

Raport de fază

Proiect nr. 248/2014: *Îmbunătățirea tehnologiei de fabricație a acumulatorilor plumb-acid în vederea utilizării lor în industria automobilelor start-and-stop (ROMBSS)*

Cod depunere: PN-II-PT-PCCA-2013-4-1226

**Etapa 2: Fabricarea, caracterizarea și optimizarea componentelor pentru
acumulatori plumb-acid**

Perioada: 05.01.2015 - 31.12.2015

Cuprins

1	Rezumatul etapei	1
2	Instalarea și testarea materialelor și echipamentelor necesare pentru buna funcționare a proiectului în etapa II (A2.1)	1
3	Fabricarea și caracterizarea de aliaje pe bază de plumb (A2.2)	1
3.1	Selecția aliajelor	1
3.2	Metodologie	2
3.3	Caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale aliajelor de plumb	2
3.3.1	Raze X	2
3.3.2	Măsurători electrice	4
3.3.3	Proprietăți electrochimice	4
3.4	Concluzii și diseminare	6
4	Fabricarea și caracterizarea masei active (A2.3)	6
4.1	Sinteza de noi compuși	6
4.2	Testarea preliminară a comportamentului electrochimic	7
4.3	Concluzii și diseminare	9
5	Implementarea modificărilor propuse în activitățile anterioare. Masurători electrice, electrochimice și mecanice ale modelelor produse (A2.4)	9
5.1	Construcția celulelor-model	9
5.2	Caracterizarea celulelor-model	10
5.3	Simulări numerice ale proprietăților electrice și electrochimice ale prototipului ce va fi construit	12
5.3.1	Studii privind distribuția curentului în grilă	12
5.3.2	Elaborarea de modele numerice pentru funcționarea bateriilor plumb-acid în vederea optimizării funcționării bateriei	14
5.3.3	Implementare numerică	17
5.4	Concluzii și diseminare	18
6	Management și diseminare (A2.5)	19

1 Rezumatul etapei

Obiectivul principal al etapei a fost acela de a produce și testa noi componente ale bateriilor plumb-acid în vederea îmbunătățirii proprietatilor functionale ale acestora. Investigatiile efectuate in cadrul etapei constau din:

- Producerea de aliaje de plumb cu elemente de aliere specifice, conform predictiilor teoretice si necesităților tehnologice
- Caracterizarea aliajelor produse din punct de vedere structural si al proprietatilor fizico-chimice. Este avuta in vedere o analiza extensiva a proprietatilor aliajelor de plumb cu calciu, staniu si argint, obtinute prin variatia concentratiei fiecarui component in vederea obtinerii de aliaje cu stabilitate ridicata din perspectiva proceselor redox care au loc in interiorului acumulatorului.
- Sinteza si caracterizarea de noi compusi cu potentiale aplicații ca si aditivi in masa activă a electro-dului pozitiv
- Construirea si analizarea proprietatilor de interes (distributia de curent, comportarea in timpul utilizarii, raspunsul la diverse modele de utilizare a bateriei etc) pentru celule-test construite cu elemente constitutive existente in portofoliul de produse al Rombat; este avuta in vedere monitorizarea principalilor parametri care pot conduce la optimizarea functionarii bateriei ca intreg - în principal capacitate și eficiență. Studiile sunt făcute prin simularea diverselor condiții de funcționare (i.e. încărcare / descărcare în diverse regimuri)

Fiecare dintre aceste activati este detaliata mai jos, fiind prezentate atat metodele utilizate cit si rezultatele obtinute. Obiectivele propuse au fost atinse prin intermediul acestor activitati.

2 Instalarea și testarea materialelor și echipamentelor necesare pentru buna funcționare a proiectului in etapa II (A2.1)

- Partener CO: Au fost achizitionate materiale necesare pentru fabricarea aliajelor de plumb: cuptor respectiv metale sub forma de pulbere. S-au mai achizitionat consumabile: electrod de referință solventi, acid etc; birotica: imprimantă, tablă pentru laborator etc
- Partener P1: În cadrul etapei 2015 a acestui proiect s-au achiziționat reactivi, solveni i consumabilele (electrozi, termometre, densimetre, placa de achizitie NI USB6351, etc.) necesare, respectiv echipamente pentru buna desfasurare cercetarilor preconizate.
- Partener P2: Au fost achizitionate materiale specifice pentru producerea acumulatorilor, echipament de protecție și elemente de birotica

3 Fabricarea și caracterizarea de aliaje pe bază de plumb (A2.2)

3.1 Selecția aliajelor

Pentru ordonarea rezultatelor a fost stabilit un cod pentru indexarea aliajelor, dupa cum urmeaza:

- Sunt utilizate ca simboluri litere mari, simbolurile avind atat semnificatie intrinseca cit si pozitionala

- Semnificatia pozitiilor este: *prima pozitie* calciu; *a doua pozitie* staniu, *a treia pozitie* argint
- Pentru fiecare component au fost alese un numar de 2-4 concentratii, valorile fiind simbolizate cu A, B, C, D
- Ca -A = 0.07 % ; Ca-B = 0.09 %
- Sn -A = 0.8 % ; B- 1.2 % C- 1.5 % D- 1.8 %
- Ag-A = 0.02 % ; Ag- B =0.01 %

Exemplu: Codul BDA semnifica: B= Ca - concentratie 0.09 % / D - Sn concentratie 1.8 % / Ag - concentratie 0.01 / Absenta unui element din aliaj este simbolizata prin zero Au fost produse un numar de 14 tipuri de aliaje, selectate conform criteriilor impuse de rezultatele din etapele anterioare, literatură cît și conform gradului de interes din punct de vedere industrial.

3.2 Metodologie

Pentru prepararea aliajelor am utilizat ca materie prima metale sub forma de pulbere (producator Alfa Aesar GmbH) Pentru plumb am avut o puritate de 99.95 % . Pentru topire am utilizat eprubete de unica folosinta din cuarț, pentru a evita contaminarea produsului de utilizarea repetata a aceluasi recipient. Dupa producerea aliajului, materialul eprubetei a fost eliminat. Pentru topire am ridicat temperatura la 900 grade celsius cu 20 grade pe minut (i.e. cu aproximativ 50 de grade peste temperatura de topire a calciului). Temperatura a fost mentinuta timp de doua ore dupa care a fost coborita, mentinind-o constanta timp de o ora la temperaturi usor superioare temperaturii de topire a fiecarui component din aliaj.

Concentratiile luate in calcul sunt concentratiile rezultate din investigatiile teoretice prezentate in faza anterioara a proiectului (in jur de 0.08 % pentru calciu, peste 1% pentru Sn si in jur de 0.2% pentru Ag) - vezi studiul teoretic asupra minimizarii densitatii de stari din 2014.

3.3 Caracterizarea proprietăților fizico-chimice ale aliajelor de plumb

Pentru caracterizarea aliajelor propunse am avut in vedere atat caracterizare la scara atomica (raze X) cit si caracterizare macroscopica (conductibilitatea electrica a aliajelor) respectiv a proprietatilor de coroziune ale acestora (curbe Tafel).

3.3.1 Raze X

Analiza datelor de raze X a avut drept scop monitorizarea modului de formare al cristalelor in functie de concentratiile elementelor de aliere (conditiile de topire au fost pastrate aceleasi pentru toate aliajele).

Difractogramele de raze X au fost facute cu un difractometru D8 Advance cu tub de Cu si un monocromator de Ge (111) in fasciculul incident pentru monocromatizarea radiatiei si obtinerea numai a radiatiei Cu K α 1. S-a lucrat in reflexivitate in geometria Bragg-Brentano iar radiatia difractata a fost inregistrata cu un detector de pozitie ultrarapid de tipul LynxEye. Intervalul de inregistrare a fost intre $2\theta = 15-85$ grade. Analiza fazelor prezente in probe s-au facut comparand difractogramele experimentale cu difractogramele din baza de date PDF-2. Faza majoritara este Pb , iar in aliajul industrial avem atat Pb cat si PbSO4. In unele probe se gaseste si SnO2 ca faza minoritara. In figurile de mai jos sunt prezentate difractogramele de raze X ca exemplificare pentru probele (AAA, ACB impreuna cu Pb-Pulbere si aliaj industrial) respectiv (BCB, BAB impreuna cu Pb-Pulbere si aliaj industrial).

