



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12  
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

### INGENIARITZA ETA ARKITEKTURA

**Neutroi-tekniketarako egokia den  
lehenengo berun-azido bateriaren  
diseinua eta optimizazioa**

*Jose Miguel Campillo-Robles,  
Xabier Artetxe, Idoia Urrutibeaskoa,  
Daniel Soler, Damian Goonetilleke,  
Neeraj Sharma, Ulf Garbe eta  
Pinar Türkyilmaz*

61-66 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.03.09>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



UDALBILTZA



# Neutroi-tekniketarako egokia den lehenengo berun-azido bateriaren diseinua eta optimizazioa

Campillo-Robles, Jose Miguel<sup>1</sup>; Artetxe, Xabier<sup>1</sup>; Urrutibeaskoa, Idoia<sup>1</sup>; Soler, Daniel<sup>1</sup>  
Goonetilleke, Damian<sup>2</sup>; Sharma, Neeraj<sup>2</sup>  
Garbe, Ulf<sup>3</sup>  
Türkyilmaz, Pinar<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko Saila, Mondragon Unibertsitatea (Euskal Herria).*

<sup>2</sup>*School of Chemistry, UNSW Australia, Sydney (Australia).*

<sup>3</sup>*Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Lucas Heights (Australia).*

<sup>4</sup>*R&D - Engineering Department, Yiğit Akü Malzemeleri A.Ş., Ankara (Turkia).*

*jmcampillo@mondragon.edu*

## Laburpena

Gaurko egunean, berun-azido bateriek mantentzen dute bateria sekundarioen merkatu-kuotarik handiena oraindik ere. Hala ere, berun-azido bateriaren teknologia hobetzeko tarte esanguratsua dago, azken finean, bere material aktiboen % 25-35 baino ez duelako erabiltzen normalean. Gaur arte, berun-azido baterien barne-fenomenoak monitorizatzeko tekniken inguruko ikerketa-lan gutxi dago. Neutroiak erabiltzen dituzten teknikak egokiak izan daitezke berun-azido bateria *in operando* monitorizatzeko. Horretarako, espresuki diseinaturiko berun-azido bateria beharrezkoa da. Neutroi-izpia ahultzerik gabe pasatu behar da baterian zehar, barne-elementuetako informazioa azaleratuz. Lan honetan horrelako bateria diseinatu, optimizatu eta egiaztatu dugu, elektrolito deuteratua eta neutroiekiko gardena den karkasa erabiliz.

**Hitz-gakoak:** berun-azido bateria, neutroien bidezko irudiak, *in operando*, elektrolito deuteratua, erradiografia.

## Abstract

*Lead-acid batteries have consistently accounted for the largest market share of secondary batteries. However, there is still significant opportunity for improvement of lead-acid battery technology. Typically, lead-acid batteries do not make use of more than 25-35 % of their active materials. To date, there have been few reports of techniques for monitoring of the internal processes which occur during operation of lead-acid batteries. Neutron imaging presents a novel technique for in operando monitoring of lead-acid batteries; however, it requires an appropriately designed lead-acid battery. The neutron beam has to pass through the battery without attenuation, carrying information about the inner components. In this work we have designed, optimized and validated a neutron-friendly lead-acid battery, using deuterated electrolyte and a neutron transparent casing.*

**Keywords:** *lead-acid battery, neutron imaging, in operando, deuterated electrolyte, radiography.*

## 1. Sarrera eta motibazioa

Berun-azido bateria merkatuan dagoen bateria zaharrena da. Dena dela, berun-azido merkatu-kuota handienetarikoa dauka oraindik ere. Dударik gabe, aplikazio-eremu zabala dauka, hala nola, mota askotako ibilgailuak (barne-errekuntzako motordunak, elektriko hibridoak, moto elektrikoak eta abar), ibilgailuetako *start-stop* sistemak, urrutiko lekuetako hornitze elektrikoko sistemak, aldizkako metaketarako energia berriztagarrietan, segurtasun-metagailu modura telekomunikazioetan eta aplikazio geldikorretan, sare elektrikoko metatze-zentroak eta abar.

