

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI  
Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii  
Școala doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii



# TEZĂ DE DOCTORAT

*Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer*

*Normalities and abnormalities during the proper and excessive use of Li-polymer rechargeable batteries*

**Autor:** Ing. Florin- Mihai Benga

**Conducător de doctorat:** Prof.dr.ing. Dănuț-Ionel Văireanu

## COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. dr. ing. Oana PĂRVULESCU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	Prof. dr. ing. Nicolae VASZILCSIN	de la	Universitatea POLITEHNICA Timișoara
Referent	Prof. dr. ing. Petru ILEA	de la	Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca
Referent	Prof. dr. ing. Anca COJOCARU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București

București

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

**CUPRINS**

	Pagină
Cuprins	3
Listă de notații	5
Listă de figuri	8
Listă de tabele	12
Mulțumiri	14
Rezumat	15
Capitolul 1. Introducere	17
Capitolul 2. Acumulatori	23
2.1. Acumulatorii pe bază de litiu metalic (LMB)	22
2.2. Acumulatorii litiu-ion	27
2.3. Acumulatorii litiu-ferofosfat (LiFePO <sub>4</sub> )	28
2.4. Acumulatorii litiu-polimer	29
Capitolul 3. Electroliți polimerici	30
3.1. Considerații generale	30
3.2. Indicele de performanță și mecanismele de transfer ionic ale electroliților polimerici în stare solidă	32
3.2.1. Indicele de performanță	32
3.2.2. Mecanisme de transfer de ioni	34
3.3. Electroliți compoziți pe bază de polimeri pentru acumulatori cu litiu cu densitate energetică ridicată	37
3.4. Concluzii	38
Capitolul 4. Tendințe de dezvoltare în domeniul acumulatorilor pe bază de litiu	40
4.1. Dezvoltarea unor metode de îmbunătățire a performanțelor acumulatorilor existenți	40
4.2. Dezvoltarea unor materiale noi pentru electrozii acumulatorilor	41
4.3. Dezvoltarea unor electroliți solizi polimerici cu proprietăți îmbunătățite	42
4.4. Electroliți polimerici pe bază de polisiloxani	51
Capitolul 5. Metode și materiale	58
Capitolul 6. Mituri și adevăruri privind exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare pe bază de litiu	63
Capitolul 7. Anormalități și consecințe rezultate din exploatarea excesivă a unor acumulatori de tip litiu-polimer	74
Capitolul 8. Recondiționarea unor acumulatori folosiți în dispozitive electronice	81
8.1. Recondiționarea unei baterii de laptop ce conține acumulatori pe bază de litiu	81
8.2. Recondiționarea unui acumulator din componența unei tablete	86
8.3. Recondiționarea unor acumulatori litiu-polimer care au fost utilizați în mașinuțe profesionale de curse	94
Capitolul 9. Aplicațiile acumulatorilor litiu-polimer revitalizați	98
Capitolul 10. Compararea performanțelor unei baterii externe disponibile comercial cu un sistem de pornire la rece construit cu acumulatori litiu-polimer revitalizați	103
Capitolul 11. Reintegrarea acumulatorilor recondiționați în dispozitivele electronice	109
Capitolul 12. Determinarea parametrilor optimi pentru dispozitivul de sudură în puncte și modelarea dependenței variației forței de desprindere de parametrii operaționali	125
12.1. Determinarea parametrilor optimi pentru dispozitivul de sudură în puncte	125
12.2. Modelarea forței de desprindere în funcție de grosimea platbandei de nichel și timpul de sudură	129
Capitolul 13. Reintegrarea acumulatorilor recondiționați în dispozitivele electronice	136
Concluzii	139
Referințe bibliografice	143

## LISTĂ DE NOTAȚII

Abreviere	Semnificație
Li-po	Litiu-polimer
Li-ion	Litiu-ion
SOC	Stare de încărcare
SOH	Stare de sănătate
Ni-MH	Nichel-hidruură metalică
E	Tensiune electromotoare
$R_i$	Rezistența internă
$V_d$	Tensiune de descărcare
$V_i$	Tensiune de încărcare
$Q_d$	Capacitate de descărcare
$Q_i$	Capacitate de încărcare
C	Autodescărcare
$W_d$	Energie de descărcare
$W_i$	Energie de încărcare
LMB	Acumulatori pe bază de litiu metalic
ASEI	Interfața electrolitului solid artificial
CEI	Interfața electrolitului catodic
SEI	Interfața electrolitului solid
$t_{Li^+}$	Număr de transport al ionilor de litiu
ESP	Electroliți polimerici solizi
GPE	Electroliți polimerici gel
PEO	Oxid de polietilenă
$\alpha$ -CD	$\alpha$ -ciclodextrină
PMA	Polimetaacrilat
PEG	Polietilenglicol
PAN	Poliacrilonitril
VTF	Modelul Vogel-Tamman-Fulcher
$Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$	LLZTO
P(VDF-HFP)	Poli (fluorura de viniliden-hexafluoropropilena)
$LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$	LCM 523
DSM	Polimer solid multistrat
AFM	Microscopia de forță atomică
EMImTFSI	1-etil-3-metillimidazolium bis(trifluormetilsulfonil)imidă
LiDFOB	Poli(etilenoxid) (PEO)- difluor(oxalato)borat
XRD	Difracția de raze X
DSC	Calorimetria cu scanare diferențială
PEG	Polietilenglicol
DME	Eter dimetilic
EO	Oxid de etilenă
LiTFSI	Bis(trifluormetansulfonil)imida de litiu
PVP	Polivinilpirolidona
$LiNO_3$	Azotat de litiu

Abreviere	Semnificație
PVDF-HFP	Poli(fluorură de viniliden-co-hexafluoropropilenă)
PMMA	Poli(metilmetacrilat)
S/KB	Sulf/ketjen
LIB	Acumulator Litiu-ion
EV	Vehicule electrice
ESS	Sisteme de stocare a energiei
raport N/P	Raportul de capacitate dintre electrodul negativ și pozitiv
PVdF	Fluorură de poliviliden
GPTMS	3-glicidoxipropiltrimetoxilan
LiTFSI	Litiu bistrifluorometil-sulfonil imidă
EMITFSI	1-etil-3-metilimidazoliu bis trifluorometil-sulfonil imidă
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfat de litiu
P(MALi-co-OEGMA)	polimetacrilat de litiu cu oligoetenă glicol metacrilată
PSsTFSI	poli [(4-stirensulfonil) (trifluorometil (S-trifluorometilsulfonilimină) sulfonil) imidă
PANI	Polialinina
ICE	Motor cu ardere internă
PPy	Polipirol
Q <sub>r</sub>	Capacitatea acumulatorului după recondiționare
C	Coulomb
P	Durată de funcționare
k <sub>r</sub>	Coeficient de recondiționare
SD	Abatere standard experimentală
RSD	Abatere standard experimentală relativă
F	Forță
R <sup>2</sup>	Coeficient de determinare
r <sub>critic</sub>	Coeficient critic de corelație Pearson
$\alpha$	Prag de semnificație
df	Număr de grade de libertate

## LISTĂ DE FIGURI

<b>Figura</b>	<b>Pagina</b>
Figura 2.1. Ilustrație schematică a unei baterii cu litiu cu stare solidă bazată pe conducție Li-ion.	24
Figura 2.2. Componentele LMB-urilor.	25
Figura 3.1. Proprietățile electroliților polimerici solizi.	34
Figura 3.2. Mecanisme de transfer de ioni.	36
Figura 4.1. Variația capacității de descărcare în funcție de numărul de cicluri aplicate.	46
Figura 4.2. Densitatea de energie pentru o serie de acumulatori și benzină.	47
Figura 4.3. Schemă difuziei Li <sup>+</sup> în matricea de PEO.	49
Figura 4.4. Mecanismul redox al antrachinonei.	52
Figura 5.1. Ohmetru pentru măsurarea rezistenței interne a acumulatorilor.	58
Figura 5.2. Multimetru digital DT9205A.	59
Figura 5.3. Încărcătorul LiPro Balance Charger Imax B6.	59
Figura 5.4. Blocul decizional pentru aplicarea procedurii de recondiționare.	61
Figura 6.1. Captură de ecran privind limitarea din soft a încărcării/descărcării unui acumulator de tip litiu-polimer pentru un telefon celular de tipul Samsung Galaxy S10 plus.	65
Figura 6.2. Li-Ion 3.7 V de mărimea unei baterii AA	67
Figura 6.3. „Dummy cells” scurtcircuitate pentru a asigura continuitatea electrică	68
Figura 6.4. Efecte asupra ciclului de viață la tensiuni de încărcare ridicate.	69
Figura 6.5. Încărcare în mod “Avion” față de încărcare în regim normal.	70
Figura 6.6. Comparatie între eficiența încărcării și eficiența energetică.	71
Figura 7.1. Acumulatori litiu-ion încapsulați în structuri metalice cu supape de eliberare a presiunii.	75
Figura 7.2. Acumulator litiu-polimer utilizat într-o baterie externă, supraîncărcat.	75
Figura 7.3. Acumulatori litiu-polimer utilizați în componența unei drone.	76
Figura 7.4. Sistemul reîncărcat cu priza de echilibrare/egalizare conectată.	77
Figura 7.5. Sistemul reîncărcat cu priza de echilibrare/egalizare conectată la finalul încărcării.	77
Figura 7.6. Acumulatori litiu-polimer care au suferit un proces de autoaprindere.	78
Figura 7.7. Imagine detaliată a unui acumulator litiu-polimer ce a suferit un proces de autoaprindere.	78
Figura 7.8. Capacul intact al telefonului al cărui acumulator s-a autoaprins.	80

<b>Figura</b>	<b>Pagina</b>
Figura 8.1. Imagine a notebook-ului Dell Latitude 13.	81
Figura 8.2. Schema de principiu a bateriei notebook-ului investigat: 1-6 acumulatori litiu-polimer, 7 borne acumulatori, 8 carcasa bateriei, 9 - carcasă.	82
Figura 8.3. Dispunerea acumulatorilor în bateria studiată.	83
Figura 8.4. Captură cu indicația semnalizată de notebook privind durata de funcționare a bateriei acestuia.	84
Figura 8.5. Acumulator de tabletă în stare inițială. Măsurarea tensiunii nominale a acumulatorului.	87
Figura 8.6. Acumulator litiu-ion utilizat pentru revitalizarea acumulatorului.	88
Figura 8.7. Circuitul în paralel construit folosind un acumulator de rezervă.	89
Figura 8.8. Sistem de prevenire a descărcării acumulatorului sub valoarea limită	89
Figura 8.9. Schema circuitul în paralel construit folosind un acumulator de rezervă; 1-sursă de alimentare, 2 – acumulator de rezervă, 3 – acumulatorul litiu-polimer testat.	90
Figura 8.10. Încărcarea acumulatorului pe bază de litiu cu încărcătorul profesional dedicat după etapa de revitalizare.	90
Figura 8.11. Acumulatorul litiu-polimer aflat în componența unei tablete.	91
Figura 8.12. Captură a momentului în care încărcătorul profesional refuză încărcarea acumulatorului litiu-polimer din tabletă.	91
Figura 8.13. Montajul experimental utilizat pentru revitalizarea acumulatorului litiu-polimer utilizat într-o tabletă.	92
Figura 8.14. Acumulatorul S1 litiu-polimer T1G6P.	94
Figura 9.1. Montajul experimental al testării la pornire al acumulatorului la un curent de 100A pentru 30 secunde.	99
Figura 9.2. Conector cu cheie geometrică ce împiedică inversarea polarității la reconectare.	100
Figura 9.3. Cleștii de conectare conectați la cabluri de lungime diferită.	100
Figura 10.1. Montajul experimental de la încărcarea bateriei externe cu acumulatori LiFePO <sub>4</sub> : 1 – sursă de curent, 2 – încărcător și tester USB 3 în 1, 3 – baterie externă.	104
Figura 10.2. Montaj experimental pentru descărcarea bateriei externe pentru primele 4 regimuri: 1 – bateriei externă, 2 – tester digital USB, 3- rezistență externă.	105
Figura 11.1. Sudarea în puncte a unei platbande din nichel pe un acumulator litiu-ion US 18650.	110
Figura 11.2. Dispozitiv de sudură în puncte.	111
Figura 11.3. Transformatorul modificat utilizat în montajul pentru sudura în puncte.	112
Figura 11.4. Determinarea curentului maxim teoretic.	112
Figura 11.5. Curentul maxim practic de lipire.	113
Figura 11.6. Sudură obținută la un curent de 297A.	113

<b>Figura</b>	<b>Pagina</b>
Figura 11.7. Sistemul comercial cu electrozii de sudură în puncte cu microîntrerupător.	114
Figura 11.8. Sistem cu afișaj digital LCD și micro USB (RQG, XY-LJ02).	114
Figura 11.9. Platbandă de nichel lipită pe un acumulator litiu-ion.	116
Figura 11.10. Montajul experimental pentru testarea forței de desprindere a lipiturii platbandei pe acumulatori.	117
Figura 11.11. Montajul experimental pentru testarea rezistenței lipiturii platbandei pe plăcuța de nichel.	120
Figura 11.12. Exemplu de lipitură de platbandă de nichel pe placută de nichel.	120
Figura 12.1. Schemă reprezentativă a electrozilor de sudură în puncte.	126
Figura 12.2. Reprezentarea 3D a variației forței de desprindere în funcție de grosimea platbandei de nichel, X1, și a timpului de sudură, X2, pentru sudurile realizate pe acumulatori reali.	126
Figura 12.3. Harta de contur 2D a forței de desprindere medii în cazul sudurii platbandei de nichel pe acumulatori reali pe bază de litiu.	127
Figura 12.4. Harta de contur 2D a forței de desprindere medii în cazul sudurii platbandei de nichel pe placă de nichel de grosime 0,5 mm.	128
Figura 12.5. Harta de contur 2D a forței de desprindere medii în cazul sudurii platbandei de nichel pe placă de nichel de grosime 2 mm.	128
Figura 12.6. Captură de ecran a modelului forței optime în cazul lipiturii platbandelor de nichel pe acumulatori recondiționați.	131
Figura 12.7. Captură de ecran a modelului forței optime în cazul lipiturii platbandelor de nichel pe plăcuța de nichel de grosime 0,5 mm.	132
Figura 12.8. Captură de ecran a modelului forței optime în cazul lipiturii platbandelor de nichel pe plăcuța de nichel de grosime 2 mm.	133
Figura 13.1. Acumulatori litiu-ion MH12210 prevăzută cu sisteme modulare de cuplare și inele izolatoare pentru prevenirea scurt-circuitelor accidentale.	137
Figura 13.2. Baterie formată din 4 acumulatori litiu-ion montați în paralel.	137
Figura 13.3. Baterie de acumulatori litiu-ion cu conectorii atașați.	138
Figura 13.4. Grup de opt acumulatori revitalizați.	138



## LISTĂ DE TABELE

<b>Tabel</b>	<b>Pagina</b>
Tabel 4.1. Cerințele minime pentru toți EPS din acumulatorii pe bază de litiu.	49
Tabel 4.2. Parametrii de performanță ai acumulatorilor cu litiu cu electroliți polimerici pe bază de PEO.	50
Tabel 4.3. Parametrii de performanță ai acumulatorilor cu litiu cu polimeri electroliți pe bază de polisiloxani.	51
Tabel 8.1. Valorile capacității de descărcare și descărcare ale grupurilor de acumulatori litiu-polimer.	83
Tabel 8.2. Valorile rezistenței interne ale grupurilor de acumulatori litiu-polimer testate.	86
Tabel 8.3. Valorile capacității de descărcare și de încărcare ale acumulatorului litiu-polimer din componența tabletei.	92
Tabel 8.4. Valorile rezistenței interne ale acumulatorului litiu-polimer din componența tabletei.	93
Tabel 8.5. Valorile capacității de descărcare și încărcare ale acumulatorilor litiu-polimer după cel de-al 5-lea ciclu.	96
Tabel 8.6. Valorile rezistenței interne de încărcare ale acumulatorului litiu-polimer.	96
Tabel 8.7. Valorile rezistenței interne de descărcare ale acumulatorului litiu-polimer.	96
Tabel 10.1. Valorile capacității de descărcare ale bateriei externe cu acumulatori LiFePO <sub>4</sub> .	105
Tabel 10.2. Avantajele și dezavantajele ale unei baterii externe disponibile comercial și un sistem de pornire la rece construit cu acumulatori litiu-polimer reconșionati.	107
Tabel 11.1. Parametrii operaționali ai sistemului RQG, XY-LJ02	115
Tabel 11.2. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) desprindere obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,15mm pe acumulatori litiu-ion.	118
Tabel 11.3. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,12mm pe acumulatori reali litiu-ion.	118
Tabel 11.4. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,1mm pe acumulatori reali litiu-ion.	119
Tabel 11.5. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,15mm pe plăcuța de nichel de grosime 2mm.	121

<b>Tabel</b>	<b>Pagina</b>
Tabel 11.6. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,12mm pe plăcuța de nichel de grosime 2mm.	121
Tabel 11.7. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,1mm pe plăcuța de nichel de grosime 2mm.	122
Tabel 11.8. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,15mm pe plăcuța de nichel de grosime 0,5mm.	122
Tabel 11.9. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,12mm pe plăcuța de nichel de grosime 0,5mm.	123
Tabel 11.10. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,1mm pe plăcuța de nichel de grosime 0,5mm.	123
Tabel 11.11. Valorile masei, forței de desprindere, deviației standard (SD) și deviației standard relative (RSD) obținute experimental pentru rezistența lipiturii platbandei de nichel de grosime 0,2 mm pe plăcuța de nichel de grosime 0,5mm.	123
Tabel 12.1. Valorile coeficienților modelul obținut pentru lipiturile platbandelor de nichel pe acumulatori recondiționați.	131
Tabel 12.2. Valorile coeficienților modelul obținut pentru lipiturile platbandelor de nichel pe pe plăcuța de nichel de grosime 0,5 mm.	132
Tabel 12.3. Valorile coeficienților modelul obținut pentru lipiturile platbandelor de nichel pe plăcuța de nichel de grosime 2 mm.	133

## MULȚUMIRI

Mulțumirile mele se îndreaptă către toate persoanele care m-au susținut și mi-au oferit sfaturi și sugestii valoroase pe parcursul anilor de doctorat.

