

## **Raport stiintific**

**Proiect nr. 248/2014:** *Imbunatatirea tehnologiei de fabricatie a acumulatorilor plumb-acid in vederea utilizarii lor in industria automobilelor start-and-stop (ROMBSS)*

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

**Etapa 1: Studii teoretice si activitati de management**

**Perioada: 01.07.2014 - 31.12.2014**

# Cuprins

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Rezumatul etapei</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Studiu ab-initio al proprietatilor aliajelor si masei active</b>  | <b>1</b>  |
| 2.1      | Model si metode de calcul . . . . .  | 1         |
| 2.2      | Proprietati fizico-chimice rezultate din investigatiile DFT . . . . .  | 2         |
| 2.3      | Densitati de stari . . . . .   | 3         |
| 2.4      | Densitati de stari ale aliajelor in functie de concentratie . . . . .  | 7         |
| 2.5      | Concluzii si diseminare . . . . .  | 7         |
| <b>3</b> | <b>Implementarea modificarilor realizate in activitatile anterioare (PARTIAL A3.4)</b>                                     | <b>11</b> |
| 3.1      | Model . . . . .  | 11        |
| 3.2      | Rezultate . . . . .  | 11        |
| 3.3      | Concluzii si diseminare . . . . .  | 12        |
| <b>4</b> | <b>Simulari numerice ale proprietatilor electrochimice si ab-initio ale prototipului ce va fi construit (PARTIAL A2.5)</b> | <b>14</b> |
| 4.1      | Model teoretic . . . . .   | 14        |
| 4.2      | Implementare numerica . . . . .  | 18        |
| 4.3      | Concluzii si diseminare . . . . .  | 19        |
| <b>5</b> | <b>Concluzii finale</b>  | <b>19</b> |

# 1 Rezumatul etapei

Obiectivul principal al etapei a fost acela de a oferi baza teoretica necesara pentru evolutia proiectului. Datele teoretice produse in cadrul etapei constau din:

- Studiu ab-initio al proprietatilor aliajelor si al masei active

Studiul include investigatii ab initio bazate pe DFT pentru modele de tip supercelula pentru aliaje de tip Pb-X, unde  $X = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ag, Al}$ .

- Sinteza datelor; propuneri pentru testarea unui nou tip de electrod pe baza datelor rezultate din activitatile anterioare.

Pe baza datelor oferite de simularile numerice sunt prevazute valori pentru primele teste ce vor avea drept scop producerea de aliaje cu rezistenta sporita ciclurile incarcare-descarcare specifice bateriilor start-and-stop. Predictiile sunt bazate pe modele specifice si vor fi completate ulterior de date experimentale prin comparatii.

- Simulari numerice ale proprietatilor electrochimice ale prototipului ce va fi construit

Utilizind modele matematice consacrate a fost dezvoltat un program de calcul pentru simularea caracteristicilor electrice ale acumulatorilor in diverse regimuri de utilizare. Scopul este de a putea simula modul de comportare al acumulatorului in functie de un numar mare de parametri in vederea optimizarii functionarii prototipurilor ce urmeaza a fi investigate - prin evitarea fabricarii explicite a fiecarui prototip. In fazele ulterioare vor fi produse numai prototipurile care satisfac in mod optimal toate criteriile de functionare impuse.

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

## 2 Studiu ab-initio al proprietatilor aliajelor si masei active

### 2.1 Model si metode de calcul

Investigiile propuse in cadrul etapei sunt centrate pe utilizarea teoriei functionalei de densitate (DFT) ca instrument pentru descrierea structurii electronice si a altor proprietati fizico-chimice ale aliajelor de plumb. Implementarea (i.e. programul de calcul) ce va fi utilizata este SIESTA [1] - licenta academica. SIESTA Permite calculul structurii electronice pentru sisteme periodice, molecule izolate sau suprafee, calculul densitatii de stari electronice (totale sau localizate), al energiilor de legatura si al transferului de sarcina intre atomi ai unui compus chimic dat. Functia de unda este dezvoltata intr-o baza de tip LCAO, utiliznd orbitali atomici de tip numeric (de form Gaussiana). SIESTA este adaptat studiului sistemelor mari (i.e. incluzind sute de atomi). In simularile de fata au fost utilizate baze LCAO de tip DZP, si o functionala densitate de tip LDA/CA (Ceperley-Adler) [1]. Pentru construirea modelului de bulk de plumb am utilizat diverse marimi ale supercelulelor, mergind de la supercelula de tip  $5 \times 5 \times 5$  pina la  $8 \times 8 \times 8$  - ceea ce permite studiul aliajelor de diverse concentratii prin adaugarea unui atom de impuritate / supercelula.

Au fost efectuate studii pentru un numar de 25 de tipuri de impuritati (i.e. elemente de aliere) de tip Pb-X, unde  $X = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ag, Al}$ .

Deși din punct de vedere practic *nu* toate elementele listate mai sus pot forma aliaje de substituție cu plumbul (conform regulii empirice ca alierea de substituție are loc atunci cind dimensiunile atomului de impuritate diferea cu maxim 15% de cele ale matricii - în cazul de față atomul de plumb [5]) datele ce vor fi produse sunt relevante. Mai precis, cele 25 de elemente sunt grupate după poziția lor în sistemul periodic, ceea ce va conduce la o înțelegere explicită a efectelor ce pot fi produse prin aliere cu diverse tipuri de elemente (i.e. grupe/perioade din sistemul periodic).

Concentrațiile analizate în prezentul raport sunt definite prin număr raportul numărului de atomi (ceea ce produce valori constante pentru fiecare tip de supercelulă). Pentru transformarea concentrației în concentrație de masă trebuie luate în calcul rapoartele dintre masa atomică a fiecărui element în parte respectiv masa plumbului (vezi Figura 2.1)

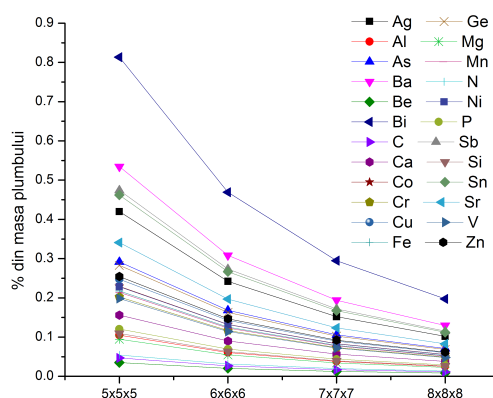


Figura 1: Raporturile de masă relativ la plumb pentru fiecare dintre elementele utilizate în studiul de față.

## 2.2 Proprietăți fizico-chimice rezultate din investigațiile DFT

În secțiunea de față prezentăm o listă a proprietăților considerate relevante pentru proiect, extrase din calculele ab-initio asupra modelelor de aliaj. Este vorba despre

- Populația electronică pe atomul de impuritate,  $Q_1$
- Populația electronică pe atomii de  $Pb$  din prima sferă de coordonare a impurității,  $Q_0$
- Forța maximă exercitată asupra atomului de impuritate  $F_{max}$  de către matricea de plumb
- Stresul mecanic indus de prezența impurității în supercelula de plumb,  $S$ .
- Bilantul energetic rezultat prin substituția atomului de plumb cu cel de impuritate

$$\Delta E = E_{Pb-I} + \epsilon_{Pb} - (E_{Pb} + \epsilon_I)$$

unde  $E_{Pb-I}$  este energia supercelulei cu impuritate,  $\epsilon_{Pb}$  este energia atomului de plumb izolat,  $E_{Pb}$  este energia supercelulei de plumb fără impuritate iar  $\epsilon_I$  este energia atomului de impuritate izolat.