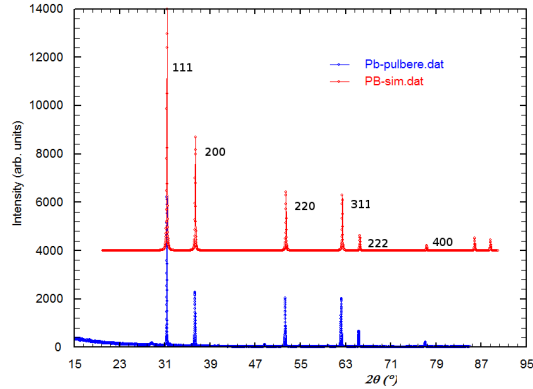


Figura 1: Difractograma pentru pulberea de plumb respectiv simularea matematica utilizata pentru atribuire. Sunt specificati indicii Miller pentru fiecare linie

Pentru interpretare, am folosit comparatia între simularea spectrului pentru Pb și spectrul real obtinut pe pulberea de plumb utilizata în fabricarea aliajelor (vezi Figura 1).

Principala caracteristica investigata a fost dimensiunea medie a cristalitelor care au un rol determinant în procesul de coroziune cit și pentru aderenta masei active la grila metalica. Dimensiunile cristalitelor au fost determinate utilizand relatia lui Scherrer: $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ unde D sunt dimensiunile microcristalitelor în Å β este largimea la semiinaltime a liniei de difractie masurata în radiani și corectata de largimea instrumentala. $\beta = B - B_o$ unde B este largimea la semiinaltime a liniei de difractie pentru proba analizata iar B_o este largimea instrumental care se obtine masurand largimea la semiinaltime pentru o proba etalon cu cristalite foarte mari. Probele preparate au dimensiuni de cristalite foarte mari (vezi tabel), ordinul de marime al acestora fiind de în jur de 1000 Å

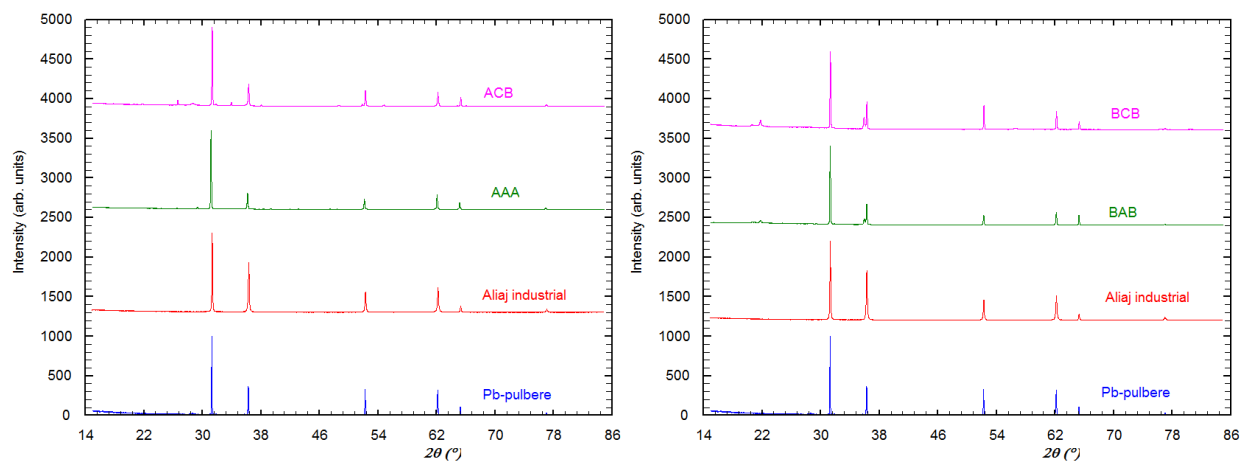


Figura 2: Comparație între difractograme pentru o serie dintre aliajele investigate

Se observă că există variații de aproximativ 10% în dimensiunile cristalitelor obținute pentru diverse tipuri de aliaje, supuse aceluiași tip de tratament termic. Concluziile calitative pot fi rezumate după cum urmează

- toate structurile care au în compoziție calciu au dimensiuni în jurul a 1200 Å .

- in absenta calciului se obtin fluctuatii in jurul valorii de 1200 Å , fiind inregistrate atat dimensiuni de ordinul a 1330 (pentru OAA) cit si 1178 (pentru 0BB).

3.3.2 Măsurători electrice

Pentru masuratori electrice fiecare esantion a fost curatat si masurat inainte de acoperirea suprafetei lucioase (oxidare). S-a folosi un montaj standard, acelasi pentru toate esantioanele, care sa permita compararea rezultatelor intre ele. Datele tehnice sunt rezumate in tabelul de mai jos. Metoda de masura este bazata pe metoda celor 4 puncte, pinii de referinta sunt in exterior, pinii de masura sunt in mijloc. Distanța între contacte = 1.5 mm; material = alama electrotehnica (contactele au fost preluate de pe un circuit de alimentare cu acumulator Ni-Cd). Intregul proces de masurare poate fi rezumat dupa cum urmeaza

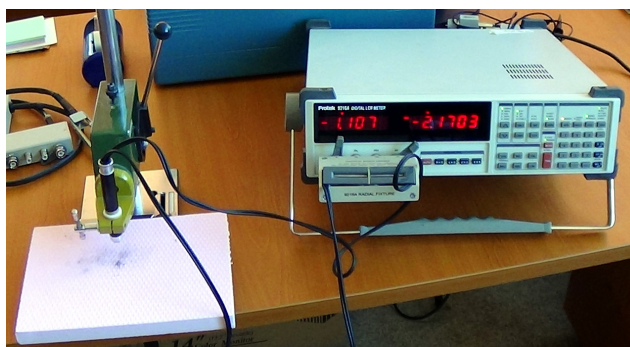


Figura 3: Dispozitiv pentru masurarea rezistentei esantioanelor de aliaj de plumb.

- Suprafata probelor de aliaje a fost initial curatata prin pilire cu o pila diamantata.
- Echipamentul de masura folosit este o punte RLC profesionala, de tip: Protek 9216A, cu o sonda de masura bazata pe metoda celor 4 puncte (Figura 3).
- Forta de apasare a sondei pe suprafata probelor este de 3.4 N (340 gf)

Rezultatele sunt prezentate in tabelul de mai jos. Se constata prezenta unor diferente semnificative. Pentru probele care dau diferente mari fata de media pe toate probele, masuratorile au fost repetate. Datele au pastrat aceleasi caracteristici. Se impune producerea unei noi serii din aceste aliaje pentru a elucida/intelega semnificatia diferentelor mari între proprietatile electrice.

3.3.3 Proprietăți electrochimice

Au fost determinate curbe Tafel pentru un esantion de plumb comercial respectiv pentru un esantion de aliaj utilizat in mod curent in industrie. Scopul investigatiilor este acela de a fixa limitele in care parametrii specifici ai procesului de coroziune pot fluctua, cit si modul de evolutie al acestora (i.e. imbunatatirea lor de la valori specifice plumbului-bulk la valori deja optimizate in mare masura, reprezentate de valorile date pentru aliajul industrial).

Ecuatia cu care au fost fitate curbele Tafel a fost bazata pe modelul Stern si Geary care implica existenta a doua reactii electrochimice (oxidare si reducere). Modelul este bazat pe ecuatia Tafel a dependentei logaritmice a curentului observat de suprapotential (i.e. diferenta dintre potentialul aplicat si potentialul de circuit deschis) [1].

Cod	Pb	PbO	SnO ₂
OAA	1333	-	-
AAA	1239	X	-
BBB	1207	-	X
ADB	120.7	-	-
BCB	1234	-	-
OBA	970	X	-
BDB	1365	X	X
ACB	1207	X	X
OC	1272	X	X
OAB	1338	-	-
OBB	1178	X	X
BDA	1170.3	-	-
BAB	1132	X	-

Tabelul 1: Dimensiunile cristalitelor determinate din masuratori de raze X pentru principalele componente din aliaje. Este indicata in mod calitativ prezenta (X) sau absenta (-) de PbO respectiv SnO₂ în aliaje.