Izan ere, horrelako aplikazioetarako gaur egungo irtenbide eraginkorrenetariko bat da berun-azido bateria. Egiak, berun-azido bateriak abantaila asko ditu: merkea, fidagarria, segurua, ziklatze sakonak egiteko gaitasuna, korrante handiak emateko gaitasuna, % 98 birziklagarria eta abar. Dena den, desabantailak ere badauzka, eta garrantzitsuenetariko bat bere energia-dentsitate txikia da,  $\sim 30$  Wh/kg, alegia. Balio hau energia-dentsitatearen balio teoriko maximotik oso urrun dago, hots, 167 Wh/kg-ko baliotik. Hain zuzen ere, energia-dentsitate txiki hau berun-azido bateriaren material aktiboen erabilera partzialagatik agertzen da gehien bat. Harrigarria bada ere, ohiko berun-azido bateria batean material aktiboen erabilera % 25 eta % 35 artean dago (Pavlov, 2011). Gauzak horrela, material aktiboen erabilera handitzea lehentasunezko helburua da bateria-ekoizleentzat. Honek energia-dentsitatea handitzeaz gain, beste abantaila asko ekarriko lituzke: lan-bizitza luzatzea, eraginkortasun elektrikoa handitzea, jokaera termiko hobea eta abar.

## 2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Metagailu elektrikoen barruan gertatzen diren fenomenoak *in situ* behatzea garrantzitsua da beraien eraginkortasuna hobetzeko. Fenomeno hauek konplexuak dira, eta hainbat jakintzarlotatik aztertu behar dira, hala nola, Kimikatik, Termodinamikatik, Elektromagnetismotik, Fluidomekanikatik, Materialen Zientzietatik, Ingeniaritzatik eta abar. Tamalez, metagailuak martxan daudenean barne-fenomenoen monitorizazioa gauzatzea oso zaila da. Izan ere, metagailuen barruko ingurunean sentsoreak kokatzeko aukera handirik ez dago, gehien bat, leku faltagatik, korrante elektrikoagatik eta azidotasunagatik. Hala ere, neurketa esperimentalak *in operando* egitea beharrezkoa da barruko fenomenoaren berezitasunak hobeto ulertzeko.

Berun-azido baterien kasuan, adibidez, oso garrantzitsua da elektrolitoaren dentsitate/kontzentrazio-aldaketak aztertzea. Ezaugarri horren neurketarako, elektrolitoaren hainbat ezaugarri izartu daiteke, hala nola, errefrakzio-indizea (Cao-Paz, 2010) edo potentzial elektrikoa (Schulte, 2013). Zoritxarrez, teknika hauek inbaditzaileak dira, eta sistemaren gainean eragiten dute. Dakigunaren arabera, bibliografian bi teknika ez-inbaditzaileak azaltzen dira berun-azido baterien elektrolitoa monitorizatzeko: ultrasoinuak (Swoboda, 1983) eta laser bidezko interferometria holografikoa (Alavioon, 1991; Eklund, 1992).