Mulțumesc membrilor comisiei: Prof. dr. ing. Oana PÂRVULESCU, Prof. dr. ing. Nicolae VASZILCSIN, Prof. dr. ing. Petru ILEA, Prof. dr. ing. Anca COJOCARU, pentru sugestiile constructive oferite și pentru că au acceptat să participe la susținerea publică a tezei de doctorat.

Mulțumesc domnului Prof. dr. ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU pentru îndrumarea, înțelegerea și coordonarea acordate de-a lungul anilor de doctorat și în elaborarea tezei de doctorat.

Mulțumesc colegilor și prietenilor pentru că m-au sprijinit în toate momentele.

*Finanțarea cercetărilor efectuate în această teză de doctorat a fost făcută de Ministerul Educației Naționale.*

## REZUMAT

Teza de doctorat are ca obiectiv principal dezvoltarea unor metode de corectare a unor deficiențe provenite din exploatarea anormală a acumulatorilor pe bază de litiu, în special cei de tipul litiu-polimer, în scopul revitalizării sau recondiționării acestora. Rezultatul direct al acestor metode vizează prelungirea duratei de exploatare a acestor acumulatori în acord cu tendințele actuale de integrare în conceptul de economie circulară, ca alternativă la procesul de reciclare.

Teza a fost concepută ca o însumare a 13 capitole/secțiuni, de sine stătătoare, capitole puțin diferite de înțelesul clasic al unui capitol, fiecare dintre ele tratând o problemă de interes practic, cu particularitățile corespunzătoare, fiind propuse și posibile soluții de rezolvare sau remediere a acestora.

Teza de doctorat este structurată în două părți:

1. partea I, ce cuprinde 4 capitole de studiu documentar privind aspectele generale și proprietățile acumulatorilor de tip litiu-polimer;

2. partea a II-a cuprinde secțiuni de studiu experimental, de optimizare și de modelare însumate pe parcursul a 9 capitole. În cadrul studiului experimental au fost recondiționați o serie de acumulatori de tip litiu-polimer, a fost construit și testat un dispozitiv de sudură în puncte pentru a reintegra acumulatorii în dispozitivele originale sau în alte dispozitive cu destinație nouă, a fost conceput și construit un dispozitiv de determinare a forței de desprindere a platbandelor de nichel sudate de acumulatori. Totodată, a fost elaborat un model bazat pe ecuații de regresie ce permite determinarea parametrilor optimi pentru etapa de sudură în puncte bazat pe maximizarea forței de desprindere a platbandelor de nichel de conectare a acumulatorilor.

Teza este finalizată cu un capitol de concluzii, lista de lucrări publicate și prezentate la conferințe naționale sau internaționale și bibliografie.

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

**PARTEA I.**  
**ASPECTE GENERALE PRIVIND ACUMULATORII**  
**LITIU-POLIMER**

## CAPITOLUL 1

### INTRODUCERE

Progresul tehnologic adus de folosirea bateriilor în cele mai diverse aplicații dintr-o gamă largă de domenii a condus la creșterea finanțării acordate cercetărilor privind dezvoltarea de noi surse de stocare a energiei, necesare pentru satisfacerea cererii crescânde de energie. Cantitatea de baterii de unică folosință a crescut foarte mult în ultimul deceniu, dar a adus cu ea și o creștere privind cantitatea de deșeuri generate. Cu toate eforturile depuse pentru colectarea selectivă și reciclarea acestora, bateriile uzate sunt încă eliminate în mod necorespunzător, acest lucru cauzând probleme grave de mediu, de aceea s-a pus un accent mai mare pe dezvoltarea și utilizarea altor tipuri de baterii mai ecologice. Urmând aceasta tendință, dezvoltarea și utilizarea pilelor electrochimice secundare (reîncărcabile), a cunoscut o creștere semnificativă în ultimele decenii. Dintre acestea un interes deosebit este acordat acumulatorilor pe bază de litiu (litiu-ion/litiu-polimer), datorită densității lor energetice ridicate (Melin, 2019, Kang *și colab.*, 2013). Acumulatorii de tip litiu-polimer sunt în esență acumulatori litiu-ion, în care electrolitul lichid este de cele mai multe ori înlocuit cu o membrană de polimer conductiv, ce joacă rol de electrolit și separator. Deși sunt considerați ca fiind printre cei mai siguri acumulatori de tip litiu-ion, cerințele stringente de a crește curentul generat, au condus și la compromisuri, unii acumulatori de tip litiu-polimer conținând și componente de aditivare de tip solvenți organici volatili și inflamabili, transferând problemele de securitate mai vechi și la nivelul acestei clase de acumulatori.

Deși producătorii specifică explicit și numărul de ciclurilor de încărcare/descărcare, aceste date sunt valabile doar în condițiile stricte ale testărilor în laboratoare, numărul real al ciclurilor de încărcare/descărcare fiind dictat de modul de exploatare al acumulatorului pe durata de viață a acestuia. Reciclarea acumulatorilor uzați, privită ca o soluție ce a funcționat în cazul acumulatorilor cu plumb s-a dovedit neeficientă pe scară industrială din două impedimente majore: tehnologia de reciclare a acestor acumulatori nu este complet dezvoltată și clasele de acumulatori pe bază de litiu nu prezintă unicitatea celor pe bază de plumb, primele având o largă diversitate din punct de vedere constructiv, compozițional, comportament chimic, metodele prezente de reciclare axându-se pe recuperarea elementelor componente utile prin diferite tratamente mecano-chimice (Ciobotaru *și colab.*, 2020).

## PARTEA II. STUDIU EXPERIMENTAL

*Scopul prezentei teze de doctorat a fost acela de a dezvolta o serie de metode de corectare a defectelor provenite din exploatarea anormală, de revitalizare/recondiționare și de prelungire a duratei de exploatare a acumulatorilor de tip litiu-polimer ca alternativă la procesul de reciclare timpurie a acestora, în acord cu tendințe actuale de integrare în conceptul de economie circulară.*

Pentru a realiza scopul tezei, s-au stabilit o serie de obiective specifice:

- Noțiuni de exploatare conformă și neconformă a acumulatorilor litiu-polimer;
- Identificarea și evaluarea preliminară a acumulatorilor litiu-polimer în vederea determinării stării acestora;
- Definierea unei proceduri care să revitalizeze acumulatorii litiu-polimer cu caracteristici considerate sub limita exploatarei practice pentru care au fost destinați inițial;
- Testarea procedurii pe o serie de acumulatori litiu-polimer cu caracteristici diferite pentru a putea avea un domeniu de aplicabilitate cât mai mare și determinarea influenței procedurii de recondiționare asupra acumulatorilor testați prin evaluarea performanțelor acumulatorilor investigați;
- Testarea unei proceduri de reintegrare a acumulatorilor recondiționați în dispozitivele electronice și elaborarea unui model pentru determinarea parametrilor optimi pentru etapa de sudură în puncte.

## CAPITOLUL 5

### METODE ȘI MATERIALE

Acumulatorii litiu-polimer utilizați ca materie primă în cazul studiului experimental sunt acumulatori recuperați din dispozitive electronice care nu mai funcționau în parametrii doriți de utilizator din cauza exploatării neconforme, a depozitării și nefolosirii pe termen lung sau suprasolicitării acestora.

Rezistența internă a acumulatorilor a fost măsurată folosind un ohmmetru dedicat acestui scop, ce folosește metoda celor 4 electrozi (RIM 1000, Voltcraft, Germania,) (figura 5.1.).

Valorile tensiunilor măsurate în scopul determinării preliminare a viabilității acumulatorilor au fost măsurate cu ajutorul unui multimetru digital DT9205A (figura 5.2.)

Tensiunea acumulatorilor litiu-polimer și capacitatea de încărcare și descărcare a acestora pe perioada ciclurilor de încărcare/descărcare au fost determinate cu ajutorul unui încărcător profesional LiPro Balance Charger Imax B6 (figura 5.3.). Acesta permite încărcarea/descărcarea acumulatorului în condiții reproductibile, la parametrii aleși.



Figura 5.3. Încărcătorul LiPro Balance Charger Imax B6

Încărcătorul LiPro Balance Charger Imax B6 oferă informații despre:

- capacitatea de încărcare ( $Q_i$ )/descărcare ( $Q_d$ ),
- tensiunea la borne a acumulatorului pe perioada încărcării/descărcării ( $U$ ),
- timpul de încărcare ( $t_i$ )/descărcare ( $t_d$ ),
- intensitatea curentului de încărcare ( $I_i$ )/descărcare ( $I_d$ ).

Încărcătorul profesional este alimentat de o sursă de alimentare de curent continuu (LABORNETZGERAT LN-103pro, MCI-Power, Germania) setată la un regim de funcționare la tensiune constantă de 12 V.

Aplicarea procedurii de recondiționare a acumulatorilor litiu-polimer epuizați se realizează doar pe acumulatorii care au îndeplinit o serie de criterii de integritate geometrică și electrică (Ciobotaru și colab., 2021):

- să nu aibă deformări: carcasa exterioară a acumulatorilor să nu fie perforată sau umflată;
- să aibă bornele de contact bine definite pentru a putea fi conectate la aparatura utilizată;
- să nu prezinte urme de electrolit pe carcasa exterioară;



Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

- să nu sufere un proces de încălzire în timpul etapelor de încărcare/descărcare.

După etapă de sortare corespunzătoare integrității geometrice, acumulatorii sunt evaluați preliminar pentru a stabili starea lor actuală (figura 5.4.). Astfel în această etapă se măsoară:

- tensiunea electromotoare (de fapt, în mod real este tensiunea în absența curentului în circuit, pentru că acești acumulatori nu mai pot fi priviți prin prisma conceptelor clasice) a acumulatorilor pentru a se stabili traseul pe care îl va urma acumulatorul.
- rezistența internă/impedanța internă inițială a acumulatorului;
- capacitatea de încărcare actuală a acumulatorului;
- capacitatea de descărcare a acumulatorului în starea în care se regăsește.

Procedura de recondiționare propriu-zisă a acumulatorilor uzați constă într-o serie de 5 etape de încărcare/descărcare în regim controlat.

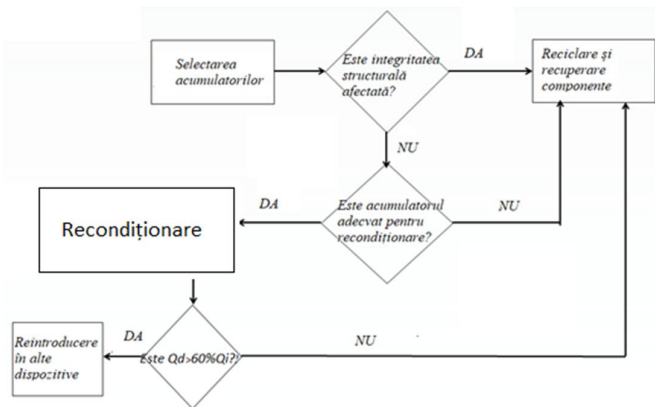


Figura 5.4. Blocul decizional pentru aplicarea procedurii de recondiționare

Etapa de încărcare a acumulatorilor epuizați se realizează la parametri determinați de caracteristicile inițiale ale acumulatorului. Astfel pentru un acumulator litiu-polimer de o capacitate inițială avută marcată în specificațiile tehnice sau pe carcasa exterioară ( $Q_f$ ), etapa de încărcare inițială se realizează la o valoare a curentului de încărcare de  $Q_f/2$ . În funcție de starea acumulatorului, se poate stabili o valoare mai mică a acestui curent de încărcare, de ordinul  $Q_f/4$ ,  $Q_f/8$  sau  $Q_f/10$ .

Etapa de descărcare a acumulatorilor se realizează în regim de descărcare la curent constant. În cadrul studiului experimental, pentru acumulatorii studiați, valoarea curentului de descărcare a fost de 1 A.

După aplicarea procedurii de recondiționare, acumulatorii litiu-polimer sunt supuși unei etape de evaluare pentru a stabili caracteristicile acumulatorilor recondiționați. Această etapă constă în efectuarea unui ciclu de încărcare/descărcare pentru a se identifica valorile capacităților de încărcare și de descărcare, în măsurarea rezistenței interne a acumulatorilor în stare descărcată, respectiv încărcată.

## CAPITOLUL 6

### MITURI ȘI ADEVĂRURI PRIVIND EXPLOATAREA CONFORMĂ ȘI EXCESIVĂ A PILELOR SECUNDARE PE BAZĂ DE LITIU

De-a lungul timpului, s-au încetățenit anumite practici mai mult sau mai puțin adevărate, unele de-a dreptul pseudo-științifice care pretind că ar contribui la o folosire adecvată, conformă, privind metodele de încărcare, descărcare sau de operare, conservare sau prelungirea duratei de viață a acumulatorilor pe bază de litiu.

Capitolul de față este o trecere în revistă a unora dintre cele mai cunoscute astfel de ”recomandări”, fiecare dintre ele fiind discutată sub aspectul validității recomandării.

Având în vedere faptul că acumulatorii litiu-polimer reprezintă o subclasă a acumulatorilor pe bază de litiu, în care electrolitul este înlocuit cu un polimer conductiv solid, foarte multe din considerațiile de mai jos sunt valabile nu numai acumulatorilor litiu-polimer, ci și celorlalte subclase de acumulatori pe bază de litiu, astfel încât aceste considerații pot fi extinse la întreaga clasă a acumulatorilor pe bază de litiu. Acolo unde sunt necesare precizări specifice detaliate la o anumită subclasă, acestea vor fi specificate în mod distinct.

#### **Mit:**

**Acumulatorii pe bază de litiu trebuie „formați” prin aplicarea unui proces de încărcare inițială cu cel puțin 8 ore (până la 24 de ore) înainte de a fi utilizați pentru prima dată.**

#### **Fals**

Procesul de „formatare” era întâlnit la acumulatorii vechi cu plumb atunci când avea loc un proces de conversie chimică a materialelor precursori în fazele active  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> și  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. În cazul acumulatorilor pe bază de litiu, speciile active sunt diferite, astfel încât procesul de „formatare” nu se aplică acestora.

Majoritatea acumulatorilor pe bază de litiu sunt livrați cu un nivel de încărcare rezidual de aproximativ 35% - 50%, astfel încât dacă se aplică o etapă de încărcare, se poate ajunge la o stare complet încărcată în mai puțin de 1 sau 2 ore.

#### **Mit:**

**Acumulator pe bază de litiu-polimer nu trebuie lăsat la încărcat mult timp sau peste noapte, deoarece acest lucru va distruge/scădea performanțele acumulatorului.**

#### **Fals**

În cazul încărcării acumulatorilor pe bază de litiu-polimer făcută cu un încărcător special destinat (smartcharger/sistem de încărcare inteligent), atunci când acumulatorul ajunge la o stare de încărcare de 100%, încărcarea se oprește automat și alimentarea este întreruptă sau curentul este redus la o valoare foarte mică, nesemnificativă în raport cu valoarea curentului de încărcare inițial, astfel încât nu se va ajunge la o supraîncărcare a acumulatorului și la o scădere a performanțelor acumulatorilor datorată timpului mare de încărcare. Mai mult, este de dorit o încărcare mai lentă comparativ cu una rapidă ce folosește un curent mai ridicat, fapt ce poate conduce la o creștere excesivă a temperaturii la nivelul acumulatorului.

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

### **Mit/Adevăr**

**Trebuie folosit doar încărcătorul original livrat cu dispozitivul**

**Parțial corect!**

În cazurile în care este nevoie de un încărcător de schimb sau de un încărcător de rezervă pentru dispozitivul ce utilizează acumulatori pe bază de litiu-polimer, nu este necesar să fie utilizat un încărcător identic se poate folosi și unul compatibil.

Încărcătoarele moderne USB sunt standardizate și dispozitivele care conțin acumulatorul au un sistem de management al încărcării acumulatorului inclus în dispozitiv, ca de exemplu, în cazul telefoanelor inteligente, a micilor dispozitive miniaturizate, dronelor etc. ce permit anumite variații ale tensiunii/curentului de încărcare fără a duce la distrugerea acumulatorului.