Mentionăm că  $\Delta E$  nu este vorba de entalpie de formare a aliajului, având în vedere că structurile nu sunt relaxate. Acest bilanț energetic indică diferența dintre structura în care atomul de plumb este izolat

la infinit fata de structura de bulk cu impuritate respectiv situatia in care atomul de impuritate este izolat la infinit fata de structura de bulk de plumb.

| Atom | $Q_1$ [e] | $Q_0$ [e] | $F_{max}$ [eV/Å] | $S$ [eV/Å <sup>3</sup> ] | $\Delta E$ [eV] |
|------|-----------|-----------|------------------|--------------------------|-----------------|
| Be   | 0.001     | -0.013    | 0.252            | 0.001                    | 4.025           |
| Mg   | -0.008    | 0.056     | 0.151            | 0.001                    | 3.503           |
| Ca   | -0.011    | 0.041     | 0.043            | 0.002                    | 1.518           |
| Sr   | -0.012    | 0.026     | 0.209            | 0.008                    | -0.464          |
| Ba   | -0.009    | -0.035    | 0.480            | 0.010                    | 0.795           |
| V    | 0.006     | -0.153    | 0.238            | 0.004                    | -0.971          |
| Cr   | -0.014    | 0.125     | 0.204            | 0.004                    | 0.736           |
| Mn   | -0.013    | 0.118     | 0.145            | 0.004                    | 1.079           |
| Fe   | -0.012    | 0.113     | 0.242            | 0.004                    | 0.084           |
| Co   | -0.005    | 0.031     | 0.253            | 0.004                    | -0.251          |
| Ni   | 0.003     | -0.063    | 0.294            | 0.005                    | -0.379          |
| Cu   | -0.008    | 0.087     | 0.275            | 0.004                    | -0.066          |
| Zn   | -0.005    | 0.065     | 0.204            | 0.004                    | 1.820           |
| C    | 0.019     | -0.197    | 0.379            | 0.002                    | 1.401           |
| Si   | 0.008     | -0.084    | 0.313            | 0.001                    | -0.641          |
| Ge   | 0.009     | -0.098    | 0.285            | 0.001                    | -0.629          |
| Sn   | 0.008     | -0.083    | 0.083            | 0.000                    | -0.354          |
| Pb   | -0.000    | -0.000    | 0.000            | 0.000                    | -0.002          |
| N    | 0.029     | -0.298    | 0.356            | 0.002                    | 1.447           |
| P    | 0.020     | -0.176    | 0.322            | 0.002                    | -0.415          |
| As   | 0.016     | -0.137    | 0.285            | 0.001                    | -0.596          |
| Sb   | 0.011     | -0.089    | 0.158            | 0.001                    | -0.822          |
| Bi   | 0.009     | -0.068    | 0.051            | -0.000                   | -0.784          |
| Ag   | -0.008    | 0.072     | 0.193            | 0.004                    | -0.342          |
| Al   | 0.006     | -0.080    | 0.220            | 0.004                    | -1.351          |
| Pb*  | -0.001    | -0.002    | 0.097            | 0.001                    | 6.813           |

Tabelul 1: Date pentru concentratia de 0.8 % . Prin Pb\* am notat modelul in care a fost simulat un defect structural prin eliminarea unui atom de Pb din retea periodica ideala.

### 2.3 Densitati de stari

Pentru investigarea proprietatilor de structura electronica am determinat variatia densitatii de stari  $\Delta(E)$  indusa de impuritate in supercelula de calcul:

$$\Delta(E) = \frac{DOS_{Pb}(E) - DOS_{Pb+I}(E)}{N}$$

unde  $DOS_{Pb}(E)$  este densitatea de stari in supercelula care contine exclusiv plumb,  $DOS_{Pb+I}(E)$  - densitatea de stari in supecelula care contine un atom de impuritate. Valoarea este normata la numarul de atomi din supercelula ,  $N$  pentru a permite comparatii directe intre efectele obtinute pentru diverse concentratii. Rezultatele sunt date in graficele de mai jos pentru fiecare tip de impuritate, concentratii de 0.8% si respectiv 0.46%. Datele pentru concentratii mici (i.e. 0.290.46% respectiv 0.19%) nu sunt raportate aici

| Atom | $Q_1$ [e] | $Q_0$ [e] | $F_{max}$ [eV/Å] | $S$ [eV/Å <sup>3</sup> ] | $\Delta E$ [eV] |
|------|-----------|-----------|------------------|--------------------------|-----------------|
| Be   | 0.002     | -0.024    | 0.259            | 0.001                    | 3.822           |
| Mg   | -0.007    | 0.047     | 0.166            | 0.000                    | 3.347           |
| Ca   | -0.012    | 0.036     | 0.048            | 0.003                    | 0.268           |
| Sr   | -0.013    | 0.022     | 0.212            | 0.008                    | -3.308          |
| Ba   | -0.011    | -0.040    | 0.478            | 0.011                    | -1.424          |
| V    | 0.008     | -0.163    | 0.278            | 0.004                    | -2.393          |
| Cr   | -0.014    | 0.120     | 0.234            | 0.004                    | -0.624          |
| Mn   | -0.012    | 0.110     | 0.162            | 0.003                    | -0.203          |
| Fe   | -0.011    | 0.097     | 0.263            | 0.004                    | -1.244          |
| Co   | -0.004    | 0.017     | 0.280            | 0.004                    | -1.610          |
| Ni   | 0.007     | -0.112    | 0.361            | 0.004                    | -1.707          |
| Cu   | -0.007    | 0.078     | 0.300            | 0.004                    | -1.488          |
| Zn   | -0.004    | 0.055     | 0.213            | 0.004                    | 0.460           |
| C    | 0.019     | -0.203    | 0.400            | 0.001                    | 1.386           |
| Si   | 0.009     | -0.087    | 0.332            | 0.001                    | -0.625          |
| Ge   | 0.009     | -0.100    | 0.303            | 0.001                    | -0.598          |
| Sn   | 0.008     | -0.085    | 0.101            | 0.000                    | -0.322          |
| Pb   | -0.000    | -0.000    | 0.000            | 0.000                    | 0.014           |
| N    | 0.030     | -0.309    | 0.386            | 0.001                    | 1.353           |
| P    | 0.021     | -0.190    | 0.344            | 0.001                    | -0.368          |
| As   | 0.017     | -0.151    | 0.308            | 0.001                    | -0.502          |
| Sb   | 0.012     | -0.099    | 0.180            | 0.000                    | -0.729          |
| Bi   | 0.010     | -0.077    | 0.075            | -0.000                   | -0.675          |
| Ag   | -0.007    | 0.064     | 0.221            | 0.004                    | -1.717          |
| Al   | 0.006     | -0.081    | 0.228            | 0.003                    | -2.617          |
| Pb*  | -0.000    | -0.002    | 0.129            | 0.001                    | 6.500           |

Tabelul 2: Date pentru concentratia de 0.46 % . Prin Pb\* am notat modelul in care a fost simulat un defect structural prin eliminarea unui atom de Pb din reseaua periodica ideala.

| Atom | $Q_1$ [e] | $Q_0$ [e] | $F_{max}$ [eV/Å] | $S$ [eV/Å <sup>3</sup> ] | $\Delta E$ [eV] |
|------|-----------|-----------|------------------|--------------------------|-----------------|
| Be   | 0.001     | -0.017    | 0.240            | 0.001                    | 4.009           |
| Mg   | -0.008    | 0.055     | 0.142            | 0.000                    | 3.472           |
| Ca   | -0.012    | 0.040     | 0.049            | 0.003                    | -1.232          |
| Sr   | -0.013    | 0.025     | 0.219            | 0.009                    | -7.183          |
| Ba   | -0.011    | -0.035    | 0.495            | 0.011                    | -4.455          |
| V    | 0.006     | -0.157    | 0.246            | 0.003                    | -3.768          |
| Cr   | -0.015    | 0.124     | 0.206            | 0.003                    | -2.061          |
| Mn   | -0.013    | 0.116     | 0.137            | 0.003                    | -1.671          |
| Fe   | -0.012    | 0.107     | 0.238            | 0.003                    | -2.651          |
| Co   | -0.003    | 0.006     | 0.248            | 0.003                    | -3.017          |
| Ni   | 0.005     | -0.104    | 0.335            | 0.004                    | -2.989          |
| Cu   | -0.009    | 0.087     | 0.279            | 0.004                    | -2.832          |
| Zn   | -0.005    | 0.059     | 0.196            | 0.003                    | -0.915          |
| C    | 0.019     | -0.195    | 0.377            | 0.001                    | 1.386           |
| Si   | 0.008     | -0.083    | 0.305            | 0.000                    | -0.625          |
| Ge   | 0.009     | -0.097    | 0.277            | 0.000                    | -0.629          |
| Sn   | 0.008     | -0.083    | 0.074            | 0.000                    | -0.385          |
| Pb   | -0.000    | -0.000    | 0.000            | 0.000                    | 0.014           |
| N    | 0.030     | -0.297    | 0.358            | 0.001                    | 1.509           |
| P    | 0.020     | -0.173    | 0.319            | 0.001                    | -0.337          |
| As   | 0.016     | -0.134    | 0.282            | 0.001                    | -0.533          |
| Sb   | 0.011     | -0.086    | 0.151            | 0.000                    | -0.791          |
| Bi   | 0.010     | -0.066    | 0.041            | -0.000                   | -0.706          |
| Ag   | -0.009    | 0.072     | 0.197            | 0.003                    | -3.123          |
| Al   | 0.006     | -0.085    | 0.204            | 0.003                    | -4.086          |
| Pb*  | 0.001     | -0.003    | 0.095            | 0.000                    | 6.750           |

