suport (5), un braț de contact (6), opritori (7), un troncon de acționare (14), un braț rolă (16), role de asamblare (17), o placă de presiune (19), un ghidaj de placă de presiune (20), un element de presare (21), un arc de presare (23) și un suport intermediar baterie (28).

Revendicări inițiale: 2

Revendicări amendate: 3

Figuri: 5

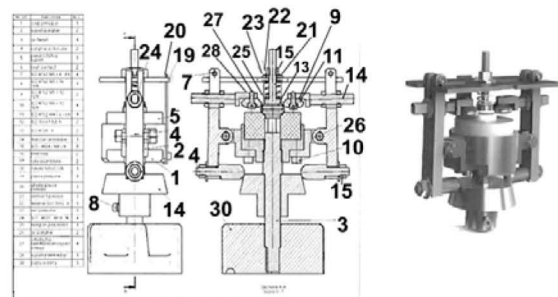


Fig. 1

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2022 0795
Data depozit	06-12-2022

Anexa 4

54

Documentație tehnică

Baterie cu membrană ceramică de tip NASICON și procedeu de fabricare a acesteia

Descrierea invenției

Invenția se referă la obținerea unei baterii care conține o membrană ceramică NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 3$) cu conductivitate ionică ridicată a ionilor de Na, stabilitate electrochimică, robustețe mecanică și procesabilitate ușoară la un cost scăzut, asamblată printr-un procedeu de roluire. Pornind de la un electrolit solid (membrana ceramica NASICON), Na metalic, un separator din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă, s-a realizat asamblarea bateriei într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate (oxigen și apă < 1,0 ppm). Procedeu de obținere a bateriei, constă în asamblarea elementelor constructive, prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare. Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în: etanșeitate a bateriei, limitarea tensiunilor mecanice ce apar în membrana de NASICON, posibilitatea dimensionării bateriei într-un interval definit și în ergonomia mecanismului ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Emisiile excesive de CO_2 din arderea combustibililor fosili sunt principalele cauze ale schimbărilor climatice și ale poluării mediului, sunt problemele globale care trebuie rezolvate pentru o societate durabilă. Aceste probleme necesită dezvoltarea de noi tipuri de sisteme și tehnologii pentru conversia și stocarea energiei bazate pe energie regenerabilă. Cererea în creștere pentru utilizarea eficientă a energiei regenerabile a condus la dezvoltarea diferitelor tipuri de sisteme de stocare a energiei (ESS) [1]. Energiile regenerabile au apărut ca alternative curate pentru a depăși criza de mediu și energetică a energiilor fosile. Cu toate acestea, din cauza disponibilității alternative a surselor de energie regenerabilă, bateriile reîncărcabile au fost considerate inevitabil ca intermediari cheie pentru partajarea lor [1]. Scopul principal al ESS este de a stoca energie regenerabilă și de a o utiliza cu eficiență energetică ridicată la cerere. În prezent, tehnologia bateriilor litiu-ion (LIB) este o tehnologie matură a bateriilor care deține o poziție majoră pe piața ESS datorită densității ridicate de energie (aprox. 300 Wh kg^{-1}), ciclabilității îndelungate (≥ 2000 de ori) și energiei competitive, cost ($250\text{--}400 \text{ \$ kWh}^{-1}$). Cu toate acestea, utilizarea durabilă pe termen lung a acestora poate fi limitată din cauza creșterii semnificative a prețurilor la materiile prime care conțin Li, din cauza cererii crescânde de LIB în vehiculele electrice și ESS-uri la scară mare și datorită distribuției lor geografice limitate [2]. Bateriile reîncărcabile cu apă de mare (SWB) sunt considerate alternative durabile la bateriile Li-ion datorită utilizării unei surse nelimitate și gratuite de materiale active cu ioni de Na [1].



Recent a fost introdusă o nouă baterie reîncărcabilă, ieftină și ecologică, folosind apă de mare (naturală și din abundență), ca material activ. Celula electrochimică de testare este formată din două compartimente, un anod și un catod, care sunt separate de un electrolit ceramic NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) [2]. Stabilitatea în contact cu electrolitii neapoși și apa de mare este de o importanță semnificativă în bateriile cu membrana ceramică NASICON pentru un ciclu de viață lung. Nu s-a observat încă o degradare notabilă a morfologiei suprafeței și conductivității ionice a NASICON după 600 de cicluri de teste sau peste 5 luni de teste de imersie în apă de mare. Spre deosebire de bateriile reîncărcabile convenționale, cum ar fi bateriile cu litiu-ion, plumb-acid, hidrură de nichel-metal, bateriile hibride cu membrană NASICON sunt încărcate și descărcate folosind apă de mare naturală ca material activ; prin urmare, sunt potrivite ca surse de energie principale sau auxiliare în diverse sectoare marine și aplicații tipice de stocare a energiei. Aplicațiile posibile ale bateriilor cu apă de mare sunt împărțite în trei categorii în funcție de scara energetică: mici (<1 kWh), medii (1–10 kWh) și mari (>1 MWh)[3].

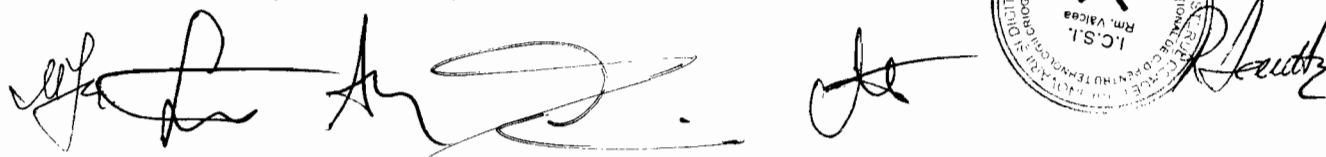
Bateriile cu apă de mare (SWB) sunt sisteme promițătoare de stocare a energiei pentru viitor, datorită utilizării lor ecologice a apei de mare abundente ca sursă ieftină de materiale catodice active cu ioni de Na. SWB-urile sunt de obicei operate prin două reacții, (i) reacția de evoluție a oxigenului (OER) la încărcare și (ii) reacția de reducere a oxigenului (ORR) la descărcare, care au loc pe colectorul de curent imersat în apa de mare pe partea catodului [4].

Literatura de specialitate prezintă diverse lucrări publicate privind importanța bateriilor hibride cu membrană NASICON. Astfel, a fost fabricată o baterie hibridă cu NASICON, de formă dreptunghiulară, în vederea obținerii de performanțe superioare în comparație cu predecesorul său în formă cilindrică, tip monedă. În bateria fabricată, catodul și anodul sunt separate de un electrolit solid de formă pătrată ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) care transferă selectiv ionii Na^+ din apa de mare în partea anodului. Cu toate acestea, eficiența globală (adică tensiunea și/sau eficiența energetică) și performanța de putere a SWB-urilor sunt limitate de cinetica lentă a reacției de evoluție a oxigenului (OER) și a reacției de reducere a oxigenului (ORR) pe colectorul de curent al catodului SWB. În general, procesul de stocare și livrare a sarcinii electrice prin stratul dublu electric (EDL) este mult mai rapid în comparație cu OER/ORR și alte reacții Faraday. Pentru a îmbunătăți performanța SWB-urilor, s-a folosit beneficiul formării EDL împreună cu activitatea catalitică a OER/ORR, utilizând o suprafață mare comercială (aprox. $2038 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) și o pânză hidrofilă de carbon activ (ACC) utilizat precum colector de curent la catod. S-a constatat că SWB cu ACC a arătat un decalaj de tensiune redus (0,49 V), eficiență energetică ridicată (86%), capacitate îmbunătățită a ratei și performanță îmbunătățită a puterii ($16,2 \text{ mW cm}^{-2}$) în comparație cu cele ale SWB operate cu suprafață mai mică, adică cu pânză de carbon de suprafață ($2,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 1,24 V, 71% și, respectiv, $5,5 \text{ mW cm}^{-2}$). Aceste constatări sugerează că hibridizarea proceselor EDL și OER/ORR pe partea catodică a SWB poate



îmbunătăți performanța generală. Performanța îmbunătățită a noului design este atribuită conductivității crescute și utilizării eficiente a spațiului sistemului. Numărul crescut de celule electrochimice cu baterii dintr-un stack mărește proporțional puterea de ieșire. Numărul crescut de celule, are avantajul de a reduce defazajul tensiunii electrice de încărcare/descărcare, ceea ce sporește în consecință eficiența energetică a întregului sistem. Acest tip de baterie poate fi utilizat cu o stabilitate operațională remarcabilă la tensiune înaltă și densitate mare de energie, ceea ce este de mare importanță în progresul sistemelor de stocare electrochimică. În ceea ce privește conceptul principal de SWB-uri reîncărcabile, care funcționează cu configurație cu catod deschis în apa mării, se așteaptă ca aplicarea acestui sistem în sursele de energie marine, offshore și de pe litoral sau stocarea energiei, să fie adecvată. Eficiența generală a unei baterii prin combinarea unui anumit număr de aceste celule unitare depinde în mare măsură de performanța celulelor individuale, în care celula cea mai slabă este de cea mai mare importanță [1]. *Dezavantajul* acestei metode constă în calitatea conectorilor, etapa de etanșare și asamblarea anodului și catodului care ar trebui să fie optimizate cu atenție într-un proces de fabricație reproductibil pentru a maximiza performanța celulelor unitare. Astfel, etapele de fabricare a celulei ar trebui îmbunătățite în mod constant pentru a stabili un produs rentabil și de înaltă calitate.

A fost realizată o baterie reîncărcabilă cu membrană NASICON, folosind apă de mare naturală ca material activ. Bateria este formată din două compartimente, un anod și un catod, care sunt separate de un electrolit ceramic NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$). Compartimentul anodului este compus dintr-un anod de sodiu metalic atașat la un colector de curent și un electrolit lichid neapos. Partea catodică constă dintr-un colector de curent catodic și de apă de mare. Folosind apă de mare care conține ioni Na^+ și Cl^- , bateria funcționează pe baza reacțiilor redox ale ionilor Na^+ din partea anodului și a reacțiilor simultane de evoluție/reducere ale O_2 și Cl_2 gazos în apa de mare pe partea catodului, în timpul proceselor de încărcare și descărcare. Pentru a îmbunătăți cinetica reacțiilor catodice din apa de mare, s-au folosit câțiva electrocatalizatori, cum ar fi Pt/C (20% în greutate), Vulcan XC-72R, oxid de cobalt mangan (CMO) și carbon poros (PC), către reacția de evoluție a oxigenului (OER) și /sau reacția de reducere a oxigenului (ORR). Proprietățile electrochimice ale bateriilor au fost investigate prin procesul de încărcare-descărcare galvanostatică la o rată de curent de $0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ timp de 10 ore la fiecare pas. Celulele care utilizează electrocatalizatori au prezentat un ΔV mic în comparație cu celulele fără electrocatalizatori (HCF gol); media ΔV în timpul ciclurilor repetate a fost estimată la 0,86 V, 0,66 V și 0,45 V pentru celulele fără electrocatalizatori HCF, acoperite cu Vulcan și, respectiv, acoperite cu Pt/C. Celula încărcată cu Pt/C a afișat cea mai bună performanță a celulei dintre cele trei celule, deși problema costurilor ridicate rămâne încă o provocare pentru implementarea sa practică. Prin urmare, s-au folosit electrocatalizatori cu costuri reduse, cum ar fi nanoparticulele PC și CMO. Profilurile de tensiune de încărcare-descărcare ale celulelor



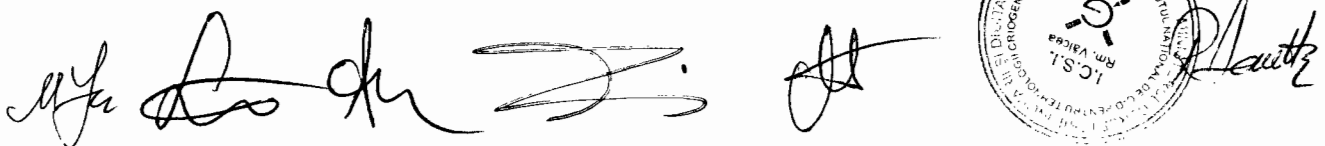
care utilizează catalizatorii PC și CMO au prezentat valori ΔV (aprox. 0.6 V) aproape comparabile cu cele ale celei care utilizează Pt/C (ΔV aprox. 0.45 V). Celulele PC și CMO au prezentat un ciclu bun de funcționare. S-au determinat rezistențele interne totale ale celor cinci celule prin panta curbelor de polarizare măsurate la o rată de scanare de 0.05 mV s^{-1} . Celula cu catalizator pe baza de Pt/C și celula cu catalizator PC au prezentat rezistențe interne relativ mici de aprox. 297Ω și, respectiv, 307Ω , comparativ cu cele ale altor celule. Aceste constatări arată că electrocatalizatorii pentru OER/ORR în apa de mare joacă un rol semnificativ în îmbunătățirea performanței bateriei. Cu toate acestea, sunt necesare cercetări suplimentare pentru a dezvolta electrocatalizatori cu costuri reduse și de înaltă performanță pentru a asigura stabilitatea ciclică pe termen lung și funcționarea cu valori ridicate ale curentului electric, a sistemelor de baterii [2].