### **Adevăr**

**Acumulatorii pe bază de litiu își pierd din sarcina stocată în timp chiar dacă nu sunt folosiți**

**Corect.**

Acumulatorii litiu-ion și litiu-polimer “îmbătrânesc” în timp, astfel că pentru un acumulator care a fost exploatat conform timp de un an, capacitatea acestuia ajunge la circa 90% din valoarea capacității inițiale, iar pentru un acumulator care are doi sau mai mulți ani, se observă o capacitate de aproximativ 70-80% din capacitatea inițială. Această tendință de pierdere a capacității acumulatorului în timp, este influențată de calitatea acumulatorului și de condițiile de depozitare (Edge și colab., 2021)

### **Mit**

**Acumulatorii pe bază de litiu nu vor înlocui niciodată celulele primare (Leclanché) deoarece există o incompatibilitate de tensiune**

**Fals!**

La ora actuală, există deja acumulatori Li-ion fabricați pentru dimensiunile standard ale bateriilor nereîncărcabile (celulele primare Leclanché) AA sau AAA (figura 6.2.);



Figura 6.2. Li-Ion 3.7 V de mărimea unei baterii AA

### **Rezolvare/soluție:**

Problema de tensiune se rezolvă prin încărcarea parțială a acumulatorului (3,7 V) în cazul unei serii de 2x1,5 V, sau încărcarea totală (4,1/4,2V) pentru o serie de 3 baterii. Astfel se folosește un singur acumulator litiu-ion și 2 sau 3 „dummy cells” (celule moarte) scurcircuitate pentru a asigura continuitatea electrică. În figura 6.3., se poate vedea o celulă de acest fel, construită în acest scop de către noi.

Pentru a nu suferi modificări în caseta de plasare a bateriei, se pune o pereche formată dintr-un acumulator pe bază de litiu și o ”dummy cell”, care reprezintă de fapt, o celulă cu rezistență electrică practic 0 (cu rol de a asigura continuitatea, figura 6.3.). Astfel, acest

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

ansamblu de acumulatori pe bază de litiu și ”dummy cell” va furniza o tensiune aproximativ egală cu 4V, suficient să acopere o tensiune de 3V necesară pentru un sistem clasic unde sunt necesare două baterii de unică folosință de 1,5 V.



Figura 6.3. „Dummy cells” scurtcircuitate pentru a asigura continuitatea electrică

### Adevăr

**Acumulatorii litiu-ion pot fi încărcăți mai mult decât indicația citită pe dispozitiv a nivelului acumulatorului de 100%**

### Corect!

Producătorii acumulatorilor pe bază de litiu limitează sarcina electrică pe care o poate păstra un acumulator, fiind stabilită o limită rezonabilă, astfel încât numai aproximativ jumătate din ionii de litiu din stratul de oxid de litiu și cobalt pot fi deplasați în timpul unei încărcări complete.

### Adevăr

**Încărcarea acumulatorului unui telefon în modul avion îl face să se încarce mai rapid**

### Corect!

Se trece dispozitivul în mod avion, cu ecranul stins și se folosește opțiunea de quickcharge sau Fastcharge, după caz, dacă există. În modul “Avion”, conexiunile telefonice de rețea, conexiunile de date, bluetooth și WiFi sunt dezactivate. Testele de încărcare efectuate pentru acumulatorul telefonului celular Samsung Galaxy S10+ au arătat ca pentru un acumulator li-polimer conținut, cu o capacitate medie de 4000 mAh, timpul economisit pentru încărcarea de la 50% la 100% din capacitatea acumulatorului, în regim de încărcare normală cu încărcător wireless, la  $I=2,1$  A este de 42 minute în regim de mod “Avion” și de 85 minute, în regim normal (WiFi și Date conectate), mod estimat (figura 6.5.) și 49 minute în regim de mod “Avion” și de 86 minute, în regim normal (WiFi și Date conectate), în mod real, detminat experimental.

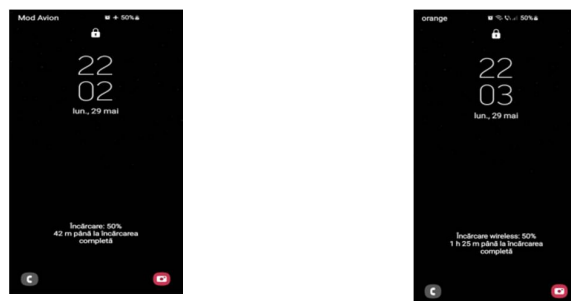


Figura 6.5. Încărcare în mod “Avion” față de încărcare în regim normal

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

Se pune întrebarea: chiar merită pierderea unor apeluri posibil importante sau a unor mesaje urgente, pentru a câștiga doar câteva minute?

**Soluții posibile:**

1. Trecere în regim de încărcare rapid sau super-rapid, dacă există încărcător adecvat pentru aceste moduri și dacă terminalul telefonic acceptă aceste moduri;
2. Folosirea unei baterii externe de capacitate mică (sub 1000 mA h), care extinde autonomia telefonului, nu depășește 100 g și nu ocupă un volum prea mare.

**Mit**

**Un acumulator pe bază de litiu-polimer va furniza o sarcină mai redusă la descărcare față de cea furnizată la încărcare**

**Fals!**

Acest mit a apărut din cauza confuziei dintre sarcină (Ah, F, Coulomb) și energie (J, Wh). Fiecare electron introdus are potențialul de a ieși, dar nu este același lucru și în cazul energiei.

**Mit/Adevăr**

**Funcționarea la temperaturi extreme poate deteriora capacitatea bateriei**

**Parțial corect!**

Acumulatorii pe bază de litiu trebuie utilizați în concordanță cu specificațiile acestora. Supraîncălzirea acumulatorului în timpul procesului de încărcare sau utilizarea acestuia la o temperatură mai mare de 60 °C poate afecta electrolitul.

Temperatura scăzută (sub 0 °C) scade tensiunea la bornele acumulatorului din cauza coeficientului de variație al tensiunii cu temperatura, astfel încât curentul furnizat scade, iar când tensiunea sau curentul generat au o valoare mai mică decât valoarea de prag, sistemul de management al acumulatorului comandă oprirea automată a telefonului. În mod similar se petrec lucrurile în cazul supraîncălzirii telefonului sau acumulatorului, de data aceasta sistemul de feed-back compară datele de temperatură furnizate de către senzorul de temperatură cu temperatura critică referențială.

**Mit**

**Nu încărcați acumulatorul pe bază de litiu decât dacă este descărcat la aproape 0% din capacitate**

**Fals!**

Proveniența acestui mit este corelată cu faptul că producătorii recomandă ca acumulatorul să se descarce până la aproape 0% din capacitate, din când în când (între 1 și 3 luni), dar acest fapt are drept scop recalibrarea senzorului intern care afișează nivelul capacității acumulatorului, deoarece, pe măsură ce acesta îmbătrânește, își pierde treptat din valoarea capacității sale nominale.

**Problemă:**

Descărcarea completă a acumulatorului înainte de reîncărcare nu are rezultate pozitive cuantificabile asupra menținerii performanțelor acestuia ci dimpotrivă. Descărcarea acumulatorului până la 0% și neîncărcarea imediată poate conduce la o scădere a tensiunii la bornele acestuia sub 3 V, astfel unele încărcătoare vor refuza să îl reîncarce.

**Soluție:**

Pentru revitalizarea acumulatorului în cazul în care tensiunea acestuia scade sub 3 V/celulă, se recomandă încărcarea acestuia folosind o sursă de alimentare de curent continuu, cu o viteză mică de încărcare de 1/20 până la 1/10 din valoarea capacității nominale, până când tensiunea acumulatorului ajunge la peste 3,0V/celulă. O altă variantă este cea a montării

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

în paralel a unui alt acumulator, încărcarea sistemului astfel creat folosind încărcătorul, deconectarea acumulatorului paralel după 15 min și continuarea încărcării acumulatorului.

Acumulatorii litiu-ion și litiu-polimer pot fi încărcăți oricând, de la orice valoare a capacității fără efecte negative sesizabile.

### ***Mit/adevăr***

#### **Acumulatorii pe bază de litiu nu suferă de „efect de memorie”**

#### **Parțial adevărat!**

„Efectul de memorie” este întâlnit în cazul acumulatorilor NiCd, NiMH. Majoritatea acumulatorilor pe bază de litiu nu au un „efect de memorie” în cadrul ciclului său de performanță, acesta fiind atribuit pentru a descrie modificări anormale ale tensiunii de lucru.

În cazul acestor acumulatori, capacitatea nu este limitată de niciun proces intern de recristalizare chimică, nu există o treaptă de capacitate falsă, indiferent de regimul de descărcare al acumulatorului. Cu toate acestea, „efectul de memorie” a fost documentat pentru acumulatorii care conțin materiale electroactive  $\text{LiFePO}_4$  și  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Sasaki *și colab.* au arătat că acest fenomen este observat în cazul acumulatorilor  $\text{LiFePO}_4$  chiar și după un singur ciclu de încărcare și descărcare (Sasaki *și colab.*, 2013). Xiaolong G. *și colab.* și Jia J. *și colab.*, au constatat apariția aceluiași „efect de memorie” în cazul acumulatorilor  $\text{LiFePO}_4$  (Xiaolong *și colab.*, 2018; Jia *și colab.*, 2017).

Acest „efect de memorie” poate fi atribuit acumulatorilor litiu-ion și litiu-polimer dacă:

- nu este respectat regimul corespunzător de încărcare/descărcare;
- sunt reîncărcați în mod repetat după ce au fost doar parțial descărcați;
- se observa o pierdere treptată a capacității utilizabile, precum și o tensiune de lucru redusă;

### **Concluzii**

De-a lungul timpului, au fost formulate o serie de mituri privind funcționarea și exploatarea acumulatorilor pe bază de litiu, mituri care s-au dovedit a avea un impact asupra utilizării acestor acumulatori. Majoritatea miturilor discutate în acest capitol, pot avea un impact negativ asupra acumulatorilor pe bază de litiu. De asemenea, utilizarea excesivă și neconformă a acumulatorilor pe bază de litiu conduce la scăderea unor caracteristicilor nominale/performanțelor acumulatorului și afectează buna funcționare a dispozitivelor în care au fost instalați.

Din aceste motive, o bună parte din acumulatorii din dispozitivele utilizate la momentul actual, au nevoie de un proces de revitalizare după o perioadă de exploatare neconformă. Această revitalizare se poate aplica în cazul acumulatorilor pe bază de litiu care nu și-au încheiat ciclul de viață, dar care au performanțe scăzute în comparație cu ceea ce ar fi trebuit să aibă în condiții normale de exploatare. În urma aplicării procedurii de revitalizare, acumulatorul își poate recupera o parte din capacitatea inițială (practic, în această lucrare nu s-a reușit în niciunul dintre cazurile investigate să se ajungă la capacitățile nominale inițiale, indiferent de câte cicluri de revitalizare sau metode s-au încercat). astfel încât dispozitivul electronic poate fi reintrodus în circuitul normal și utilizat pentru încă o perioadă substanțială de timp.

Cu toate acestea, există și situații extreme în care acumulatorii pe bază de litiu nu mai pot fi nici revitalizați și nici recondiționați, singura opțiune viabilă în acest caz rămânând aceea de a fi redirecționați către un proces de reciclare.

## CAPITOLUL 7

### ANORMALITĂȚI ȘI CONSECINȚE REZULTATE DIN EXPLOATAREA EXCESIVĂ A UNOR ACUMULATORI DE TIP LITIU-POLIMER

Primul acumulator supus investigației a făcut parte dintr-o baterie externă prevăzută cu două moduri de încărcare, și anume încărcarea solară și prin port USB și a fost adus pentru evaluare, la inspecția vizuală fiind observată o umflare a carcasei exterioare. Exploatarea neconformă a acumulatorilor litiu-polimer poate duce la deformarea fizică a carcasei exterioare, din cauza generării de gaze în urma procesului de electroliză cauzat de folosire unei tensiuni/curent de încărcare neadecvate. Dacă încărcarea sistemului s-a făcut de la o sursă de alimentare de curent continuu fără circuit de limitare (încărcător tip USB de calitate îndoielnică), punctul de terminare al încărcării nu este identificat corespunzător, după încărcarea completă acumulatorul fiind supus unui regim de supraîncărcare, astfel încât el va funcționa ca celulă de electroliză, generând hidrogen și oxigen în interiorul acumulatorului.

Deși din punct de vedere teoretic, acumulatorii litiu-polimer ar trebui să aibă doar o membrană polimerică conductivă, în realitate, aceasta este imersată într-o soluție formată dintr-un electrolit apos și solvenți organici. În cazul funcționării defectuoase a regulatorului de tensiune sau de curent, apar reacții secundare de electroliză a apei. Cum acest tip de acumulator denumit și ”săculeț” (*pouch*) nu este prevăzut cu supapă de eliberare a presiunii, ca în cazul acumulatorilor litiu-ion încapsulați în structuri metalice (figura 7.1.), gazele rezultate în urma electrolizei nu au cum să fie eliberate și conduc la umplerea săculețului. Un astfel de acumulator este periculos pentru a fi folosit, prezentând pericol de explozie și/sau autoaprindere.

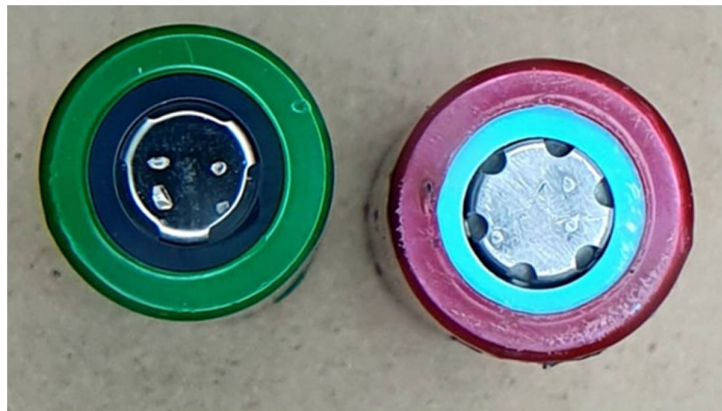


Figura 7.1. Acumulatori litiu-ion încapsulați în structuri metalice cu supape de eliberare a presiunii

În figura 7.2., este reprezentat un exemplu de baterie externă cu acumulator litiu-polimer umflat.

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer



Figura 7.2. Acumulator litiu-polimer utilizat într-o baterie externă, supraîncărcat

Deformarea carcasei exterioare a acumulatorului prezentat în figura 7.2. s-a realizat din cauza expunerii la o încărcare cu un încărcător neconform.

Un alt exemplu de acumulatori deformați din cauza utilizării neconforme este reprezentat în figura 7.3. Se observă bateria utilizată în componența unei drone (Parrot, 1000mAh, 11,1 V), care conține trei acumulatori litiu-polimer deformați, legați în serie.

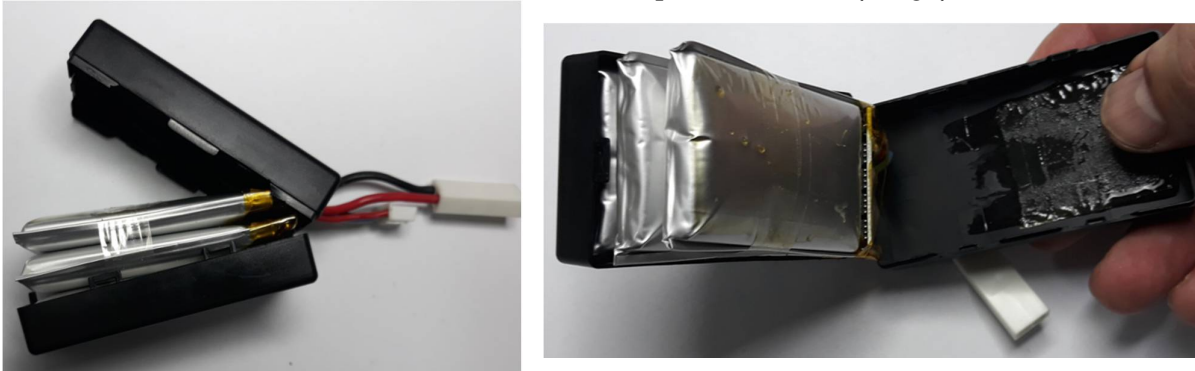


Figura 7.3. Acumulatori litiu-polimer utilizați în componența unei drone.

Cauza: Încărcare acestui sistem s-a făcut în mod neconform prin conectarea unui încărcător normal de 12 V curent continuu la conectorul de ieșire. Niciodată, un sistem ce conține o baterie formată din 3 acumulatori litiu-polimer legați în serie nu se va încărca prin conectare la plusul și minusul sistemului obținut, ci se vor folosi încărcătoarele special destinate ce asigură încărcarea individualizată, cu prize mediane și egalizarea/echilibrarea acumulatorilor, pentru a-i aduce la echivalența capacităților și tensiunilor finale de încărcare.