Cod	R ₁	R ₂	R ₃	R
OAA	30.7	30.1	30.5	30.4
AAA	26.1	26.8	26.3	26.4
BBB	22.5	24.5	25.2	25.3
ADB	120.7	120.2	122	120.9
BCB	25.7	25.8	26.7	26.1
OD	48.8	49.9	42.8	47.1
OBA	150.1	145.9	155.9	150.6
BDB	85.8	89.1	90.3	88.4
ACB	35.2	37.5	36.1	36.3
OC	56.8	55.1	56.4	56.1
OAB	268.3	270.9	273.9	271.0
OBB	53.5	55.8	55.6	54.8
BDA	17.3	17.4	18.1	17.6
BAB	15.7	16.2	15.4	15.8

Tabelul 2: Rezistențe măsurate, in Ohm, pentru fiecare tip de aliaj. R_i - masuratori independente. R - valoare medie.

$$I(E) = I_{CORR} \left(10^{\frac{E-E_{COR}}{\beta_a}} - 10^{-\frac{E-E_{COR}}{\beta_c}} \right) \quad (1)$$

unde E - potential aplicat, E_{COR} - open circuit potential, I_{COR} curentul anodic/catodic la circuit deschis, a/c - notatii pentru anod/catod. Am foslosit ca si electrod de referinta electrod de tip Ag/AgCl.

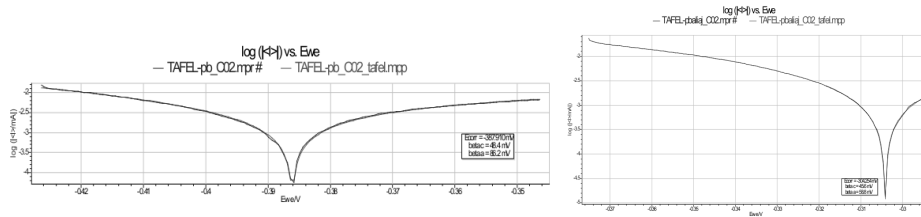


Figura 4: Curba Taffel pentru plumb (stinga), respectiv aliaj industrial (dreapta).

Valorile limita pentru parametri care descriu procesul de coroziune sunt sumarizati in tabelul de mai jos si vor fi utilizati in clasificarea aliajelor produse, din punct de vedere al rezistentei la coroziune.

Tip	E_{COR} [mV]	β_a [mV]	β_c [mV]
Aliaj	304.3	588	456
Pb	387.9	86.2	48.4

Tabelul 3: Parametri Tafel pentru aliaj industrial respectiv plumb

3.4 Concluzii și diseminare

Au fost produse si caracterizate prin diverse metode un numar de 14 aliaje. Masuratorile de raze X au pus in evidenta o tendinta calitativa de omogenizare a dimensiunii cristalitrlor in prezenta calciului; nu s-a putut determina o dependenta clara a acestei tendinte functie de concentratie. Masuratorile de rezistenta electrica au scos in evidenta existenta unor esantioane cu rezultate foarte diferite. Esantionale respective vor fi fabricate din nou in vederea stabilirii concluziilor finale. In final, analiza proprietatilor electrochimice a permis determinarea intervalului de referinta pentru parametri specifici procesului de coroziune.

Detalii asupra determinarii concentratiilor optime in aliaje prin metode de calcul ab-initio au fost prezentate in cadrul conferinței PIM 2015. Articolul rezultat a fost acceptat spre publicare.

4 Fabricarea și caracterizarea masei active (A2.3)

4.1 Sinteza de noi compuși

Au fost preparati si caracterizați noi ingredienți pentru masa activa a electrodului. In urma analizei efectuate s-a decis ca eforturile sa fie concentrate in directia sintezei de derivati organometalici si anorganici ai unor elemente din grupele principale, care au fost selectate in baza comportarii lor chimice, respectiv seleniu, telur, staniu si mai ales plumb, precum si a unor compusi ai mercurului. Pentru prepararea compusiilor di(p-tolil)selenium(II) si telur(II) a fost necesara sinteza materiilor prime, respectiv a dietilditiocarbamatilor de selenium(II) si telur(II). Acestia din urma au fost obtinuti prin reactia dintre Et_2NCS_2Na si $Na_2ES_4O_6$ (Schema 1). Prin tratarea ditiocarbamatilor $E[S(S)CNEt_2]_2$ cu $(4-MeC_6H_4)Li$, in THF, au fost sintetizati derivatii de diorganoseleniu și - telur corespunzatori (Schema 2).

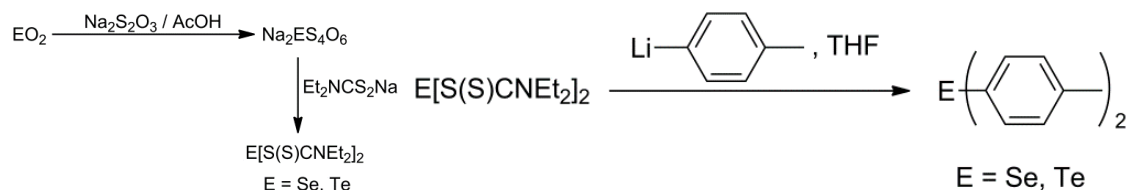


Figura 5: Schema 1 (stinga), schema 2 (dreapta).

Compusii (4-MeC₆H₄)₂E (E = Se, Te) au fost izolați în stare solidă. Purițarea și identitatea acestora a fost confirmată prin spectroscopie RMN multinucleară. În zona aromatică a spectrelor ¹H sunt prezente două semnale de rezonanță de tip dublet, iar în zona alifatică apare un singlet pentru protonii din gruparea metil. În spectrele ¹²⁵Te și ⁷⁷Se apare câte un singur semnal ceea ce indică prezența unei singure specii chimice în soluție. Compusii (4-MeC₆H₄)₃M (M = Sb, Bi) și (4-MeC₆H₄)₄Pb au fost izolați în stare solidă din amestecul de reacție rezultat în urma tratării clorurilor MCl₃, respectiv MCl₂ (Schema 3), cu reactiv Grignard 4-MeC₆H₄MgBr, în THF. Toți compusii au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară, respectiv prin spectrometrie de masă. În cazul derivatului de plumb, starea de oxidare +4 a metalului, respectiv prezența a patru grupări organice legate de acesta, a fost dovedită prin mărirea constantelor de cuplaj ³J(²⁰⁷Pb-¹H), respectiv ¹J(²⁰⁷Pb-¹³C).

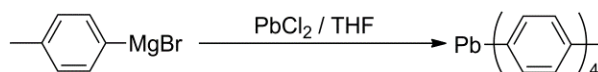


Figura 6: Schema 3.

Au fost de asemenea preparați acizii Ph₂P(E)EH [E = O, prin oxidarea Ph₂PCl cu H₂O₂; E = S, prin reacția de tip Friedel-Crafts dintre P₄S₁₀ și benzen, în prezența de AlCl₃ anhidru), respectiv derivații anorganici Pb[S(S)PPh₂]₂ și Cl₂Sn[S(S)PPh₂]₂ (E = S, M = Pb; E = izolați în stare solidă în urma tratării clorurilor MCl₂ cu săruri ale acidului difenilditiofosfinic. Toți compusii au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară, respectiv prin spectrometrie de masă.

4.2 Testarea preliminară a comportamentului electrochimic

Testarea a constat în investigarea voltametrică a proceselor redox ce au loc pe electrozi de Pt pentru o serie de compusi organometalici, dizolvați în amestec de apă și acetonitril (30:70% masice), având acid sulfuric ca fond electrolitic și utilizând o referință neapoasă de Ag/AgNO₃ 0,05M dizolvat în acetonitril. Compusii investigați au fost: (4-MeC₆H₄)₄Pb, (4-MeC₆H₄)₃M (M = Sb, Bi), și (4-MeC₆H₄)₂Se.