Tabelul 3: Date pentru concentratia de 0.29 % . Prin Pb\* am notat modelul in care a fost simulat un defect structural prin eliminarea unui atom de Pb din retea periodica ideala.

| Atom | $Q_1$ [e] | $Q_0$ [e] | $F_{max}$ [eV/Å] | $S$ [eV/Å <sup>3</sup> ] | $\Delta E$ [eV] |
|------|-----------|-----------|------------------|--------------------------|-----------------|
| Be   | 0.002     | -0.027    | 0.279            | 0.000                    | 3.759           |
| Mg   | -0.007    | 0.043     | 0.186            | 0.000                    | 3.284           |
| Ca   | -0.011    | 0.030     | 0.041            | 0.003                    | -3.420          |
| Sr   | -0.013    | 0.016     | 0.206            | 0.008                    | -9.928          |
| Ba   | -0.011    | -0.044    | 0.476            | 0.011                    | -8.705          |
| V    | 0.008     | -0.169    | 0.299            | 0.003                    | -6.143          |
| Cr   | -0.014    | 0.115     | 0.255            | 0.003                    | -4.374          |
| Mn   | -0.012    | 0.105     | 0.180            | 0.003                    | -3.921          |
| Fe   | -0.011    | 0.092     | 0.280            | 0.003                    | -4.963          |
| Co   | -0.002    | -0.015    | 0.343            | 0.003                    | -5.017          |
| Ni   | 0.004     | -0.081    | 0.353            | 0.003                    | -5.614          |
| Cu   | -0.007    | 0.076     | 0.321            | 0.003                    | -5.207          |
| Zn   | -0.005    | 0.051     | 0.230            | 0.003                    | -3.290          |
| C    | 0.019     | -0.201    | 0.411            | 0.000                    | 1.386           |
| Si   | 0.008     | -0.085    | 0.342            | 0.000                    | -0.625          |
| Ge   | 0.009     | -0.098    | 0.313            | 0.000                    | -0.629          |
| Sn   | 0.008     | -0.084    | 0.111            | 0.000                    | -0.322          |
| Pb   | -0.000    | -0.000    | 0.000            | 0.000                    | 0.014           |
| N    | 0.030     | -0.311    | 0.404            | 0.000                    | 1.447           |
| P    | 0.021     | -0.190    | 0.358            | 0.000                    | -0.274          |
| As   | 0.017     | -0.150    | 0.320            | 0.000                    | -0.471          |
| Sb   | 0.012     | -0.096    | 0.190            | 0.000                    | -0.666          |
| Bi   | 0.010     | -0.074    | 0.083            | -0.000                   | -0.643          |
| Ag   | -0.007    | 0.060     | 0.242            | 0.003                    | -5.436          |
| Al   | 0.006     | -0.085    | 0.241            | 0.003                    | -6.336          |
| Pb*  | -0.000    | -0.003    | 0.155            | 0.000                    | 6.438           |

Tabelul 4: Date pentru concentratia de 0.19 % . Prin Pb\* am notat modelul in care a fost simulat un defect structural prin eliminarea unui atom de Pb din reseaua periodica ideala.



din motive de spatiu, ele fiind prezente in studiul care a stat la baza prezentului raport. Toate datele sunt disponibile si vor fi utilizate in predictiile avind drept scop controlul proprietatilor aliajelor.

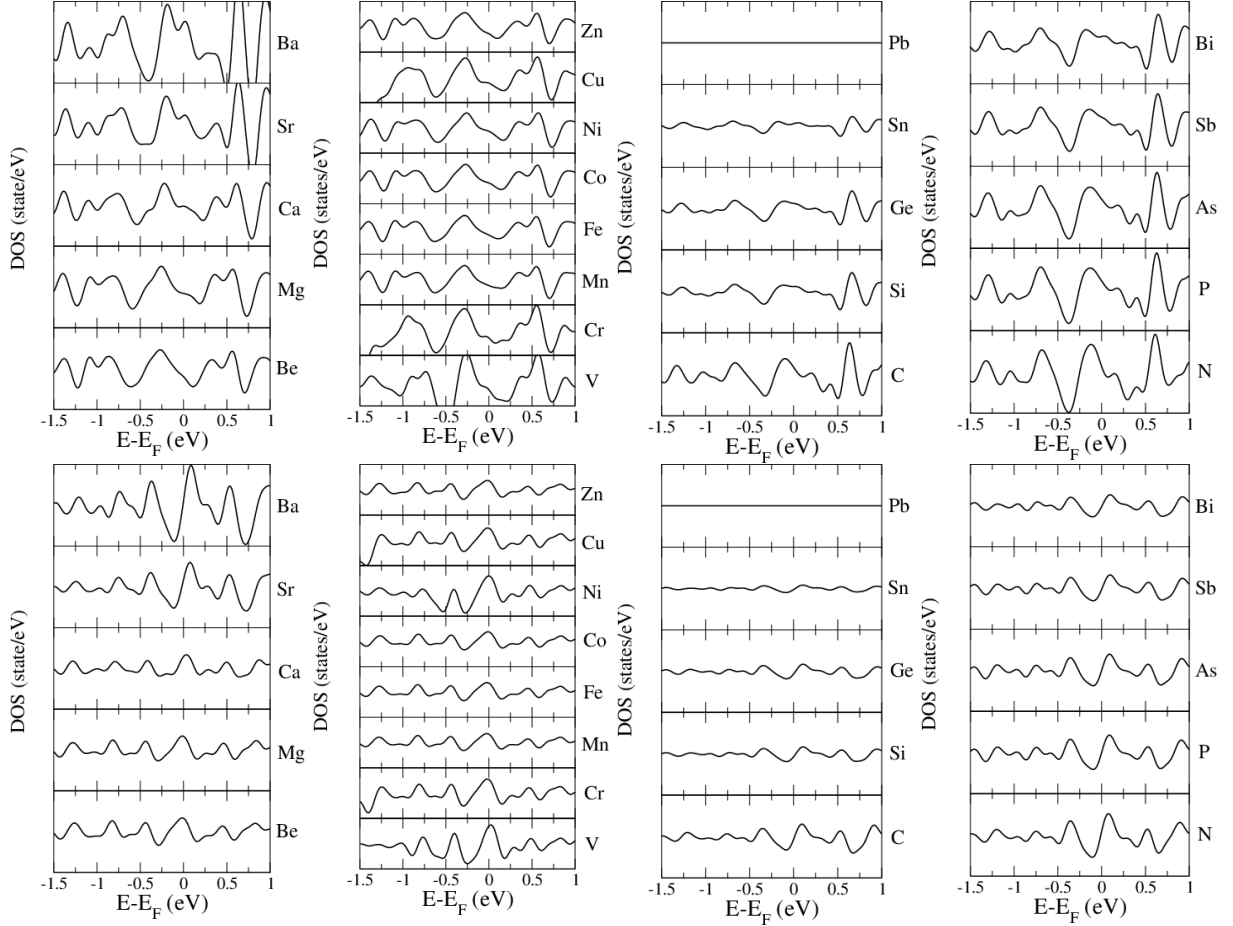


Figura 2: Diferenta de densitati de stari pe grupe de atomi. Sus: concentratie 0.8% ; jos: concentratie 0.46% .

## 2.4 Densitati de stari ale aliajelor in functie de concentratie

Pentru explicitarea efectului concentratiei asupra densitatilor de stari am reprezentat grafic 3D densitatea de stari functie de energie si concentratie; practic, datele prezentate in capitolul anterior au fost reorganizate pentru a permite extragerea imediata a efectului concentratiei asupra densitatii de stari, pentru fiecare tip de impuritate. Rezultatele sunt expuse in graficele de mai jos si permit analiza precisa a modului de variatie a densitatilor de stari cu concentratia pentru fiecare tip de solutie solida.

## 2.5 Concluzii si diseminare

Prin intermediul calculelor DFT au fost investigate proprietatile fizico-chimice ale modelelor de tip supercelula pentru aliajele de plumb cu 25 tipuri de impuritati. Au rezultat informatii complexe asupra efectelor produse de impuritati prezente in diverse concentratii in aliaj cu plumbul. Acestea formeaza o baza de date ce va putea fi utilizata in investigatiile ulterioare asupra optimizarii formulei aliajului din care vor fi realizati electrozii prototipurilor ce vor fi produse in cadrul proiectului.