Soluție: Recondiționarea sistemului. Acumulatorii litiu-polimer afectați au fost dezlipiți și înlocuiți cu acumulatori litiu-polimer de dimensiuni geometrice similare (original 3,3 x 3,5 cm x 6,8 cm x 5 mm, înlocuiți cu 3 x 3,2 cm x 6,5 cm x 4,2 mm) și capacități apropiate (inițial 1000 mA h, Parot Ar.Drone înlocuiți cu 900 mA h, McNair cod 853475) având grijă ca la lipirea termică a inserierii acestora să fie reconectate și prizele mediane în mod corespunzător. Carcasa din plastic a fost resigilată folosind adeziv lichid pe bază de ciano acrilat. Sistemul a fost reîncărcat folosind încărcătorul dedicat, de această dată fiind conectată priza de echilibrare/egalizare. În momentul atingerii tensiunii finale de încărcare, sistemul oprește în mod individual încărcarea pe celula respectivă (a se vedea figura 7.4.) și la final, pe toate celulele (figura 7.5.).



Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer



Figura 7.4. Sistemul reîncărcat cu priza de echilibrare/egalizare conectată

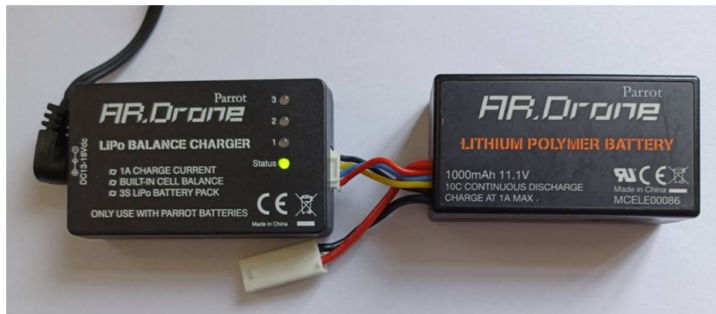


Figura 7.5. Sistemul reîncărcat cu priza de echilibrare/egalizare conectată la finalul încărcării

O altă problemă apărută în cazul utilizării neconforme a acumulatorilor litiu-polimer este aprinderea sau explozia acestora. Acest proces de autoaprindere poate apărea dintr-o serie de cauze:

- utilizarea în medii cu temperaturi extreme ridicate sau cu presiune scăzută;
- pătrunderea accidentală sau intenționată în acumulator cu obiecte metalice ascuțite;
- utilizarea încărcătoarelor necorespunzătoare, nereglementate;
- scurtcircuitarea bateriei;
- defecte în producție, folosind componente de calitate scăzută, compromițând designul original pentru a încorpora mai mult material activ în corpuri mai mici;
- subțierea inutilă a separatorului, absența orificiilor de aerisire sau a sistemelor de răcire.

În figurile 7.6. și 7.7., sunt prezentați acumulatorii litiu-polimer din structura unor telefoane inteligente, acumulatori ce au suferit un proces de autoaprindere.



Figura 7.6. Acumulatori litiu-polimer care au suferit un proces de autoaprindere



Figura 7.7. Imagine detaliată a unui acumulator litiu-polimer ce a suferit un proces de autoaprindere.

Telefoanele moderne au grad de protecție la umiditate diferit. Acest lucru se obține prin realizarea unei sigilări cât mai etanșe a telefonului mobil, implicând limitarea accesului neautorizat la desfacerea capacului telefonului comparativ cu modelele mai vechi, inclusiv acumulatorul telefonului este montat într-o configurare ce nu mai permite înlocuirea lui facilă de către utilizator, ci necesită asistență de specialitate în service dedicat. În cazul de mai sus pe unitățile respective au fost instalate soft-uri piratate, unele conținând probabil malware pentru furturi de date și suparaveghere incognito, etc.

În aceste situații, soft-ul se blochează, telefonul nu mai poate fi închis sau resetat de la butonul fizic.

**Soluție valabilă la telefoanele de generație mai veche:**

**Scoaterea acumulatorului din telefon și reintroducerea acestuia după câteva secunde producea resetarea acestora și aducerea lor la starea normală.**

#### **Exploatare neconformă / Intervenție neautorizată**

Tributar vechilor obiceiuri în care telefoanele blocate puteau fi resetate prin desfacerea capacului și scoaterea acumulatorului, utilizatorii acestor două telefoane, persoane care nu se cunoșteau între ele (*dovadă că miturile pseudoștiințifice încă au trecut la o parte a utilizatorilor cu anumite lacune tehnice de înțelegere/respectare a indicațiilor producătorilor*), după demontarea capacului au căutat o soluție de a forța scoaterea acumulatorului telefonului prin inserarea și folosirea ca pârghie, în unul din cazuri a unei șurubelnițe cu profil drept, iar în celălalt caz a unui cutter cu lamelă îngustă.

Într-unul din cazuri, cutter-ul a străpuns învelișul pouch-ului acumulatorului și a creat un scurtcircuit între zonele anodice și catodice ale acumulatorului, determinând o ridicare rapidă de temperatură și autoaprinderea electrolitului organic conținut în acumulator.

În cazul intervenției cu șurubelniță scurtcircuitul s-a produs din cauza faptului că acumulatorul s-a deformat mecanic (fără străpungerea pouch-ului), dar prin deformare mecanică anodul și catodul au intrat în scurtcircuit determinând explozia și autoaprinderea acumulatorului (figura 7.7.).

Deși producătorul a fost acuzat că a pus în circulație terminale defecte, realitatea este cu totul alta, cea de intervenție neautorizată. Dovada acestui fapt este reliefată în figura 7.8. unde se observă integritatea structurală a capacului telefonului. Dacă acestea ar fi fost defecte și s-ar fi autoaprins în timpul încărcării, capacul de spate al terminalelor ar fi trebuit să fi fost deformat termic și ars, fapt ce este contrazis de către figura 7.8 unde sunt în stare perfectă, dovadă că au fost separate de terminal și nu se aflau pe terminal la momentul autoaprinderii.

Mai mult, în figura 7.7. se observă în mod clar locul de inserție al obiectelor metalice în dorința de a scoate acumulatorii din terminale.



Figura 7.8. Capacul intact al telefonului al cărui acumulator s-a autoaprins

**Concluzii:**

Acumulatorii litiu-polimer prezentați în această parte sunt exemple de cazuri de acumulatori care fie au fost exploatați neconform, fie au avut defecte de fabricație sau le-au fost aduse modificări de către utilizatori. Acumulatorii litiu-polimer sunt destul de siguri de utilizat și manevrat, dacă sunt respectate următoarele:

- procesul de fabricație respectă cu strictețe condițiile impuse de către departamentul de asigurare a calității;
- toate produsele finale sunt testate amănunțit și individual;
- procesele de operare se desfășoară în limitele prescrise evitând excesele.

## CAPITOLUL 8

### RECONDIȚIONAREA UNOR ACUMULATORI FOLOSIȚI ÎN DISPOZITIVE ELECTRONICE

#### 8.1. Recondiționarea unei baterii de laptop ce conține acumulator pe bază de litiu

Următorul caz discutat în cadrul prezentei teze de doctorat se referă la revitalizarea acumulatorilor din componența bateriei unui notebook Dell Latitude 13 (figura 8.1.). Inițial, această baterie a fost încărcată cu ajutorul încărcătorului laptopului, iar la pornirea laptopului, era indicat un timp de funcționare rămas de 14 minute. Bateria a fost detașată din laptop și, apoi, pentru a ajunge la grupurile de acumulatori constituenți, i-a fost îndepărtată carcasa exterioară.



Figura 8.1. Imagine a notebook-ului Dell Latitude 13

**Problemă:** unul dintre grupurile de acumulatori este neechilibrat din punct de vedere al capacității de stocare a sarcinii electrice, iar soft-ul laptopului declanșează oprirea laptopului în momentul în care tensiunea bateriei scade sub valoarea critică.

**Soluție propusă:** încărcarea în mod independent a fiecărui grup de 2 acumulatori montați în paralel.

#### *Procedură*

Bateria laptopului este prevăzută cu șase acumulatori litiu-polimer montați în trei grupuri de câte doi acumulatori astfel: fiecare grup conține doi acumulatori montați în paralel, iar grupurile sunt montate în serie. O schemă de principiu a bateriei laptopului este reprezentată în figura 8.2. (Ciobotaru și colab., 2020):

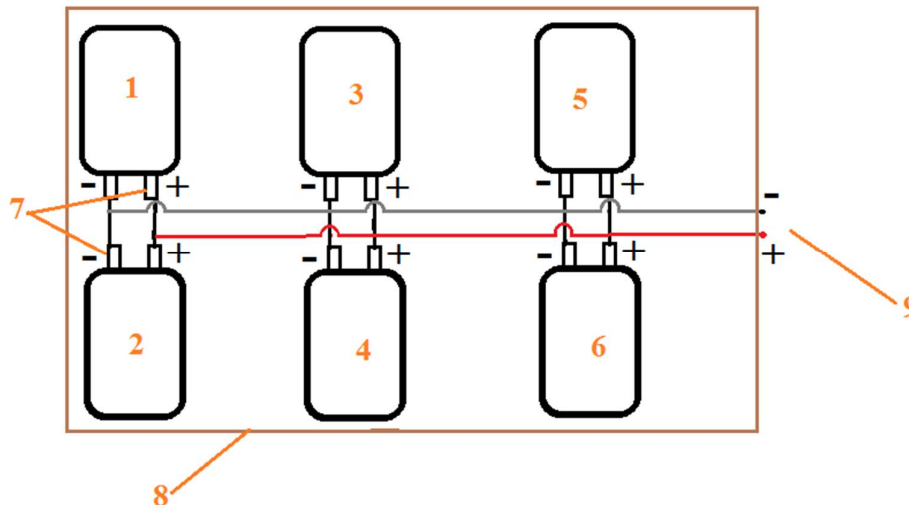


Figura 8.2. Schema de principiu a bateriei notebook-ului investigat: 1-6 acumulatori litiu-polimer, 7 borne acumulatori, 8 carcasa bateriei, 9 – carcasă (Ciobotaru și colab., 2020)

Disponerea acumulatorilor și modalitatea practică de realizare a conexiunilor pentru procedura de revitalizare sunt reprezentate în figura 8.3 (Ciobotaru și colab., 2020).

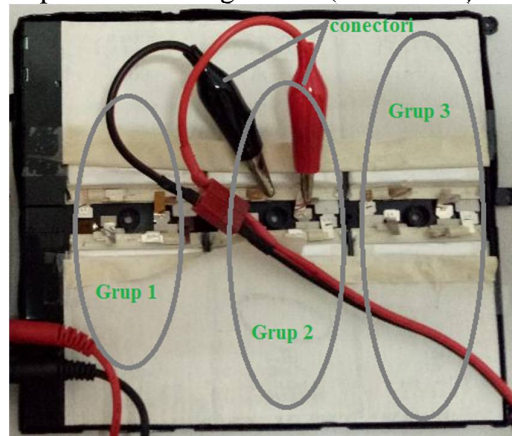


Figura 8.3. Disponerea acumulatorilor în bateria studiată

Procedura de revitalizare și de evaluare a performanțelor acumulatorilor s-a realizat cu ajutorul unui încărcător profesional LiPro Balance Charger Imax B6.

Procedura de încărcare a fiecărui grup a fost efectuată independent la un curent de încărcare inițial de 1,5 A, până la atingerea unei valori de tensiune de 4,2 V, aceasta fiind prima etapă de încărcare. În cea de-a doua etapă de încărcare, valoarea aplicată a tensiunii a fost menținută constantă la 4,2V și curentul de încărcare a scăzut odată cu creșterea timpului de încărcare, până la atingerea unei valori de 10 mA. Întreaga procedură a fost pre-programată în încărcătorul Professional Imax B6 (Ciobotaru și colab., 2020).

Procedura de descărcare pentru fiecare grup a fost efectuată la un curent de descărcare constant de 1A. Acest pas s-a încheiat când valoarea tensiunii pe grup a atins 3V.

Măsurarea rezistenței interne a fost efectuată în seturi de cinci măsurări replicate, iar valoarea medie a rezistenței fiecărui grup a fost calculată folosind aceste valori (Ciobotaru și colab., 2020).

În tabelul 8.1., se pot găsi valorile măsurate ale capacităților de încărcare și descărcare pentru fiecare grup de acumulatori litiu-polimer existente în bateria laptopului investigat.

Tabel 8.1. Valorile capacității de descărcare și descărcare ale grupurilor de acumulatori litiu-polimer (Ciobotaru și colab., 2020)

Grup de acumulatori	Capacitatea de descărcare, mA h	Capacitatea de încărcare, mA h
1	1839	1922
2	1637	1714
3	1656	1703

Specificațiile tehnice ale bateriei investigate permit calcularea capacității inițiale a grupurilor de acumulatori, utilizând energia (E) și tensiunea (U) furnizate (ecuația 1). Bateria laptopului formată din cele trei grupuri de acumulatori furnizează o tensiune de 11,1 V și o energie de 30 W h (Ciobotaru și colab., 2020).

$$Q_i = \frac{E}{U}, A h \quad (8.1)$$

Astfel, capacitatea inițială a grupurilor de acumulatori litiu-polimer este de 2702,7 mA h.

După etapa de revitalizare, capacitatea grupurilor de acumulatori Li-polimer montate în serie este aproximativ egală cu media aritmetică a valorilor capacității de descărcare a celor trei grupuri (ecuația 2) (Ciobotaru și colab., 2020):

$$Q_r = \frac{\sum_{i=1}^3 Q_i}{3} = 1710,7 mA h \quad (8.2)$$

La finalizarea procedurii de revitalizare, bateria a fost încărcată și montată în cadrul laptopului. La pornirea laptopului, se obține un timp de funcționare de două ore și nouă minute (figura 8.4.) (Ciobotaru și colab., 2020).

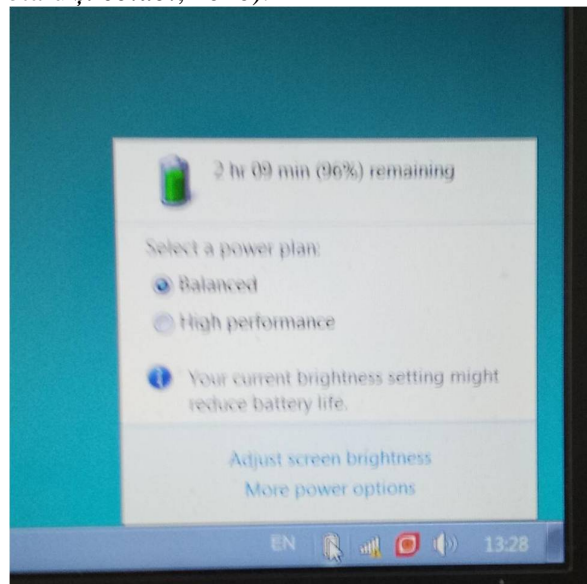


Figura 8.4. Captură cu indicația semnalizată de notebook privind durata de funcționare a bateriei acestuia (Ciobotaru și colab., 2020)

Îmbunătățirea duratei de viață a bateriei poate fi calculată din valorile timpilor de funcționare a bateriei, mai exact ca raport între timpul de funcționare după procedura de recondiționare și timpul de funcționare înainte de aplicarea procedurii de recondiționare (ecuația 3) (Ciobotaru și colab., 2020):

$$P = \frac{t_r}{t_i} \quad (8.3)$$

Astfel, pentru bateria testată se obține un grad de îmbunătățire a duratei de funcționare de 9,2 ori.

Se propune pe mai departe, în vederea unei caracterizări de ordin cantitativ pentru operațiile de revitalizare introducerea/definirea unui parametru  $k_r$ , numit coeficient de

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

revitalizare definit ca raportul dintre capacitatea acumulatorilor după aplicarea procedurii de recondiționare și capacitatea inițială a acumulatorilor (ecuația 4) (Ciobotaru și colab., 2020). Astfel, pentru cele trei grupuri de baterii, coeficientul de recondiționare are valoarea 0,633.

$$k_r = \frac{Q_r}{Q_i} = \frac{1710,7}{2702,7} = 0,633 \quad (8.4)$$

În tabelul 8.2., se pot găsi valorile măsurate ale rezistenței interne pentru grupurile de baterii utilizate în bateria de laptop investigată, valorile medii, abaterea standard și abaterea standard relativă pentru fiecare grup (Ciobotaru și colab., 2020).

Tabel 8.2. Valorile rezistenței interne ale grupurilor de acumulatori litiu-polimer testate

Grup de acumulatori	Rezistența internă, mΩ					Media rezistenței, mΩ	SD	RSD, %
1	1394	1410	1408	1420	1407	1407,8	9,28	0,66
2	1543	1474	1481	1519	1525	1506,0	26,74	1,78
3	1441	1463	1487	1506	1511	1481,6	29,51	1,99

Mai mult, s-a calculat abaterea standard și abaterea standard relativă pentru valorile rezistenței interne. Se poate vedea că valorile abaterii standard relative sunt sub pragul de 2%, ceea ce înseamnă că procedura de revitalizare a adus celulele la o valoare similară a rezistenței interne, ceea ce se traduce prin faptul că fiecare grup de acumulatori este solicitat în mod echivalent și furnizează valori similare ale intensității curentului, astfel încât soft-ul laptopului permite acestuia să funcționeze o perioadă de timp de aproape 9 ori mai mare, cca 129 minute, cu mult peste valoarea inițială de 14 minute.