Într-o baterie de apă de mare (SWB) s-a analizat formarea stratului dublu electric (EDL) într-un sistem hibrid de stocare a energiei (HES) și s-au utilizat calitățile acestuia împreună cu activitățile electrocatalitice (OER și ORR) folosind materiale colectoare de curent pe bază de carbon. Materialele colectorilor de curent utilizate în SWB-uri au fost pânză hidrofilă de carbon activ (ACC; ACC-5092-20, Wizmac) și pânză de carbon (CF; pe bază de PAN, CNF). ACC și CF cu diametre de 14 mm au fost utilizate ca colector de curent pe partea catodică a SWB, în mod individual. Masa reală a colectorilor de curent ACC și CF a fost de 15 mg/cm^2 și, respectiv, 45 mg/cm^2 . Înainte de utilizare în SWB, CF a fost tratat termic la $500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore în condiții ambientale pentru activare pentru a crește hidrofilitatea sa. ACC a fost utilizat fără niciun tratament datorită naturii sale hidrofile inerente. Apa de mare naturală a fost folosită după filtrarea în vid. Electrocul anod de sodiu pentru SWB (semi-celulă) a fost preparat prin atașarea metalului de Na pe suprafața discului de oțel. Electrocul anod de carbon dur pentru SWB fără metal a fost un electrod comercial (Aekyung Petrochemical, Coreea) compus din carbon dur (90% în greutate) acoperit cu folie de aluminiu. Înainte de utilizare, electrocul anodului de carbon dur a fost uscat la $80 \text{ }^\circ\text{C}$ într-un cuptor. Diametrul electrocului anodic a fost de 14 mm, iar masa anodului de Na a fost de 3.3 mg/cm^2 pentru fiecare ansamblu de celule. Un electrolit organic (1 M NaCF_3SO_3 în TEGDME), a fost utilizat în partea anodului. Electrolitul solid NASICON, cu compoziție de $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 2$) a fost utilizat pentru a separa secțiunile catodice și anodice de apa de mare. Grosimea și aria reală a electrolitului ceramic NASICON au fost de 1 mm grosime și o suprafață de 2 cm^2 . Performanțele de încărcare-descărcare ale SWB-urilor preparate cu CF și ACC au fost testate timp de 8 ore la un curent de 0.2 mA (0.13 mA cm^{-2}), iar rezultatele obținute pe profilurile de încărcare-descărcare ale SWB preparate cu ACC au fost diferite de cele care conțineau CF. SWB preparat cu CF a prezentat un platou de tensiune la valoarea de 3.94 V în profilul de încărcare și 2.61 V în profilul de descărcare, care a fost atribuit OER și, respectiv, ORR. În schimb, SWB cu ACC a arătat două tipuri de regiuni de tensiune în profilele de



încărcare și descărcare; regiunile de pantă și platou de tensiune. În profilul de încărcare, regiunea pantei de la 2.78 la 3.55 V a fost atribuită adsorbției ionilor pentru formarea EDL, iar regiunea de platou după 3.55 V a apărut din reacția OER. În profilul de descărcare, regiunea pantei de la 3.58 la 2.88 V a fost atribuită desorbției ionilor din EDL și regiunea platoului de 2.88 V a provenit din reacția ORR. S-a remarcat faptul că testele de încărcare-descărcare galvanostatică au confirmat aceste rezultate. S-a constatat că procesul de formare a stratului EDL din ACC-SWB contribuie cu aprox. 50% din capacitatea totală a bateriei, care a fost testată timp de 8 ore la 0.2 mA. În schimb, contribuția de capacitate a procesului de formare EDL din CF-SWB este < 2%. Potențialul maxim, în timpul încărcării și descărcării SWB care conține CF, a fost atins în aproximativ 30 de minute, iar după aprox. 3 h 45 min pentru ACC datorită formării EDL. În plus, valoarea maximă a potențialului observat la sfârșitul ciclului de încărcare/descărcare a fost de 3.64 V și, respectiv, 2.81 V pentru SWB preparat cu ACC, ceea ce indică valori mai bune decât în cazul SWB care conțin CF (3.94 V și 2.61 V), indicând un raport OER/ORR cu activitate electrocatalitică îmbunătățită în ACC-SWB. Această activitate electrocatalitică îmbunătățită, OER/ORR, se datorează caracteristicilor suprafeței mai mari ale ACC. Suprafața activă mai mare pentru OER/ORR, îmbunătățește în cele din urmă cinetica reacției și asigură un suprapotențial mai mic. Astfel, SWB preparat cu ACC a arătat o eficiență energetică mai mare de 86% comparativ cu cea a CF-SWB (71%). Caracterizarea electrochimică a confirmat că hibridizarea procesului EDL cu activități electrocatalitice (OER/ORR) la colectorul de curent catodic al SWB a fost avantajată de suprafața mare a ACC. Aceste rezultate oferă mecanismul procesului electrochimic hibrid la catodul SWB-urilor și evidențiază avantajele acestuia pentru îmbunătățirea eficienței tensiunii electrice și a performanței puterii electrice, atunci când se utilizează colectori de curent cu suprafață mare [4]. Această baterie poate oferi o capacitate mare de stocare a energiei, dar prezintă *dezavantajul* unei puteri electrice scăzute din cauza apariției proceselor OER și ORR pe colectorul de curent catodic. Procesele OER și ORR sunt procese electrochimice lente din punct de vedere cinetic.

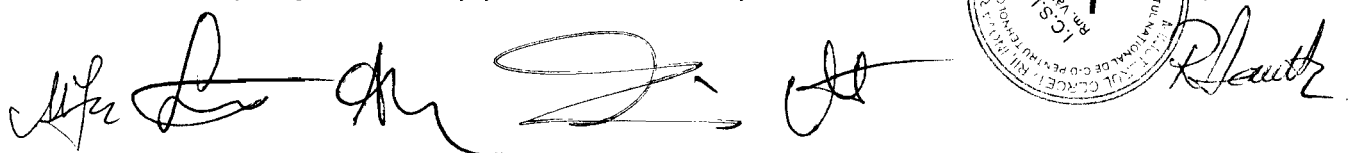
A fost construită o baterie reîncărcabilă care utilizează apa de mare și constituenții săi chimici ca materiale anod/catod. Bateria este compusă din Na⁺ metalic/lichid neapos/electrolit solid/apă de mare, electrolitul lichid neapos utilizat fiind NaClO₄ 1 M în carbonat de etilenă: carbonat de dietil (raport de volum 1:1). Contactul direct între apa de mare care merge la electrodul pozitiv și electrolitul lichid din compartimentul electrodului negativ a fost separat de electrolitul solid de tip NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂), care are o cristalinitate bună și o conductivitate rapidă a ionilor Na⁺ de peste 7.0 × 10⁻⁴ S cm⁻¹ la temperatura camerei. S-a analizat mecanismul electrochimic al bateriei reîncărcabile de apă de mare care utilizează apa de mare ca material catodic. Sodiul este extras din apa de mare în timpul încărcării bateriei, iar apoi este descărcat cu oxigenul molecular dizolvat în apa de mare, *funcționând ca oxidanți*



The bottom of the page features several handwritten signatures in black ink. To the right of the signatures is a circular official stamp. The stamp contains the text 'INSTITUTUL DE CHIMIE' at the top, 'ROMANIA' at the bottom, and 'I.C.S.I.' in the center. There is also a small logo in the center of the stamp.

pentru a produce electricitate. Apa de mare furnizează atât materiale anodice (Na^+) cât și catodice (O_2) pentru bateria propusă. S-a constatat că, există o diferență mare între valorile tensiunii celulei la reacția Na cu H_2O și O_2 sau doar cu H_2O , deoarece O_2 dizolvat poate fi implicat în reacția electrodului pozitiv sau nu. Astfel tensiunea de descărcare de aprox. 2.9 V (Na^+/Na^0), la reacția Na cu H_2O și O_2 , a fost mult mai mare decât tensiunea de 1.88 V (Na^+/Na^0) pentru reacția Na cu H_2O , dar similară cu tensiunea de 3.11 V (Na^+/Na^0) pe descărcare, sugerând implicarea O_2 în reacția electrodului pozitiv. Pe baza tensiunii de descărcare (aprox. 2.9 V) cu participarea O_2 și a tensiunii de încărcare (aprox. 4.1 V) cu evoluția Cl_2 în timpul primului ciclu, s-a obținut o eficiență a tensiunii electrice de aproximativ 73 % la o rată de curent de 0.1 mA cm^{-2} [5].

A fost produsă o baterie dreptunghiulară de 3 Ah cu apă de mare cu o energie nominală de 8 Wh. Celulele dreptunghiulare sunt fabricate folosind următoarele etape de prelucrare: tăierea/decuparea filmelor laminate, atașarea la filmul laminat a unei membrane NASICON (cu dimensiunea de $21 \text{ mm} \times 19 \text{ mm}$ și 0.8 mm în grosime) și a unui cadru de aluminiu, atașarea unui colector de curent din oțel inoxidabil, introducerea unui anod și a unui electrolit neapos, etanșarea marginilor celulei și asamblarea compartimentului anodului cu un colector de curent catodic (pânză de carbon). Compartimentul anodic asamblat al celulei dreptunghiulare, are un conector electric din oțel inoxidabil și 12 membrane NASICON a căror suprafață este expusă aerului. După etapa de atașare a colectorului de curent catodic la un cadru de plasă de titan (plumb electric), s-a obținut o celulă dreptunghiulară finală cu module prototip, de tip I și II, care sunt compuse din 40 și, respectiv, 200 de celule. Compartimentul catodic joacă un rol esențial în performanța energetică, eficiența energetică și stabilitatea ciclului bateriilor de apă de mare. Deși reacția OER este favorizată termodinamic față de reacția de formare a hipocloritului în apa de mare ($\text{pH} \approx 8$), ambele reacții pot concura între ele în timpul oxidării apei de mare prin procesul de încărcare, datorită cineticii lente a OER în apa de mare. S-au folosit colectori de curent carbonici, disponibili comercial, precum pâslă de carbon și pânză de carbon, care au de obicei costuri reduse, sunt ușor de manevrat, bune conductoare electrice și electrochimic stabile în apă de mare. Compartimentul anodic al bateriilor de apă de mare, împărtășește tehnologiile anodice și electrolitice non-apoase ale NIB-urilor convenționale. Carbonul dur, ieftin, cu stabilitate în cicluri de încărcare-descărcare și potențial redox scăzut este considerat un candidat promițător ca anod pentru bateriile de apă de mare. În plus, anozii bateriilor ar trebui să conțină elemente de aliere și reacție de conversie de capacitate mare într-o oarecare măsură, astfel încât să crească capacitatea celulei și, prin urmare, densitatea de energie. Pentru un anod de Na metallic de capacitate mare, dar foarte reactiv, s-a folosit un electrod structurat în rețea 3D, compus dintr-un metal Na, impregnat într-un colector de curent din pânză de carbon (Na/CC) ca anod, în celule dreptunghiulare de tip pouch. Celulele de apă de mare care utilizează anodul Na/CC au



The bottom of the page features several handwritten signatures in black ink. To the right of the signatures is a circular official stamp. The stamp contains the text 'ROMANIA' at the top, 'ACADEMIA ROMANA DE STIINTE' around the inner edge, and 'INSTITUTUL ROMAN DE METALURGIE' around the outer edge. In the center of the stamp, there is a small diagram of a battery cell with a plus sign on the right and a minus sign on the left, connected by a vertical line.