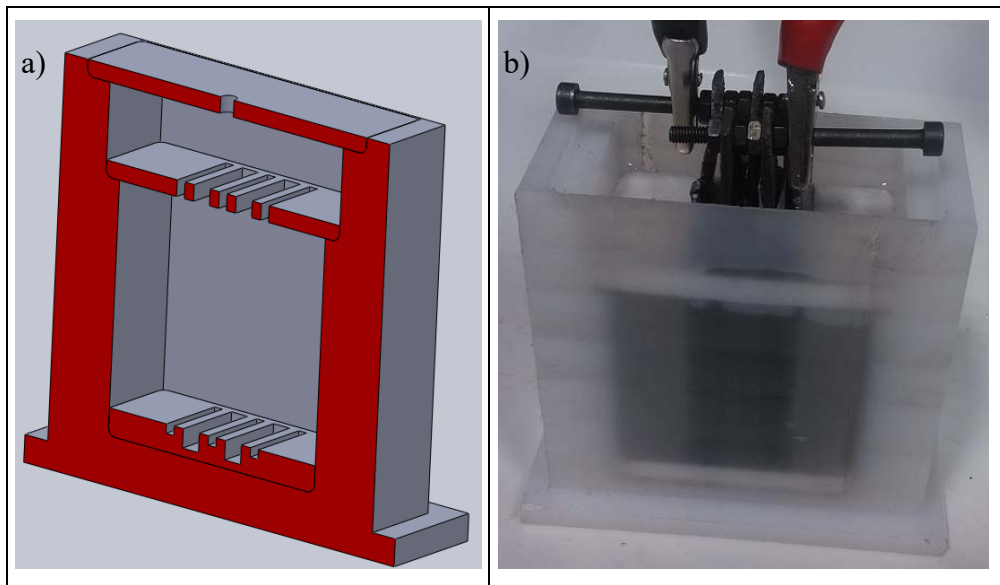
Azken urteotan, neutroi-teknikek erakutsi dute energia-metagailuak monitorizatzeko gai direla, bereziki litio-ioi bateriak eta hidrogenoa metatzen duten materialak (Kearley, 2015). Egia esateko, J. Chadwick-ek (1891-1974) neutroia 1932an aurkitu zuenetik, neutroiak erabiltzen dituzten teknikak asko garatu dira (Brenizer, 2013). Bere izaera bereziagatik, neutroiak atomoen nukleoekin soilik dauka elkarrekintzak, eta batzuetan, elkarrakzio horien ondorioz sakabanaketa jasotzen du. Hau da, neutroiak ez dauka atomoetako elektrogeruzekin elkarrekintzarik. Hori dela eta, neutroia gamma izpiak baino sarkorragoa da, eta gainera, bereziki objektuaren konposizioarekiko sentikorra da, ez dentsitatearekiko. Berez, neutroia, bere ezaugarriengatik, sentikorra da egoera solidoan garrantzitsuak diren luzera- eta denbora-eskaletan (Anderson, 2009). Difraktatuak direnean, neutroiek posizio atomikoen inguruko informazioa ematen dute; inelastikoki sakabanatuak direnean, atomo edo molekulen higidurari buruzko informazioa helarazten dute; azkenik, neutroiak xurgatuak direnean, konposizioaren banaketa espaziala erakusten dute (erradiografia edo tomografia).

Orain arte, neutroiak inoiz ez dira erabili berun-azido bateria baten barne-dinamika aztertzeko. Gure ustez, neutroi-teknikak egokiak izan daitezke berun-azido bateriaren barruan gertatzen diren fenomenoak *in operando* aztertzeko. Gauzak horrela, neutroi-tekniketan erabiltzeko egokia den lehenengo berun-azido bateria diseinatzea, optimizatzea eta eraikitzea da ikerketa honen helburu nagusia.

## 3. Ikerketaren muina

Ohiko berun-azido bateria ez da egokia neutroi-tekniketan erabiltzeko. Izan ere, neutroi-izpia ez litzateke gai izango bateria zeharkatzeko. Azken finean, gelaxkaren elementuek neutroi-izpiaren sakabanaketa eta xurgapena eragiten dute, neutroien transmisioa murriztuz edo

ekidinez. Hori dela eta, egokitutako bateria diseinatu behar dugu. Hasteko, ohiko sei gelaxkako bateria baztertu, eta gelaxka bakarreko bateria aztertzea erabaki dugu. Gelaxka horren elementuetan egindako aldaketak komentatuko ditugu jarraian.



1. irudia. a) Diseinaturiko bateria-karkasaren zeharkako ebaketa (elektrodo eta banatzailerik gabe) eta b) eraikitako bateria konexio elektrikoekin lanean.

### 3.1. Bateriaren karkasa

Berun-azido bateriaren karkasa hainbat materialekin eraiki daiteke: ABS, inpaktuarekiko erresistentzia handidun poliestirenoa (HIPS) edo polipropileno-polietileno kopolimeroa. Material hauek hidrogenoa daukate beraien konposizio kimikoan. Hidrogenoak neutroietarako ahultze-koefiziente handia duenez, material hauek ez dira egokiak eraiki nahi dugun bateriarako, neutroien fluxua indargabetzen dutelako. Ezinbestez, hidrogenorik ez daukan materiala erabili behar dugu bateriaren karkasa eraikitzeko; eta gainera, material horrek honako beste ezaugarri hauek ere izan behar ditu: azido sulfurikoarekiko erresistentea eta elektrikoki isolatzailea. Baldintza hauek guztiak betetzen dituen material asko ez dago. Gure aukera tefloia izan da (politetrafluoroetilenoa edo PTFE), mekanizatzeke erraza delako.