## 8.2. Recondiționarea unui acumulator din componența unei tablete

Acumulatorii din dispozitivele electronice de tipul tabletelor sunt, în mare parte, acumulatori litiu-polimer, care, de multe ori sunt exploatați neconform și excesiv de către utilizatori.

Primul caz este reprezentat de un acumulator cu capacitatea de 4200 mA h (figura 8.5.) din componența unei tablete, care a fost descărcat complet și apoi lăsat în această stare o perioadă de timp, astfel că la încercarea de reîncărcare cu încărcătorul propriu, dispozitivul a refuzat încărcarea. Motivul pentru care încărcarea nu a fost permisă stă în faptul ca tensiunea la borne a acumulatorului a scăzut sub valoarea de 3 V, în fapt sub 2,6 V, astfel că sistemul de management al acumulatorului nu a permis încărcarea (figura 8.5.).



Figura 8.5. Acumulator de tabletă în stare inițială. Măsurarea tensiunii nominale a acumulatorului

Aceasta este o situație obișnuită întâlnită adesea în cazurile acumulatorilor pe bază de litiu care au o tensiune de prag de 3 V, valoare setată pentru limita inferioară a

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

încărcătoarelor OEM sau profesionale, astfel încât aceste încărcătoare nu vor recunoaște acumulatorii aflați în această situație refuzând pornirea încărcării acestor acumulatori.

*De ce se ajunge în acest stadiu al acumulatorului, dacă aceștia au un sistem de protecție la descărcare ce împiedică dispozitivul să mai funcționeze sub valoarea limită, închizându-l automat?*

Explicația pentru acest lucru este că, odată ce pragul de tensiune este atins și dispozitivul este oprit automat și este lăsat pentru o anumită perioadă de timp fără a-l reîncărca, procesul de descărcare continuă datorită fenomenului de autodescărcare menționat anterior, astfel încât tensiunea la bornele acumulatorului scade continuu devenind mai mică decât valoarea de prag de 3 V.

#### Soluție:

1. O posibilă soluție pe care o avem în vedere pentru a rezolva această problemă este conectarea acumulatorului la o sursă de curent continuu obișnuită unde se poate fixa tensiunea de încărcare.

#### Problemă secundară

Dacă sursa de alimentare nu este prevăzută cu opțiunea unui regim de curent constant, după o primă fază lentă de încărcare, curentul poate crește vertiginos, pe măsură ce rezistența internă a acumulatorului scade, acumulatorul putând intra în “ambalare termică” (sistem de feedback pozitiv caracterizat de creșterea continuă a temperaturii, în unele cazuri accelerată cu consecințe dezastruoase pentru acumulator).

2. O altă soluție de revitalizare mai sigură pentru acumulatorii cu tensiune terminală sub 3 V, pe care lucrarea de față o propune este aceea de a monta acumulatorul afectat în paralel cu un alt acumulator, de același tip, litiu-ion sau litiu-polimer, având o tensiune la borne peste 3,7 V (figura 8.6.) (nu se recomandă unul complet încărcat), iar acest sistem paralel este supus unei proceduri normale de încărcare folosind un încărcător profesional sau încărcătorul OEM dedicat (figura 8.7.). După o perioadă de 5 minute, valoarea tensiunii pentru acest sistem va atinge o valoare peste 3 V, indiferent de cât de scăzută a fost prima tensiune a acumulatorului afectat. În acest moment se poate deconecta acumulatorul auxiliar, lăsând conectat la încărcător doar acumulatorul de interes (Ciobotaru și colab., 2020).

3. Pentru a preveni scăderea tensiunii acumulatorului sub valoarea de 3 V prin autodescărcare, se poate monta un circuit de protecție (figura 8.8).



Figura 8.6. Acumulator litiu-ion utilizat pentru revitalizarea acumulatorului.



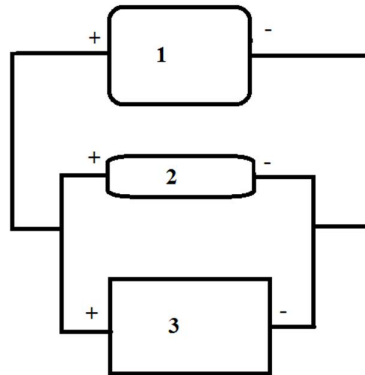


Figura 8.9. Schema circuitului în paralel construit folosind un acumulator de rezervă; 1-sursă de alimentare, 2 – acumulator de rezervă, 3 – acumulatorul litiu-polimer testat (Ciobotaru și colab., 2020)

După ce a fost menținută încărcarea grupului de acumulatori timp de 5 minute, s-a îndepărtat acumulatorul litiu-ion din circuit și s-a continuat încărcarea cu încărcătorul profesional dedicat deoarece tensiunea la borne a acumulatorului tabletei a depășit acum valoarea de 3 V (figura 8.10.).



Figura 8.10. Încărcarea acumulatorului pe bază de litiu cu încărcătorul profesional dedicat după etapa de revitalizare

După această etapă de încărcare, acumulatorul de tabletă a fost evaluat prin determinarea capacității de descărcare și s-a constatat că aceasta are o valoare apropiată de valoarea inițială declarată de producător (coeficient de revitalizare = 0,88) atingând 88% din capacitatea inițială).

Un alt acumulator pe care a fost aplicată procedura de revitalizare este un acumulator litiu-polimer utilizat într-un alt dispozitiv electronic portabil de tip tabletă.

Specificațiile tehnice indică faptul că în componența tabletei este un acumulator litiu-polimer, cu o capacitate inițială nominală din fabrică de 5200 mA h. S-a încercat încărcarea acumulatorului folosind încărcătorul profesional, dar din cauza supra-descărcării, încărcătorul a refuzat să înceapă procedura de încărcare indicând un mesaj de eroare (Ciobotaru și colab., 2020).

Astfel, s-a procedat ca în cazul acumulatorului de tabletă anterior, montându-se un acumulator litiu-ion în paralel cu acumulatorul tablei, încărcătorul realizând încărcarea grupului (figura 8.12.). După terminarea etapei de încărcare, acumulatorul este apoi

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

descărcat până la valoarea de 3 V, reîncărcat, acest ciclu fiind repetat de 5 ori pentru reformarea complecșilor de tip spinel ai catodului acumulatorului (Ciobotaru și colab., 2020).

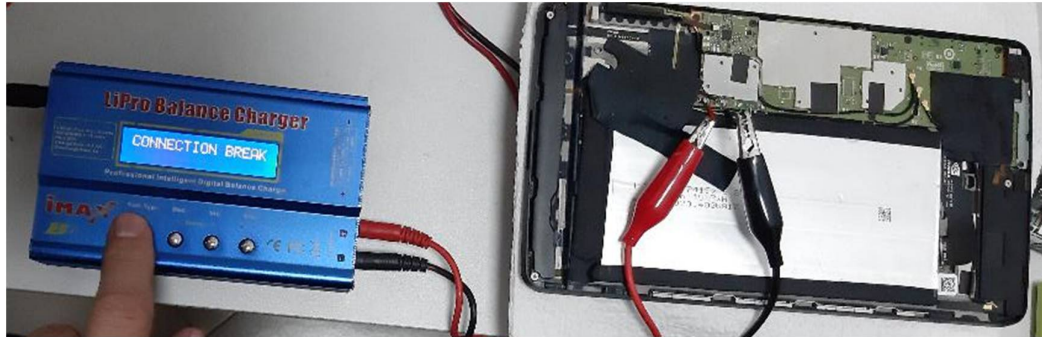


Figura 8.12. Captură a momentului în care încărcătorul profesional refuză încărcarea acumulatorului litiu-polimer din tabletă (Ciobotaru și colab., 2020)

Acumulatorul a fost supus unei proceduri de încărcare/descărcare suplimentară prin efectuarea a 5 cicluri de încărcare/descărcare controlată. Pentru ciclul de încărcare, s-a stabilit un curent de încărcare de 2 A până când sistemul înregistrează o valoare a tensiunii la borne de 4,2 V, iar ciclul de descărcare s-a realizat la un curent de descărcare de 1 A până când sistemul înregistrează o valoare a tensiunii de 3 V (Ciobotaru și colab., 2020).

După aplicarea procedurii de încărcare/descărcare repetată, acumulatorul a fost evaluat în vederea stabilirii gradului de revitalizare.

În tabelul 8.3. sunt prezentate valorile capacității de încărcare și descărcare pentru acumulatorul testat. Valorile capacităților reprezentate în acest tabel sunt cele înregistrate după procedura de revitalizare a bateriei (Ciobotaru și colab., 2020).

Tabel 8.3. Valorile capacității de descărcare și de încărcare ale acumulatorului litiu-polimer din componența tabletei (Ciobotaru și colab., 2020)

Număr de determinări	Capacitatea de descărcare, mA h	Capacitatea de încărcare, mA h
1	4578	4751
2	4568	4830
3	4512	4722

Calculând coeficientul de revitalizare al bateriei testate cu ecuația (4), se poate vedea că valoarea acestui coeficient este 0,88. Acest coeficient indică faptul că, după revitalizare, bateria funcționează la 88% din performanța sa inițială.

În tabelul 8.4., se pot găsi valorile măsurate ale rezistenței interne a acumulatorului, media rezistenței interne, abaterea standard și abaterea standard relativă pentru valorile rezistenței interne (Ciobotaru și colab., 2020).

Se poate observa că valorile abaterii standard relative sunt apropiate de pragul de 2%.

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

Tabel 8.4. Valorile rezistenței interne ale acumulatorului litiu-polimer din componența tabletei(Ciobotaru și colab., 2020)

Număr de determinări	Rezistența internă, mΩ	Media rezistenței, mΩ	SD, mΩ	RSD, %
1	923	911,6	10,01	1,1
2	898			
3	919			
4	906			
5	912			

### Concluzii

Cele două studii de caz privind aplicarea unei proceduri de revitalizare a bateriilor litiu-polimer vechi utilizate într-un notebook și, respectiv, o tabletă au arătat că procedura de revitalizare propusă a dus la o recuperare a bateriilor investigate. Procedura de revitalizare aplicată constă din etape de încărcare/descărcare la valori de curent controlate. A fost introdus un nou parametru de cuantificare, pentru a decide dacă procedura de recondiționare are succes sau nu, și anume un coeficient de revitalizare,  $k_r$ . Evaluarea bateriilor investigate după procedura de revitalizare a arătat că s-a atins un coeficient de revitalizare de peste 0,6, comparat cu valoarea limită 1 atunci când bateria este nouă.

### 8.3. Recondiționarea unor acumulatori litiu-polimer care au fost utilizați în mașinute profesionale de curse

O serie de dispozitive electronice necesită surse de curent capabile să furnizeze o valoare foarte ridicată a intensității curentului pentru o perioadă redusă de timp (ex. mașinutele profesionale de curse necesită un curent de cca 50 A pentru cca 120-180 secunde).

În momentul în care performanțele acumulatorilor scad sub ceea ce este necesar, aceștia sunt înlocuiți și trimiși spre reciclare, deși pot fi folosiți în continuare în alte scopuri.

**Problemă: reintroducerea unor altfel de acumulatori în folosință; găsirea de noi aplicații pentru astfel de acumulatori.**

Acumulatorii primiți și testați (3 acumulatori identici S1, S2, S3) sunt din clasa litiu-polimer tip T1G6P (sisteme de alimentare Turnigy 5.0  $\omega$ matched, figura 8.14.) (Benga și colab., 2018).



Figura 8.14. Acumulatorul S1 litiu-polimer T1G6P

Specificațiilor furnizate de producător sunt după cum urmează:

- tensiunea furnizată de 14,8 V (4 acumulatori montați în serie);
- capacitate nominală 5000 mA h;
- energia stocată 74 W h;

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

· capacitatea de a furniza un curent de valoare ridicată (până la 100-150 A) pentru o durată de 30 de secunde.

Sistemele analizate au fost utilizate ca sursă de energie pentru „mini-mașinile profesionale de curse” timp de aproximativ 12-14 luni, chiar dacă garanția producătorului a fost limitată la 12 luni. Aceste baterii au fost folosite pentru pornirea în regim de accelerație maximă a mini-mașinilor, care consumă un curent de start între 30-50 A, acesta fiind în limitele parametrilor prescriși de producător, și anume în intervalul 100-150 A. Problema care se pune este că timpul pentru un astfel de regim recomandat de producător este de 30 secunde, în timp ce aceste surse sunt exploatate la maxim pentru mai mult de 2 minute. Deoarece performanțele lor au scăzut în timp, au fost considerate ca fiind improprie pentru scopul intenționat inițial, unde viteza de pornire și accelerația erau de o importanță capitală și astfel au fost direcționate către reciclare, din cauza incapacității lor de a performa la parametri așteptați (Benga și colab., 2018).

O testare preliminară a acestor unități a arătat valori scăzute atât pentru capacitatea de descărcare, cât și pentru energia stocată, de aproximativ 496 mA h și, respectiv, 7,93 W h, cu mult sub 5000 mA h și 74 W h.

Revitalizarea sistemelor a început cu o etapă de încărcare, realizată în două secvențe; mai întâi, o secvență de încărcare la curent constant (2,5 A) timp de 2 ore, urmată de o altă secvență de încărcare la tensiune constantă (17V), până la punctul în care valoarea curentului de încărcare a scăzut sub 50 mA, care reprezintă 1% din capacitatea bateriei împărțită la unitatea de timp, 1 h (Benga și colab., 2018).

Pasul de descărcare a fost efectuat cu un modul de descărcare la un curent constant de 1 A până când tensiunea a atins o valoare de 12 V.

Rezultatele obținute în etapele de evaluare a acumulatorilor recondiționați sunt prezentate în tabelele 8.5.-8.7.

Tabel 8.5. Valorile capacității de descărcare și încărcare ale acumulatorilor litiu-polimer după cel de-al 5-lea ciclu (Benga și colab., 2018)

Acumulator	Capacitatea de descărcare, mA h	Capacitatea de încărcare, mA h
S1	4839	4563
S2	4742	4464
S3	5376	4770

Tabel 8.6. Valorile rezistenței interne de încărcare ale acumulatorului litiu-polimer

Grup de acumulatori	Rezistența internă după încărcare, mΩ					Media rezistenței, mΩ	SD	RSD, %
S1	13,09	13,37	13,19	13,04	13,31	13,20	0,14	1,06
S2	14,61	14,78	14,67	14,7	14,74	14,70	0,07	0,44
S3	14,17	14,24	13,94	13,75	14,1	14,04	0,20	1,40

Tabel 8.7 Valorile rezistenței interne de descărcare ale acumulatorului litiu-polimer

Grup de acumulatori	Rezistența internă după descărcare, mΩ					Media rezistenței, mΩ	SD	RSD, %
S1	13,84	14,01	13,78	14,08	13,79	13,90	0,14	0,98
S2	15,43	15,28	15,12	15,49	15,38	15,34	0,15	0,95
S3	16,04	15,86	15,93	16,1	15,97	15,98	0,09	0,59

## CAPITOLUL 9

### APLICAȚIILE ACUMULATORILOR LITIU-POLIMER REVITALIZAȚI

Unul dintre acumulatori (S1) a fost testat pentru a evalua posibilitatea de a fi folosit ca sistem electric de rezervă de pornire la rece a unui automobil (cold crankshaft amperage system, cca system), ceea ce înseamnă că a fost descărcat la un curent de 100 A timp de 10 secunde cu un tester de acumulatori digital profesionist (Voltcraft BT- 3, Germania), capabil să testeze curentul de pornire la rece (cca) până la 600 A (Benga și colab., 2018).

**Problemă:** În cazul cuplării la bornele unui acumulator cu plumb descărcat, dacă se dorește pornirea imediată a autovehiculului și nu reîncărcarea în timp a acumulatorului cu plumb de la cel li-polimer, odată pornit (sistemul este capabil să pornească și automobile cu motoare diesel care necesită cca de 100 A pentru 30 secunde), sistemul de încărcare al acumulatorului autovehiculului intră în funcțiune odată ce motorul pornește, alimentând acumulatorul litiu – polimer cu 14,4-14,8 V direct pe terminalele de ieșire, procedură total contraindicată, care a fost discutată anterior.

**Soluție:** Pentru a asigura un circuit de curent unidirecțional doar de la acumulatorul li-polimer la cel cu plumb a fost amplasat un grup de diode pe firele de conectoare, montate în paralel pentru a face față curentului de valoare ridicată generat de alternatorul/redresorul automobilului.

În figura 9.1. este redat montajul de încercare al curentului de pornire generat de acumulatorul li-polimer. Pentru valoarea de 100 A, tensiunea nominală la borne trebuie să se situeze peste 11,5 V și să se mențină stabilă timp de 10 secunde (valoarea măsurată a fost de 15,6 V – atunci când pe fiecare celulă este pe deplin încărcată, valoarea per celulă este 4,2 V, valoarea pe bateria formată din 4 acumulatori montați în serie fiind de 16,8 V) (Benga și colab., 2018).