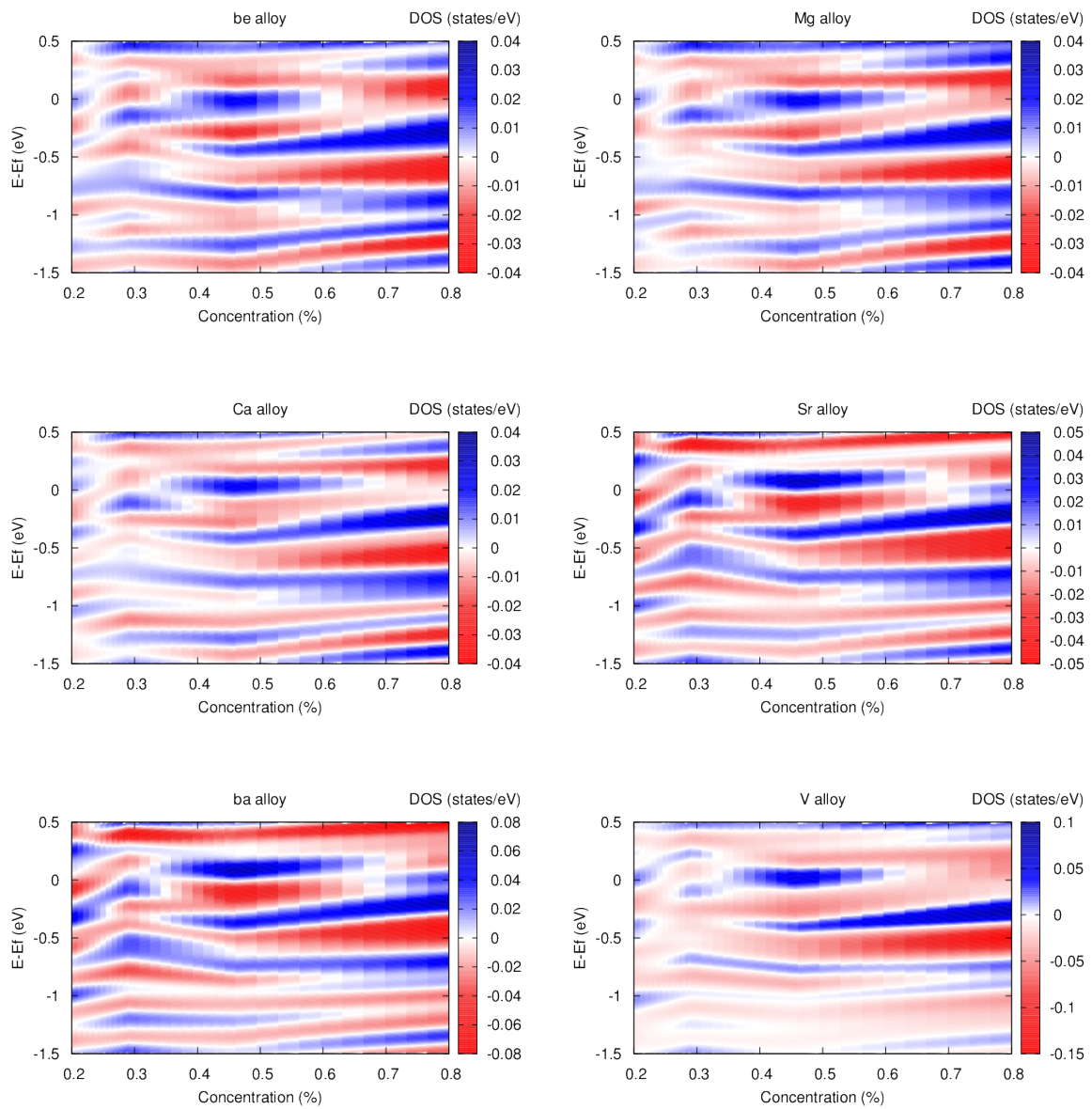


Figura 3:  $\Delta DOS(\epsilon, c)$ , Be-V

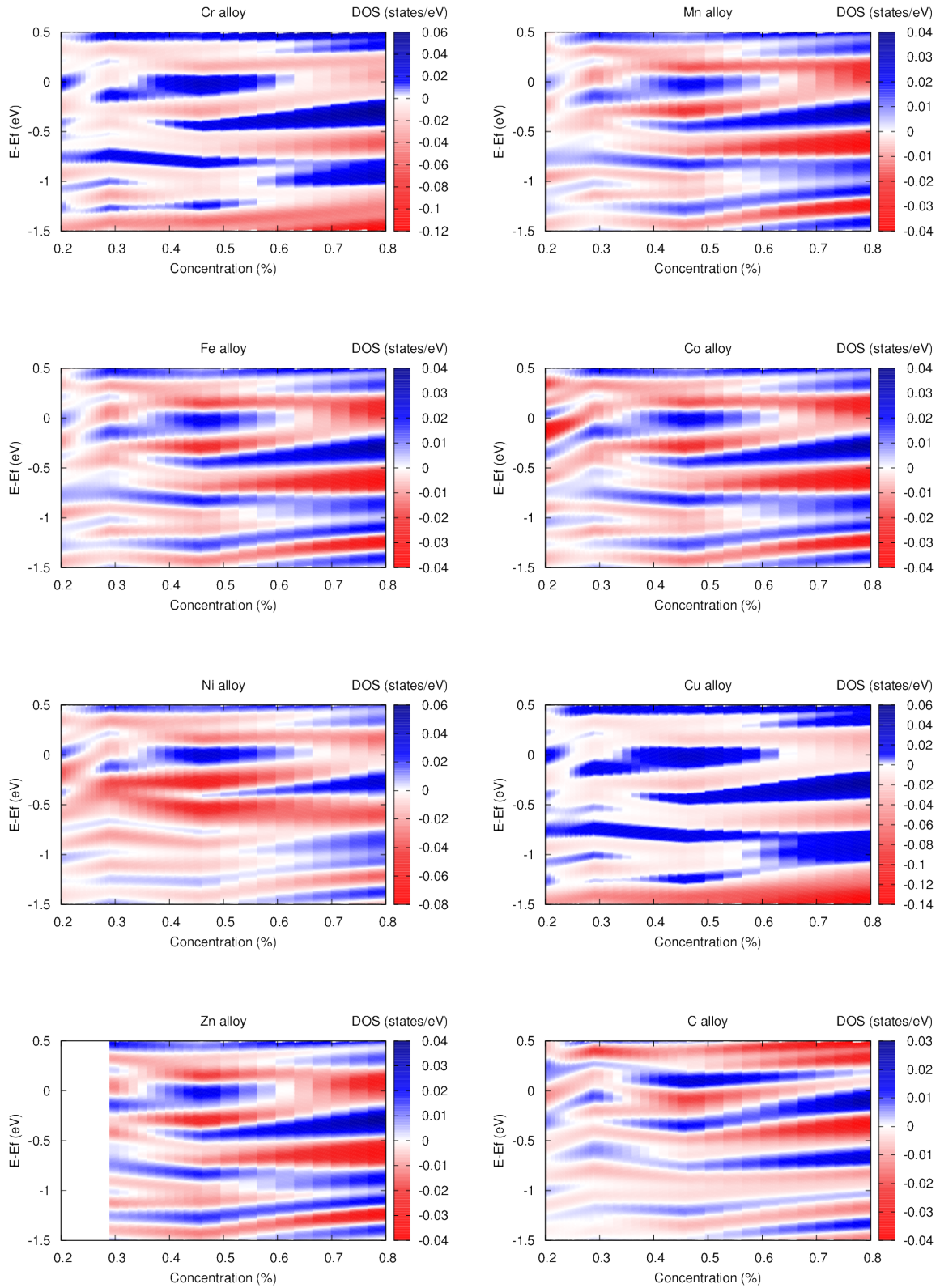


Figura 4:  $\Delta DOS(\epsilon, c)$ , Cr-C

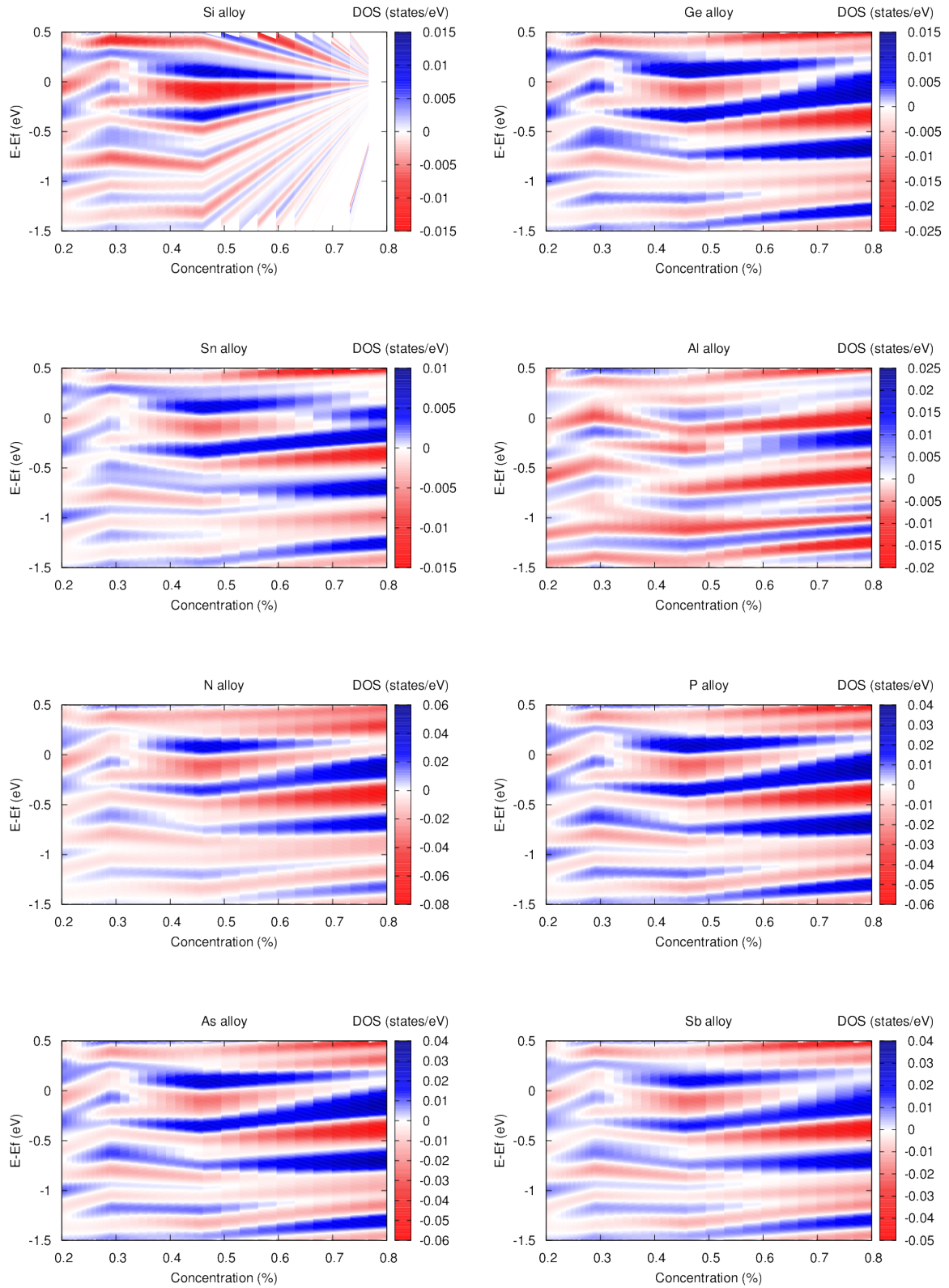


Figura 5:  $\Delta DOS(\epsilon, c)$ , Si-Sb

Datele prezentate mai sus prezinta un interes general pentru comunitatea stiintifica si acopera in intregime obiectivele propuse. Ele vor fi publicate in urmatoarele luni, articolul fiind in curs de redactare.

### 3 Implementarea modificarilor realizate in activitatile anterioare (PARTIAL A3.4)

Aceasta activitate reprezinta un studiu partial pentru implementarea datelor teoretice produse in etapele anterioare. Studiul include exclusiv componenta teoretica din activitatea A3.4 prevazuta initial; componenta experimentală nu a putut fi realizata in acelasi timp avind in vedere complexitatea sa si organizarea initiala a proiectului. Au fost puse in evidenta modalitatile de optimizare ale experimentelor ce vor fi demarate in etapele ulterioare.

#### 3.1 Model

Pentru determinarea compozitiei optime a aliajelor au fost avute in vedere exclusiv proprietatile quantum-mechanice - care sunt aplicabile in interiorul cristalitelor rezultate prin solidificare (i.e. corespunzind modelului de tip periodic 3D). Consideratiile asupra rolului pe care il au dimensiunile si respectiv modalitatile de ordonare ale cristalitelor au fost extensiv studiate in literatura de specialitate si nu vor fi abordate aici [3].