Pentru a fi un candidat pentru utilizarea ca aditiv într-un acumulator, compusul investigat ar trebui să îndeplinească următoarele caracteristici principale: (i) pe cât posibil să nu se oxideze sau să se reducă, iar dacă o face, fie să formeze produși de reacție insolubili, fie să transfere sarcina ireversibil, cu viteze cât mai mici, în felul acesta efectele scurtcircuitului electrochimic fiind ținute sub control; (ii) compusii și produșii lor de reacție să nu permită descărcarea hidrogenului (la electrodul negativ) și a oxigenului (la electrodul pozitiv) pentru a se evita autodescărcarea acumulatorului; (iii) să nu favorizeze coroziunea electrozilor și să nu influențeze negativ pasta activă.

Pentru toți compusii au fost evidențiate preponderant picuri ireversibile, caracteristice proceselor în care transferul de electroni produce modificări structurale importante. De asemenea, comportamentul

electrochimic din domeniul anodic de potential (de interes pentru functionarea acumulatorului plumb) prezinta o buna reproductibilitate, in timp ce reproductibilitatea si, mai ales, repetitivitatea precare din domeniul catodic sugereaza ca la potentiale foarte negative reducerea merge pana la metal. In niciunul din cazuri nu au putut fi evidentiata oxidari la partea organica a compusilor.

Compusii cu Se si Sb se oxideaza relativ rapid in domeniul de potential in care functioneaza electrodul pozitiv al acumulatorului, procesul fiind chiar chimic reversibil in cazul Sb. De aceea, acesti compusi sunt putini adecvati scopului urmarit. Desi compusul cu Bi prezinta si el un pic anodic, viteza mica cu care are loc procesul a permis evidentiarea unui candidat mai bun la testarea in acumulator.

Insa cele mai bune rezultate au fost evidentiata la investigarea compusului $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$. Nu doar ca nu prezinta picuri voltametrice (asa cum rezulta din Figura 7), insa inhiba cu mai mult de un ordin de marime celelalte procese electrolice in care sunt implicati solventii si fondul electrolic.

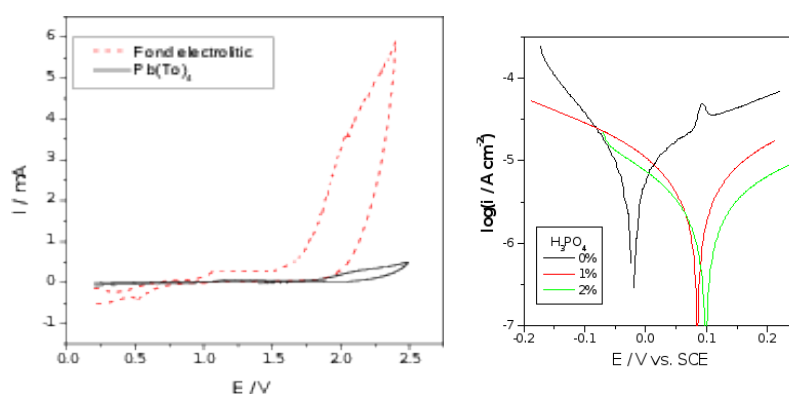
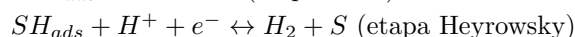
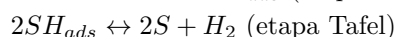


Figura 7: Stinga: Voltamograme ciclice ($v=100\text{mV/s}$) în absența și prezența $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ pe electrod de Pt. Dreapta: Curbe de polarizare a electrozilor de PbCa^+ la 25°C in acid sulfuric aditivat cu acid fosforic.

Investigarea mecanismului descarcării hidrogenului s-a bazat pe masuratori de spectroscopie de impedanta electrochimica, o tehnica care permite evidentiarea etapelor elementare ale unui proces electrochimic. Descarcarea hidrogenului este unul din procesele de autodescarga a electrozilor negativ si decurge in mai multe etape elementare:



Studiul cinetic intreprins a permis calcularea constantelor de viteza pentru fiecare etapa elementara, atat in absenta, cat si in prezența a 0.25 mg/l $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ in solutia de 10% acid sulfuric, rezultatele fiind prezentate in Tabelul 4.2.

Aditiv	k^{Vo} [cm/s]	k^{Ho} [cm/s]	k^T [1/s]	k^{-T} [mol/s atm cm ²]
Nu	2.2 ± 1.5	$(8.6 \pm 3.7)E-4$	$(1.9 \pm 0.8)E-6$	$(3.3 \pm 1.3)E-8$
Da	1.2 ± 0.7	$(4.1 \pm 2.7)E-4$	$(0.9 \pm 0.7)E-6$	$(1.3 \pm 2.3)E-8$

Tabelul 4:

Asa cum se poate observa, prezența aditivului micșorează aproximativ in același raport constantele

aparente de reacție a tuturor etapelor elementare, ceea ce sugerează ca acesta blochează suprafața electrochimică (plumbul) prin adsorbție.

Studiul procesului de coroziune a materialului din care sunt confecționați grătarele electrozilor (aliajul denumit PbCa+) a încercat elucidarea a 2 aspecte: (i) studierea influenței concentrației acidului fosforic, un aditiv utilizat cu diverse scopuri, în special ca agent ce modifică morfologia cristalitelor de sulfat de plumb și de inhibitor al descărcării oxigenului și hidrogenului; (ii) studierea influenței temperaturii asupra comportamentului la coroziune al aliajului. În toate cazurile, metodele de investigare a procesului de coroziune s-au bazat pe tehnici electrochimice: metoda curbelor de polarizare interpretate conform formalismului Tafel, metoda polarizării în domeniu linear și spectroscopie de impedanță electrochimică. Soluțiile de electrolit au conținut soluții de acid sulfuric cu densitatea 1.25g/cm^3 , fără și cu următoarele concentrații de acid fosforic: 1, 2 și 3% masice. Pentru studierea evoluției procesului de coroziune în timp, măsurătorile au fost efectuate (aproape) zilnic la temperatura camerei ($24\text{-}26^\circ\text{C}$). Pentru studierea influenței temperaturii, măsurătorile au fost efectuate la temperaturi în intervalul $25\text{-}50^\circ\text{C}$, termostatate cu o precizie mai bună de 0.1°C . Figura 7 conține linearizările Tafel ce releva influența concentrației aditivului asupra coroziunii aliajului de plumb. Așa cum se observă, prezența aditivului induce o scădere a densității curentului, o deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai pozitive. Aceste efecte implică o inhibare preponderentă a procesului catodic, fapt ce se coroborează cu pantele Tafel a căror valori se modifică mult mai mult pentru procesul catodic în raport cu procesul anodic. Spectrele de impedanță electrochimică permit evidențierea etapelor elementare lente. Între etapele evidențiate experimental se numără o acumulare de sarcină pe stratul de produși de coroziune la frecvențe foarte mari, acumularea de sarcină la interfața electrochimică la frecvențe ceva mai mici și relaxarea prin intermediari activi la frecvențe foarte joase. Ponderea cea mai importantă în răspunsul sistemului îl au ultimele două etape. Vitezele de coroziune obținute scad de la aprox. $20\ \mu\text{m}/\text{an}$ la cca. $10\ \mu\text{m}/\text{an}$ ca rezultat al adaosului de acid fosforic și cresc la cca. $120\ \mu\text{m}/\text{an}$ prin creșterea temperaturii de la 25°C la 50°C .

4.3 Concluzii și diseminare

Parte din rezultate au fost comunicate la o conferință internațională, respectiv constituie subiectul unui manuscris în pregătire:

1. Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Lead and Some Lead Alloys, A. Nicoara and D. M. Sabou, RICCCCE, Sibiu, 2-5 Sept. 2015 (prezentare orală).
2. Electrochemical Investigation of Corrosion of an Industrial Lead Alloy in the Presence of Phosphoric Acid, J. D. Chelaru and A. Nicoara, Rev. Chim. (în pregătire).