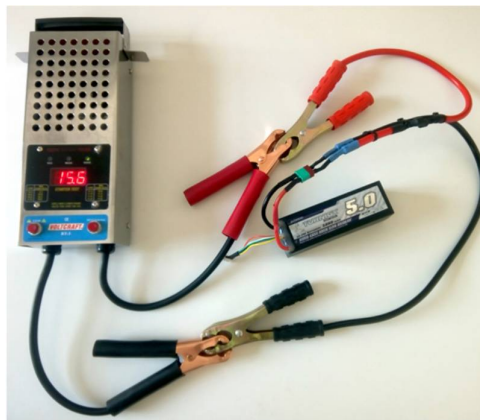


Figura 9.1. Montajul experimental al testării la pornire al acumulatorului la un curent de 100 A pentru 10 secunde (Benga și colab., 2018)

**Problemă:** O reconectare a cablurilor, printr-un conector normal prezintă 50% probabilitate de conectare inversă, cu inversarea polarității, cu consecințe dezastruoase asupra topirii siguranțelor de protecție din caseta acumulatorului.

**Soluție:** Folosirea cablurilor colorate standard (roșu /negru) și a unui conector de siguranță cu cheie geometrică ce nu permite conectarea greșită ce ar duce la inversarea polarității.

**Problemă:** Cleștii de conectare de tip “crocodil” se pot atinge accidental scurtcircuitând bateria li-polimer

**Soluție:** Cablurile de curent ridicat de care sunt atașați cleștii de conectare au fost concepute din start de lungime diferită pentru a evita atingerea părților metalice și scurtcircuitarea sistemului în caz de manipulare neatență.

Sistemele testate s-au comportat normal, prin menținerea curentului necesar timp de 10 secunde. Curentul de descărcare de 100 A furnizat este suficient pentru a pune în mișcare o mașină normală, chiar și una diesel, până la o cilindree de 3000 cm<sup>3</sup>.

După acest test, bateria S1 a fost încărcată din nou la capacitatea maximă, iar apoi a fost măsurată rezistența internă.

După această evaluare, sistemul S1 a fost supus unui test de pornire și, din nou, evaluat. Valoarea rezistenței interne înregistrate după testul de pornire a fost de 13,4 mΩ. După această măsurare, sistemul S1 a fost încărcat până la capacitate maximă, iar la sfârșitul etapei de încărcare, încărcătorul a indicat valoarea de 404 mA h, ceea ce înseamnă că testul de pornire a consumat o sarcină de doar 404 mA h din capacitatea totală a bateriei (Benga și colab., 2018).

Pe de altă parte, se poate calcula, un curent de scurtcircuit virtual ( $I_{sh}$ ) pentru acest sistem, semnificația sa fizică fiind aceea a unei valori maxime de curent atunci când terminalele sunt puse în scurtcircuit, acțiune total interzisă și considerată periculoasă din punct de vedere practic. Acesta este motivul pentru care aceasta este o reprezentare virtuală a curentului maxim pe care îl poate produce sistemul (când rezistența externă tinde să fie 0) (Benga și colab., 2018).

În cazul sistemului S1, valoarea  $I_{sh}$  este de 112 A, ceea ce înseamnă că acest sistem ar putea fi utilizat în siguranță la 110% din valoarea testată, ceea ce reprezintă o valoare de 110A timp de 10 secunde. Calculând sarcina totală consumată în timpul pornirii la rece luate la curent maxim timp de 10 secunde, rezultă o capacitate totală consumată de 0,305 A h, care este mai mică de 6,1% din capacitatea bateriei. Aceasta înseamnă că sistemul poate fi utilizat pentru cel puțin 8 conectări de pornire, fiecare conectare furnizând un curent de cel puțin 110 A până în momentul în care sistemul va fi descărcat cu 50% (Benga și colab., 2018).

Sistemul a fost testat cu succes pe teren pe două autovehicule, unul dintre ele având bateria cu plumb total descărcată (Suzuki Vitara/benzină, Opel/diesel).

## Concluzii

Acest capitol prezintă o serie de soluții practice care facilitează utilizarea sistemului propus și care rezolvă o serie de probleme ce pot apărea la sistemele actuale și care generează o utilizare neconformă:

- **problemă întâlnită în practică:** posibilitatea ca la momentul pornirii sistemului de încărcare al bateriei cu plumb a mașinii să trimită curent de încărcare către bateria externă.
  - **soluție propusă și aplicată:** incorporarea unui grup de diode pentru trecerea unidirecțională a curentului dinspre bateria externă către bateria mașinii
- **problemă întâlnită în practică:** conectare inversă a polarității sistemului
  - **soluție propusă și aplicată:** incorporarea unui conector de siguranță cu cheie geometrică
- **problemă întâlnită în practică:** apariția unui scurtcircuit cauzat de atingerea părților metalice ale cleștilor de conectare
  - **soluție propusă și aplicată:** clești de conectare de lungime diferită.

## **CAPITOLUL 11**

### **REINTEGRAREA ACUMULATORILOR RECONDIȚIONAȚI ÎN DISPOZITIVELE ELECTRONICE**

După aplicarea procedurii de revitalizare sau de recondiționare, acumulatorii pot fi reintegrați în dispozitivele electronice care au prezentat deficiențe, dacă sunt luați în considerare o serie de factori:

- demontarea și îndepărtarea acumulatorilor din dispozitive trebuie realizată astfel încât repunerea acumulatorilor după recondiționare să se realizeze fără mari dificultăți;
- sudarea/lipirea la cald a acumulatorilor în dispozitive trebuie să nu producă alte daune dispozitivelor (scurtcircuit, supraîncălzire sau dezlipirea altor componente);
- materialele utilizate la construirea montajelor trebuie să fie asemănătoare din punct de vedere al proprietăților cu cele utilizate în montajele inițiale;
- parametrii de operare ai etapelor de reintegrare în dispozitive să nu influențeze integritatea acumulatorilor.

Pentru a testa o procedură de reintegrare a acumulatorilor în dispozitivele de proveniență sau în alte dispozitive ce pot utiliza astfel de grupuri de acumulatori, au fost utilizați o serie de acumulatori litiu-ion epuizați care au fost recuperați din dispozitive electronice de tipul bateriilor de laptop.

Au fost aleși pentru determinări acumulatori litiu-ion deoarece au un sistem de conexiune cu platbande din nichel ce pot fi ușor detașate/schimbate. La reintroducerea acestor acumulatori în circuit este necesară refacerea platbandelor de legătură. Acest capitol tratează modalitatea de refacere a conexiunilor între acumulatori pentru obținerea grupurilor inițiale sau pentru aplicații noi.

Testele efectuate în cadrul acestei etape sunt teste de sudare a unor platbande de nichel care să refacă conexiunile între unitățile de acumulatori. Pentru a ajunge la o lipitură rezistentă din punct de vedere mecanic, conductivă, cât mai apropiată de conexiunile existente inițial, s-au ales următoarele materiale:

- platbandă de nichel de puritate 99,96% (cu lățimea de 8mm) de diferite grosimi 0,1; 0,12; 0,15 mm (Shonan Systems)
- acumulatori litiu-ion (US 18650) (figura 11.1)
- plăcuțe de nichel de puritate 99,96%, cu grosime 0,5 mm (JSffline Material Store) și 2 mm (GradHelper Store).

Plăcuțele de nichel pe care s-au făcut lipiturile de platbandă de nichel au fost folosite pentru a simula carcasele metalice ale acumulatorilor întâlniți în practică.

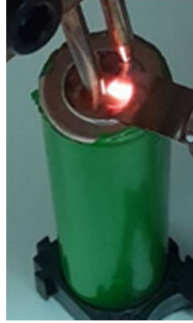


Figura 11.1. Sudarea în puncte a unei platbande din nichel pe un acumulator litiu-ion US 18650

Pentru a realiza sudura în puncte/spot welding a fost construit un dispozitiv de sudură în puncte alimentat la o tensiune de 230 V în curent alternativ, electrozii de sudură fiind comandați prin intermediul unui releului ale cărei contacte se deschid sau închid conform unei preprogramări inițiale. Acest dispozitiv de sudură în puncte (figura 11.2.) este alcătuit din:

- transformator (Dongbu Daewoo Electronics Corp) (A)
- sistem cu electrozi (aliaj din cupru și oxid de aluminiu) de sudură în puncte și microîntreruptor (B)
- sistem digital de programare și control RQG, XY-LJ02 (C)

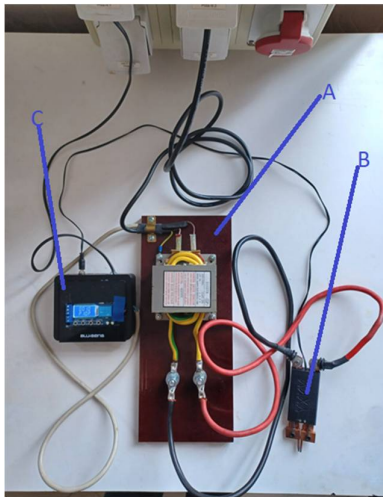


Figura 11.2. Dispozitiv de sudură în puncte

Transformatorul (figura 11.2.) a fost modificat prin scoaterea înfășurării secundarului existent inițial și înlocuirea cu un secundar bobinat cu cablu din cupru de uz electronic, de suprafață  $16 \text{ mm}^2$  (MYF/407V-K16), astfel încât să fie capabil să suporte curenți de peste 300 A. Ieșirile de la secundar sunt conectate de dispozitivul ce conține electrozii de sudură în puncte (confecționați din cupru și oxid de aluminiu) astfel încât să permită trecerea unui curent de valoare mare fără a topi vârfulurile electrozilor și să prevină lipirea electrozilor pe plăcuța de nichel.



Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer



Figura 11.8. Sistem cu afișaj digital LCD și micro USB (RQG, XY-LJ02).

#### *Procedură de programare a impulsului/timpului de sudură*

Se setează timpul de sudură utilizând programul de funcționare P1. Pentru a seta timpul stabilit pentru efectuarea sudurii, se utilizează tasta SET, ținându-se apăsat timp de 5 secunde, după care se apasă încă o dată scurt tasta SET. Utilizând tastele UP și DOWN, se setează timpul de sudură. Pentru a salva setarea, se ține apăsat din nou timp de 5 secunde tasta SET.

În momentul în care este acționat întrerupătorul pe poarta de intrare, se închide contactul normal deschis și declanșează un semnal de închidere pentru programatorul de timp. Acesta alimentează reul sistemului ce determină închiderea contactului NO pentru alimentarea primarului transformatorului pentru o durată preprogramată modificabilă din setări, indiferent de durata de apăsare a microîntrerupătorului. Transformatorul fiind alimentat pe intrare, determină apariția unei tensiuni în secundarul transformatorului, tensiune aplicată la nivelul electrozilor, cei doi electrozi fiind aplicați pe platbanda de nichel, material conductiv, determină apariția unui curent direct proporțional cu tensiunea aplicată și invers proporțional cu rezistența elementului de platbandă cuprins între vârfurile celor doi electrozi. Cum valoarea acestei rezistențe este foarte mică (de ordinul sutimilor sau miimilor de ohm), în circuit va apărea un curent de ordinul sutelor de amperi. Trecerea acestui curent prin elementul de platbandă cuprins între vârfurile celor doi electrozi de sudură determină, prin efectul Joule, supraîncălzirea puternică și o topire zonală la zona de contact dintre platbandă și porțiunea metalică a acumulatorului/plăcuței de nichel.

Durabilitatea acestei suduri în puncte depinde de o serie mde parametrilor, cum ar fi valoarea curentului ce trece prin sistem, timpul de sudură în puncte, conductivitatea și grosimea platbandei.

Există totuși un set de constrângeri ce țin de limitarea timpului de sudură în puncte și a curentului, valori foarte mari ale acestora conducând la suduri arse sau deteriorarea termică a acumulatorului. Pe de altă parte, este de dorit ca aceste suduri în puncte să fie cât mai rezistente din punct de vedere mecanic. În condițiile constrângerilor operaționale date, pentru a investiga durabilitatea sudurii efectuate, s-a imaginat și constituit un dispozitiv de testare al forței de desprindere, aceasta fiind direct proporțională cu rezistența mecanică a sudurii. Astfel, după etapa de sudură a platbandelor de nichel pe acumulatorii litiu-ion, a fost realizată testarea rezistenței sudurii. Aceste teste de rezistență a sudurii platbandei pe acumulatori au fost realizate cu ajutorul unui dispozitiv reprezentat în figura 11.10.

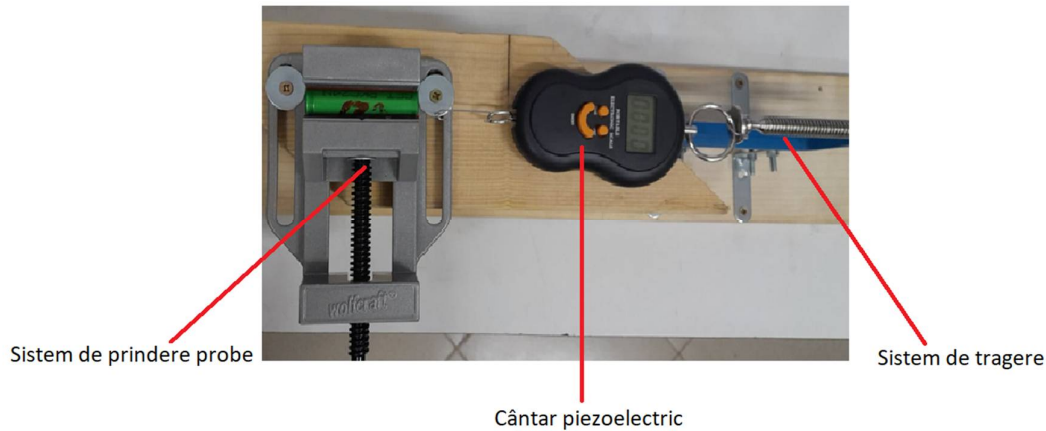


Figura 11.10. Montajul experimental pentru testarea forței de desprindere a lipiturii platbandei pe acumulatori

Indicația cântarului piezoelectric WeiHeng exprimată în unități de masă, kg, este convertită în unități de forță ( $\text{kgForță} \rightarrow \text{N}$ ) prin înmulțire cu accelerația gravitațională ( $g=9,81 \text{ m s}^{-2}$ ), conform relației (13.1.):

$$F = m \cdot g \quad (10.1)$$

În acest fel rezistența sudurii este exprimată sub formă de forță de desprindere.

Rezultatele experimentale obținute pentru sudarea platbandelor de nichel de grosimi 0,1; 0,12; 0,15 mm sunt prezentate pe larg în lucrare.

### Concluzii

Pentru reconectarea/construirea de noi sisteme de acumulatori a fost construit un aparat de sudură în puncte ce permite varierea timpului de sudură într-o manieră perfect reproductibilă și controlabil după necesități. Pentru testarea rezistenței sudurilor efectuate a fost construit un dispozitiv ce testează forța de depindere a sudurilor realizate.

Sistemele au fost folosite pentru realizarea sudurilor în puncte atât pe acumulatori reali, cât și pe sisteme simulate (carcasa acumulatorului simulată de plăcuțe de nichel de puritate ridicată), datele obținute indicând faptul că forța de desprindere depinde în mod direct de timpul de sudură și de grosimea platbandei de nichel (implicit rezistența platbandei de nichel, valoarea rezistenței crescând cu scăderea grosimii platbandei din nichel).

## CAPITOLUL 12

### DETERMINAREA PARAMETRILOR OPTIMI PENTRU DISPOZITIVUL DE SUDURĂ ÎN PUNCTE ȘI MODELAREA DEPENDENȚEI VARIAȚIEI FORȚEI DE DESPRINDERE DE PARAMETRII OPERAȚIONALI

#### 12.1. Determinarea parametrilor optimi pentru dispozitivul de sudură în puncte

Pentru determinarea parametrilor optimi asociați operației de sudură în puncte s-a recurs la o procedură de optimizare grafică, funcția obiectiv fiind de determinare a forței maxime de desprindere, care este implicit direct proporțională rezistența mecanică a lipiturii, în funcție de timpul de sudură și rezistența electrică a platbandei de nichel, parametrizată aici prin grosimea platbandei, lungimea platbandei fiind dată de distanța dintre cei doi electrozi de sudură (menținută constantă) și lățimea (de valoare constantă) după cum este reprezentat în figura 12.1.