In ce priveste proprietatile in starea de bulk am utilizat doua reguli pentru optimizarea calitatii materialului. Prima este o proprietate rezultata din modelul electronilor liberi in corp solid, care s-a dovedit a fi aplicabila in cazuri reale [4] [5]. Mai exact, este vorba de stabilitatea unui aliaj care este maximizata atunci cind densitatea de stari la nivelul Fermi are un minim [5]. In al doilea rind, am urmarit formarea de aliaje in care fortele care actioneaza pe impuritate, respectiv tensiunea indusa in celula elementara sa fie relativ omogene (i.e. comparabile sau egale pentru diverse tipuri de impuritate prezente in aliaj). In sfirsit, ca punct de plecare pentru optimizarea structurii aliajului am utilizat datele oferite de ROMABT si care caracterizeaza tehnologia actuala - date care nu sunt reproduse in studiul de fata fiind proprietate exclusiva a ROMBAT.

#### 3.2 Rezultate

In Figura 7 este prezentata densitatea de stari a plumbului bulk; aceasta este densitatea de stari de referinta pentru predictiile teoretice. Conform regulii de mai sus se observa ca aliajele cu stabilitate mare vor fi cele

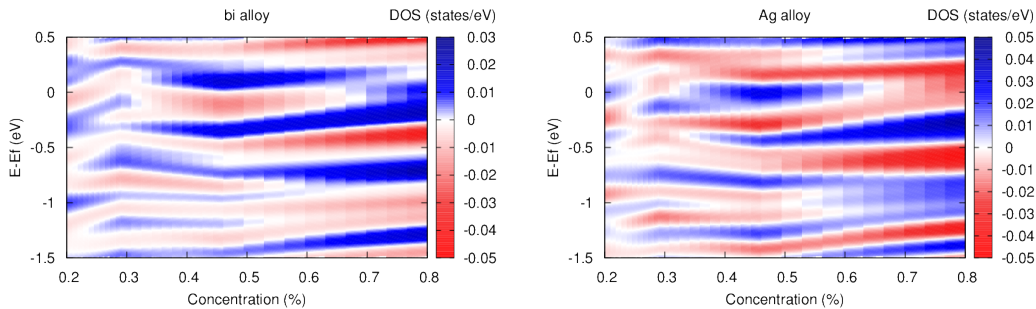


Figura 6:  $\Delta DOS(\epsilon, c)$ , Bi, Ag

conduc la o shiftare a densitatilor de stari de la nivelul Fermi cu 0.1 - 0.2 eV deasupra acestuia. Diferenta  $DOS_{Pb} - DOS_{Pb-I}$  trebuie sa fie pozitiva la nivelul Fermi si negativa la valori de ordinul 0.05 - 0.1 eV.

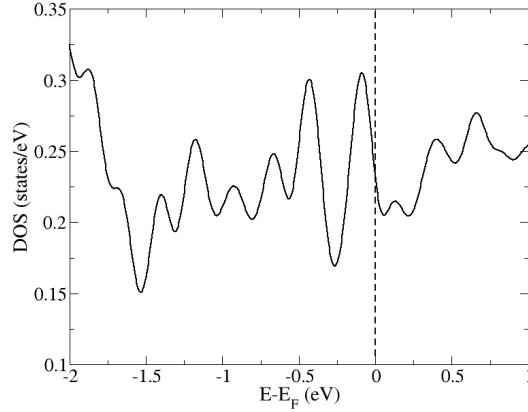


Figura 7: Densitatea de stari a plumbului in stare de bulk.