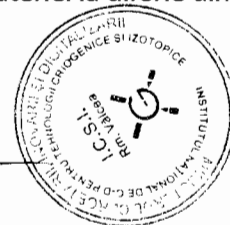
prezentat performanțe în ciclu de încărcare-descărcare foarte stabile, cu defazaj între tensiuni relativ îngust, în comparație cu cele observate atunci când anodul metalic convențional de Na a fost atașat pe un colector de curent din oțel inoxidabil. Astfel, acest fenomen de formare a produselor secundare și impregnate în timpul funcționării bateriei ar trebui abordate pe termen lung. Deoarece sistemul de baterii poate fi încărcat și descărcat folosind orice soluție apoasă care conține Na^+ , cum ar fi apa sărată (NaCl apos până la ≈ 6 m), pe lângă apa de mare naturală, sunt disponibile mai multe opțiuni pentru sursa de Na^+ [3].

A fost concepută o celulă hibridă Na-CO_2 utilizând dioxidul de carbon ca resursă utilă. Pentru testarea sistemului hibrid Na-CO_2 , s-a achiziționat de la 4TOONE Co un sistem comercial Na-air (bateria de apă de mare) și s-a modificat în sistem hibrid Na-CO_2 . Sistemul hibrid Na-CO_2 este compus din Na metalic / electrolit organic / electrolit solid / electrolit apos / catod. Pentru electrolitul organic, a fost utilizat trifluormetansulfonat de sodiu 1 M în tetraetilen glicol dimetil eter (TEGDME) și ca electrolit solid a fost folosit $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ de tip NASICON cu o grosime de 1 mm și un diametru de 16 mm. Pentru electrolitul apos, s-a folosit apă de mare. Catodul a fost preparat prin acoperirea prin picurare a cernelii catalizatorului (cerneală Pt/C+IrO_2) pe pâslă de carbon cu o densitate de încărcare de 2 mg cm^{-2} . Densitatea de curent a fost normalizată cu densitatea de încărcare a catalizatorilor. Un conector de titan a fost folosit ca colector de curent al catodului, iar electrolitul apos a fost saturat cu CO_2 la o rată de 50 ml min^{-1} în condiții ambiante, pentru măsurători electrochimice în sistem hibrid Na-CO_2 . Dezavantajul acestui sistem constă în faptul că, reacția de descărcare a celulei hibride Na-CO_2 este relativ lentă din cauza conductibilității scăzute a electrolitului ceramic NASICON, care poate permite să treacă numai ionii de Na^+ [6].

În general, principalele dezavantaje ale sistemelor de baterii menționate le constituie etapele de fabricare, ce includ:

- calitatea conectorilor;
- etanșarea și asamblarea anodului și catodului, care ar trebui să fie optimizate cu atenție;
- utilizarea de electrocatalizatori cu costuri mari;
- putere scăzută din cauza apariției proceselor OER și ORR pe colectorul de curent catodic.

Bateria care conține o membrană ceramică de tip NASICON, conform invenției, a fost asamblată printr-un procedeu de roluire într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare, eliminând din dezavantajele menționate anterior, prin etanșitate, limitarea tensiunilor mecanice în membrana NASICON precum și posibilitatea scalării bateriei la diferite dimensiuni, prin reconfigurarea mecanismului de ansamblare.



Handwritten signatures and a circular stamp are present at the bottom of the page.

47

Procedeu, conform invenției, utilizează pentru partea anodică, electrolitul solid (membrana NASICON) care a fost atașat de capacul superior al bateriei cu membrană ceramică, izolat cu un material dielectric din polipropilenă, și sigilat cu un adeziv siliconic (Zhermack ZA 22 RTV) rezistent la apa de mare. Na metalic (99,9%, Sigma Aldrich) a fost depus pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderență și conductivitate electrică. Între metalul de Na și membrana NASICON a fost introdus un element separator din polietilenă, cu grosimea de 16 μm și diametrul de aprox. 19 mm. Ansamblul elementelor componente a fost realizat într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate (oxigen și apă < 1,0 ppm).

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în: etanșeitate, limitarea tensiunilor mecanice ce apar în membrana ceramică de NASICON, posibilitatea dimensionării bateriei într-un interval definit și în ergonomia mecanismului ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Procedeu de asamblare conform prezentei invenții include o metodologie de lucru ce utilizează un mecanism cu role, ce nu prezintă dificultăți tehnologice de utilizare, activitățile de operare, exploatare și control, fiind ușor de executat pe parcursul întregului proces. Procedeu e economic, iar materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

Bateria cu membrană ceramică NASICON a fost asamblată prin următoarea procedură: pentru compartimentul anod, electrolitul solid (membrana NASICON) a fost atașat de capacul superior rotund și perforat (partea superioară a anodului) din polipropilenă. Na metalic (99,9%, Sigma Aldrich) a fost depus pe suprafața unui disc din oțel inoxidabil, urmând apoi a se injecta electrolitul organic (aproximativ 50 μl). Separatorul de polietilenă cu grosimea de 16 μm și diametrul de aprox. 19 mm a fost introdus între metalul de Na și membrana de NASICON, iar apoi capacul superior și partea inferioară a anodului au fost sigilate folosind un adeziv siliconic (Zhermack ZA 22 RTV). Pentru electrolitul organic, a fost utilizat trifluormetansulfonat de sodiu 1 M (NaCF_3SO_3 , Sigma-Aldrich Co.) în tetraetilen glicol dimetil eter (TEGDME, Sigma-Aldrich Co.), iar ca electrolit solid a fost folosit NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) cu o grosime de aprox. 1 mm și un diametru de aprox. 19 mm. Asamblarea bateriei a fost realizată într-o incintă de tip glove-box sub o atmosferă de Ar de înaltă puritate (oxigen și apă < 1,0 ppm).

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unei baterii cu membrană ceramică NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 3$) cu conductivitate ionică ridicată a ionilor de Na, stabilitate electrochimică, robustețe mecanică și procesabilitate ușoară la un cost scăzut, asamblată printr-un procedeu de roluire.

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu, pornind de la un electrolit solid (membrana NASICON), Na metalic, un separator din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă, a fost asamblată o baterie cu membrană ceramică de tip NASICON. Procedeu de asamblare a



The bottom of the page features several handwritten signatures in black ink. To the right, there is a circular official stamp from the Romanian Patent Office (Oficiul Național de Brevete). The stamp contains the text: 'ROMANIA', 'OFICIUL NAȚIONAL DE BREVETE', 'ROMANIA', 'Căminul 10, Sector 1, București', and 'ROMANIA'. A signature is written over the stamp.

bateriei constă în asamblarea elementelor constructive, prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Elementele de noutate științifică derivă din asamblarea bateriei prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare, cu scopul unei bune etanșeități, a limitării tensiunilor mecanice ce apar în membrana de NASICON, a posibilității dimensionării bateriei într-un interval definit și a ergonomiei mecanismului ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Descrierea detaliată a invenției

Bateria cu membrană ceramică de tip NASICON, conform invenției, se obține pornind de la un electrolit solid (membrana NASICON), Na metalic, un disc din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă. Fabricarea bateriei cu membrană ceramică de tip NASICON constă într-un procedeu de asamblare a bateriei, prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare, cu costuri reduse, printr-un procedeu descris în Figurile 1 și 2. Mecanismul pentru asamblare se compune dintr-un corp principal din oțel (1) montat pe axul cu filet (3). Acesta se deplasează în lungul axei sale rotindu-se în corpul principal prin înșurubare. Tot o mișcare în lungul axului cu filet (dar numai de translație, prin culisare) efectuează piesa suport (5). În relație cu corpul principal al mecanismului, aceasta se rotește, prin urmare, solidar cu axul filetat. Împreună cu el se va roti suportul intermediar (28), prevăzut cu un locaș pentru așezarea fermă a bateriei cu membrană ceramică NASICON de asamblat/etanșat. Acest suport intermediar poate avea dimensiuni diferite pentru a adapta mai multe dimensiuni/forme de baterii. Pe corpul principal (1) al mecanismului se montează doi suportți pârghie (2), pe fiecare având câte o pârghie de acționare (4) care oscilează pe suport în jurul axului pârghie (26). Pârghia de acționare (4) este prevăzută la un capăt cu un braț de contact (6), iar la celălalt capăt cu o rolă de asamblare (17) atașată pe un braț rolă (16). Ansamblul braț rolă (16), rola de asamblare (17) se pot regla pe capătul oscilant al pârghiei de acționare (4) rezultând astfel o lungime variabilă de acționare și o distanță mai mare sau mai mică față de brațul de contact, dar mai ales față de suportul intermediar (28) în care se află bateria cu membrană NASICON (18). Cu ajutorul unor piulițe (24) se pot regla și distanța rolelele de asamblare (17) față de pârghia de acționare (4), invers decât distanța sa față de axul filetat (3), respectiv axul corpului principal (1). În partea mediană a axului filetat (3) este fixat un troncon de acționare (14) care se va mișca solidar cu axul filetat (3) și care acționează cele două brațe de contact (6) care alunecă pe suprafața conului. La capatul inferior se află baza matriței (30) un suport masiv prevăzut atât pentru sprijin, cât și pentru a permite acționarea manuală cu forță a axului filetat (3) în piulița corpului principal (1). Prin urmare, rotația aplicată ansamblului matriței față de bază (30) acționează prin axul filetat (3) axial în sus prin corpul principal (1), cu o rotație relativă față de acesta



(înfiletare). Pe piesa tronconică de acționare (14) se vor deplasa brațele de contact (6), diametrul pe care alunecă acestea mărindu-se, iar ansamblul pârgheii (6, 4, 16) acționând rolele de asamblare (17) către axul matriței, dar și în jos spre capacul bateriei (18). Forța către capacul inferior al bateriei (27) este de presare atât în jos cât și axial, ceea ce determină deformarea sa cuprinzând evazarea capacului superior al bateriei și închiderea / etanșarea acesteia. Pentru ca bateria (18) să rămână fixată în suportul intermediar (28) în tot timpul operării mecanismului, un subansamblu al acestuia acționează axial elastic, de sus în jos, o forță de menținere. Pe capetele libere ale pârgheilor de acționare (4), opritorii (7) mențin o placă de presiune (19). Placa acționează printr-un arc de presiune (23) elemental de presare (21). Un tampon poliuretan (25) realizează contactul cu bateria cu membrană ceramică Nasicon, protejând-o totodata cu suprafața sa elastică. Ghidajul plăcii de presiune (20) este un element rigid care menține stabilitatea și poziția simetrică a plăcii de presiune (23) față de axul matriței.

Se prezintă în continuare un exemplu de baterie cu membrană ceramică de tip NASICON de diametru aproximativ 20 mm, fabricată conform invenției, cu următoarele componente: electrolit solid (membrana NASICON), Na metalic, un disc din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă (Figura 3 - 4 componente).

- **Figura 3** prezintă elementele componente și procesul de asamblare al bateriei cu membrană ceramică NASICON

- **Figura 4** prezintă stack-ul de testare a celulelor electrochimice cu baterii cu membrană ceramică NASICON

- **Figura 5** prezintă testarea ciclului de încărcare/descărcare a bateriei cu membrană ceramică NASICON

Au fost testate performanțele bateriei cu membrană ceramică de tip NASICON, într-o celulă electrochimică, dezvoltată de ICSI Râmnicu Vâlcea (Figura 4). Celula electrochimică a fost utilizată pentru teste de încărcare/descărcare cu apă de mare cu o concentrație de aproximativ 20 g Cl⁻/L, cu barbotare de CO₂, la un debit de 0.2 L/min. Testele de reproductibilitate au fost efectuate în celula electrochimică, folosind un catalizator de Pt/C 20%, la un curent de 1 mA. Pe încărcare s-a aplicat curent constant până la un potențial de 4 V cu durata ciclului de 1 h, în timp ce pe descărcare s-a aplicat un curent constant până la un potențial de 2.6 V. Durata experimentului a fost de aprox. 50 de ore (Figura 5).

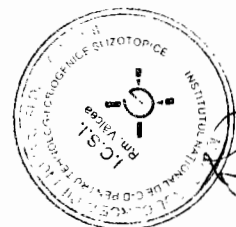
Din curbele charge/discharge de potențial, la un curent de 1 mA s-a observat că potențialul de descărcare/încărcare este de 2.64 V, respectiv, 3.78 V cu o diferența de potențial de 1.14 V.



The bottom of the page features several handwritten signatures in black ink. To the right, there is a circular official stamp of the Institute for Research and Development in Materials, Mechanics and Industrial Processes (ICSI) Râmnicu Vâlcea. The stamp contains the text 'INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE ȘI DEZVOLTARE ÎN MATERII, MECANICĂ ȘI PROCESURI INDUSTRIALE' and 'ICSI RÂMNICU VÂLCEA'.