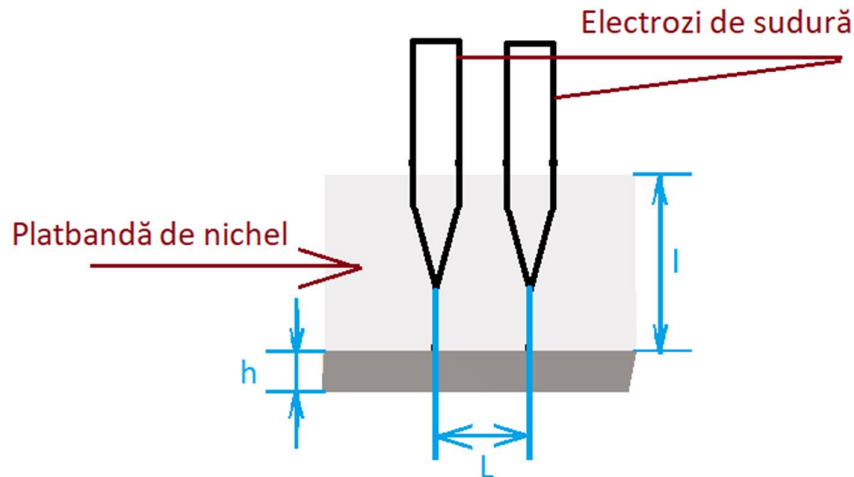


Figura 12.1. Schemă reprezentativă a electrozilor de sudură în puncte

#### 12.2. Modelarea forței de desprindere în funcție de grosimea platbandei de nichel și timpul de sudură

Pentru a modela forța de desprindere în funcție de grosimea platbandei de nichel și timpul de sudură au fost formulate următoarele ipoteze de start pentru modelul considerat:

- sistemele studiate sunt considerate omogene din punct de vedere al compoziției (platbandele de nichel sunt din nichel de compoziție 99,99%, iar defectele de rețea se consideră neglijabile) și izotrope din punct de vedere al proprietăților electromecanice (rezistivitatea platbandei de nichel este constantă indiferent de grosime);
- forța de desprindere este direct proporțională cu timpul de sudură și invers proporțională cu grosimea platbandei (cu cât grosimea este mai mică, cu atât energia care trece prin sistem este mai mare, temperatura de sudură mai mare, prin urmare forța de desprindere este mai mare) și direct proporțională cu timpul (cu cât timpul de lipire este mai mare, cu

- atât energia trecută prin sistem este mai mare, sudarea are loc la temperatură mai mare, prin urmare forța de desprindere este mai mare);
- procesul de sudură are loc în condiții izoterme, temperatura atinsă pe suprafața de lipire fiind considerată constantă pe perioada sudurii;
- se consideră că forța de apăsare a electrozilor de sudură pe platbandă este constantă și indiferentă de grosimea platbandei;
- se consideră că în condițiile date, topirea locală pe perioada sudurii are loc la aceeași temperatură;
- forța de desprindere este aplicată normal pe platbandă.

Constrângerile sistemului sunt:

- timpul de sudură este cuprins în intervalul 0,7-1 secundă;
- grosimile platbandei de nichel sunt de 0,1; 0,12; 0,15 mm;
- Grosimea maximă a carcasei acumulatorului sau a simulantului este 2 mm.

S-a folosit programul DataFit version 8.1.69, în care forța de desprindere a fost considerată variabila dependentă de două valori independente:

- $x_1$  = grosimea platbandei de nichel, mm
- $x_2$  = timpul de sudură, secunde.

În urma fitării variabilei dependente ce cele independente, au rezultat un număr de peste 100 modele de regresie, dintre care au fost eliminate inițial modelele foarte complexe, iar cele rămase au fost ierarhizate folosind criteriul maximizării coeficientului de corelație.

Din cele cu coeficient de regresie ridicat a fost ales un model care să permită ajustări/modificări fine, astfel încât modelul final, intitulat „Forța de desprindere2” a rezultat prin găsirea dependențelor care corespund ipotezelor preliminarilor prin aceea că forța de desprindere depinde invers proporțional cu grosimea platbandei de nichel (cu cât grosimea este mai mică, cu atât energia care trece prin sistem este mai mare, temperatura de sudură mai mare, prin urmare forța de desprindere este mai mare) și direct proporțională cu timpul (cu cât timpul de lipire este mai mare, cu atât energia trecută prin sistem este mai mare, sudarea are loc la temperatură mai mare, prin urmare forța de desprindere este mai mare).

Pentru modelele obținute a fost calculat coeficientul critic Pearson.

Coeficientul de corelație Pearson indică intensitatea relației dintre variabile și are valori între -1 și +1, valorile extreme fiind indicatorul unei corelări perfecte, iar semnul coeficientului de corelație arată direcția de variație a variabilei dependente față de cea independentă. Dacă valoarea coeficientului Pearson este 0, atunci există o corelare circulară perfectă între cele două variabile sau nu există o corelare liniară, iar pentru un coeficient Pearson 1 există o corelație liniară perfectă (Bolboacă și Jantschi, 2006)

Prin urmare, pentru a avea o corelație cât mai puternică, valorile coeficientului de corelație Pearson trebuie să fie cât mai apropiate de valorile extreme (-1 sau +1), iar cu cât valoarea acestuia este mai apropiată de valoarea 0, cu atât corelarea liniară este mai slabă (Bolboacă și Jantschi, 2006; Taylor, 1990). Există posibilitatea ca valoarea coeficientului de corelație să fie diferită de 0, și totuși să nu existe o corelație în adevăratul sens al cuvântului, potrivirea datelor fiind în acest caz una pur întâmplătoare (Taylor, 1990).

Gradul de asociere a variabilelor în funcție de valorile obținute ale coeficientului de corelație este descris astfel:

- neglijabil pentru valori ale coeficientului de corelație între 0-0,1
- mic pentru valori ale coeficientului de corelație între 0,1-0,3
- moderat pentru valori ale coeficientului de corelație între 0,3-0,5
- mare pentru valori ale coeficientului de corelație între 0,5-0,7
- foarte mare pentru valori ale coeficientului de corelație între 0,7-0,9

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

- asociere perfectă pentru valori ale coeficientului de corelație între 0,9-1

Pentru a valida coeficientul de corelație Pearson, este nevoie de identificarea testului statistic adecvat ipotezei ce se dorește a fi validate, astfel că în situația în care se verifică media distribuției a cărei dispersie nu se cunoaște se va aplica un test Student). Distribuția Student este folosită pentru calculul intervalelor de încredere.

Valoarea coeficientului critic ( $r_{critic}$ ) se obține în funcție de variabila  $t$ , calculată pentru un prag de semnificație ( $\alpha = 0,05$  - se poate aplica și pentru alte valori) și de numărul gradelor de libertate ( $n-2$ )(ecuația 12.5.):

$$r_{critic} = \sqrt{\frac{t_{\alpha,(n-2)}^2}{t_{\alpha,(n-2)}^2 + (n-2)}} \quad (12.5)$$

$r_{critic}$  = coeficientul critic de corelație;

$n-2 = df$  = numărul gradelor de libertate

$n$  = numărul de perechi de puncte;

$\alpha$  = pragul de semnificație;

$t_{\alpha,(n-2)}$  = variabila  $t$ , calculată pentru un prag de semnificație  $\alpha = 0,05$  și

$df = n-2$ .

În funcție de valoarea coeficientului critic de corelație, se stabilește dacă există o corelație semnificativă între variabilele considerate. Astfel, dacă valoarea coeficientului critic de corelație ( $r_{critic}$ ) este mai mare decât valoarea coeficientului de corelație experimental, atunci nu există o relație semnificativă între variabile, iar dacă valoarea coeficientului critic de corelație ( $r_{critic}$ ) este mai mică decât valoarea coeficientului de corelație experimental, atunci există o relație semnificativă între variabile, la pragul de semnificație ( $\alpha$ ) și numărul de grade de libertate ( $df$ ).

Valoarea coeficientului critic de corelație Pearson a fost calculată pentru 12 perechi de puncte, un prag de semnificație  $\alpha = 0,05$  și pentru variabila  $t$  de 2,228, obținându-se astfel un coeficient critic de 0,576, valoare situată sub oricare dintre valorile date de modelele descrise anterior, indicând un grad ridicat de asociere/corelare a variabilelor, validând modelele forței optime pentru lipiturile efectuate.

### Concluzii

Pentru determinarea parametrilor optimi asociați etapei de sudură în puncte s-a recurs la o procedură de optimizare grafică, funcția obiectiv fiind de a găsi valoarea maximă a forței de desprindere, aceasta fiind direct proporțională cu rezistența mecanică a lipiturii, în funcție de timpul de sudură și rezistența electrică a platbandei de nichel. Această procedură a fost validată, obținându-se un coeficient critic de corelație de 0,576, valoare situată sub oricare dintre valorile date de modelele descrise, indicând un grad ridicat de asociere/corelare a variabilelor.

## CAPITOLUL 13

### REINTEGRAREA ACUMULATORILOR RECONDIȚIONAȚI ÎN DISPOZITIVELE ELECTRONICE

Procedura de reintegrare a acumulatorilor recondiționați în dispozitive a fost testată pe o serie de acumulatori litiu-ion.

Astfel, un prim exemplu prezentat este cel al unui grup de patru acumulatori litiu-ion MH12210 (figura 13.1.) au fost conectați în paralel pentru a forma un grup ce furnizează o tensiune mediană de 3,7 V și o capacitate de 4 ori mai mare decât a unui acumulator individual.

**Probleme:** Posibile scurtcircuite accidentale la partea superioară a unităților componente și absența unei structuri rigide.

**Soluție:** Utilizarea sisteme modulare de cuplare ce măresc rigiditatea bateriei și a inelelor izolatoare pentru prevenirea scurt-circuitelor accidentale (figura 13.1.)



Figura 13.1. Acumulatori litiu-ion MH12210 prevăzută cu sisteme modulare de cuplare și inele izolatoare pentru prevenirea scurt-circuitelor accidentale

Conectarea acumulatorilor a fost realizată prin sudarea platbandelor de nichel pe terminalele acumulatorilor cu sistemul prezentat în capitolul 12. Sistemul de acumulatori a fost plasat în sisteme modulare de cuplare și au fost lipite inele izolatoare de protecție (figura 13.2.).

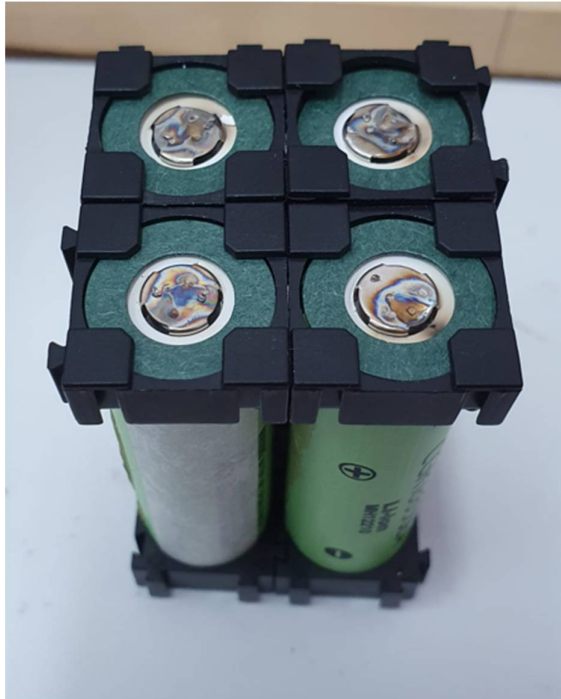


Figura 13.2. Baterie formată din 4 acumulatori litiu-ion montați în paralel

Grupului de acumulatori litiu-ion i-au fost atașate conectori electrici de forma cleștilor de lungimi diferite (a se vedea capitolul 9) pentru a evita apariția unui scurtcircuit datorat atingerii accidentale a cleștilor, după care grupul a fost sigilat cu ajutorul unui tub termocontractabil (figura 13.3.).



Figura 13.3. Baterie de acumulatori litiu-ion cu conectorii atașați

Un al doilea exemplu, în care opt acumulatori litiu-ion revitalizați au fost reintegrați într-un grup ce furnizează o tensiune de 14,4 V. Acești acumulatori au fost grupați în patru grupuri de câte doi acumulatori montați în paralel, grupuri ce apoi au fost conectate în serie, furnizând astfel o tensiune nominală de 14,4 V și o capacitate dublă față de elementii individuali folosiți (13.4.).

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer



Figura 13.4. Grup de opt acumulatori revitalizați

**Concluzii:**

Sistemul de sudură în puncte pentru sudarea platbandelor de nichel pe acumulatori pe bază de litiu reconșionați a fost aplicat cu succes pentru reconșuirea a două baterii de tensiune mediană 3,7 V și 14,8 V, bateriile obșinute putând fi folosite în scopuri diverse (ca baterii externe de putere pentru revitalizare, depanare, testări, surse de curent portabile, electroliză, electrodepuneri etc.).



## CONCLUZII

### *Concluzii generale*

Acumulatorii cu litium pe bază de electroliți polimerici solizi, în comparație cu acumulatorii tradiționali cu litium pe bază de electroliți lichizi, au o serie de avantaje în ceea ce privește siguranța ridicată, densitatea de energie ridicată și durata de viață lungă și vor deveni unul dintre cele mai utilizate dispozitive de stocare a energiei.

Având în vedere acest lucru, în cadrul studiului experimental au fost explicate și exemplificate noțiunile de exploatare conformă și neconformă a acumulatorilor litium-polimer.

Studiul experimental s-a desfășurat în mai multe etape pornind de la:

- Evaluarea preliminară a acumulatorilor litium-polimer pentru a determina starea acestora;
- Definirea și aplicarea procedurilor de recondiționare și revitalizare a unor acumulatori litium-polimer cu caracteristici considerate sub limita exploatarei practice pentru care au fost destinați inițial;
- Testarea procedurii pe o serie de acumulatori litium-polimer cu caracteristici diferite pentru a avea un domeniu de aplicabilitate cât mai mare și apoi, evaluarea performanțelor acumulatorilor investigați;

Testarea și aplicarea unei proceduri de reintegrare a acumulatorilor recondiționați în dispozitivele electronice. Pentru construirea de noi sisteme de acumulatori a fost construit un aparat de sudură în puncte ce permite varierea timpului de sudură. Pentru această etapă a fost elaborat un model pentru determinarea parametrilor optimi pentru etapa de sudură în puncte.

A fost construit un dispozitiv pentru testarea rezistenței sudurilor efectuate. Sistemele au fost folosite pentru realizarea sudurilor în puncte atât pe acumulatori reali, cât și pe sisteme simulate (carcasa acumulatorului simulată de plăcuțe de nichel de puritate ridicată), datele obținute indicând faptul că forța de desprindere depinde în mod direct de timpul de sudură și de grosimea platbandei de nichel (implicit rezistența platbandei de nichel, valoarea rezistenței crescând cu scăderea grosimii platbandei din nichel).

Sistemul de sudură în puncte pentru sudarea platbandelor de nichel pe acumulatori pe bază de litium recondiționați a fost aplicat cu succes pentru reconstruirea a două baterii de tensiune mediană 3,7 V și 14,8 V, acestea putând fi folosite în diferite aplicații.

### *Contribuții personale*

Contribuțiile personale prin această teză de doctorat au constat în:

- elaborarea unei metode adecvate de revitalizare și recondiționare a acumulatorilor litium-polimer;
- construcția și utilizarea unui dispozitiv de sudură în puncte pentru reintegrarea acumulatorilor în dispozitivele electronice originale sau în alte dispozitive cu destinație nouă;
- conceperea și construirea unui dispozitiv de determinare a forței de depindere a platbandelor de nichel sudate de acumulatori;
- elaborarea unui model bazat pe ecuații de regresie ce permite determinarea parametrilor optimi pentru etapa de sudură în puncte bazat pe maximizarea forței de desprindere a platbandelor de nichel de conectare a acumulatorilor.

## LISTA DE LUCRĂRI

	Activități de cercetare	Număr impus	Realizate
Condiții impuse de Școala Doctorală	Lucrări în reviste indexate ISI	2	4
	Lucrări în Buletinul Științific UPB	1	3
Alte realizări	Lucrări în reviste cotate BDI	-	3
	Postere în cadrul unor conferințe internaționale	-	6

### Articole publicate în reviste de specialitate de circulație internațională

1. Ioana-Alina Ciobotaru, **Florin-Mihai Benga\***, Dănuț-Ionel Văireanu, *Reconditioning of Li-ion rechargeable batteries, a possible solution for batteries circular economy*, U.P.B. Scientific Bulletin, Seria B, vol. 83, nr. 1, p17-22, 2021, ISSN 1454-2331, WOS: 000627764100002.

2. **Florin-Mihai Benga**, Dănuț-Ionel Văireanu, Ioana-Alina Ciobotaru, Irina-Elena Ciobotaru, *A novel jump-start system based on reconditioned li-polymer batteries*, Revista de Chimie, vol. 69, nr. 4, 2018, p. 351-353, WOS:000433223000020.

3. Ioana-Alina Ciobotaru, **Florin-Mihai Benga\***, Irina-Elena Ciobotaru, Dănuț-Ionel Văireanu, *Overcoming Practical Barriers in Reconditioning Li-Polymer Batteries*, Revista de Chimie, vol. 71, nr. 4, 2020, p. 366-372, <https://doi.org/10.37358/RC.20.4.8076>.

4. Traian Rus, Elena Radu, Iosif Lingvay, Monika Lingvay, Oana Claudia Ciobotea-Barbu, Claudiu Campureanu, **Florin-Mihai Benga**, George-Costin Lazar, Dănuț-Ionel Văireanu, *Resistance to the action of filamentous fungi upon some coatings materials*, UPB. Scientific Bulletin, Seria B, vol. 79, no. 4, 2017, p. 167-180.

5. Ioana-Alina Ciobotaru, Irina-Elena Ciobotaru, Dănuț-Ionel Văireanu, **Florin-Mihai Benga**, *Food-packaging interactions investigated by electrochemical impedance spectroscopy*, Journal of Food Process Engineering, vol. 41, nr. 1, 2018; e12615. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12615>, WOS:000424647200024.