Analiza datelor a fost facuta in mod automat cu ajutorul unui program simplu pentru maximizarea criteriilor de mai sus. Mai exact au fost interpolate valorile obtinute din calcule ab-initio, dupa care au fost testate diverse combinatii prin metode de tip Monte-Carlo (i.e. aleator). Criteriul de selectie a fost minimizarea abaterii medii patratice pentru valorile corectiilor la densitatile se stari, respectiv la stresul mecanic si fortele induse in solutia solida de catre diversi atomi de impuritate. Mentionam ca aceste valori *nu* iau in considerare

- Predictiile bazate pe criterii termodinamice - care controleaza de ex. formarea cristalitelor [3]
- Datele concrete utilizate curent la ROMBAT

Aceste date se referea de asemenea si la situatii care nu vor fi investigate din diverse motive (cum sunt aliajele de substitutie cu N sau C etc); scopul analizei este de a elucida comportarea modelului in functie de pozitia in sistemul periodic. Studiile experimentale vor fi ghidate de predictiile realizate pe baza modelelor numerice elaborate in cadrul etapei.

De asemenea este avuta in vedere inglobarea si altor categorii de informatii - in special cele referitoare la bilantul energetic respectiv la transferul de sarcina plumb - impuritate, care sunt determinante in influentarea proprietatilor redox - mai exact a modului de coroziune. Sunt asteptate corelatii intre datele experimentale - de ex. comportarea la corozine a diferitelor aliaje - si rezultatele amintite mai sus. Aceste activitati pot fi derulate doar in paralel cu studiile experimentale - conform proiectului initial - avind in vedere ca nu exista un model robust care sa permita predictii bazate exclusiv pe date teoretice.

Datele actuale au fost coroborate cu datele utilizate actualmente la ROMBAT rezultind o serie de corectii la concentratii care sa fie utilizate cu scopul explicit de a modifica aliajul aflat curent in productie. Datele nu sunt publice; ele se regasesc in versiunea completa a raportului privind predictiile pentru aliajul ROMBAT ce va fi testat cu prioritate in etapele urmatoare.

### 3.3 Concluzii si diseminare

Au fost propuse o serie de strategii pentru optimizarea compozitiei aliajelor de plumb din structura electrozilor. Aceste strategii sunt bazate pe doua ipoteze (i.e. densitate de stari electronice ale aliajului la

| Atom | $C_1$ [%] | $C_2$ [%] | $C_3$ [%] |
|------|-----------|-----------|-----------|
| Be   | 0.46 0.2  | 0.8       | 0.55      |
| Mg   | 0.48 0.2  | 0.19      | 0.20      |
| Ca   | 0.3       | 0.29      | 0.35      |
| Sr   | -         | -         | -         |
| Ba   | 0.30      | -         | 0.30      |
| V    | 0.31      | 0.28      | 0.30      |
| Cr   | 0.21 0.46 | 0.15      | 0.18      |
| Mn   | 0.19 0.35 | 0.19      | 0.19      |
| Fe   | 0.35      | 0.43      | 0.38      |
| Co   | 0.35      | 0.15      | 0.22      |
| Ni   | 0.35      | 0.81      | 0.55      |
| Cu   | 0.350.47  | 0.28      | 0.32      |
| Zn   | 0.40.6    | 0.47      | 0.47      |
| C    | 0.3 0.8   | -         | 0.35      |
| Si   | -         | -         | -         |
| Ge   | 0.30.8    | 0.81      | 0.81      |
| Sn   | 0.3       | 0.19      | 0.25      |
| Pb   | -         | -         | -         |
| N    | 0.030     | -         | 0.03      |
| P    | 0.021     | -         | 0.02      |
| As   | 0.17      | 0.27      | 0.23      |
| Sb   | 0.12      | 0.21      | 0.16      |
| Bi   | 0.10      | 0.18      | 0.14      |
| Ag   | -         | 0.19      | 0.19      |
| Al   | -         | 0.81      | 0.24      |

Tabelul 5: Predictii pentru concentratii care stabilizeaza aliajul, bazate pe cele doua modele, dupa cum urmeaza.  $C_1$  - concentratiile rezultate din analiza densitatii de stari electronice a aliajului la nivelul Fermi.  $C_2$  - predictii realizate pe baza criteriului de omogenitate a stresului mecanic in aliaje.  $C_3$  - predictii rezultate din coroborarea celor doua criterii anterioare

nivelul Fermi respectiv uniformitatea stresurilor mecanice rezultate prin aliere cu diverse elemente in diverse concentratii). Datele vor fi utilizate ca punct de pornire in investigatiile experimentale ce vor demara in faza urmatoare, urmind a fi completate/corectate in functie de acestea din urma. Pe langa cele doua modele (densitatea de stari respectiv omogenitatea stresului mecanic la scara nanoscopica) vor fi utilizate si informatii explicit produse prin studiul experimental.

Datele prezentate aici sunt destinate exclusiv utilizarii in cadrul investigatiilor experimentale ulterioare (nu vor fi diseminate). Ele acopera partial obiectivul privind optimizarea proprietatilor aliajului - pentru indeplinirea caruia sunt necesare investigatii experimentale complementare.

## 4 Simulari numerice ale proprietatilor electrochimice si ab-initio ale prototipului ce va fi construit (PARTIAL A2.5)

### 4.1 Model teoretic

Acumulatorii electrochimici ofera un mijloc eficient de stocare a unor mari cantitati de energie in mod direct, fara nevoia de a efectua conversii. Cateva dintre aplicatiile moderne ale acumulatorilor electrochimici sunt:

- sursele neanteruptibile de alimentare de tip UPS
- puncte de stocare a energiei electrice care au rolul de a compensa puterile active si reactive din retea normala de alimentare cu curent.
- surse primare de energie in cazul autovehiculelor electrice.

In ciuda cresterii continue a cererii de acumulatori si a aplicatiilor acestora, exista o lipsa de modele numerice care sa descrie corect functionarea surselor electrochimice. Modelele utilizate in electrochimie sunt deosebit de complexe si nu ofera solutii practice concrete pentru cercetarea aplicativa.

Un model numeric simplu si robust trebuie sa satisfaca urmatoarele conditii:

- modelul numeric trebuie sa permita simularea functionarii acumulatorului in conditii diferite, cat mai variate, fara nevoia de a utiliza echipamente costisitoare de laborator.
- modelul trebuie sa ofere o serie de parametri electrici utili, ca de exemplu: intensitatea curentului de scurt circuit sau regimurile de putere constanta in functie de duratele de timp, etc.

Modelele numerice implementate in cadrul acestei etape a proiectului se bazeaza pe lucrarile publicate anterior de M. Ceraolo care a elaborat modelul teoretic expus mai jos, si care va fi utilizat in simularile necesare in cadrul proiectului [6]

Un acumulator electrochimic este in esenta un dipol electric, astfel modelul firesc care simuleaza functionarea acestuia este o sursa de tensiune electromotoare conectata in serie cu impedanta interna.

Cantitatea de sarcina stocata in acumulator este descrisa de integrala functiei care descrie intensitatea curentului prin circuitul echivalent al acumulatorului. Acest model simplu prezinta doua dezavantaje majore:

- raspunsul electric al unui acumulator nu este liniar, elementele  $E$  si  $Z$  (vezi 8 depind de starea de incarcare si de temperatura electrolitului.
- in general, randamentul de transfer al sarcinii nu poate fi considerat = 1.



Impedanta interna a sursei de tensiune electromotoare  $E$  poate fi neglijata, astfel, circuitul electric din 8 -stinga devine 8- dreapta, in care  $\theta$  este temperatura electrolitului din acumulator, "STI" este o variabila care descrie starea incarcarii acumulatorului.

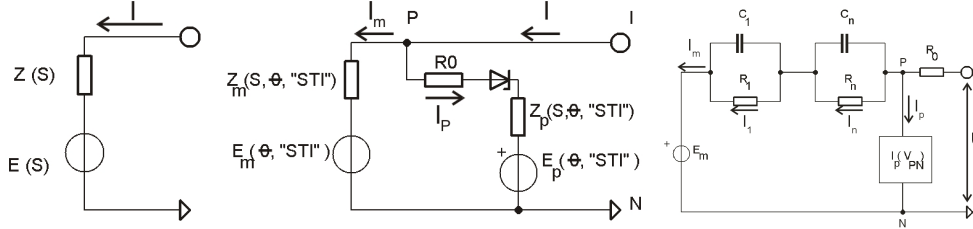


Figura 8: Modele de tip echivalent electric pentru functionarea unui acumulator [6].