BIBLIOGRAFIE

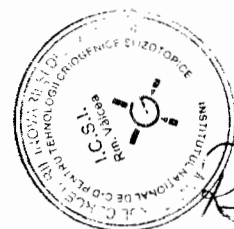
- [1] Kim, Y., Harzandi, A. M., Lee, J., Choi, Y., & Kim, Y. (2021). Design of large-scale rectangular cells for rechargeable seawater batteries. *Advanced Sustainable Systems*, 5(1), 2000106.
- [2] Han, J., Hwang, S. M., Go, W., Senthilkumar, S. T., Jeon, D., & Kim, Y. (2018). Development of coin-type cell and engineering of its compartments for rechargeable seawater batteries. *Journal of Power Sources*, 374, 24-30.
- [3] Hwang, S. M., Park, J. S., Kim, Y., Go, W., Han, J., Kim, Y., & Kim, Y. (2019). Rechargeable seawater batteries—from concept to applications. *Advanced Materials*, 31(20), 1804936.
- [4] Park, J., Park, J. S., Senthilkumar, S. T., & Kim, Y. (2020). Hybridization of cathode electrochemistry in a rechargeable seawater battery: Toward performance enhancement. *Journal of Power Sources*, 450, 227600.
- [5] Kim, J. K., Lee, E., Kim, H., Johnson, C., Cho, J., & Kim, Y. (2015). Rechargeable seawater battery and its electrochemical mechanism. *ChemElectroChem*, 2(3), 328-332.
- [6] Kim, C., Kim, J., Joo, S., Bu, Y., Liu, M., Cho, J., & Kim, G. (2018). Efficient CO₂ utilization via a hybrid Na-CO₂ system based on CO₂ dissolution. *Science*, 9, 278-285.



S-a analizat debitul de H_2 la ieșire, în timpul testului la descărcare, cu un current de 1 mA și s-a obținut o valoare de $1.4 \cdot 10^{-4}$ mL H_2 /s adică $8.4 \cdot 10^{-4}$ mL H_2 /min, echivalent cu $3.75 \cdot 10^{-4}$ mol H_2 /min.

Revendicări:

1. Procedeu de fabricare a unei baterii cu membrană ceramică de tip NASICON, este **caracterizat prin aceea** că asamblarea elementelor constructive, se realizează prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare. Pornind de la un electrolit solid (membrana NASICON), Na metalic, un disc din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă, asamblarea bateriei s-a realizat într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate.
1. Baterie cu membrană ceramică de tip NASICON, este **caracterizată prin aceea că**, poate fi utilizată într-o celulă hibridă Na-CO₂ și poate servi ca o nouă tehnologie de conversie CO₂ datorită performanțelor curbelor de încărcare/descărcare de potențial (la un curent de 1 mA, 2.64 V respectiv 3.78 V, cu o diferență de potențial de 1.14 V).



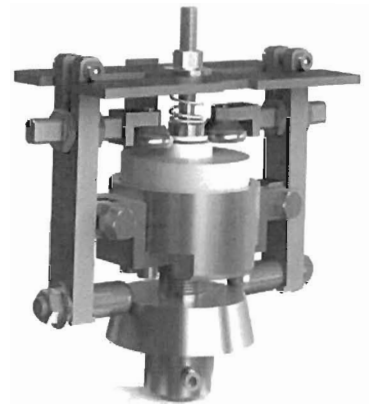
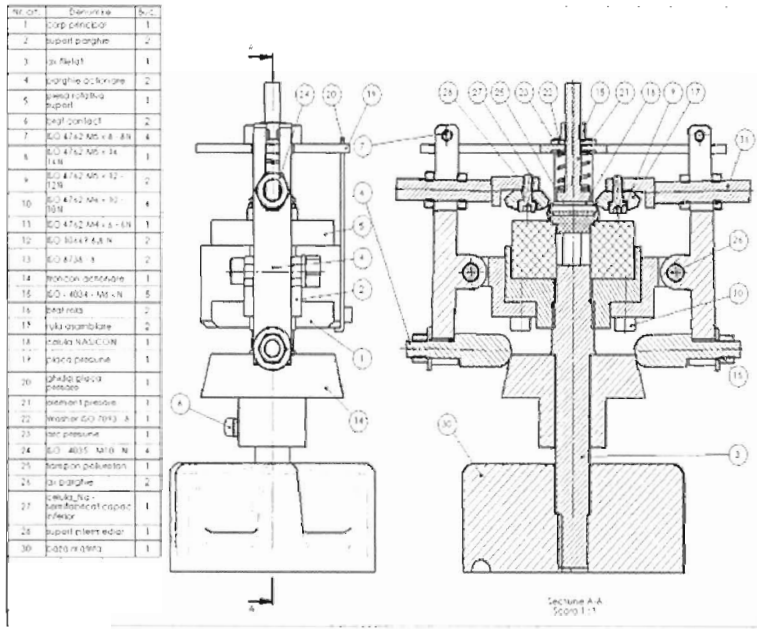


Figura 1. Mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare

[Handwritten signatures and marks]



[Handwritten signature]

41

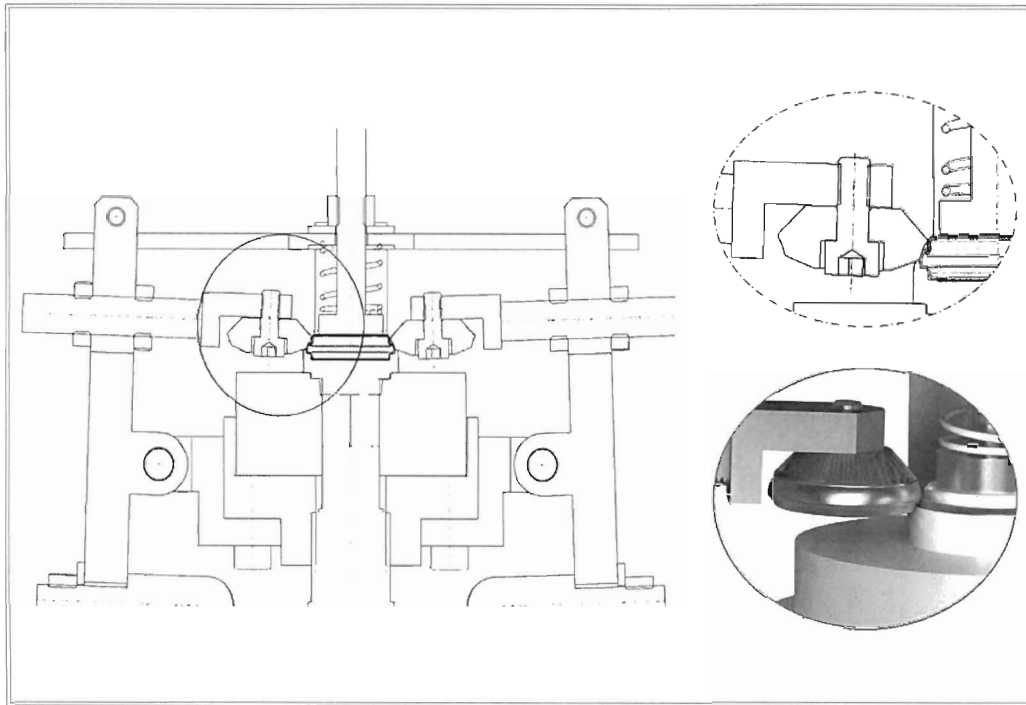
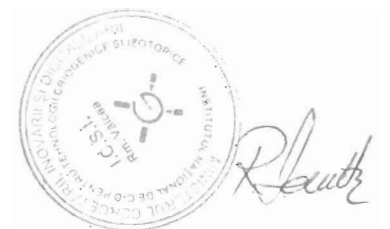


Figura 2. Mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare – detaliu procedeu de roluire mecanică

[Handwritten signatures]



40

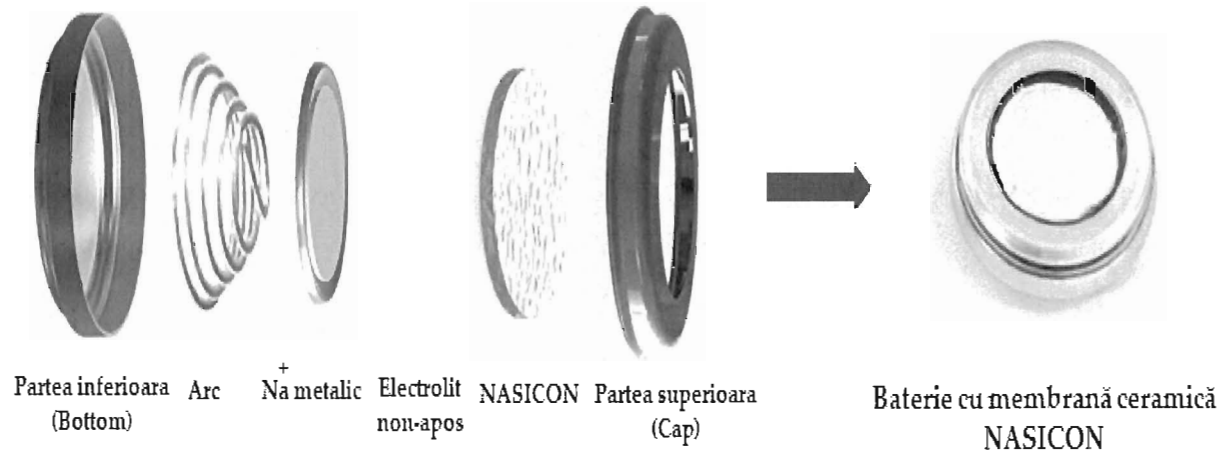


Figura 3. Elementele componente și procesul de asamblare al bateriei cu membrană ceramică NASICON

[Handwritten signatures]



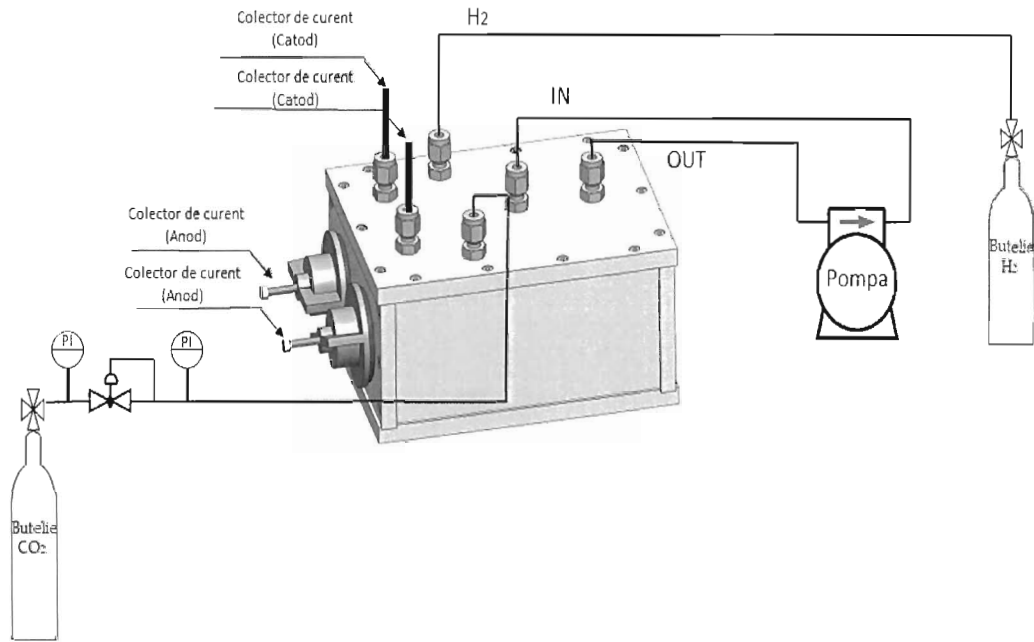


Figura 4. Stack-ul de testare a celulelor electrochimice cu baterii cu membrană ceramică NASICON

[Handwritten signature]



