



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2024** BOPI nr. **10/2024**

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

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

(72) Inventatori:
• **IODACHE 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 107394278 A; CN 105070945 A;
XP 029629391**

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



Invenția se referă la un procedeu de fabricare a unei baterii prin roluire și la o baterie care conține o membrană ceramică NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 3$), realizată prin procedeul conform invenției, cu conductivitate ionică ridicată a ionilor de Na, stabilitate electrochimică, robustețe mecanică și procesabilitate ușoară la un cost scăzut.

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 energiei 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 (aproximativ 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 ($<1 \text{ kWh}$), medii ($1\text{-}10 \text{ kWh}$) și mari ($>1 \text{ Mwh}$) [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 (aproximativ $2038 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 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 AV 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 (aproximativ 0.6 V) aproape comparabile cu cele ale celulei care utilizează Pt/C (ΔV aproximativ 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 aproximativ 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 colectoare 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 colectoarelor 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°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°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 ($1 \text{ M NaCF}_3\text{SO}_3$ în TEGDME), a fost utilizat în partea anodului. Electrolitul solid NASICON, cu compoziție de $\text{Na}_{a1} + x\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 2$) 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 aproximativ 50% din capacitatea

totală a bateriei, care a fost testată timp de 8 ore la 0.2 mA. În schimb, contribuția de 1
capacitate a procesului de formare EDL din CF-SWB este < 2%. Potențialul maxim, în timpul 3
încărcării și descărcării SWB care conține CF, a fost atins în aproximativ 30 de minute, iar 3
după aproximativ 3 h 45 min pentru ACC datorită formării EDL în plus, valoarea maximă a 5
potențialului observat la sfârșitul ciclului de încărcare/descărcare a fost de 3.64 V și, 5
respectiv, 2.81 V pentru SWB preparat cu ACC, ceea ce indică valori mai bune decât în 7
cazul SWB care conțin CF (3.94 V și 2.61 V), indicând un raport OER/ORR cu activitate 7
electrocatalitică îmbunătățită în ACC-SWB. Această activitate electrocatalitică îmbunătățită, 9
OER/ORR, se datorează caracteristicilor suprafeței mai mari ale ACC. Suprafața activă mai 9
mare pentru OER/ORR, îmbunătățește în cele din urmă cinetica reacției și asigură un supra-
potențial mai mic. Astfel, SWB preparat cu ACC a arătat o eficiență energetică mai mare de 11
86% comparativ cu cea a CF-SWB (71%). Caracterizarea electrochimică a confirmat că 13
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 15
mecanismul procesului electrochimie hibrid la catodul SWB-urilor și evidențiază avantajele 15
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 17
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. 19
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 21
săi chimici ca materiale anod/catod. Bateria este compusă din Na^+ metallic/lichid 21
neapos/electrolit solid/apă de mare, electrolitul lichid neapos utilizat fiind NaClO_4 1M în 23
carbonat de etilena: 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 25
negativ a fost separat de electrolitul solid de tip NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$), care are o
cristalinitate bună și o conductivitate rapidă a ionilor Na^+ de peste $7.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ la 27
temperatura camerei. S-a analizat mecanismul electrochimie al bateriei reîncărcabile de apă
de mare care utilizează apa de mare ca material catodic. Sodiul este extras din apa de mare 29
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 31
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 , 33
deoarece O_2 dizolvat poate fi implicat în reacția electrodului pozitiv sau nu. Astfel tensiunea
de descărcare de aproximativ 2.9 V ($\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$), la reacția Na cu H_2O și O_2 , a fost mult mai 35
mare decât tensiunea de 1.88 V ($\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$) pentru reacția Na cu H_2O , dar similară cu
tensiunea de 3.11 V ($\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$) pe descărcare, sugerând implicarea O_2 în reacția electrodului 37
pozitiv. Pe baza tensiunii de descărcare (aproximativ 2.9 V) cu participarea O_2 și a tensiunii