In cadrul acestui model cantitatea de sarcina stocata in acumulator este descrisa de integrala intensitatii curentului  $I_m$  care este o parte a curentului total  $I$  ce traverseaza intregul acumulator. Intensitatea curentilor paraziti notata cu  $I_p$  reprezinta suma proceselor ireversibile din acumulator. Rezistenta  $R_0$  este componenta care limiteaza curentul  $I_p$  prin circuitul reactiilor parazite. Cantitatea de energie din sursa de tensiune electromotoare notata cu  $E_p$  este convertita in alte forme (caldura, fenomene de coroziune interna, electroliza apei etc). Pentru construirea modelului numeric al acumulatorului plumb-acid este nevoie sa fie cunoscute:

1) valorile elementelor din circuitul electric echivalent si functiile de variatie ale elementelor  $E$  (sursele de tensiuni electromotoare) si ale impedantelor  $Z$ .

$$E, Z = f(S, \theta, STI)$$

unde:  $S$  este variabila functiei Laplace,  $\theta$  este temperatura electrolitului, iar  $STI$  este variabila care descrie "starea incarcarii" acumulatorului.

2) modelul termic al acumulatorului, pornind de la informatia care descrie temperatura aerului inconjurator si determinarea cantitatii de caldura generata in interiorul acumulatorului, temperatura electrolitului.

Construirea modelului numeric specific pentru un anumit tip de acumulator, pornind de la schema din 8 este simplificata daca se cunosc regimurile de functionare in care ramura curentilor paraziti  $I_p$  este inactiva. In cazul acumulatorilor de tip plumb-acid randamentul de transfer al sarcinilor este foarte apropiat de 1 in situatia in care tensiunea unui element este mai mare decat limita de 2.3 V.

Considerand ramura curentilor paraziti  $I_p$  inactiva, restul componentelor din 8 se determina din caracteristica electrica a acumulatorului pentru mai multe temperaturi ale electrolitului si diferite stari de incarcare ( $STI$ ). Raspunsul tensiunii electromotoare a acumulatorului in acest caz este descris de o suma de curbe exponentiale avand constante de timp diferite, la care se adauga un termen care este proportional cu intensitatea curentului "  $I$  ":

$$u(t) = E + (R_t I)$$

, pentru  $t \leq t_0$

$$u(t) = E + R_1 * I * e^{(-1/\tau_1)t} + \dots + R_n I e^{(-1/\tau_n)t}$$

, pentru  $t > t_0$

Acest tip de raspuns se poate obtine utilizand circuitul din 8- dreapta, pentru aceeasi variatie a intensitatii curentului "  $I$  " (neglijam circuitul cuprins intre nodurile "N" si "P"). Valorile capacitatilor se determina din ecuatiile:

$$C_i = \tau_i/R_i (i = 1 \dots n)$$

$$R_0 = R_t - \sum_{i=1, n} R_i$$

Elementele circuitului din nu pot fi considerate constante, ele depinzand de temperatura electrolitului si de starea de incarcare ("STI") a acumulatorului, insa cantitatile

$$\tau_k = R_k C_k$$

pot fi considerate constante cu o anumita aproximatie.

Pentru descrierea precisa a functionarii acumulatorului, trebuie determinata valoarea instantanee a rezistentei  $R_i$  in functie de valoarea instantanee a intensitatii curentului prin circuit. Identificarea acestor doua variabile este deosebit de complexa in momentul in care consideram mai multe celule R-C in circuitul echivalent.

S-a demonstrat faptul ca in cazul acumulatorilor de tip plumb-acid, impedanta proceselor parazite (notata cu  $Z_p$ ) are un comportament pur-rezistiv, astfel in cadrul modelului numeric ea nu depinde de starea de incarcare a acumulatorului  $STI$ .

Circuitul utilizat pentru modelarea proceselor de incarcare si descarcare este prezentat in 8 - dreapta. In cazul in care acumulatorul este complet incarcat, impedanta interna a acestuia tinde catre valoarea maxima, astfel, caderea de tensiune pe ramura de circuit a proceselor parazite devinde mai mare, ceea ce duce la cresterea intensitatii curentului  $I_p$ . Acest fenomen este descris in cadrul modelului numeric prin dependenta componentelor  $R_i$ ,  $C_i$  de starea de incarcare a acumulatorului ( $STI$ ). O buna aproximatie se obtine pentru situatia in care consideram  $C_n = 0$  si  $R_n = R_n(STI)$ , astfel incat  $R_n$  tinde spre infinit cand starea de incarcare a acumulatorului tinde catre 100%.

Starea de incarcare a unui acumulator se determina pornind de la analiza capacitatii acestuia in functie de temperatura electrolitului si de curentul de sarcina. Cantitatea de sarcina furnizata la o temperatura constanta a electrolitului, are o valoare mai mare pentru temperaturi mai mari a electrolitului si o intensitate mai mica a curentului de sarcina.

Pentru o valoare fixa a curentului de sarcina  $I$ , si o valoare stabilita a tensiunii la borne la care se considera sfarsitul descarcarii, dependenta capacitatii acumulatorului de temperatura  $\theta$  a electrolitului (considerata constanta), se exprima prin ecuatie:

$$C(I, \theta) = C_0(I)(1 + \theta / -\theta_f)^\epsilon$$

, pentru  $\theta > \theta_f$

unde:  $\theta_f$  este temperatura de inghetare a electrolitului (depinde de densitatea specifica a electrolitului) si se considera a fi -40 grade Celsius.  $C_0(I)$  este o functie care descrie curentul de descarcare si este egala cu capacitatea acumulatorului considerata la temperatura de 0 grade Celsius.

Conform ecuatiei (1), capacitatea acumulatorului tinde spre 0 cand  $\theta$  se apropie de  $\theta_f$  (inghetare). Masuratorile experimentale au demonstrat faptul ca functia  $C_0(I)$  este definita de ecuatie (2):

$$C_0(I) = (K_c C_0) / (1 + (K_c - 1)(I/I_*)^\delta)$$

unde:  $I_*$  este curentul de referinta al acumulatorului  $K_c$  si  $\delta$  sunt constante ce depind de tipul de acumulator si de intensitatea curentului de referinta  $I_*$ .

In mod normal, curentul de referinta  $I_*$  se alege egal cu  $I_n$  (curentul nominal al acumulatorului).

Ecuatiile sunt valide pentru situatiile in care temperatura electrolitului si intensitatea curentului de sarcina au valori constante. In cazul unor curenti tranzitorii, ecuatiile se mentin valide daca in loc de intensitatea reala a curentului  $i(t)$  utilizam o valoare filtrata medie, notata cu  $I_{avg}$ .

S-au obtinut rezultate bune pentru:  $I_{avg} = I_k$  unde  $I_k$  este intensitatea curentului prin rezistenta  $R_k$ , definita prin ecuatia:

$$I_k = I_m / (1 + \tau_k * S), \text{ cu } \tau_k = R_k C_k \quad (1)$$

In cazul acestui model numeric, capacitatea acumulatorului s-a considerat definita de:  $C = C(I_{avg}, \theta)$   
Starea de incarcare a acumulatorului "STI" este definita de ecuatia:

$$"SOC" = 1 - Q_e / C(0, \theta) = 1 - Q_e / (K_c C(I_*))$$

unde:  $Q_e$  este cantitatea de sarcina electrica extrasa din acumulatorul complet incarcat, sub conditii standard de sarcina.

Gradul de descarcare "GD" (Depth-of-charge) al acumulatorului se defineste prin ecuatia:

$$GD = 1 - Q_e / C(I_{avg}, \theta)$$

unde:  $Q_e(t) = \int_0^t [-I_m(\tau) d\tau]$ , in care  $t = 0$  pentru acumulatorul complet incarcat.

In cadrul modelului propus, pentru temperatura electrolitului s-a considerat o valoare echivalenta a intregii distributii de temperatura, definita de ecuatia:

$$C_\theta * (d_\theta / d_t) = ((\theta - \theta_a) / R_\theta) + P_s$$

sau:

$$\theta = (P_s * R_\theta + \theta_a) / (1 + R_\theta C_\theta S)$$

unde:  $C_\theta$  este capacitatea termica a acumulatorului,  $\theta$  este temperatura electrolitului.  $R_\theta$  este rezistenta termica dintre acumulator si mediul inconjurator  $\theta_a$  este temperatura aerului.  $P_s$  este puterea termica generata in interiorul acumulatorului  $S$  variabila functiei Laplace.