Bestalde, gelaxkaren kanpo-neurriak ere garrantzitsuak dira neutroi-fluxu egoki bat igarotzeko. Azken finean, gelaxkaren zabalera handiegia bada, neutroi-izpia ahulduko da, eta bereizmenik gabe igaroko da. Horretarako,  $3 \times 7,5 \times 8$  cm-ko neurrietako gelaxka eraiki dugu (ikus 1. irudia). Hortaz, neutroiek gelaxkan zeharkatu beharreko gehienezko luzera 3 cm-koa da. Karkasaren 0,5 mm-ko lodieradun tefloizko bi horma daude sartuta 3 cm horietan.

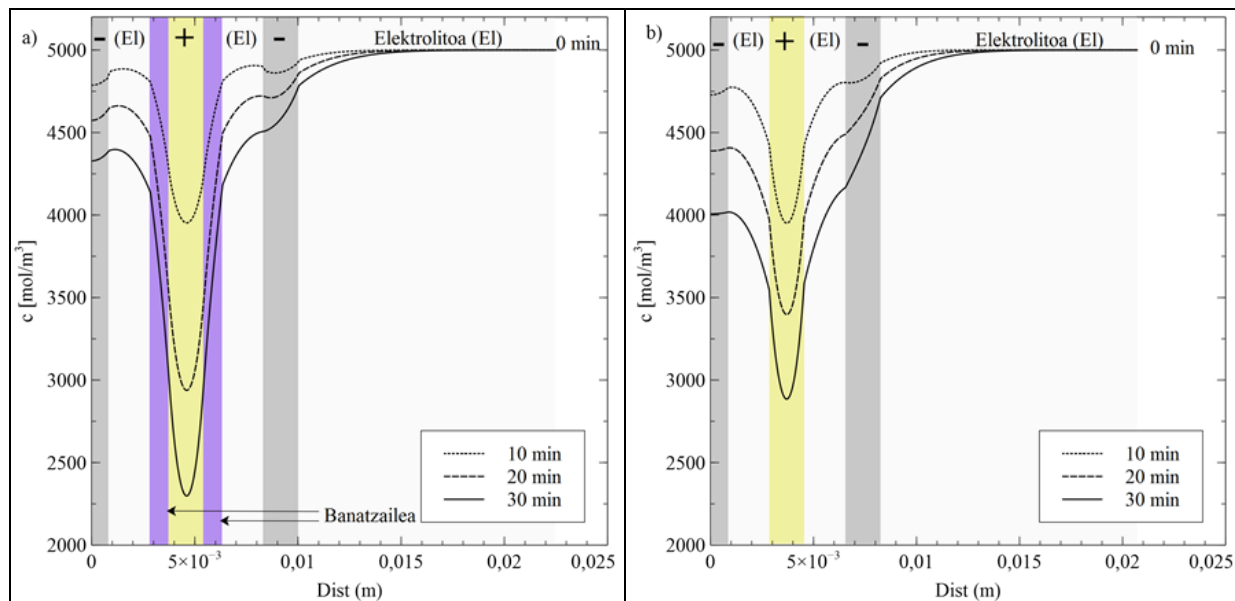
### 3.2. Elektrolitoa

Berun-azido baterien elektrolitoa azido sulfuriko ( $H_2SO_4$ ) eta ur destilatuaren ( $H_2O$ ) arteko nahasketa da. Normalean, azido sulfurikoaren pisu-portzentajea elektrolitoan % 10-40ko tartean dago, bateriaren karga-egoeraren arabera (Pavlov, 2011). Baterian hidrogenoa saihestu behar dugunez, fluido deuteratuak erabili ditugu elektrolitoa prestatzeko; hau da, ur astuna ( $D_2O$ ) eta azido sulfuriko deuteratua ( $D_2SO_4$ ). Printzipioz, elektrolito deuteratuak ez du aldaketarik eragingo elektrodoetan gertatzen diren erreakzio kimikoetan. Azken finean, deuterioak ez du zuzenean parte hartzen elektrodoetako erreakzioetan. Deuterioaren masa-aldaketak gehienez garraio-fenomenoetan eduki dezake eragina.