de încărcare (aproximativ 4.1 V) cu evoluția Cl_2 în timpul primului ciclu, s-a obținut o eficiență 39
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 41
nominală de 8 Wh. Celulele dreptunghiulare sunt fabricate folosind următoarele etape de 43
prelucrare: tăierea/decuparea filmelor laminate, atașarea la filmul laminat a unei membrane
NASICON (cu dimensiunea de 21 mm x 19 mm și 0.8 mm în grosime) și a unui cadru de 45
aluminiiu, atașarea unui colector de curent din oțel inoxidabil, introducerea unui anod și a
unui electrolit neapos, etanșarea marginilor celulei și asamblarea compartimentului anodului 47
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 ($\text{pH} = 8$), 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 electrochimie 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 $\approx 6 \text{ m}$), 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în etanșeitatea bateriei.	1
Procedeul de realizare unei baterii cu membrană ceramică de tip NASICON, care se obține pornind de la un electrolit solid reprezentat de 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 rezistent la apă de mare, un strat de Na metalic care a fost depus pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderență și conductivitate electrică, între metalul de Na și membrana NASICON fiind introdus un element separator din polietilenă, cu grosimea de 16 pm și diametrul de aproximativ 19 mm, ansamblul elementelor componente fiind realizat într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate, este caracterizat prin aceea că asamblarea elementelor componente se face prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare care se compune dintr-un corp principal din oțel montat pe axul cu filet, asamblare care constă în:	3
- deplasarea în lungul axei sale a axului cu filet care se rotește în corpul principal prin înșurubare;	5
- realizarea unei mișcări de translație, prin culisare, în lungul axului cu filet care se rotește, prin urmare, solidar cu axul filetat, împreună cu el rotindu-se un suport intermediar, prevăzut cu un locaș pentru așezarea fermă a bateriei cu membrană ceramică NASICON de asamblat/etanșat;	7
- montarea a doi suportți pârghie pe corpul principal al mecanismului fiecare având câte o pârghie de acționare care oscilează pe suport în jurul axului pârghiei, pârghia de acționare fiind prevăzută la un capăt cu un braț de contact, iar la celălalt capăt cu o rolă de asamblare atașată pe un braț rolă,	9
- reglarea ansamblului braț rolă, rola de asamblare pe capătul oscilant al pârghiei de acționare 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 în care se află bateria cu membrană NASICON,	11
- reglarea, cu ajutorul unor piulițe, a distanței rolor de asamblare față de pârghia de acționare, invers decât distanța sa față de axul filetat, respectiv axul corpului principa,	13
- fixarea, în partea mediană a axului filetat, a unui troncon de acționare care se va mișca solidar cu axul filetat și care acționează cele două brațe de contact care alunecă pe suprafața conului, la capătul inferior aflându-se baza unei matrițe, un suport masiv prevăzut atât pentru sprijin, cât și pentru a permite acționarea manuală cu forță a axului filetat în piulița corpului principal,	15
- deplasarea, pe piesa tronconică de acționare, a brațelor de contact, diametrul pe care alunecă acestea mărindu-se, ansamblul pârghiei acționând rolele de asamblare către axul matriței, dar și în jos spre capacul bateriei, forța către capacul inferior al bateriei fiind de presare atât în jos cât și axial, ceea ce determină deformarea sa cuprinzând evazarea capacului superior al bateriei și închiderea/etanșarea acesteia.	17
Bateria cu membrană ceramică de tip NASICON, care se obține folosind procedeul de mai sus este alcătuită dintr-un electrolit solid reprezentat de membrana NASICON care a fost atașat de un capac superior, un strat material dielectric din polipropilenă care izolează electrolitul solid, un strat adeziv siliconic rezistent la apa de mare care sigilează menționatul electrolit, un strat de Na metalic care a fost depus pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderență și conductivitate electrică, între metalul de Na și membrana NASICON fiind introdus un element separator din polietilenă, cu grosimea de 16 pm și diametrul de aproximativ 19 mm, ansamblul elementelor componente fiind realizat într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate.	19

Avantajele invenției sunt: limitarea tensiunilor mecanice ce apar în membrana NASICON precum și posibilitatea scalarii bateriei la diferite dimensiuni, prin reconfigurarea mecanismului de ansamblare.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a bateriei 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 (fig. 3-4 componente).