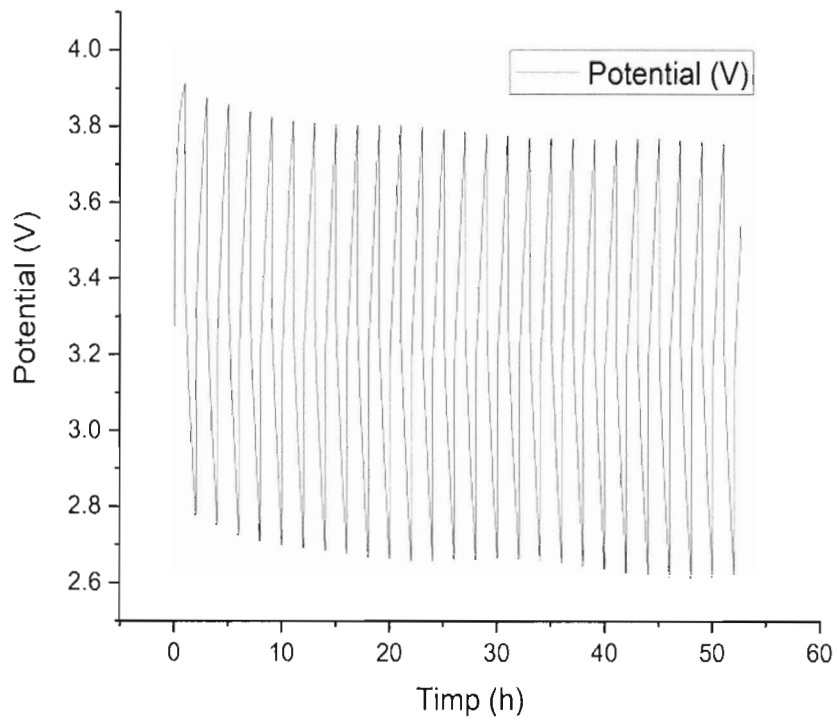


Fig. 5 Curbe charge/discharge de potențial utilizând catalizatorul Pt-C 20% barbotare cu CO_2 (debit 0.20 L/min) curent de 1 mA, ciclu de 1 oră



[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

Documentație tehnică

Baterie cu membrană ceramică de tip NASICON și procedeu de fabricare a acesteia

Descrierea invenției

Invenția se referă la obținerea unei baterii care conține o membrană ceramică NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 3$) cu conductivitate ionică ridicată a ionilor de Na, stabilitate electrochimică, robustețe mecanică și procesabilitate ușoară la un cost scăzut, asamblată printr-un procedeu de roluire. Pornind de la un electrolit solid (membrana ceramica NASICON), Na metalic, un separator din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă, s-a realizat asamblarea bateriei într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate (oxigen și apă < 1,0 ppm). Procedeu de obținere a bateriei, constă în asamblarea elementelor constructive, prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare. Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în: etanșeitate a bateriei, limitarea tensiunilor mecanice ce apar în membrana de NASICON, posibilitatea dimensionării bateriei într-un interval definit și în ergonomia mecanismului ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Emisiile excesive de CO_2 din arderea combustibililor fosili sunt principalele cauze ale schimbărilor climatice și ale poluării mediului, sunt problemele globale care trebuie rezolvate pentru o societate durabilă. Aceste probleme necesită dezvoltarea de noi tipuri de sisteme și tehnologii pentru conversia și stocarea energiei bazate pe energie regenerabilă. Cererea în creștere pentru utilizarea eficientă a energiei regenerabile a condus la dezvoltarea diferitelor tipuri de sisteme de stocare a energiei (ESS) [1]. Energiile regenerabile au apărut ca alternative curate pentru a depăși criza de mediu și energetică a energiilor fosile. Cu toate acestea, din cauza disponibilității alternative a surselor de energie regenerabilă, bateriile reîncărcabile au fost considerate inevitabil ca intermediari cheie pentru partajarea lor [1]. Scopul principal al ESS este de a stoca energie regenerabilă și de a o utiliza cu eficiență energetică ridicată la cerere. În prezent, tehnologia bateriilor litiu-ion (LIB) este o tehnologie matură a bateriilor care deține o poziție majoră pe piața ESS datorită densității ridicate de energie (aprox. 300 Wh kg^{-1}), ciclabilității îndelungate (≥ 2000 de ori) și energiei competitive, cost ($250\text{--}400 \text{ \$ kWh}^{-1}$). Cu toate acestea, utilizarea durabilă pe termen lung a acestora poate fi limitată din cauza creșterii semnificative a prețurilor la materiile prime care conțin Li, din cauza cererii crescânde de LIB în vehiculele electrice și ESS-uri la scară mare și datorită distribuției lor geografice limitate [2]. Bateriile reîncărcabile cu apă de mare (SWB) sunt considerate alternative durabile la bateriile Li-ion datorită utilizării unei surse nelimitate și gratuite de materiale active cu ioni de Na [1].

Recent a fost introdusă o nouă baterie reîncărcabilă, ieftină și ecologică, folosind apă de mare (naturală și din abundență), ca material activ. Celula electrochimică de testare este formată din două compartimente, un anod și un catod, care sunt separate de un electrolit ceramic NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) [2]. Stabilitatea în contact cu electrolitii neapoși și apa de mare este de o importanță semnificativă în bateriile cu membrana ceramică NASICON pentru un ciclu de viață lung. Nu s-a observat încă o degradare notabilă a morfologiei suprafeței și conductivității ionice a NASICON după 600 de cicluri de teste sau peste 5 luni de teste de imersie în apă de mare. Spre deosebire de bateriile reîncărcabile convenționale, cum ar fi bateriile cu litiu-ion, plumb-acid, hidrură de nichel-metal, bateriile hibride cu membrană NASICON sunt încărcate și descărcate folosind apă de mare naturală ca material activ; prin urmare, sunt potrivite ca surse de energie principale sau auxiliare în diverse sectoare marine și aplicații tipice de stocare a energiei. Aplicațiile posibile ale bateriilor cu apă de mare sunt împărțite în trei categorii în funcție de scara energetică: mici (<1 kWh), medii (1–10 kWh) și mari (>1 MWh)[3].

Bateriile cu apă de mare (SWB) sunt sisteme promițătoare de stocare a energiei pentru viitor, datorită utilizării lor ecologice a apei de mare abundente ca sursă ieftină de materiale catodice active cu ioni de Na. SWB-urile sunt de obicei operate prin două reacții, (i) reacția de evoluție a oxigenului (OER) la încărcare și (ii) reacția de reducere a oxigenului (ORR) la descărcare, care au loc pe colectorul de curent imersat în apa de mare pe partea catodului [4].

Literatura de specialitate prezintă diverse lucrări publicate privind importanța bateriilor hibride cu membrană NASICON. Astfel, a fost fabricată o baterie hibridă cu NASICON, de formă dreptunghiulară, în vederea obținerii de performanțe superioare în comparație cu predecesorul său în formă cilindrică, tip monedă. În bateria fabricată, catodul și anodul sunt separate de un electrolit solid de formă pătrată ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) care transferă selectiv ionii Na^+ din apa de mare în partea anodului. Cu toate acestea, eficiența globală (adică tensiunea și/sau eficiența energetică) și performanța de putere a SWB-urilor sunt limitate de cinetica lentă a reacției de evoluție a oxigenului (OER) și a reacției de reducere a oxigenului (ORR) pe colectorul de curent al catodului SWB. În general, procesul de stocare și livrare a sarcinii electrice prin stratul dublu electric (EDL) este mult mai rapid în comparație cu OER/ORR și alte reacții Faraday. Pentru a îmbunătăți performanța SWB-urilor, s-a folosit beneficiul formării EDL împreună cu activitatea catalitică a OER/ORR, utilizând o suprafață mare comercială (aprox. $2038 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) și o pânză hidrofilă de carbon activ (ACC) utilizat precum colector de curent la catod. S-a constatat că SWB cu ACC a arătat un decalaj de tensiune redus (0,49 V), eficiență energetică ridicată (86%), capacitate îmbunătățită a ratei și performanță îmbunătățită a puterii ($16,2 \text{ mW cm}^{-2}$) în comparație cu cele ale SWB operate cu suprafață mai mică, adică cu pânză de carbon de suprafață ($2,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 1,24 V, 71% și, respectiv, $5,5 \text{ mW cm}^{-2}$). Aceste constatări sugerează că hibridizarea proceselor EDL și OER/ORR pe partea catodică a SWB poate

îmbunătăți performanța generală. Performanța îmbunătățită a noului design este atribuită conductivității crescute și utilizării eficiente a spațiului sistemului. Numărul crescut de celule electrochimice cu baterii dintr-un stack mărește proporțional puterea de ieșire. Numărul crescut de celule, are avantajul de a reduce defazajul tensiunii electrice de încărcare/descărcare, ceea ce sporește în consecință eficiența energetică a întregului sistem. Acest tip de baterie poate fi utilizat cu o stabilitate operațională remarcabilă la tensiune înaltă și densitate mare de energie, ceea ce este de mare importanță în progresul sistemelor de stocare electrochimică. În ceea ce privește conceptul principal de SWB-uri reîncărcabile, care funcționează cu configurație cu catod deschis în apa mării, se așteaptă ca aplicarea acestui sistem în sursele de energie marine, offshore și de pe litoral sau stocarea energiei, să fie adecvată. Eficiența generală a unei baterii prin combinarea unui anumit număr de aceste celule unitare depinde în mare măsură de performanța celulelor individuale, în care celula cea mai slabă este de cea mai mare importanță [1]. *Dezavantajul* acestei metode constă în calitatea conectorilor, etapa de etanșare și asamblarea anodului și catodului care ar trebui să fie optimizate cu atenție într-un proces de fabricație reproductibil pentru a maximiza performanța celulelor unitare. Astfel, etapele de fabricare a celulei ar trebui îmbunătățite în mod constant pentru a stabili un produs rentabil și de înaltă calitate.

A fost realizată o baterie reîncărcabilă cu membrană NASICON, folosind apă de mare naturală ca material activ. Bateria este formată din două compartimente, un anod și un catod, care sunt separate de un electrolit ceramic NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$). Compartimentul anodului este compus dintr-un anod de sodiu metalic atașat la un colector de curent și un electrolit lichid neapos. Partea catodică constă dintr-un colector de curent catodic și de apă de mare. Folosind apă de mare care conține ioni Na^+ și Cl^- , bateria funcționează pe baza reacțiilor redox ale ionilor Na^+ din partea anodului și a reacțiilor simultane de evoluție/reducere ale O_2 și Cl_2 gazos în apa de mare pe partea catodului, în timpul proceselor de încărcare și descărcare. Pentru a îmbunătăți cinetica reacțiilor catodice din apa de mare, s-au folosit câțiva electrocatalizatori, cum ar fi Pt/C (20% în greutate), Vulcan XC-72R, oxid de cobalt mangan (CMO) și carbon poros (PC), către reacția de evoluție a oxigenului (OER) și /sau reacția de reducere a oxigenului (ORR). Proprietățile electrochimice ale bateriilor au fost investigate prin procesul de încărcare-descărcare galvanostatică la o rată de curent de $0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ timp de 10 ore la fiecare pas. Celulele care utilizează electrocatalizatori au prezentat un ΔV mic în comparație cu celulele fără electrocatalizatori (HCF gol); media ΔV în timpul ciclurilor repetate a fost estimată la 0,86 V, 0,66 V și 0,45 V pentru celulele fără electrocatalizatori HCF, acoperite cu Vulcan și, respectiv, acoperite cu Pt/C. Celula încărcată cu Pt/C a afișat cea mai bună performanță a celulei dintre cele trei celule, deși problema costurilor ridicate rămâne încă o provocare pentru implementarea sa practică. Prin urmare, s-au folosit electrocatalizatori cu costuri reduse, cum ar fi nanoparticulele PC și CMO. Profilurile de tensiune de încărcare-descărcare ale celulelor

care utilizează catalizatorii PC și CMO au prezentat valori ΔV (aprox. 0.6 V) aproape comparabile cu cele ale celei care utilizează Pt/C (ΔV aprox. 0.45 V). Celulele PC și CMO au prezentat un ciclu bun de funcționare. S-au determinat rezistențele interne totale ale celor cinci celule prin panta curbelor de polarizare măsurate la o rată de scanare de 0.05 mV s^{-1} . Celula cu catalizator pe baza de Pt/C și celula cu catalizator PC au prezentat rezistențe interne relativ mici de aprox. 297Ω și, respectiv, 307Ω , comparativ cu cele ale altor celule. Aceste constatări arată că electrocatalizatorii pentru OER/ORR în apa de mare joacă un rol semnificativ în îmbunătățirea performanței bateriei. Cu toate acestea, sunt necesare cercetări suplimentare pentru a dezvolta electrocatalizatori cu costuri reduse și de înaltă performanță pentru a asigura stabilitatea ciclică pe termen lung și funcționarea cu valori ridicate ale curentului electric, a sistemelor de baterii [2].