6. Irina-Elena Ciobotaru, **Florin-Mihai Benga**, Dragos Budei, *The enhancement of the corrosion resistance of Al and VTES-coated Al by using a green inhibitor*, UPB Scientific Bulletin, seria B, vol. 82, nr. 1, 2020, pp. 179-186, ISSN 1454-2331.

7. Ioana-Alina Ciobotaru, Oana Claudia Ciobotea-Barbu, **Florin-Mihai Benga**, Dănuț-Ionel Văireanu\*, *Characterisation of reinforced BTSE films deposited on anodized aluminium substrate*, Revista de Chimie, vol. 69, nr. 11, 2018, p. 2964-2968, WOS:000451931500002.

### Lucrare prezentată la manifestări științifice internaționale/naționale

1. Dănuț-Ionel Văireanu, Florin-Mihai Benga, Ioana-Alina Ciobotaru, Anca Cojocaru, Ioana Maior, *Is the use of lithium-based rechargeable batteries a care free operation?* 22<sup>nd</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 7-9 septembrie 2022, Sinaia, Romania;

2. Ioana-Alina Ciobotaru, Florin-Mihai Benga, Anca Cojocaru, Ioana Maior, Dănuț-Ionel Văireanu, *An Integrated System for Rechargeable Batteries Reconditioning and Recycling Management*, 22<sup>nd</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 7-9 septembrie 2022, Sinaia, Romania;

3. Dănuț-Ionel Văireanu, Florin - Mihai Benga, Ioana-Alina Ciobotaru, Adnana Alina Zaulet, *Myths and Reality in Using and Misusing Lithium Based Rechargeable Batteries*, 23<sup>rd</sup> International Conference “New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment“, 26-29 octombrie, 2021, Băile Govora, România.

4. Ioana-Alina Ciobotaru, Florin-Mihai Benga, Dănuț-Ionel Văireanu, *Advantages and disadvantages of rechargeable batteries reconditioning versus recycling*, Symposium of the Young Chemical Engineers (SICHEM), 17-18 septembrie 2020, București, Romania;

5. Florin-Mihai Benga, Ioana-Alina Ciobotaru, Irina-Elena Ciobotaru, Dănuț-Ionel Văireanu, *A reconditioning procedure of some Li-pol batteries*, Symposium of the Young Chemical Engineers (SICHEM), 6-7 septembrie 2018, București, Romania;

6. Florin-Mihai Benga, Dănuț-Ionel Văireanu, Ioana-Alina Ciobotaru, Anca Cojocaru, Irina-Elena Ciobotaru, *A novel use for reconditioned Li-polymer rechargeable batteries*, 20<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE), 6-9 septembrie 2017, Poiana Brașov, Romania.

## REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

Rajan Ashwin, Yongmann Chung, Jihong Wang, *Capacity fade modelling of lithium-ion battery under cyclic loading conditions*, Journal of Power Sources 328, 2016, 586-598.

Teodora Badea, Maria Nicola, Dănuț-Ionel Văireanu, Ioana Maior, Anca Cojocaru, *Electrochimie și coroziune*, Editura Matrix Rom, București, 2005.

Florin-Mihai Benga, Dănuț-Ionel Văireanu, Ioana-Alina Ciobotaru, Irina-Elena Ciobotaru, *A novel jump-start system based on reconditioned li-polymer batteries*, Revista de Chimie, vol. 69, nr. 4, 2018, p. 351-353.

Sorana-Daniela Bolboacă, Lorentz Jantschi, 2006, *Pearson versus Spearman, Kendall's Tau correlation analysis on structure-activity relationships of biologic active compounds*, Leonardo Journal of Sciences, vol. 9, p. 179-200.

Anna Boyden, Vi Kie Soo, Matthew Doolan, *The environmental impacts of recycling portable lithium-ion batteries*, Procedia CIRP, vol. 48, 2016, pp. 188-193.

Jose Miguel Campillo-Robles, Damian Goonetilleke, Daniel Soler, Neeraj Sharma, Damian Martin Rodriguez, Thomas Bücherl, Malgorzata Makowska, Pinar Türkilmaz, Volkan Karahan, *Monitoring lead-acid battery function using operando neutron radiography*, Journal of Power Sources, 438, 2019, 226976.

Yuqing Chen, Yuqiong Kang, Yun Zhao, Li Wang, Jilei Liu, Yanxi Li, Zheng Liang, Xiangming He, Xing Li, Naser Tavajohi, Baohua Li, *A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards*, Journal of Energy Chemistry, 59, 2021, p.83-99.

Samson Ho-Sum Cheng, Kang-Qiang Hea, Ying Liu, Jun-Wei Zha, Md Kamruzzaman, Robin Lok-Wang Ma, Zhi-Min Dang, Robert Li, Yee Chung, *Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries using inorganic lithium garnets particulate reinforced PEO/LiClO<sub>4</sub> electrolyte*, Electrochimica Acta 253, 2017, 430-438.

Hyunwoo Cho, Kyungsu Kim, Cheol-Min Park, Goojin Jeong, *In situ fabrication of nanohybrid carbon/polyamide film providing robust binding and conductive network in silicon anode for lithium-ion battery*, Journal of Power Sources 410-411, 2019, p.25-30.

Soo Seok Choi, Hong Lim, *Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO<sub>2</sub>*. Journal of Power Sources, 111, 2002, 130-136.

Ioana-Alina Ciobotaru, Florin-Mihai Benga, Irina-Elena Ciobotaru, Dănuț-Ionel Văireanu, *Overcoming Practical Barriers in Reconditioning Li-Polymer Batteries*, Revista de Chimie, vol. 71, nr.4, 2020, p.366-372.

Ioana-Alina Ciobotaru, Florin-Mihai Benga, Dănuț-Ionel Văireanu, *Reconditioning of Li-ion rechargeable batteries, a possible solution for batteries circular economy*, U.P.B. Scientific Bulletin, Seria B, vol. 83, nr. 1, 2021, p17-22.

Qiang Dai, Jeffrey Spangenberg, Shabbir Ahmed, Linda Gaines, Jarod Kelly, and Michael Wang, *EverBatt: A closed-loop battery recycling cost and environmental impacts model* (2019) disponibil online la:

<https://publications.anl.gov/anlpubs/2019/07/153050.pdf> accesat la data de 01.06.2023.

Raphael Danino-Perraud, *The recycling of lithium-ion batteries: A strategic pillar for the European Battery Alliance*, études d'Ifri, Ifri, 2020, disponibil online la:

[https://www.ifri.org/sites/default/files/atoms/files/danino\\_recycling\\_batteries\\_2020.pdf](https://www.ifri.org/sites/default/files/atoms/files/danino_recycling_batteries_2020.pdf) accesat la data de 01.06.2023.

Andrea Davide, *Elithion - Electronics for Lithium Ion*, [www.elithion.com](http://www.elithion.com) accesat la data de 30.05.2023.

Dennis Dees, Vincent Battaglia, Andre Belanger, *Electrochemical modeling of lithium polymer batteries*, Journal of Power Sources 110, 2002, p.310-320.

Jacqueline Edge, Simon O'Kane, Ryan Prosser, Niall Kirkaldy, Anisha Patel, Alastair Hales, Abir Ghosh, Weilong Ai, Jingyi Chen, Jiang Yang, Shen Li, Mei-Chin Pang, Laura Bravo Diaz, Anna Tomaszewska, Waseem Marzook, Karthik Radhakrishnan, Huizhi Wang, Yatish Patel, Billy Wu, Gregory Offer, *Lithium ion battery degradation: what you need to know*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23, 8200-8221.

Linda Gaines, *The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course*, Sustainable Materials and Technology, vol. 1-2, 2014, pp. 2-7.

Xiaolong Guo, Bin Song, Guoping Yu, Xiaoya Wu, Xiang Feng, De Li, Yong Chen, *Size-Dependent Memory Effect of the LiFePO<sub>4</sub> Electrode in Li-ion Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces, 10, 48, 2018, p. 41407-41414.

Weisheng He, Zili Cui, Xiaochen Liu, Yanyan Cui, Jingchao Chai, Xinhong Zhou, Zhihong Liu, Guanglei Cui, *Carbonate-linked poly(ethylene oxide) polymer electrolytes towards high performance solid state lithium batteries*, Electrochimica Acta 225, 2017, p.151-159.

Jianfeng Jia, Chuhao Tan, Mengchuang Liu, De Li, Yong Chen, *Relaxation-Induced Memory Effect of LiFePO<sub>4</sub> Electrodes in Li-ion Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 29, 2017, p. 24561-24567.

Bhaskar Jinisha, Anil Kumar, Malavika Manoj, Vallachira Pradeep, Sankaran Jayalekshmi, *Development of a novel type of solid polymer electrolyte for solid state lithium battery applications based on lithium enriched poly (ethylene oxide) (PEO)/poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) blend polymer*, Electrochimica Acta 235, 2017, p.210-222.

Daniel Hsing Po Kang, Mengjun Chen, Oladele Ogunseitan, *Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste*, Environmental Science & Technology, vol. 47, 2013, no. 10, pp. 5495-5503.

Bakht Mand Khan, Won Chun Oh, Prawit Nuengmatch, Kefayat Ullah, *Role of graphene-based nanocomposites as anode material for Lithium-ion batteries*, Materials Science and Engineering: B, 287, 2023, 116141.

Cheon-Soo Kim, Kyung Min Jeong, Keon Kim, Cheol-Woo Yi, *Effects of Capacity Ratios between Anode and Cathode on Electrochemical Properties for Lithium Polymer Batteries*, Electrochimica Acta 155, 2015, 431-436.

Yo Kobayashi, Kumi Shono, Takeshi Kobayashi, Yasutaka Ohno, Masato Tabuchi, Yoshihiro Oka, Tatsuya Nakamura, Hajime Miyashiro, *A long life 4 V class lithium-ion polymer battery with liquid-free polymer electrolyte*, Journal of Power Sources 341, 2017, p. 257-263.

Jong-Uk Kim, Young-Jae Jo, Gye-Choon Park, Woon-Jo Jeong, Hal-Bon Gu, *Charge/discharge characteristics of LiMnO<sub>2</sub> composite for lithium polymer battery*, Journal of Power Sources 119-121, 2003, p. 686-689.

CP Laisa, Neelakantiah Ramesha, Kannadka Ramesha, *Enhanced electrochemical performance of lithium rich layered cathode materials by Ca<sup>2+</sup> substitution*, Electrochimica Acta 256, 2017, p.10-18.

Sipei Li, Francesca Lorandi, Han Wang, Tong Liu, Jay Whitacre, Krzysztof Matyjaszewski, *Functional polymers for lithium metal batteries*, Progress in Polymer Science, 122, 2021, 101453, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101453>

Qi Li, Juner Chen, Lei Fan, Xueqian Kong, Yingying Lu, *Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond*, Green Energy & Environment 1, 2016, p.18-42.

Wangyu Li, Long Chen, Yunhe Sun, Congxiao Wang, Yonggang Wang, Yongyao Xia, *All-solid-state secondary lithium battery using solid polymer electrolyte and anthraquinone cathode*, Solid State Ionics 300, 2017, p. 114-119.

Juuso Lindgren, Peter D. Lund, *Effect of extreme temperatures on battery charging and performance of electric vehicles*, Journal of Power Sources 328, 2016, p.37-45.

Nana Liu, Raja Senthil, Zhang Xuan, Junqing Pan, Yanzhi Sun, Xiaoguang Liu, *A green and cost-effective process for recovery of high purity  $\alpha$ -PbO from spent lead acid batteries*, Journal of Cleaner Production, 267, 2020, 122107.

Qian Luo, Ruixue Tian, Aimin Wu, Xufeng Dong, Xiaozhe Jin, Shuyu Zhou, Hao Huang, *In-built durable Li-S counterparts from Li-TiS<sub>2</sub> batteries*, Material Today Energy, vol. 17, 2020, 100439.

Jun Ma, Pu Hu, Guanglei Cui, Liquan Chen, *Surface and Interface Issues in Spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>: Insights into a Potential Cathode Material for High Energy Density Lithium Ion Batteries*. Chemistry of Materials. 2016, 28, 3578–3606.

James Manuel, Jae-Kwang Kim, Aleksandar Matic, Per Jacobsson, Ghanshyam Chauhan, Jong Keun Ha, Kwon-Koo Cho, Jou-Hyeon Ahn, *Electrochemical properties of lithium polymer batteries with doped polyaniline as cathode material*, Material Research Bulletin 47, 2012, p. 2815-2818.

Hans Eric Melin, *State-of-the-art review in reuse and recycling of lithium-ion batteries – A research review*, Circular Energy Storage: Stockholm, Sweden, 2019, disponibil online:

<https://www.energimyndigheten.se/4a1fad/globalassets/forskning--innovation/overgripande/state-of-the-art-in-reuse-and-recycling-of-lithium-ion-batteries-2019.pdf> accesat la data de 01.06.2023

Dongxu Ouyang, Jiahao Liu, Mingyi Chen, Jian Wang, *Investigation into the fire hazards of lithium-ion batteries under overcharging*, Applied Sciences, 7, 2017, 1314; doi:10.3390/app7121314.

Oliver Pecher, Javier Carretero-Gonzalez, Kent Griffith, Clare Grey, *Materials' Methods: NMR in Battery Research*, Chemistry of Materials, 29, 1, 2017, 213–242.

Anji Reddy Polu, Hee-Woo Rhee, *Ionic liquid doped PEO-based solid polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries*, International Journal of Hydrogen Energy 42, 2017, p.7212-7219.

Vanesa Ruiz, Andreas Pfrang, Akos Kriston, Noshin Omar, Lois Boon-Brett, *A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 81, 2018, p. 1427-1452.

Tsuyoshi Sasaki, Yoshio Ukyo, Petr Novak, *Memory effect in a lithium-ion battery*, Nature Materials, 12,6, 2013, 69-75.

Takahiro Sakakibara, Mitsuru Kitamura, Takumi Honma, Hiromi Kohno, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Nobuyuki Imanishi, Yasuo Takeda, Takahito Itoh, *Cross-linked polymer electrolyte and its application to lithium polymer battery*, Electrochimica Acta (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.155>.

Francesco Sergi, Alessandro Arista, Giuseppe Agnello, Marco Ferraro, Laura Andaloro, Vincenzo Antonucci, *Characterization and comparison between lithium iron phosphate and lithium-polymers batteries*, Journal of Energy Storage 8, 2016, p. 235-243.

Jamie Speirs, Marcello Contestabile, Yassine Houari, Robert Gross, *The future of lithium availability for electric vehicle batteries*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 35, 2014, pp. 183-193.

Chunwen Sun, Jin Liu, Yudong Gong, David Wilkinson, JiuJun Zhang, *Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries*, Nano Energy, 33, 2017, p. 363-386, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>

Richard Taylor, 1990, *Interpretation of the correlation coefficient: A basic review*, Journal of Diagnostic Medical Sonography, 1990, vol. 1, p. 35-39.

Normalități și anormalități în exploatarea conformă și excesivă a pilelor secundare de tip Li-polimer

Laurent Vandepaer, Julie Cloutier, Ben Amor, *Environmental impacts of Lithium Metal Polymer and Lithium-ion stationary batteries*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 78, 2017, p. 46-60.

Ailian Wang, Hao Xu, Qian Zhou, Xu Liu, Zhengyao Li, Rui Gao, Na Wu, Yuguo Guo, Huayi Li, Liaoyun Zhang, *A New All-Solid-State Hyperbranched Star Polymer Electrolyte for Lithium Ion Batteries: Synthesis and Electrochemical Properties*, Electrochimica Acta 212, 2016, p. 372-379.

Hangchao Wang, Li Sheng, Ghulam Yasin, Li Wang, Hong Xu, Xiangming He, *Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries*, Energy Storage Materials, Energy Storage Materials 33, 2020, p. 188–215.

Qian Wang, Bin Jiang, Bo Li, Yuying Yan, *A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 64, 2016, p. 106-128.

Duck-Jae You, Zhenxing Yin, Yong-keon Ahn, Sanghun Cho, Hyunjin Kim, Dalwoo Shin, Jeeyoung Yoo, Youn Sang Kim, *A high-performance polymer composite electrolyte embedded with ionic liquid for all solid lithium based batteries operating at ambient temperature*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 52, 2017, p.1-6, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.028>.

Liping Yue, Jun Ma, Jianjun Zhang, Jingwen Zhao, Shanmu Dong, Zhihong Liu, Guanglei Cui, Liquan Chen, *All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries*, Energy Storage Materials 5, 2016, 139-164.

Linfeng Zheng, Lei Zhang, Jianguo Zhu, Guoxiu Wang, Jiuchun Jiang, *Co-estimation of state-of-charge, capacity and resistance for lithium-ion batteries based on a high-fidelity electrochemical model*, Applied Energy 180, 2016, 424-434.

<https://www.cnet.com/tech/mobile/reduce-the-time-it-takes-to-charge-your-device/>  
accesat la data de 30.05.2023.

<https://news.samsung.com/global/infographic-galaxy-note7-what-we-discovered>  
accesat la data de 28.05.2023.

<https://www.reuters.com/article/sony-battery-recall-idUSN3030020920081030>  
accesat la data de 28.05.2023.