5 Implementarea modificărilor propuse în activitățile anterioare. Măsurători electrice, electrochimice și mecanice ale modelelor produse (A2.4)

5.1 Construcția celulelor-model

În vederea testării proprietăților fizico-chimice ale celulelor electrochimice pe baza de plumb-acid am construit modele funcționale ale acestora, având ca model bateriile de tip AGM (adsorbed glass-mat). În esență, cei doi electrozi sunt electrozi comerciali iar separatorul este din fibră de sticlă, imbibată cu acid sulfuric de concentrație 37%. Tot sistemul este susținut de un suport de plastic, special conceput pentru a permite toate tipurile de măsurători avute în vedere. Schema unui astfel de dispozitiv funcțional este

data in Figura 8.

Au fost contruite două tipuri de celule care utilizeaza electrozi comerciali utilizați la ROMBAT SA. Primul tip îl reprezintă modelul vechi de electrozi cu grilă metalică bazată pe structura de romb și dimensiuni 120x130 mm (tip A). Al doilea tip de electrozi (tip B) îl reprezintă electrozii îmbunătățiți cu dimensiune de 150x130 mm și structură a grilei bazată pe structuri de tip trapezoidal. Pentru fiecare determinare în parte specificăm tipul de electrozi utilizați.

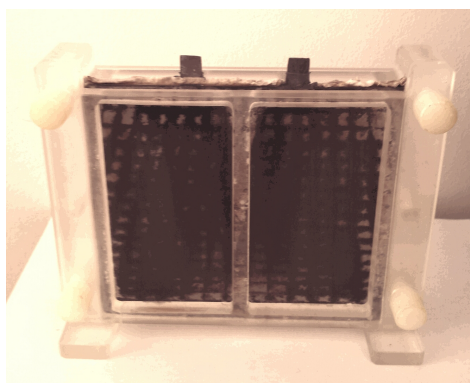


Figura 8: Model functional de acumulator plumb-acid utilizat in experimente.

5.2 Caracterizarea celulelor-model

Pentru caracterizarea celulelor am utilizat mai multe tipuri de investigatii fie standard fie special concepute de noi in cadrul proiectului. O lista este prezentata mai jos.

- Determinarea capacitatii bateriei prin metode galvanostatice (curent constant) intre doua tensiuni date
- Determinarea eficientei bateriei prin determinarea raportului sarcina de incarcare / sarcina generata de celula (regim galvanostatic)
- Determinarea circuitului echivalent al bateriei prin PEIS (potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy) cu ajutorul diagramelor Nyquist
- Determinarea distributiei curentului in grila metalica pe parcursul descarcarii prin metode termografice (i.e. metoda dezvoltata in cadrul proiectului)

Curentii utilizati in regim galvanostatic au fost de 0.4 A. Pentru cazurile cind aceasta valoare a fost modificata, specificam in fiecare caz in parte valorile utilizate. Prezentăm mai jos proprietatile unei celule cu electrozi de tip B, intre valori ale potentialului de 2.28 V respectiv 2.06 V (supraincarcare, respectiv o descarcare slaba). Au fost determinate in acest fel capacitatile celulei dupa serii succesive de 150 de cicluri incarcare-descarcare intre valorile de potential de mai sus. Datele sunt prezentate in Figura 9 iar valorile pentru capacitatea bateriei (in mAh) sunt sintetizate în Tabelul 5.2. Datele colectate în cadrul acestor investigatii vor fi utilizate ca elemente de referință pentru compararea cu rezultatele ce urmeaza a fi produse cu modelele imbunatațite.

În Figura 10 este prezentată comparația între caracteristicile de descărcare a două celule care au fost utilizate în mod diferit. Mai precis, una este imediat după formare, cea de a doua dupa un numar de 500

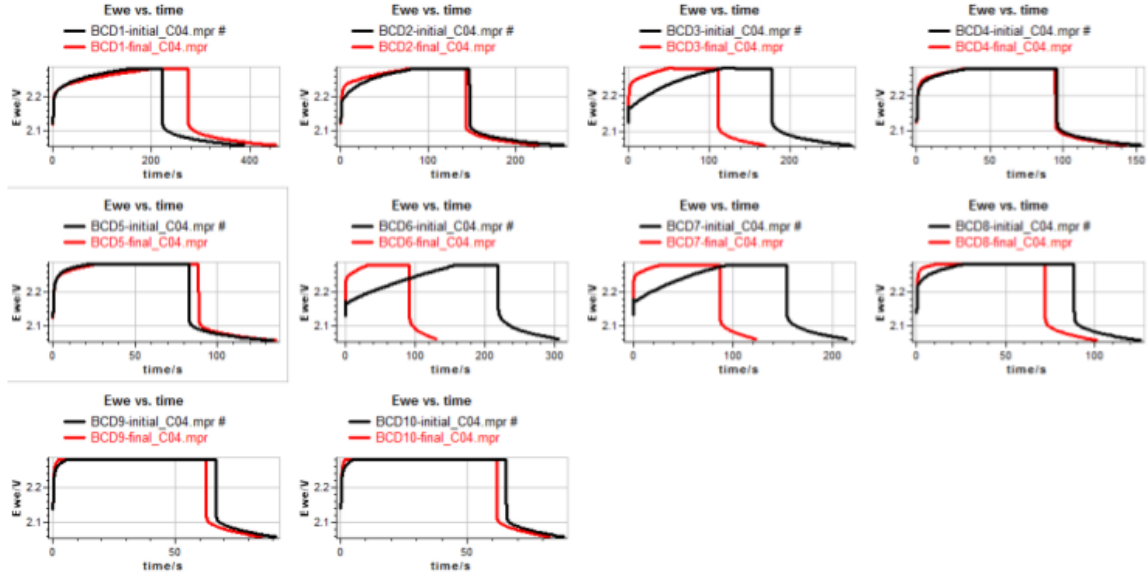


Figura 9: Curba de determinare a capacității bateriei la începutul/finalul fiecărui ciclu

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
18.3	11.9	10.9	6.1	5.7	9.7	6.7	4.1	2.7	2.5
19.7	9.3	6.5	5.3	5.2	4.2	4.0	3.3	2.5	2.4

Tabelul 5: Valorile capacităților în mAh măsurate înainte (sus) respectiv după (jos) serii succesive de 150 de cicluri în regim galvanostatic (vezi text)

de cicluri de încărcare - descărcare. În final, Figura 11 prezintă un studiu de eficiență coulombiană (definit ca raportul dintre sarcina de încărcare respectiv sarcina obtinuta prin descare, la ciclare între două valori ale tensiunii; în cazul nostru tensiunile au fost de 2.28 respectiv 2.06 V.)

Circuitul electric echivalent al bateriei a fost stabilit utilizînd un plot Nyquist. Acesta a fost realizat printr-o măsurătoare de tip PEIS (potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy analysis). Frecvențele scanate au fost între 0.2 Hz și 1 kHz. Aparatul de măsura utilizat a fost VSP electrochemical workstation de la Bio-Logic [6].

Circuitul electric echivalent utilizat pentru fitarea Nyquist este reprezentat în Figura 12. Au fost testate două tipuri de celule-model. Ca exemplu prezentăm rezultatele pentru electrozi de tip A care au o capacitate de aproximativ 2.5 Ah. A fost testat efectul pe care îl are inserarea unui al doilea astrat de separator de fibra de sticlă asupra circuitului echivalent. Rezultatele sunt rezumate în figura 13 respectiv în Tabelul 5.2.

Metoda de determinare a curentului în grila metalică este prezentată în capitolul următor împreună cu rezultatele relevante.

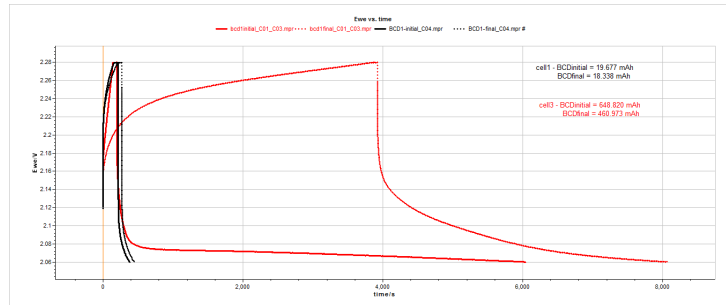


Figura 10: Studiu de determinare a capacității bateriei la începutul/finalul fiecărui ciclu: comparație între o celulă nouă (roșu) și o celulă uzată.