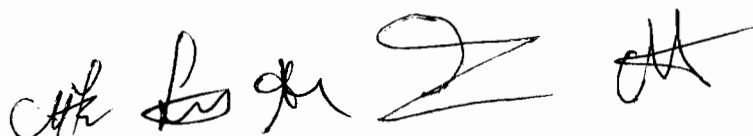
Într-o baterie de apă de mare (SWB) s-a analizat formarea stratului dublu electric (EDL) într-un sistem hibrid de stocare a energiei (HES) și s-au utilizat calitățile acestuia împreună cu activitățile electrocatalitice (OER și ORR) folosind materiale colectoare de curent pe bază de carbon. Materialele colectorilor de curent utilizate în SWB-uri au fost pânză hidrofilă de carbon activ (ACC; ACC-5092-20, Wizmac) și pâslă de carbon (CF; pe bază de PAN, CNF). ACC și CF cu diametre de 14 mm au fost utilizate ca colector de curent pe partea catodică a SWB, în mod individual. Masa reală a colectorilor de curent ACC și CF a fost de 15 mg/cm^2 și, respectiv, 45 mg/cm^2 . Înainte de utilizare în SWB, CF a fost tratat termic la $500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore în condiții ambientale pentru activare pentru a crește hidrofilitatea sa. ACC a fost utilizat fără niciun tratament datorită naturii sale hidrofili inerente. Apa de mare naturală a fost folosită după filtrarea în vid. Electrocul anod de sodiu pentru SWB (semi-celulă) a fost preparat prin atașarea metalului de Na pe suprafața discului de oțel. Electrocul anod de carbon dur pentru SWB fără metal a fost un electrocul comercial (Aekyung Petrochemical, Coreea) compus din carbon dur (90% în greutate) acoperit cu folie de aluminiu. Înainte de utilizare, electrocul anodului de carbon dur a fost uscat la $80 \text{ }^\circ\text{C}$ într-un cuptor. Diametrul electrocului anodic a fost de 14 mm, iar masa anodului de Na a fost de 3.3 mg/cm^2 pentru fiecare ansamblu de celule. Un electrolit organic (1 M NaCF_3SO_3 în TEGDME), a fost utilizat în partea anodului. Electrolitul solid NASICON, cu compoziție de $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 2$) a fost utilizat pentru a separa secțiunile catodice și anodice de apa de mare. Grosimea și aria reală a electrolitului ceramic NASICON au fost de 1 mm grosime și o suprafață de 2 cm^2 . Performanțele de încărcare-descărcare ale SWB-urilor preparate cu CF și ACC au fost testate timp de 8 ore la un curent de 0.2 mA (0.13 mA cm^{-2}), iar rezultatele obținute pe profilurile de încărcare-descărcare ale SWB preparate cu ACC au fost diferite de cele care conțineau CF. SWB preparat cu CF a prezentat un platou de tensiune la valoarea de 3.94 V în profilul de încărcare și 2.61 V în profilul de descărcare, care a fost atribuit OER și, respectiv, ORR. În schimb, SWB cu ACC a arătat două tipuri de regiuni de tensiune în profilele de

încărcare și descărcare; regiunile de pantă și platou de tensiune. În profilul de încărcare, regiunea pantei de la 2.78 la 3.55 V a fost atribuită adsorbției ionilor pentru formarea EDL, iar regiunea de platou după 3.55 V a apărut din reacția OER. În profilul de descărcare, regiunea pantei de la 3.58 la 2.88 V a fost atribuită desorbției ionilor din EDL și regiunea platoului de 2.88 V a provenit din reacția ORR. S-a remarcat faptul că testele de încărcare-descărcare galvanostatică au confirmat aceste rezultate. S-a constatat că procesul de formare a stratului EDL din ACC-SWB contribuie cu aprox. 50% din capacitatea totală a bateriei, care a fost testată timp de 8 ore la 0.2 mA. În schimb, contribuția de capacitate a procesului de formare EDL din CF-SWB este < 2%. Potențialul maxim, în timpul încărcării și descărcării SWB care conține CF, a fost atins în aproximativ 30 de minute, iar după aprox. 3 h 45 min pentru ACC datorită formării EDL. În plus, valoarea maximă a potențialului observat la sfârșitul ciclului de încărcare/descărcare a fost de 3.64 V și, respectiv, 2.81 V pentru SWB preparat cu ACC, ceea ce indică valori mai bune decât în cazul SWB care conține CF (3.94 V și 2.61 V), indicând un raport OER/ORR cu activitate electrocatalitică îmbunătățită în ACC-SWB. Această activitate electrocatalitică îmbunătățită, OER/ORR, se datorează caracteristicilor suprafeței mai mari ale ACC. Suprafața activă mai mare pentru OER/ORR, îmbunătățește în cele din urmă cinetica reacției și asigură un suprapotențial mai mic. Astfel, SWB preparat cu ACC a arătat o eficiență energetică mai mare de 86% comparativ cu cea a CF-SWB (71%). Caracterizarea electrochimică a confirmat că hibridizarea procesului EDL cu activități electrocatalitice (OER/ORR) la colectorul de curent catodic al SWB a fost avantajată de suprafața mare a ACC. Aceste rezultate oferă mecanismul procesului electrochimic hibrid la catodul SWB-urilor și evidențiază avantajele acestuia pentru îmbunătățirea eficienței tensiunii electrice și a performanței puterii electrice, atunci când se utilizează colectori de curent cu suprafață mare [4]. Această baterie poate oferi o capacitate mare de stocare a energiei, dar prezintă *dezavantajul* unei puteri electrice scăzute din cauza apariției proceselor OER și ORR pe colectorul de curent catodic. Procesele OER și ORR sunt procese electrochimice lente din punct de vedere cinetic.

A fost construită o baterie reîncărcabilă care utilizează apa de mare și constituenții săi chimici ca materiale anod/catod. Bateria este compusă din Na⁺ metalic/lichid neapos/electrolit solid/apă de mare, electrolitul lichid neapos utilizat fiind NaClO₄ 1 M în carbonat de etilenă: carbonat de dietil (raport de volum 1:1). Contactul direct între apa de mare care merge la electrodul pozitiv și electrolitul lichid din compartimentul electrodului negativ a fost separat de electrolitul solid de tip NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂), care are o cristalinitate bună și o conductivitate rapidă a ionilor Na⁺ de peste 7.0 × 10⁻⁴ S cm⁻¹ la temperatura camerei. S-a analizat mecanismul electrochimic al bateriei reîncărcabile de apă de mare care utilizează apa de mare ca material catodic. Sodiul este extras din apa de mare în timpul încărcării bateriei, iar apoi este descărcat cu oxigenul molecular dizolvat în apa de mare, funcționând ca oxidanți

pentru a produce electricitate. Apa de mare furnizează atât materiale anodice (Na^+) cât și catodice (O_2) pentru bateria propusă. S-a constatat că, există o diferență mare între valorile tensiunii celulei la reacția Na cu H_2O și O_2 sau doar cu H_2O , deoarece O_2 dizolvat poate fi implicat în reacția electrodului pozitiv sau nu. Astfel tensiunea de descărcare de aprox. 2.9 V (Na^+/Na^0), la reacția Na cu H_2O și O_2 , a fost mult mai mare decât tensiunea de 1.88 V (Na^+/Na^0) pentru reacția Na cu H_2O , dar similară cu tensiunea de 3.11 V (Na^+/Na^0) pe descărcare, sugerând implicarea O_2 în reacția electrodului pozitiv. Pe baza tensiunii de descărcare (aprox. 2.9 V) cu participarea O_2 și a tensiunii de încărcare (aprox. 4.1 V) cu evoluția Cl_2 în timpul primului ciclu, s-a obținut o eficiență a tensiunii electrice de aproximativ 73 % la o rată de curent de 0.1 mA cm^{-2} [5].

A fost produsă o baterie dreptunghiulară de 3 Ah cu apă de mare cu o energie nominală de 8 Wh. Celulele dreptunghiulare sunt fabricate folosind următoarele etape de prelucrare: tăierea/decuparea filmelor laminate, atașarea la filmul laminat a unei membrane NASICON (cu dimensiunea de 21 mm × 19 mm și 0.8 mm în grosime) și a unui cadru de aluminiu, atașarea unui colector de curent din oțel inoxidabil, introducerea unui anod și a unui electrolit neapos, etanșarea marginilor celulei și asamblarea compartimentului anodului cu un colector de curent catodic (pânză de carbon). Compartimentul anodic asamblat al celulei dreptunghiulare, are un conector electric din oțel inoxidabil și 12 membrane NASICON a căror suprafață este expusă aerului. După etapa de atașare a colectorului de curent catodic la un cadru de plasă de titan (plumb electric), s-a obținut o celulă dreptunghiulară finală cu module prototip, de tip I și II, care sunt compuse din 40 și, respectiv, 200 de celule. Compartimentul catodic joacă un rol esențial în performanța energetică, eficiența energetică și stabilitatea ciclului bateriilor de apă de mare. Deși reacția OER este favorizată termodinamic față de reacția de formare a hipocloritului în apa de mare ($\text{pH} \approx 8$), ambele reacții pot concura între ele în timpul oxidării apei de mare prin procesul de încărcare, datorită cineticii lente a OER în apa de mare. S-au folosit colectori de curent carbonici, disponibili comercial, precum pâslă de carbon și pânză de carbon, care au de obicei costuri reduse, sunt ușor de manevrat, bune conductoare electrice și electrochimic stabile în apă de mare. Compartimentul anodic al bateriilor de apă de mare, împărtășește tehnologiile anodice și electrolitice non-apoase ale NIB-urilor convenționale. Carbonul dur, ieftin, cu stabilitate în cicluri de încărcare-descărcare și potențial redox scăzut este considerat un candidat promițător ca anod pentru bateriile de apă de mare. În plus, anozii bateriilor ar trebui să conțină elemente de aliere și reacție de conversie de capacitate mare într-o oarecare măsură, astfel încât să crească capacitatea celulei și, prin urmare, densitatea de energie. Pentru un anod de Na metalic de capacitate mare, dar foarte reactiv, s-a folosit un electrod structurat în rețea 3D, compus dintr-un metal Na, impregnat într-un colector de curent din pânză de carbon (Na/CC) ca anod, în celule dreptunghiulare de tip pouch. Celulele de apă de mare care utilizează anodul Na/CC au



prezentat performanțe în ciclu de încărcare-descărcare foarte stabile, cu defazaj între tensiuni relativ îngust, în comparație cu cele observate atunci când anodul metalic convențional de Na a fost atașat pe un colector de curent din oțel inoxidabil. Astfel, acest fenomen de formare a produselor secundare și impregnate în timpul funcționării bateriei ar trebui abordate pe termen lung. Deoarece sistemul de baterii poate fi încărcat și descărcat folosind orice soluție apoasă care conține Na^+ , cum ar fi apa sărată (NaCl apos până la ≈ 6 m), pe lângă apa de mare naturală, sunt disponibile mai multe opțiuni pentru sursa de Na^+ [3].

A fost concepută o celulă hibridă Na-CO_2 utilizând dioxidul de carbon ca resursă utilă. Pentru testarea sistemului hibrid Na-CO_2 , s-a achiziționat de la 4TOONE Co un sistemul comercial Na-air (bateria de apă de mare) și s-a modificat în sistem hibrid Na-CO_2 . Sistemul hibrid Na-CO_2 este compus din Na metalic / electrolit organic / electrolit solid / electrolit apos / catod. Pentru electrolitul organic, a fost utilizat trifluormetansulfonat de sodiu 1 M în tetraetilen glicol dimetil eter (TEGDME) și ca electrolit solid a fost folosit $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ de tip NASICON cu o grosime de 1 mm și un diametru de 16 mm. Pentru electrolitul apos, s-a folosit apă de mare. Catodul a fost preparat prin acoperirea prin picurare a cernelii catalizatorului (cerneală Pt/C+IrO_2) pe pâslă de carbon cu o densitate de încărcare de 2 mg cm^{-2} . Densitatea de curent a fost normalizată cu densitatea de încărcare a catalizatorilor. Un conector de titan a fost folosit ca colector de curent al catodului, iar electrolitul apos a fost saturat cu CO_2 la o rată de 50 ml min^{-1} în condiții ambiante, pentru măsurători electrochimice în sistem hibrid Na-CO_2 . Dezavantajul acestui sistem constă în faptul că, reacția de descărcare a celulei hibride Na-CO_2 este relativ lentă din cauza conductibilității scăzute a electrolitului ceramic NASICON, care poate permite să treacă numai ionii de Na^+ [6].