Fig. 1, prezintă elementele componente ale mecanismului de fabricare a bateriei cu membrană NASICON.

Fig. 2, prezintă detaliu procedului de roluire mecanică a bateriei cu membrană ceramică NASICON.

Fig. 3, prezintă elementele componente ale bateriei cu membrană ceramică NASICON.

Fig. 4, prezintă stack-ul de testare a celulelor electrochimice cu baterii cu membrană ceramică NASICON.

Procedeul, conform invenției, utilizează pentru partea anodică, electrolitul solid (membrana NASICON) **35** care a fost atașat de capacul superior al bateriei cu membrană ceramică **18**, 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) **33** a fost depus pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderență și conductivitate electrică. Între metalul de Na **33** și membrana NASICON **35** a fost introdus un element separator din polietilenă **34**, cu grosimea de 16 μm și diametrul de aproximativ 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).

Asamblarea 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. Procedeul 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 aproximativ 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 aproximativ 1 mm și un diametru de aproximativ 19 mm. Ansamblarea 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).

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. Procedeul 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.	1
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 fig.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 și 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 capătul 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 și element de presare 21. Un tampon poliuretan realizează contactul cu bateria cu membrană ceramică Nasicon, protejând-o totodată 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.	3
	5
	7
	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45

Au fost testate performanțele bateriei cu membrană ceramică de tip NASICON, într-o celulă electrochimică, dezvoltată de ICSI Râmnicu Vâlcea (fig.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 reproducibilitate 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 aproximativ 50 de ore. 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 diferență de potențial de 1.14 V. S-a analizat debitul de H₂ la ieșire, în timpul testului la descărcare, cu un current de 1 mA și s-a obținut o valoare de $1.4 \cdot 10^{-4}$ mLH₂/s adică $8.4 \cdot 10^{-4}$ mLH₂/min, echivalent cu $3.75 \cdot 10^{-4}$ molH₂/min.

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.

1. Procedeu de realizare unei baterii cu membrană ceramică de tip NASICON, care se obține pornind de la un electrolit solid reprezentat de 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 rezistent la apă de mare, un strat de Na metalic care a fost depus pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderență și conductivitate electrică, între metalul de Na și membrana NASICON fiind introdus un element separator din polietilenă, cu grosimea de 16 pm și diametrul de aproximativ 19 mm, ansamblul elementelor componente fiind realizat într-o incintă de tip glove-box, sub atmosferă de Ar de înaltă puritate **caracterizat prin aceea că**, asamblarea elementelor componente se face prin roluire mecanică într-o singură etapă, utilizând un mecanism ajustabil cu role pentru asamblare/etanșare care se compune dintr-un corp principal din oțel (1) montat pe axul cu filet (3), asamblare care constă în:
- deplasarea în lungul axei sale a axului cu filet (3) care se rotește în corpul principal prin înșurubare;
 - realizarea unei mișcări de translație, prin culisare, în lungul axului cu filet (3) care se rotește, prin urmare, solidar cu axul filetat (3), împreună cu el rotindu-se un suport intermediar (28), prevăzut cu un locaș pentru așezarea fermă a bateriei cu membrană ceramică NASICON de asamblat/etanșat;
 - montarea a doi suportți pârghie (2) pe corpul principal (1) al mecanismului fiecare având câte o pârghie de acționare (4) care oscilează pe suport în jurul axului pârghiei (26), pârghia de acționare (4) fiind 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),
 - reglarea ansamblului braț rolă (16), rola de asamblare (17) 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),
 - reglarea, cu ajutorul unor piulițe (24), a distanței rolor de asamblare (17) față de pârghia de acționare (4), invers decât distanța sa față de axul filetat (3), respectiv axul corpului principal (1),
 - fixarea, în partea mediană a axului filetat (3), a unui 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 căpătui inferior aflându-se baza unei matrițe (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),
 - deplasarea, pe piesa tronconică de acționare (14), a brațelor de contact (6), diametrul pe care alunecă acestea mărindu-se, 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) fiind de presare atât în jos cât și axial, ceea ce determină deformarea sa cuprinzând evazarea capacului superior al bateriei și închiderea/etanșarea acesteia.
2. Baterie cu membrană ceramică de tip NASICON, care se obține folosind procedeul de la revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită dintr-un electrolit solid reprezentat de membrana NASICON care a fost atașat de un capac superior (18), un strat material dielectric din polipropilenă care izolează electrolitul solid (37), un strat adeziv