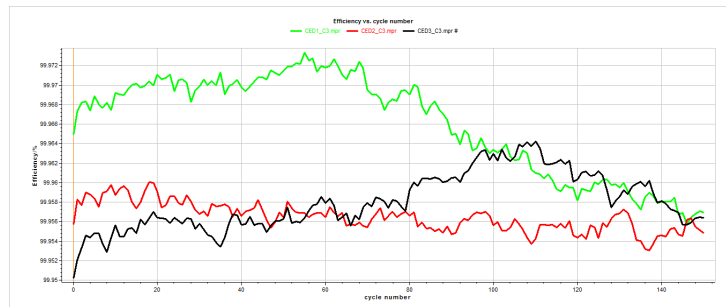


Figura 11: Studiu de determinare a eficienței bateriei (în procente) pe parcursul a trei serii de 150 de cicluri încărcare-descărcare între tensiuni de 2.28 respectiv 2.06 V.

5.3 Simulări numerice ale proprietăților electrice și electrochimice ale prototipului ce va fi construit

5.3.1 Studii privind distribuția curentului în grilă

Intensitatea curentului care trece printr-un mediu oarecare poate fi estimata indirect măsurând efectul pe care acesta îl produce asupra mediului. În particular, efectul termic al curentului poate fi înregistrat direct cu ajutorul unei camere IR, care permite determinarea temperaturii în fiecare punct al unui electrod prin care trece un curent de densitate j_0 . Utilizând datele referitoare la temperatura electrodului poate fi calculată densitatea de curent în fiecare punct, după cum urmează:

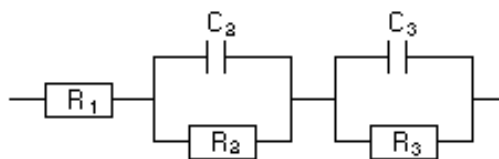


Figura 12: Circuitul echivalent al bateriei testate, rezultate în urma analizei PEIS/Nyquist

$R_1[\Omega]$	$R_2[\Omega]$	$R_3[\Omega]$	$C_2[F]$	$C_3[F]$
0.20	0.03	0.03	2.51	25.21
0.12	0.02	0.02	1.75	20.25

Tabelul 6: Valorile parametrilor din circuitul echivalent pentru un strat de separator (sus) respectiv pentru doua (jos)

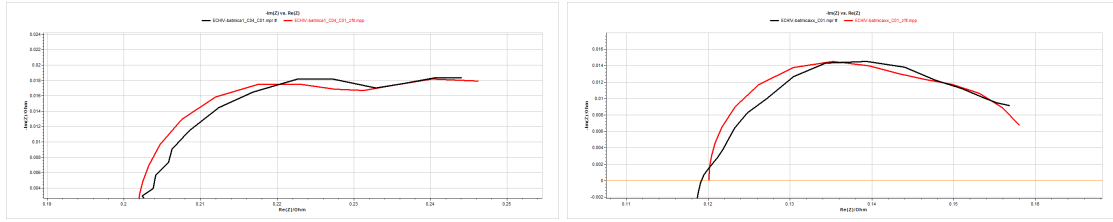


Figura 13: Fitul si datele originale ale analizei PEIS/Nyquist pentru celula cu unul respectiv doua straturi de separator

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T + \frac{1}{c_p \rho} q \quad (2)$$

unde $T = T(x, y, z, t)$ - temperatura, $\frac{\partial T}{\partial t}$ viteza de variatie a temperaturii in punctul x, y, z si α - difuzivitatea termala. Δ este operatorul Laplace

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3)$$

Difuzivitatea termala α este definita ca:

$$\alpha = \frac{K}{c_p \rho} \quad (4)$$

unde K conductivitatea termica, c_p caldura specifica la presiune constanta si ρ densitatea materialului.

Folosind Eq. 2 putem exprima Laplacianul temperaturii ca:

$$\Delta T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{K} q \quad (5)$$

În cazul energiei disipate de curent la trecerea printr-un material, căldura pe unitatea de volum în intervalul de timp este proporțională cu puterea curentului (definiție), $\mathcal{P} = P/V$. Expresia lui \mathcal{P} este

$$\mathcal{P} = \frac{j^2}{\sigma} \quad (6)$$

unde am folosit relația dintre densitatea de curent j si conductibilitatea electrica σ

$$j = -\sigma \epsilon \quad (7)$$

Expresia pentru Laplacianul distributiei de temperatura este:

$$\Delta T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{j^2}{\sigma K} \quad (8)$$

Densitatea de curent poate fi estimată direct prin:

$$j^2 = \sigma K \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \Delta T \right) \quad (9)$$

Metoda a fost testată în cazul electrozilor de tip A. A fost testat de asemenea efectul prezenței unui strat suplimentar de separator adsorbant cu fibră de sticlă. Distribuția de temperatură, respectiv Laplacianul acesteia sunt prezentate în Figura 14 - pentru celula cu un strat de separator, în timp ce derivata temperaturii după o descărcare de 4 secunde este prezentată în Figura 15.

Rezultatele complete reprezintă densitatea de curent în grila metalică sunt prezentate în Figura 16. Acestea arată clar posibilitatea determinării distribuției de curent în suprafața electrodului. Această metodă va fi utilizată pentru optimizarea modului de colectare al curentului în electrozi.

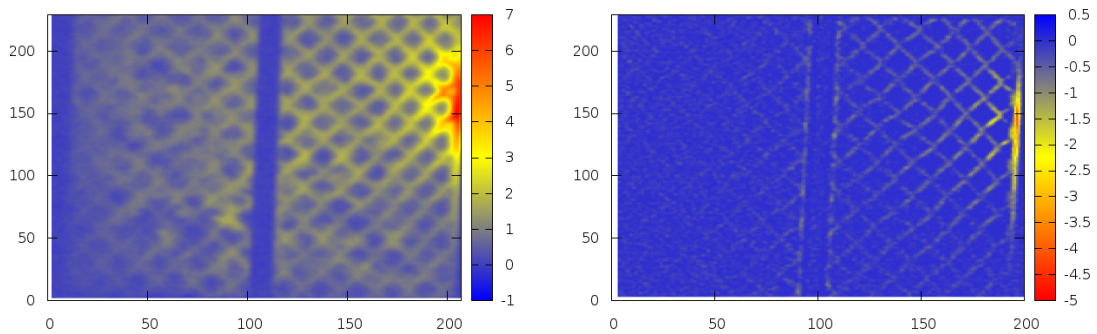


Figura 14: Distribuția de temperatură în grilă respectiv Laplacianul distribuției de temperatura.

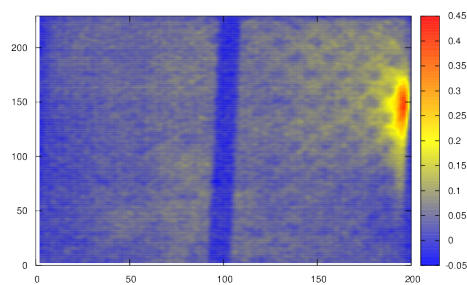


Figura 15: Derivata distribuției de temperatură pe parcursul descărcării.

5.3.2 Elaborarea de modele numerice pentru funcționarea bateriilor plumb-acid în vederea optimizării funcționării bateriei

Modelele matematice pentru funcționarea bateriilor plumb-acid au ca scop determinarea parametrilor care permit optimizarea funcționării bateriei, rolul simulării fiind înțelegerea precisă a rolului jucat de diversele componente pe parcursul proceselor de încărcare-descărcare.