În general, principalele dezavantaje ale sistemelor de baterii menționate le constituie etapele de fabricare, ce includ:

- calitatea conectorilor;
- etanșarea și asamblarea anodului și catodului, care ar trebui să fie optimizate cu atenție;
- utilizarea de electrocatalizatori cu costuri mari;
- putere scăzută din cauza apariției proceselor OER și ORR pe colectorul de curent catodic.

Bateria care conține o membrană ceramică de tip NASICON, conform invenției, a fost asamblată printr-un procedeu de roluire într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare, eliminând din dezavantajele menționate anterior, prin etanșeitate, limitarea tensiunilor mecanice în membrana NASICON precum și posibilitatea scalării bateriei la diferite dimensiuni, prin reconfigurarea mecanismului de ansamblare.

Procedul, conform invenției, utilizează pentru partea anodică, electrolitul solid (membrana NASICON) care a fost atașat de capacul superior al bateriei cu membrană ceramică, izolat cu un material dielectric din polipropilenă, și sigilat cu un adeziv siliconic (Zhermack ZA 22 RTV) rezistent la apa de mare. Na metalic (99,9%, Sigma Aldrich) a fost depus pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderență și conductivitate electrică. Între metalul de Na și membrana NASICON a fost introdus un element separator din polietilenă, cu grosimea de 16 μm și diametrul de aprox. 19 mm. Ansamblul elementelor componente a fost realizat într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate (oxigen și apă < 1,0 ppm).

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în: etanșeitate, limitarea tensiunilor mecanice ce apar în membrana ceramică de NASICON, posibilitatea dimensionării bateriei într-un interval definit și în ergonomia mecanismului ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Procedul de asamblare conform prezentei invenții include o metodologie de lucru ce utilizează un mecanism cu role, ce nu prezintă dificultăți tehnologice de utilizare, activitățile de operare, exploatare și control, fiind ușor de executat pe parcursul întregului proces. Procedul e economic, iar materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

Bateria cu membrană ceramică NASICON a fost asamblată prin următoarea procedură: pentru compartimentul anod, electrolitul solid (membrana NASICON) a fost atașat de capacul superior rotund și perforat (partea superioară a anodului) din polipropilenă. Na metalic (99,9%, Sigma Aldrich) a fost depus pe suprafața unui disc din oțel inoxidabil, urmând apoi a se injecta electrolitul organic (aproximativ 50 μl). Separatorul de polietilenă cu grosimea de 16 μm și diametrul de aprox. 19 mm a fost introdus între metalul de Na și membrana de NASICON, iar apoi capacul superior și partea inferioară a anodului au fost sigilate folosind un adeziv siliconic (Zhermack ZA 22 RTV). Pentru electrolitul organic, a fost utilizat trifluormetansulfonat de sodiu 1 M (NaCF_3SO_3 , Sigma-Aldrich Co.) în tetraetilen glicol dimetil eter (TEGDME, Sigma-Aldrich Co.), iar ca electrolit solid a fost folosit NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) cu o grosime de aprox. 1 mm și un diametru de aprox. 19 mm. Asamblarea bateriei a fost realizată într-o incintă de tip glove-box sub o atmosferă de Ar de înaltă puritate (oxigen și apă < 1,0 ppm).

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unei baterii cu membrană ceramică NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 3$) cu conductivitate ionică ridicată a ionilor de Na, stabilitate electrochimică, robustețe mecanică și procesabilitate ușoară la un cost scăzut, asamblată printr-un procedeu de roluire.

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu, pornind de la un electrolit solid (membrana NASICON), Na metalic, un separator din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă, a fost asamblată o baterie cu membrană ceramică de tip NASICON. Procedul de asamblare a



bateriei constă în asamblarea elementelor constructive, prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Elementele de noutate științifică derivă din asamblarea bateriei prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare, cu scopul unei bune etanșeități, a limitării tensiunilor mecanice ce apar în membrana de NASICON, a posibilității dimensionării bateriei într-un interval definit și a ergonomiei mecanismului ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare.

Descrierea detaliată a invenției

Bateria cu membrană ceramică de tip NASICON, conform invenției, se obține pornind de la un electrolit solid (membrana NASICON), Na metalic, un disc din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă. Fabricarea bateriei cu membrană ceramică de tip NASICON constă într-un procedeu de asamblare a bateriei, prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare, cu costuri reduse, printr-un procedeu descris în Figurile 1 și 2. Mecanismul pentru asamblare se compune dintr-un corp principal din oțel (1) montat pe axul cu filet (3). Acesta se deplasează în lungul axei sale rotindu-se în corpul principal prin înșurubare. Tot o mișcare în lungul axului cu filet (dar numai de translație, prin culisare) efectuează piesa suport (5). În relație cu corpul principal al mecanismului, aceasta se rotește, prin urmare, solidar cu axul filetat. Împreună cu el se va roti suportul intermediar (28), prevăzut cu un locaș pentru așezarea fermă a bateriei cu membrană ceramică NASICON de asamblat/etanșat. Acest suport intermediar poate avea dimensiuni diferite pentru a adapta mai multe dimensiuni/forme de baterii. Pe corpul principal (1) al mecanismului se montează doi suporti pârghie (2), pe fiecare având câte o pârghie de acționare (4) care oscilează pe suport în jurul axului pârghie (26). Pârghia de acționare (4) este prevăzută la un capăt cu un braț de contact (6), iar la celălalt capăt cu o rolă de asamblare (17) atașată pe un braț rolă (16). Ansamblul braț rolă (16), rola de asamblare (17) se pot regla pe capătul oscilant al pârghiei de acționare (4) rezultând astfel o lungime variabilă de acționare și o distanță mai mare sau mai mică față de brațul de contact, dar mai ales față de suportul intermediar (28) în care se află bateria cu membrană NASICON (18). Cu ajutorul unor piulițe (24) se pot regla și distanța rolelele de asamblare (17) față de pârghia de acționare (4), invers decât distanța sa față de axul filetat (3), respectiv axul corpului principal (1). În partea mediană a axului filetat (3) este fixat un troncon de acționare (14) care se va mișca solidar cu axul filetat (3) și care acționează cele două brațe de contact (6) care alunecă pe suprafața conului. La capatul inferior se află baza matriței (30) un suport masiv prevăzut atât pentru sprijin, cât și pentru a permite acționarea manuală cu forță a axului filetat (3) în piulița corpului principal (1). Prin urmare, rotația aplicată ansamblului matriței față de bază (30) acționează prin axul filetat (3) axial în sus prin corpul principal (1), cu o rotație relativă față de acesta

(înfiletare). Pe piesa tronconică de acționare (14) se vor deplasa brațele de contact (6), diametrul pe care alunecă acestea mărindu-se, iar ansamblul pârghiei (6, 4, 16) acționând rolele de asamblare (17) către axul matriței, dar și în jos spre capacul bateriei (18). Forța către capacul inferior al bateriei (27) este de presare atât în jos cât și axial, ceea ce determină deformarea sa cuprinzând evazarea capacului superior al bateriei și închiderea / etanșarea acesteia. Pentru ca bateria (18) să rămână fixată în suportul intermediar (28) în tot timpul operării mecanismului, un subansamblu al acestuia acționează axial elastic, de sus în jos, o forță de menținere. Pe capetele libere ale pârghiilor de acționare (4), opritorii (7) mențin o placă de presiune (19). Placa acționează printr-un arc de presiune (23) element de presare (21). Un tampon poliuretan (25) realizează contactul cu bateria cu membrană ceramică Nasicon, protejând-o totodata cu suprafața sa elastică. Ghidajul plăcii de presiune (20) este un element rigid care menține stabilitatea și poziția simetrică a plăcii de presiune (23) față de axul matriței.

Se prezintă în continuare un exemplu de baterie cu membrană ceramică de tip NASICON de diametru aproximativ 20 mm, fabricată conform invenției, cu următoarele componente: electrolit solid (membrana NASICON), Na metalic, un disc din oțel inoxidabil, un electrolit neapos și un separator de polietilenă (Figura 3 - 4 componente).

- **Figura 1** prezintă elementele componente ale mecanismului de fabricare baterie cu membrană NASICON: (1) corp principal din oțel; (2) suport pârghie; (3) axul filetat; (4) pârghia de acționare; (5) piesa suport; (6) braț de contact; (7) opritori; (14) troncon de acționare; (16) braț rolă; (17) role de asamblare; (18) bateria cu membrană NASICON; (19) placă de presiune; (20) ghidaj placă de presiune; (21) element de presare; (23) arc de presare; (28) suport intermediar baterie; (30) baza matriței.

- **Figura 2** prezintă detaliu procedurii de roluire mecanică a bateriei cu membrană ceramică NASICON

- **Figura 3** prezintă elementele componente ale bateriei cu membrană ceramică NASICON: (31) partea inferioară a bateriei; (32) arc de compresie; (33) sodiu (Na) metalic; (34) electrolit organic; (35) membrană NASICON; (36) partea superioară a bateriei; (18) bateria cu membrană NASICON.

- **Figura 4** prezintă stack-ul de testare a celulelor electrochimice cu baterii cu membrană ceramică NASICON: (37) butelie CO₂; (38) colector de curent anodic; (39) colector de curent catodic; (40) traseu alimentare CO₂; (41) traseu evacuare H₂; (42) butelie H₂.

Au fost testate performanțele bateriei cu membrană ceramică de tip NASICON, într-o celulă electrochimică, dezvoltată de ICSI Râmnicu Vâlcea (Figura 4). Celula electrochimică a fost utilizată pentru teste de încărcare/descărcare cu apă de mare cu o concentrație de aproximativ 20 g Cl⁻/L, cu barbotare de CO₂, la un debit de 0.2 L/min. Testele de reproductibilitate au fost efectuate într-o celulă electrochimică, folosind un catalizator de Pt/C 20%, la un curent de 1 mA.

Durata experimentului a fost de aprox. 50 de ore. Din curbele charge/discharge de potential, la un curent de 1 mA s-a observat că potențialul de descărcare/încărcare este de 2.64 V, respectiv, 3.78 V cu o diferența de potențial de 1.14 V. S-a analizat debitul de H₂ la ieșire, în timpul testului la descărcare, cu un curent de 1 mA și s-a obținut o valoare de $1.4 \cdot 10^{-4}$ mLH₂/s adică $8.4 \cdot 10^{-4}$ mLH₂/min, echivalent cu $3.75 \cdot 10^{-4}$ molH₂/min.

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, cursive letters and symbols, including what appears to be a large 'Z' or '2'.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Kim, Y., Harzandi, A. M., Lee, J., Choi, Y., & Kim, Y. (2021). Design of large-scale rectangular cells for rechargeable seawater batteries. *Advanced Sustainable Systems*, 5(1), 2000106.
- [2] Han, J., Hwang, S. M., Go, W., Senthilkumar, S. T., Jeon, D., & Kim, Y. (2018). Development of coin-type cell and engineering of its compartments for rechargeable seawater batteries. *Journal of Power Sources*, 374, 24-30.
- [3] Hwang, S. M., Park, J. S., Kim, Y., Go, W., Han, J., Kim, Y., & Kim, Y. (2019). Rechargeable seawater batteries—from concept to applications. *Advanced Materials*, 31(20), 1804936.
- [4] Park, J., Park, J. S., Senthilkumar, S. T., & Kim, Y. (2020). Hybridization of cathode electrochemistry in a rechargeable seawater battery: Toward performance enhancement. *Journal of Power Sources*, 450, 227600.
- [5] Kim, J. K., Lee, E., Kim, H., Johnson, C., Cho, J., & Kim, Y. (2015). Rechargeable seawater battery and its electrochemical mechanism. *ChemElectroChem*, 2(3), 328-332.
- [6] Kim, C., Kim, J., Joo, S., Bu, Y., Liu, M., Cho, J., & Kim, G. (2018). Efficient CO₂ utilization via a hybrid Na-CO₂ system based on CO₂ dissolution. *Iscience*, 9, 278-285.

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, connected letters and flourishes.