### 3.3. Barne-elementuak

Berun-azido bateriaren gelaxka batean hainbat elektrodo positibo eta negatibo egon ohi da. Gure kasuan, industrialki ekoiztutako hiru elektrodo negatibo eta bi positibo erabili ditugu, konfigurazio honek huts egiteko aukera gutxiago ematen duelako. Aldez aurretik kargatuta dauden elektrodo lehorrak erabili ditugu esperimentuan. Elektrodoak lotura mekanikoen bitartez lotu ditugu gelaxka muntatzeko (ikus 1. irudia), berunaren urtze-prozesu arriskutsua ekidinez.

Beste aldetik, ohiko banatzaileak erabili ditugu elektrodo positiboak inguratzeko. Banatzaileak polietilenoz eginda daudenez, hidrogenoa daukate, eta horregatik, neutroi-erradiografiarako ez dira oso egokiak. Zoritxarrez ez dugu lan baliokidea egingo duen ordeko materialik aurkitu.



2. irudia. Simulatutako elektrolitoaren kontzentrazio-aldaketa denboran zehar C/5 deskargan: a) banatzaileekin eta b) banatzailearik gabe.

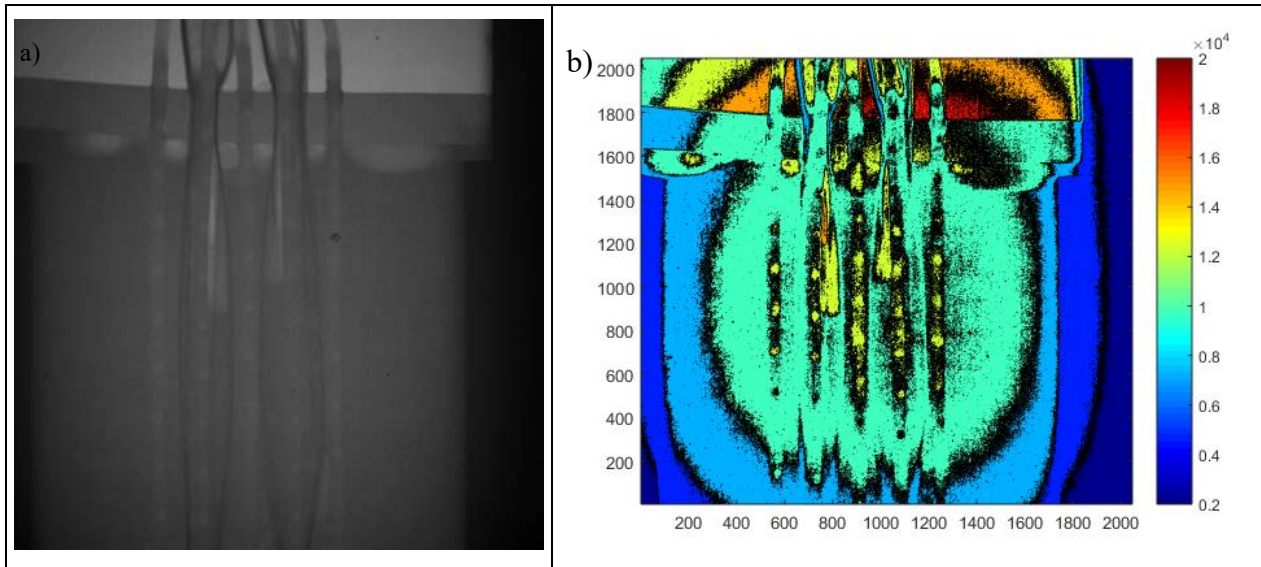
### 3.4. Optimizazioa

Azken garaiotan, zenbakizko metodoak gero eta gehiago erabiltzen ari dira metagailu elektrokimikoen jokaera aztertu eta hobetzeko. Holako ereduak bateriaren jokaera makroskopikoa azaltzen dute (adibidez, tentsioaren bilakaera karga-/deskarga-prozesuetan); baina jokaera mikroskopikoa ere azaltzeko gaitasuna daukate (adibidez, prozesu elektrokimikoetan parte hartzen duten elementu kimikoen kontzentrazio-aldaketak). Ereduen ezaugarri hau oso interesgarria da, metagailuaren optimizazio-prozesua errazten duelako (Pourmirzaagha, 2016).

Berun-azido bateria deskribatzen duten eredu asko garatu dira (Cugnet, 2016). Guk ondo finkatutako eredu bat erabili dugu diseinatu berri dugun gelaxkaren jokaera aztertzeko (Cugnet, 2009). Eredua elementu finituetako software komertzial batean inplementatu dugu, COMSOL Multiphysics® delakoan, alegia. Sistemaren simetriaren ondorioz, gelaxkaren erdia baino ez dugu simulatu behar. 