Prima etapă din cadrul acestui program l-a constituit analiza modului în care pot fi optimizate grilele-suport ale electrozilor, în vederea optimizării colectării curentului. Strategia de optimizare a formei grilei

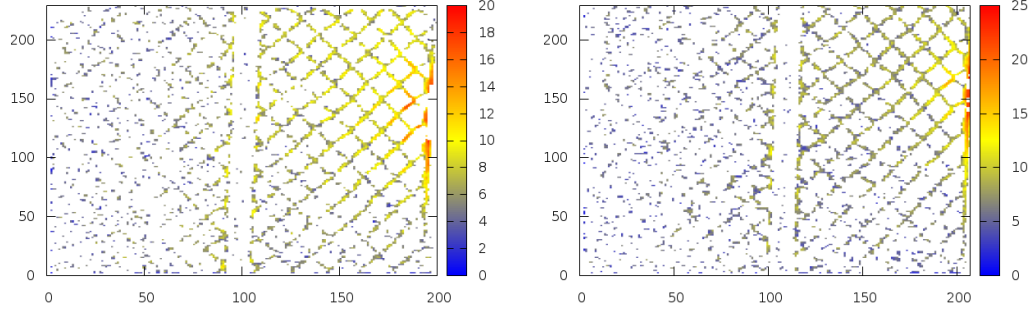


Figura 16: Densitatea de curent in grila (in A/mm^2) pentru un separator (stînga) respectiv doi separatori (dreapta).

este:

- A fost rezolvata ecuatia Poisson in interiorul celui pentru a determina distributia potentialului pe suprafata electrodului
- Au fost selectate o serie de *linii echipotentiale* in interiorul electrodului ca domenii de referinta
- Au fost trasate *perpendiculare pe aceste linii*, adica directiile care asigura prezenta unui gradient maxim pe o directie data

În vederea analizei potențialului în electrozi am elaborat un model matematic bazat pe datele publicate în literatură [3]. Acesta consideră potențialul în masa activă (i.e. fără a lua în calcul interfața cu metalul) și se bazează pe ecuația de continuitate curent-sarcină electrică

$$\vec{\nabla} j = -\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial t} \quad (10)$$

unde j este densitatea de curent iar ρ este densitatea spațială de sarcină.

Legea lui Ohm în formă diferențială:

$$j = \sigma \epsilon \quad (11)$$

unde ϵ este intensitatea câmpului electric iar σ este conductibilitatea materialului.

Relatia dintre potențial și câmp electric electric este:

$$\epsilon = -\frac{d\phi(\vec{r})}{d\mathbf{n}} \quad (12)$$

unde \mathbf{n} este normala la suprafața prin care este calculată densitatea de curent j .

Din relațiile de mai sus rezultă ecuațiile diferențiale caracteristice pentru masa activă din anod/catod respectiv din separator:

$$\sigma \Delta \phi(\vec{r}) = -I \quad (13)$$

Unde valoarea lui I este determinată din $I = \frac{\partial \rho}{\partial t}$. Ținând cont de domeniile în care apare o variație de sarcină electric (în catod, i_c respectiv anod, i_a) respectiv unde nu apare (în separator) avem:

$$\sigma \Delta \phi_a(\vec{r}) = -i_a \quad (14)$$

$$\sigma \Delta \phi_c(\vec{r}) = -i_c \quad (15)$$

$$\sigma \Delta \phi_s(\vec{r}) = 0 \quad (16)$$

Condițiile la limită pentru rezolvarea ecuațiilor corespund următoarelor ipoteze:

- Curentul circula între electrodul pozitiv și cel negativ, perpendicular pe planul electrozilor.
- Nu există curent care să iasă din electrod în electrolit în planul electrodului prin alta zonă decât urechea colectoare (i.e. derivata potențialului pe normala la suprafața este nulă cu excepția urechii colectoare).
- Modelul descrie potențialul/curentul pe un interval de timp în care valorile curentului sunt constante (nu evoluează în timp)

Aceste condiții se exprimă prin:

$$\frac{d\phi(\vec{r})}{d\mathbf{n}} = 0 \quad (17)$$

pe tot domeniul care mărginește cei doi electrozi, excepție făcând urechea colectoare unde densitatea de curent este:

$$j_0 = -\sigma \frac{d\phi(\vec{r})}{d\mathbf{n}} \quad (18)$$

unde σ este conductibilitatea plumbului (i.e. $\sigma = 4550 \text{ S / mm}$) Pentru generalizare la cazul tridimensional vezi [3].

Conexiunea cu procesele electrochimice este făcută prin analiza modului în care potențialul rezultă din rezolvarea ecuațiilor de mai sus (i.e. potențialul la o descarcare cu densitate de curent dată, într-un domeniu de formă geometrică dată - mai exact de formă electrozilor din baterie) influențează procesele electrochimice.

Dacă potențialul la curent zero este E iar potențialul pe parcursul funcționării electrodului este E' , notăm $\eta = E' - E$ - suprapotențialul. Curentul generat prin reacții electrochimice este dat de ec. Butler-Volmer:

$$I = A j_0 (e^{\alpha_a f \eta} - e^{-\alpha_c f \eta}) \quad (19)$$

unde I este curentul generat, A și j_0 sunt aria respectiv densitatea de curent în electrod $\alpha_{a/c}$ coeficientul de transfer de sarcină anodic/catodic, respectiv $f = F/RT$. F, R, T fiind constanta Faraday, constanta universală a gazelor respectiv temperatura.

Pentru densitatea de curent generat la anodul bateriei, avem [3]

$$j^a = j_o^a (e^{\alpha_a f (E_a - E_a^0 - \phi)} - e^{-\alpha_c f (E_a - E_a^0 - \phi)}) \quad (20)$$

plus o ecuație similară (dar cu alți coeficienți de transfer) pentru catod. În relația de mai sus $\alpha_{a/c}$ coeficienții de transfer pentru reacțiile de anod/catod, E_a - potențialul de anod, E_a^0 - potențialul de anod pentru circuit deschis, ϕ căderea de potențial generată de curent. Dacă anodul este ales ca și referința, $E_a^0 = 0$, E_c^0 este tensiunea la borne în regim de open-circuit și $E_c - E_a$ este tensiunea la bornele bateriei în regim de funcționare.

Rezolvând ecuațiile diferențiale pentru ϕ conform algoritmului de mai sus se poate determina densitatea de curent generată local (în fiecare punct al electrodului) dacă sunt cunoscute valorile tensiunilor la borne.

5.3.3 Implementare numerică

Pentru rezolvarea numerică a ecuațiilor a fost folosită metoda relaxării [4]. Fie $\phi(x, y, z)$ valoarea potențialului într-un punct. Dezvoltarea în serie Taylor permite exprimarea valorilor în vecinătatea punctului (x, y, z) , după cum urmează

$$\phi(x \pm h_x, y, z) = \phi(x, y, z) + h_x \phi'(x, y, z) + \frac{1}{2!} \phi''(x, y, z) \quad (21)$$

(și ecuațiile similare pentru y și z). Prin adunarea celor șase relații rezultate obținem

$$\phi(x + h_x, y, z) + \phi(x - h_x, y, z) + \dots = 6\phi(x, y, z) + h_x^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \dots \quad (22)$$

Grupind câte doi termeni (i.e. pe X, y, z) obținem

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\phi(x + h_x, y, z) + \phi(x - h_x, y, z) - 2\phi(x, y, z)}{h_x^2} \quad (23)$$

plus relațiile similare pentru y și z .

Ecuația Poisson-Laplace de forma:

$$\Delta \phi(x, y, z) = A(x, y, z) \quad (24)$$

poate fi echivalată, prin discretizare, cu

$$\phi(x, y, z) = \frac{(\phi(x + h_x, y, z) + \phi(x - h_x, y, z))h_y^2 h_z^2 + \dots}{\beta} - \frac{A(x, y, z)h_x^2 h_y^2 h_z^2}{\beta} \quad (25)$$

unde

$$\beta = 2(h_x^2 h_y^2 + h_y^2 h_z^2 + h_x^2 h_z^2) \quad (26)$$

Pentru rezolvare numerică se aplică relația de mai sus până la obținerea condiției de self-consistență numerică între ϕ^n respectiv ϕ^{n+1} unde n este indicele iterației.