Revendicări:

1. Mecanism de roluire pentru fabricare baterie cu membrană ceramică de tip NASICON **caracterizat prin aceea** că are în alcătuire: (1) corp principal din oțel; (2) suport și pârghie; (3) axul filetat; (4) pârghia de acționare; (5) piesa suport; (6) braț de contact; (7) opritori; (14) troncon de acționare; (16) braț rolă; (17) role de asamblare; (18) bateria cu membrană NASICON; (19) placă de presiune; (20) ghidaj placă de presiune; (21) element de presare; (23) arc de presare; (28) suport intermediar baterie; (30) baza matriței.
2. Procedeu de fabricare a unei baterii cu membrană ceramică de tip NASICON, utilizând mecanismul de roluire mecanică, într-o singură etapă, care este **caracterizat prin aceea** că prezintă următoarele etape: 1) la partea anodică, electrolitul solid (membrana NASICON) a fost atașat de capacul superior al bateriei cu membrană ceramică, izolat cu un material dielectric din polipropilenă și sigilat cu un adeziv siliconic (Zhermack ZA 22 RTV) rezistent la apa de mare; 2) depunerea de Na metalic (99,9%, Sigma Aldrich) pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderență și conductivitate electrică; 3) între metalul de Na și membrana NASICON a fost introdus un element separator din polietilenă, cu grosimea de 16 μm și diametrul de aprox. 19 mm; 4) pe separatorul de polietilenă s-a adăugat un electrolit organic, trifluormetansulfonat de sodiu 1 M (NaCF₃SO₃) în tetraetilen glicol dimetil eter (TEGDME); 5) asamblarea elementelor componente cu ajutorul mecanismului de roluire, într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar, de înaltă puritate (oxigen și apă < 1,0 ppm).
3. Baterie cu membrană ceramică de tip NASICON, obținută prin procedeul de la revendicarea cu numărul 2, este **caracterizată prin aceea** că are în componență un electrolit solid (membrană ceramică NASICON), Na metalic, un disc din oțel inoxidabil, un electrolit organic și un separator de polietilenă, ce poate fi utilizată într-o celulă hibridă Na-CO₂ și poate servi ca o nouă tehnologie de conversie CO₂.



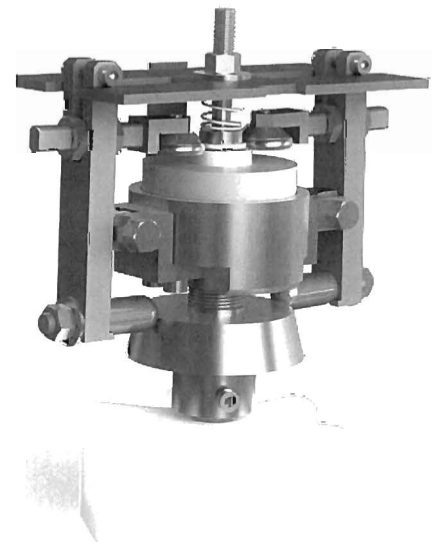
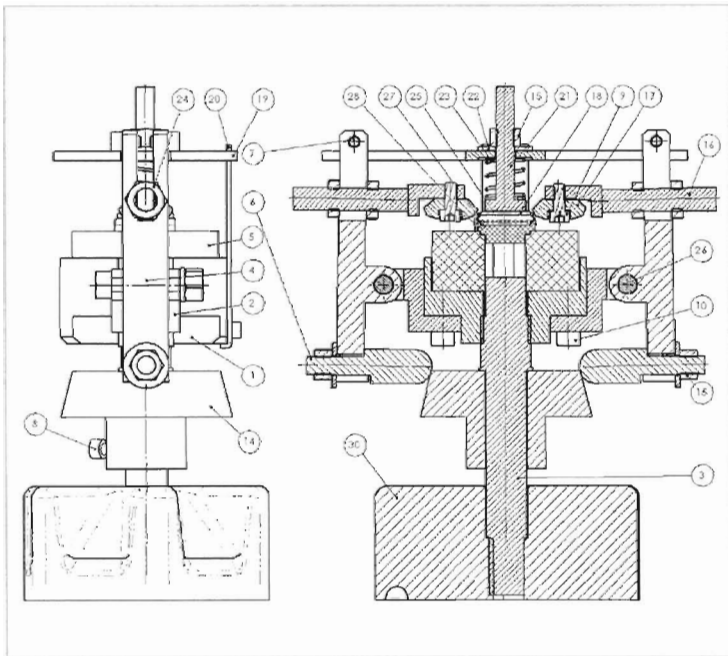


Figura 1. Mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare

Handwritten signature: Mihaila

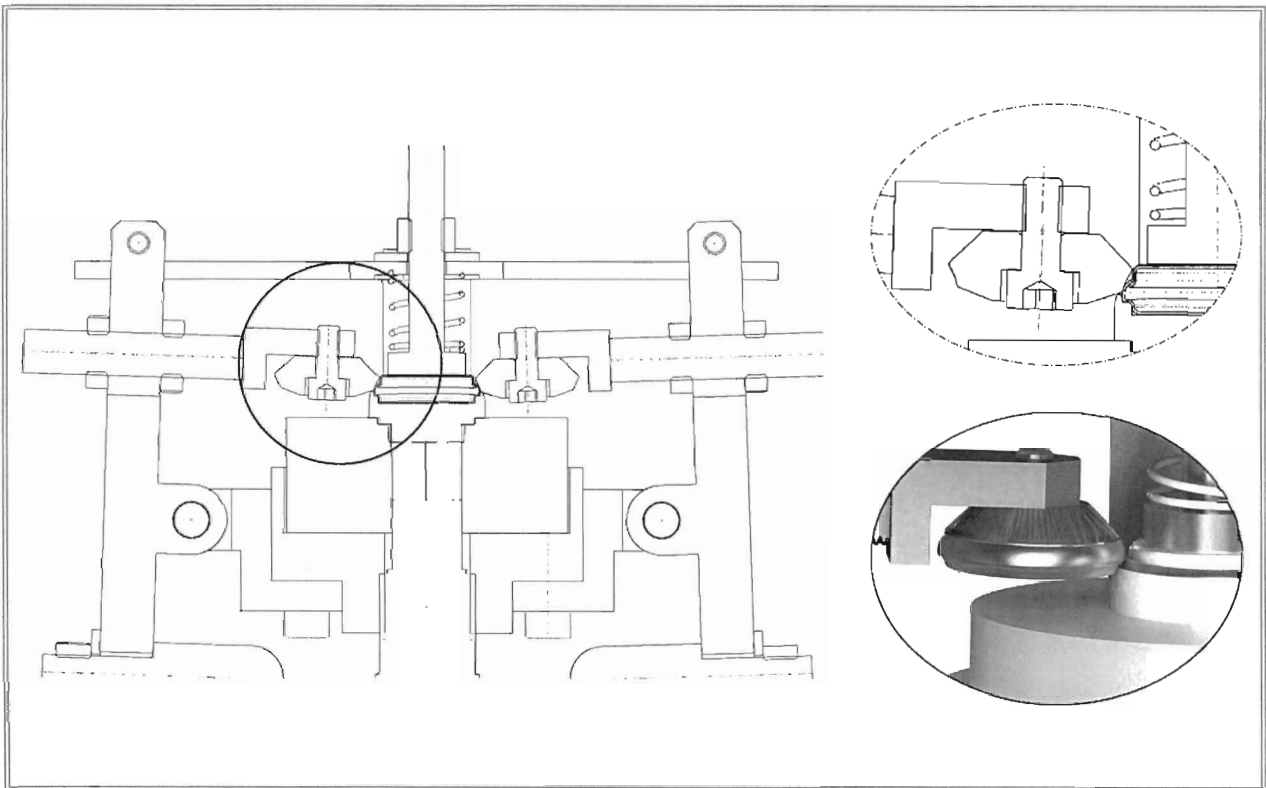


Figura 2. Mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare – detaliu procedeu de roluire mecanică

Handwritten signature or initials.

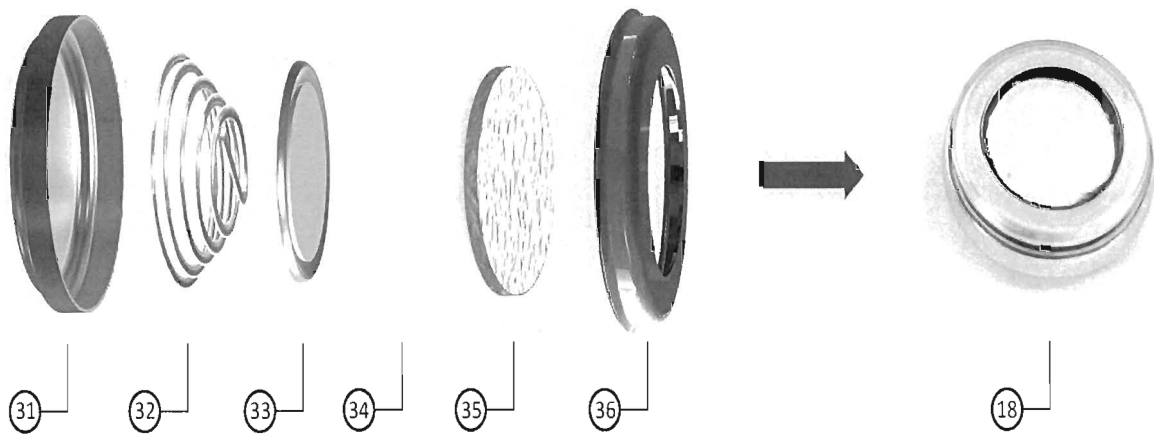


Figura 3. Elementele componente al bateriei cu membrană ceramică NASICON

Handwritten signature

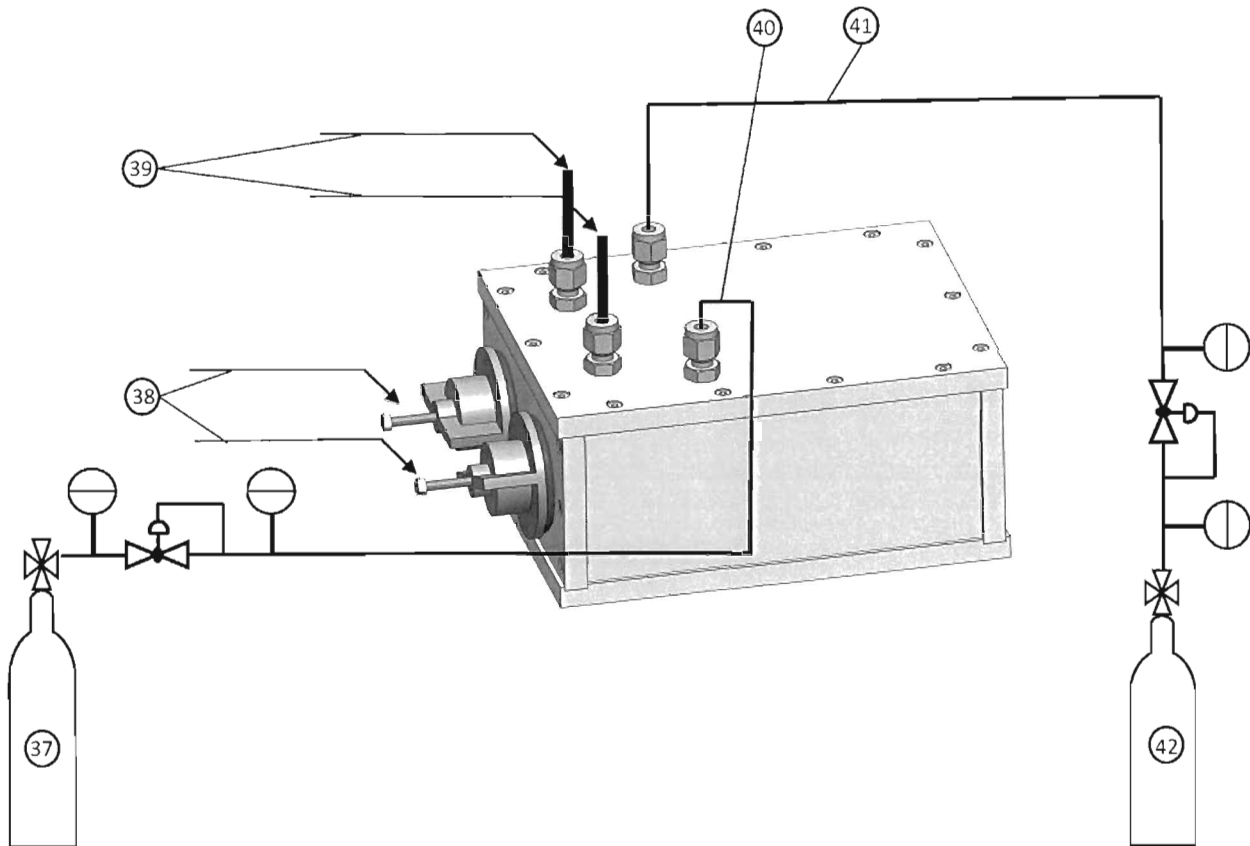


Figura 4. Stack-ul de testare a celulelor electrochimice cu baterii cu membrană ceramică NASICON

Handwritten signature or initials.