RO 137482 B1

- 1 siliconic rezistent la apa de mare care sigilează menționatul electrolit (37), un strat de Na
metallic (33) care a fost depus pe suprafața unui disc din oțel, pentru o bună aderentă și
3 conductivitate electrică, între metalul de Na și membrana NASICON fiind introdus un element
separator (34) din polietilenă, cu grosimea de 16 μ m și diametrul de aproximativ 19 mm,
5 ansamblul elementelor componente fiind realizat într-o incintă de tip glove-box, sub
atmosferă de Ar de înaltă puritate.

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01),

H01M 10/38 (2006.01)

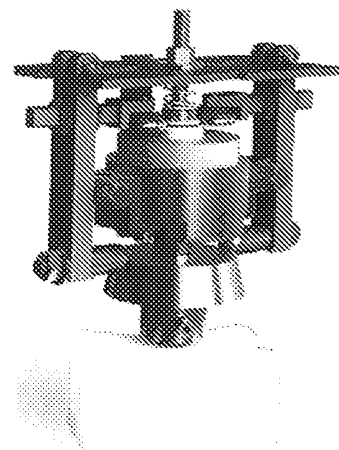
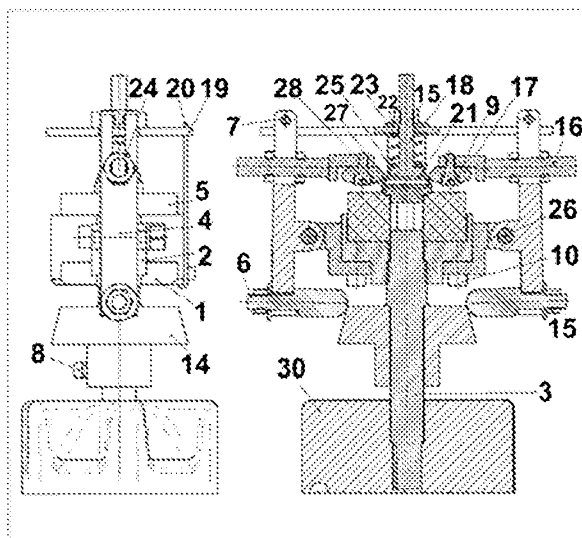


Fig. 1

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01),

H01M 10/38 (2006.01)