2. irudiak erakusten du diseinaturiko gelaxkan elektrolitoaren kontzentrazioa nola aldatzen den C/5 deskargarako bi kasuetan, banatzaileekin eta banatzailearik gabe. Ezaguna denez, kontzentrazio-jaitiera handiagoa gertatzen da elektrodo positiboan, eta hau areagotzen da banatzaileen presentziarekin. Kontzentrazio-aldaketa hauek neutroien bidez detektatzeko asmoa daukagu. Simulazioen bitartez gelaxkari dimentsio egokiak eman dizkiogu, fenomeno hau era egokian detektatzeko.

### 3.5. Balioztatzea

Diseinaturiko gelaxkaren egokitasuna ziurtatzeko asmoarekin, bi egiaztapen egin ditugu. Lehenik, bateriaren jokaera elektrikoa aztertu dugu. Bateria deuteratuaren jokaera elektrikoa ohiko bateria baten modukoa da. Hortaz, deuterioaren erabilerak ez du eragin berezirik bateriaren ezaugarri elektrikoetan. Ondoren, neutroi termikoak erabili ditugu gelaxkaren neutroi-erradiografia egin daitekeen ala ez egiaztatzeko. Horretarako, 2014an inauguratutako DINGO instrumentua erabili dugu (Salvemini, 2016). Instrumentu hau OPAL erreaktorean kokatuta dago, Australian. 3. irudian ikus daitekeenez, diseinaturiko gelaxkak neutroi-kopuru egokia uzten du igarotzen, eta gelaxkaren elementu guztiak oso argi bereizten dira. Gainera, bereizmena egokia da neutroi-irudietatik informazio baliagarria ateratzeko.



3. irudia. Banatzaile-dun gelaxkaren neutroi-erradiografiak: a) neurtu bezala eta b) zuzenketarik gabeko intentsitate-profila.

### 4. Ondorioak

Neutroi-tekniketan erabiltzeko egokia den lehen berun-azido bateria diseinatu dugu. Horretarako, hidrogenoa daukaten material gehienak aldatu ditugu. Horretaz gain, neutroiei buruzko ezagutza eta simulazioak erabiliz, gelaxkari dimentsio egokiak eman dizkiogu neutroien transmisioa errazteko. Egiaztatu dugu ikerketa honetan garatutako bateria egokia dela neutroiak erabiltzen dituzten tekniken bitartez aztertu ahal izateko. Izan ere, neutroi-izpi erasotzailearen seinalea era egokian transmititzen da gelaxkan zehar, eta horrek barne-prozesuen inguruko informazioa eskuratzea ahalbidetzen du.