In loc de impedanta  $R_p$  se utilizeaza o expresie a curentului parazit  $I_p$  in functie de  $V_p$  (caderea de tensiune pe  $R_p$ ), practic o caracteristica volt-amperica:

$$I_p = V_{pn} G_{p0} e^{(V_p n / V_p 0 + A_p (1 - \theta / \theta_f))}$$

Sau relatia echivalenta:

$$I_p = G_p V_{pn}$$

, cu

$$G_p = G_{p0} * e^{(V_p n / V_p 0 + A_p (1 - \theta / \theta_f))}$$

Parametrii  $G_{p0}$ ,  $V_{p0}$  si  $A_p$  sunt caracteristici pentru un anumit tip de acumulator.

Intre forta electromotoare  $E_p$  si rezistenta  $R_p$  exista relatia:

$$E_p = const = E_{p0}$$

si

$$R_p / (V_{pn} - E_p) / I_p$$

Cunoscand valoarea rezistentei  $R_p$  putem determina cantitatea de caldura produsa in interiorul acumulatorului prin efect Joule:

$$P_{sp} = R_p I_p^2$$

Ecuatiile modelului numeric, descrise mai sus contin o serie de constante care necesita sa fie determinate direct prin masuratori electrice, pentru un anumit tip de acumulator. Detaliile complete ale modelului implementat in programul de calcul descris mai jos sunt prezente in [6]

## 4.2 Implementare numerica

Implementarea numerica a modelului de mai sus a fost facuta utilizind Fortran 90, in programul SIMBAT (aproximativ 600 linii de cod). Pentru testare am utilizat diferite scenarii/modele pentru incarcarea respectiv descarcarea bateriei. Prezentam mai jos cu titlu de exemplu rezultatele a doua simulari care corespund unor situatii reale. Comparatia cu datele experimentale este buna - dar datele nu sunt prezentate fiind proprietate exclusiva a ROMBAT. Efortul computational necesar simularilor este relativ redus, timpii de calcul necesari fiind de ordinul a 5 secunde pe un procesor Intel i5.

Notatiile variabilelor din fisierele input utilizate ca exemplu sunt similare cu cele utilizate in modelul matematic (e.q.  $\theta = \text{theta}$ ,  $e_{m0} = e\_m0$ ,  $C_0 = C\_0$  etc) si nu necesita explicatii suplimentare.

SIMULARE INCARCARE, SET PARAMETRI = 1

```
&simpar
iopt = 2, n_onf=3, ti=0,1,36000, idis=53, theta=20 /
&main
e_m0=2.135, K_E=0.58e-3, R_00=2.e-3, A_0=-0.3, R_10=0.7e-3, R_20=15.e-3,
A_21=-8. , A_22=-8.45, tau1 = 5000 /
&capacity
C_0=261.9, K_c=1.18, th_f=-40, epsil=1.29, delta=1.40, I_n=49 /
&parasitic
E_p=1.95, V_p0=0.1, A_p=2.0, G_p0=2.e-12 /
&thermal
c_th = 15, R_th = 0.2 /
```

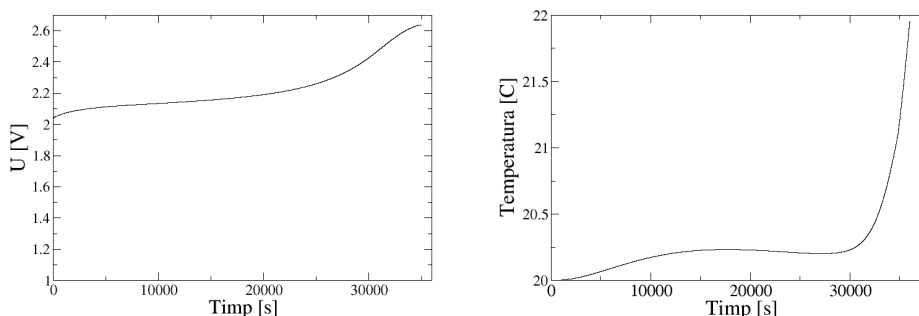


Figura 9: Caracteristica tensiune/timp si temperatura/timp pentru incarcarea bateriei; set parametri = 1.

SIMULARE DESCARCARE, SET PARAMETRI = 1

```
&simpar
iopt = 1, n_onf=4, ti=0,100,25910, 57600, idis=63, theta=25 /
```

```

&main
e_m0=2.135, K_E=0.58e-3, R_00=2.e-3, A_0=-0.3, R_10=0.7e-3, R_20=15.e-3,
A_21=-8. , A_22=-8.45, tau1 = 5000 /
&capacity
C_0=261.9, K_c=1.18, th_f=-40, epsil=1.29, delta=1.40, I_n=49 /
&parasitic
E_p=1.95, V_p0=0.1, A_p=2.0, G_p0=2.e-11 /
&thermal
c_th = 15, R_th = 0.2 /

```

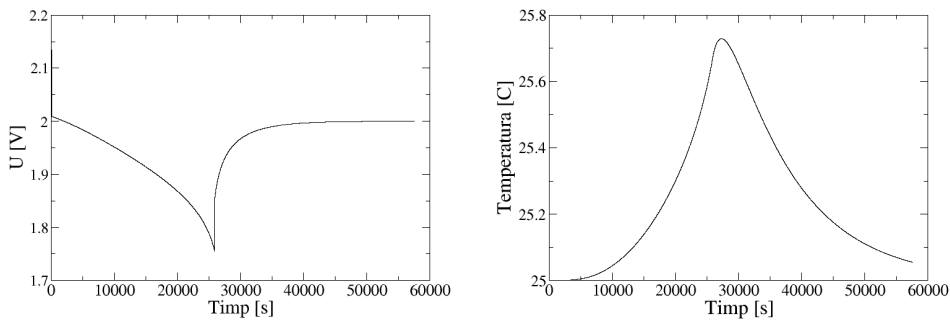


Figura 10: Caracteristica tensiune/timp si temperatura/timp pentru descarcarea bateriei; set parametri = 1.

### 4.3 Concluzii si diseminare

- Comportamentul complex acumuloarelor electrochimice se poate modela utilizand circuite electrice echivalente. Circuitele electrice echivalente contin elemente neliniare de circuit care depind de starea de incarcare a acumulatorului si de temperatura electrolitului.
- Modelul numeric propus prezinta o acuratete satisfacatoare pentru majoritatea tipurilor de acumuloare pentru care a fost testat.
- Programul de calcul rezultat va fi folosit pe tot parcursul proiectului pentru a permite testarea eficienta, in conditii de efort financiar minim a functionarii acumuloarelor in diferite regimuri si conditii de functionare.

Rezultatele produse in cadrul activitatii sunt destinate utilizarii in etapele urmatoare ale proiectului; ele vor fi diseminate indirect, prin rezultatele ce vor fi produse ulterior. Rezultatele acopera in intregime obiectivul partial privind simularea proprietatilor acumuloarelor.

## 5 Concluzii finale

Obiectivul etapei a fost pregatirea unei baze de date teoretice pentru ghidarea investigatiile experimentale prevazute pentru urmatoarele etape. Acestea au fost atinse fiind produse urmatoarele categorii de informatii:

- Date asupra proprietatilor microscopice ale atomilor de impuritate dintr-o gama larga de tipuri de aliaje de plumb cu concentratii mici de impuritate
- Influenta impuritatilor la diverse concentratii asupra densitatilor de stari ale supercelulei
- Predictii asupra unor posibile variante de concentratii care sa ofere stabilitate sporita aliajelor
- Program de calcul pentru simularea comportarea unui acumulator in diverse regimuri de incarcare - descarcare, ce va permite optimizarea unor parametrii ai acumulatorului fara constructia explicita a acestora.

Completarea si imbunatatirea aproximatiilor utilizate este de asemenea prevazuta in etapele urmatoare.

## Referințe

- [1] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler *Phys. Rev. B* **53** R10441-4 (1996)
- [2] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745-79 (2002)
- [3] D. Pavlov, "Lead Acid Batteries: Science and Technology. A Handbook of Lead Acid Battery Technology and its Influence on the Product", Elsevier (2011).
- [4] N. F. Mott, H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Clarendon Press, Oxford (1936).
- [5] W. Pfeiler (Editor) "Alloy Physics: A Comprehensive Reference." WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2007).
- [6] M. Ceraolo, IEEE Transactions on Power Systems, vol 15, No 4, 1185 (2000).

Director de proiect  
Dr. Cristian Morari

Cluj-Napoca  
02.12.2014

*C. Morari.*