Codul rezultat a fost aplicat pentru determinarea distribuției de potențial în grile produse la ROMBAT (tip A, B) la un curent de descărcare de 8 A/mm^2 . În continuare, a fost analizată topologia potențialului din grila-suport prin trasarea perpendicularelor pe liniile echipotențiale. În acest scop a fost dezvoltat un software dedicat, a cărui schemă logică poate fi rezumată după cum urmează:

- sunt determinate un număr dat de linii echipotențiale, N (valorile sunt specificate prin input, putând fi controlate direct de către utilizator)
- pe limita inferioară a electrodului (i.e. latura opusă urechii colectoare) sunt plasate un număr de M puncte echidistante
- din fiecare dintre aceste M puncte este ridicată o perpendiculară până la intersecția cu prima linie de echipotențial
- din fiecare punct de intersecție sunt ridicate perpendiculare pe liniile de echipotențial până la intersecția cu următoarea linie de echipotențial
- procedeul este repetat iterativ până la intersecția cu limita superioară a grilei (i.e. latura care conține urechea colectoare)

Rezultatele vor fi utilizate pentru a determina o forma preliminară în vederea optimizării formei electrodului. Un exemplu de analiză de acest tip este prezentat în Figura 17; sunt prezentate atât forma completă a potențialului cât și perpendicularele pe liniile de câmp. Figura 18 include o analiză a curentului rezultat din potențialul dat în Figura 17 într-un model de placă de plumb omogenă. Deși modelul este simplificat se pot trage concluzii importante asupra eficienței colectării din analiza domeniilor cu curent dominant din placă. Deși valoarea maximă a curentului de descărcare este în jur de 8 A/mm^2 se poate vedea că zona cu curenți între 0 și 0.5 A/mm^2 ocupă aproximativ 80% din suprafața plăcii. Aceste informații sunt esențiale pentru activitățile de optimizare a modului de funcționare a bateriilor.

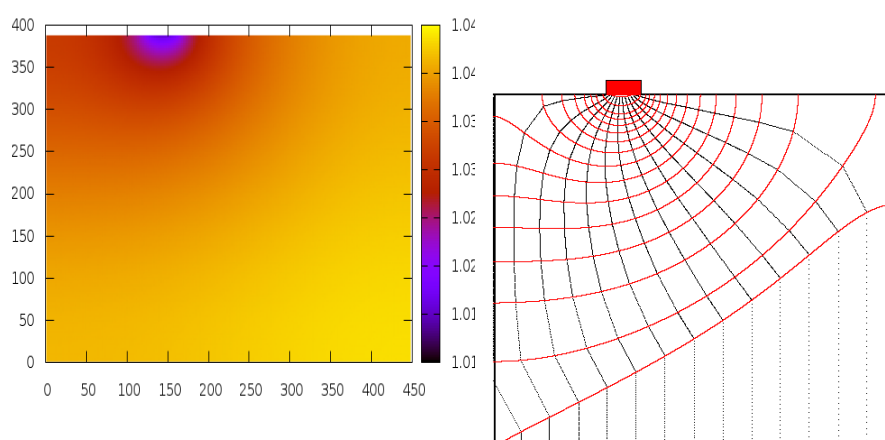


Figura 17: Distribuția de potențial (stanga), respectiv analiza topologica a liniilor echipotentiale (dreapta, vezi text pentru detalii). Curentul de descărcare a fost setat la 8 A/mm^2 .

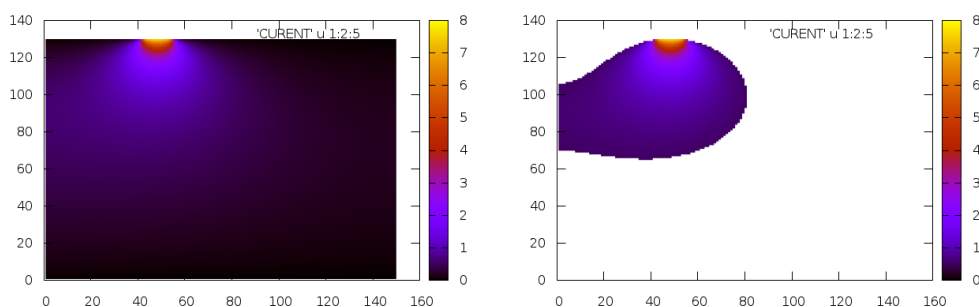


Figura 18: Distribuția de curent într-o placă omogenă de plumb (stânga), respectiv zona cu curenți dominanți (i.e. între 0.5 și 8 A/mm^2) în placă.

5.4 Concluzii și diseminare

Au fost puse la punct și testate o serie de metode de analiză și testare a celulelor-model fabricate în cadrul proiectului. Acestea pun în evidență capacitatea bateriei respectiv eficiența din punctul de vedere al

raportului dintre curenții de încărcare și cei de descărcare. Scopul activităților a fost de a pune la dispoziție metode cantitative testate pentru analiza bateriilor. De asemenea au fost determinate și analizate circuitele echivalente ale bateriilor produse în vederea unui control mai detaliat al proprietăților acestora. Datele colectate formează o bază de referință pentru comparații cu modelele noi ce urmează a fi produse.

Au fost propuse o serie de strategii pentru optimizarea parametrilor constructivi ai grilelor din acumulatorii plumb-acid. Acestea sunt bazate pe analiza distribuției de potențial produsă de curenții care apar în timpul descărcării acumulatorului, respectiv pe efectul pe care aceasta îl are asupra ratei de conversie a masei active. De asemenea, au fost puse la punct strategii care combinate cu măsurători experimentale ce pot să ofere informații asupra distribuției de curent în grilele metalice - este vorba aici de investigațiile de termografie IR (vezi cererea de brevet depusă pe această temă) În final, au fost propuse și testate metode de analiză a topologiei liniilor de cimp electric care vor fi utilizate pentru proiectare de noi modele de grile respectiv de electrozi.

Datele prezentate aici sunt destinate în principal utilizării în cadrul investigațiilor experimentale ulterioare. Ele acopera în bună măsură obiectivul privind dezvoltarea de noi strategii și metode de optimizare a funcționării electrozilor. Metoda de analiză a curentului prin termografie a fost acceptată spre publicare în *J. Phys. D.*.

6 Management și diseminare (A2.5)

Obiectivul etapei a fost pregătirea unei baze de date experimentale pentru ghidarea investigațiilor prevazute pentru următoarele etape și care au ca scop construirea de modele functionale imbunatatite ale bateriilor plumb-acid. Acestea au fost atinse fiind produse următoarele categorii de informații:

- Date asupra proprietăților microscopice ale aliajelor de tip plumb-calcium-staniu-argint dintr-o gamă largă de concentrații
- Determinarea proprietăților electrice (rezistența electrică în curent continuu) pentru aceste aliaje
- Producerea și caracterizarea de noi compuși cu potențial real în utilizarea lor ca aditivi pentru masa activă.
- Punerea la punct și testarea a diverse metode de caracterizare a celulelor-model de tip plumb-acid.
- Punerea la punct și testarea de noi metode pentru analiza distribuției de curent în electrozii bateriilor plumb-acid
- Elaborarea de programe de calcul pentru calculul potențialului electric în electrozi în diverse regimuri de funcționare; calculul curentului produs în prezenta potențialelor induse prin funcționarea bateriei; analiza topologică a liniilor de echipotențial - prin trasarea de traectorii orientate în mod controlat care vor permite proiectarea de grile cu proprietăți optimizate de colectare a curentului.

Completarea și îmbunătățirea metodelor/tehnicilor utilizate este prevăzută în etapele următoare. În urma discuțiilor dintre parteneri s-a convenit asupra modului de continuarea activităților în etapele următoare. Modul de diseminare a fost specificat în cadrul fiecărei activități în parte.

Referințe

- [1] Stern M. and Geary A.L., J. Electrochem. Soc., 104, (56), 1957.
- [2] D. Pavlov, "Lead Acid Batteries: Science and Technology. A Handbook of Lead Acid Battery Technology and its Influence on the Product", Elsevier (2011).
- [3] Z. Mao et. al. J. Electrochem. Soc., 138, 6 (1991).
- [4] T. Pang, "An introduction to computational Physics", Cambridge University Press, 2006, ISBN 978-0-521-53266-1.
- [5] A. Bard, L. R, Faulkner "Electrochemical methods: Fundamental and Applications" John Wiley & Sons, Inc. 2001, ISBN 0-471-04372-9.
- [6] <http://www.bio-logic.info/instruments/multi-potentiostat-vsp/>

Director de proiect
Dr. Cristian Morari

Cluj-Napoca
02.12.2015