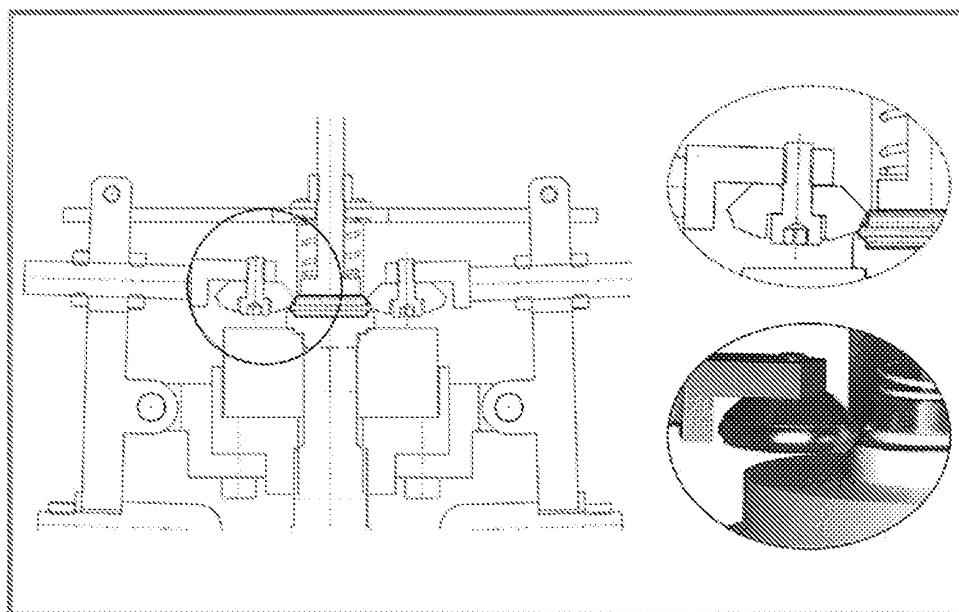


Fig. 2

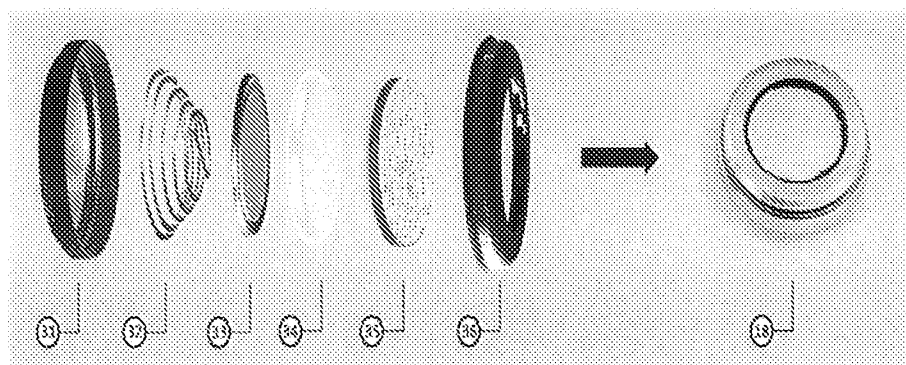


Fig. 3

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01),

H01M 10/38 (2006.01)

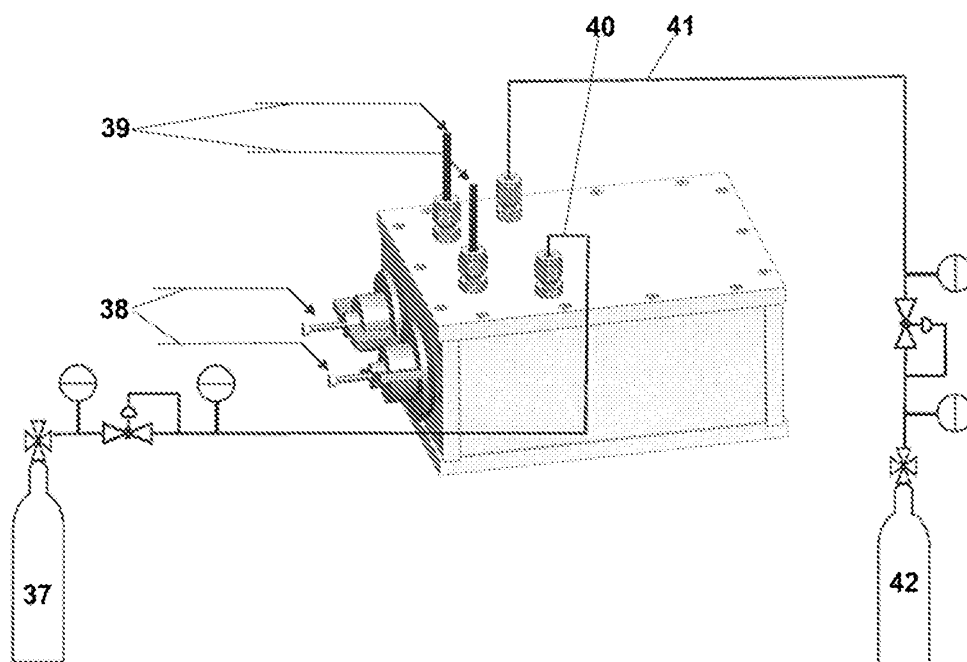


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 435/2024