### 5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Diseinaturiko bateriaren monitorizazioa egitea izango da gure hurrengo helburua. Azken finean, neutroi-teknikak berun-azido baterien azterketarako egokiak diren ala ez egiaztatu nahi dugu. Horretarako, lehenik, neutroi-izpi erasotzailearen zuzenketa era egokian kendu behar diegu neutroi-irudi guztiei. Ondoren, adibidez, bateriaren ohiko lan-baldintzetan elektrolitoaren kontzentrazio-aldaketak kuantifikatzeko asmoa daukagu. Horretaz gain, elektrodoetan gertatzen diren beste fenomeno elektrokimikoak ere behatu nahi ditugu: sulfatazioa, korrosioa, masa aktiboaren degradazioa eta abar. Fenomeno hauek guztiak teknika bakar batekin aztertu ahal izatea aurrerapauso garrantzitsua litzateke. Hau lortuz gero, neutroien teknikak oso erakargarriak izango lirateke berun-azido baterien azterketarako.

## 6. Erreferentziak

- Alavyoon, F., Eklund, A., Bark, F. H., Karlsson, R. I., Simonsson, D. (1991). Theoretical and experimental studies of free convection and stratification of the electrolyte in a lead-acid cell during recharge, *Electrochim. Acta* **36** (14) 2153-2164.
- Anderson, I. S., McGreevy, R. L., Bilheux, H. Z. (ed.) (2009). *Neutron imaging and applications. A reference for the imaging community*; Springer, New York, London.
- Brenizer, J. S. (2013). A review of significant advances in neutron imaging from conception to the present, *Physics Procedia* **43**, 10–20.
- Cao-Paz, A. M., Marcos-Acevedo, J., del Río-Vázquez, A., Martínez- Peñalver, C., Lago-Ferreiro, A., Nogueiras-Meléndez, A. A., Doval-Gandoy, J. (2010). A multi-point sensor based on optical fiber for the measurement of electrolyte density in lead-acid batteries, *Sensors* **10**, 2587-2608.
- Cugnet, M., Laruelle, S., Grugeon, S., Sahut, B., Sabatier, J., Tarascon, J.-M., Oustaloup, A. (2009). A Mathematical Model for the Simulation of New and Aged Automotive Lead-Acid Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **156** (12) A974-A985.
- Cugnet, M., Liaw, B. Y. (2016). Mathematical modeling of lead-acid batteries, in: J. Jung, L. Zhang, J. Zhang (eds.), *Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials, and Applications*, CRC Press, 229-318.
- Eklund, A., Karlsson, R. I. (1992). Free convection and stratification of electrolyte in the lead-acid cell without/with a separator during cycling, *Electrochim. Acta* **37** (4) 681-694.
- Kearley, G. J., Peterson, V. K. (ed.) (2015). *Neutron Applications in Materials for Energy*, Springer, Berlin.
- Pavlov, D. (2011). *Lead-Acid Batteries: Science and Technology. A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and its Influence on the Product*, Elsevier, Amsterdam.
- Pourmirzaagha, H., Esfahanian, V., Sabetghadam, F., Torabi, F. (2016). Single and multi-objective optimization for the performance enhancement of lead-acid battery cell, *Int. J. Energy Res.* **40** (14) 1966–1978.
- Salvemini, F., Bevitt, J., Liss, K. D., Garbe, U. (2016). DINGO – the neutron imaging station at ANSTO: embracing material science, paleontology, and cultural heritage, *Neutron News* **27** (2) 14-19.
- Schulte, D., Sanders, T., Waag, W., Kowal, J., Sauer, D. U., Karden, E. (2013). Automatic device for continuous measurement of potential distribution and acid stratification in flooded lead-acid batteries, *J. Power Sources* **221**, 114-121.
- Swoboda, C. A., Fredrickson, D. R., Gabelnick, S. D., Cannon, P. H., Hornstra, F., Yao, N. P., Phan, K. A., Singleterry, M. K. (1983). Development of an Ultrasonic Technique to Measure Specific Gravity in Lead-Acid Battery Electrolyte, *IEEE Transactions on sonics and ultrasonics* **30** (2) 69-77.

## 7. Eskerrak eta oharrak

L. Oca-ri eskerrak eman nahi dizkiogu lanean zehar emandako laguntzagaririk. Beste aldetik, G. Arrizabalaga eta A. Arrillaga-ri ere eskertzen diegu karkasak mekanizatzean egindako lana. Era berean, I. Perez-ek karkasaren planoak prestatu izana ere eskertzekoa da.