

Algoritmo para estimação dos parâmetros equivalentes de modelos elétricos de baterias de íões de lítio

João Martins Martinho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Eletromecânica
(2^o ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Maria do Rosário Alves Calado
Co-orientador: Prof. Doutor José Álvaro Nunes Pombo

outubro de 2021

Agradecimentos

Após a conclusão desta etapa, não poderia deixar de agradecer a todos os que estiveram envolvidos e que contribuíram para a realização do trabalho que surgiu durante todo o meu percurso, incluindo nesta fase final.

Agradeço à minha orientadora Professora Doutora Maria do Rosário Alves Calado pela sua contribuição e aconselhamento dado durante todo o desenvolvimento desta dissertação.

Deixo um agradecimento especial ao meu co-orientador, Professor Doutor José Álvaro Nunes Pombo, por toda experiência partilhada e conhecimento transmitido durante esta etapa. A qualquer momento sabia que estaria disponível para me esclarecer qualquer dúvida que tivesse.

Agradeço ao Professor João Bernardo Lopes Fermeiro pela contribuição dada e experiência transmitida durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço também a todos os docentes que estiveram envolvidos durante o meu percurso académico pelos conhecimentos transmitidos.

Quero agradecer aos meus pais e à minha irmã pela disponibilidade, paciência e confiança em mim depositada durante todo este percurso. Agradeço também a toda a minha família que sempre esteve presente e sempre me ajudou no que precisei.

Agradeço à Marion pelo apoio e compreensão que revelou ao longo destes anos.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os meus amigos e conhecidos que contribuíram para o meu percurso académico e pessoal.

Resumo

As fontes renováveis são cada vez mais utilizadas na produção de energia elétrica em todo o mundo. À medida que a população global aumenta e os respectivos preços das tecnologias de produção diminuem, prevê-se um aumento exponencial da sua utilização. Face às características intrínsecas dos recursos naturais, as soluções de armazenamento da energia elétrica são cada vez mais importantes e determinantes no balanço energético. O recente crescimento exponencial da eletrificação e mobilidade elétrica tem sido um fator determinante no aumento da produção de sistemas de armazenamento de energia, principalmente de baterias de lítio. De entre as várias soluções disponíveis, as baterias de lítio apresentam-se, atualmente, como a tecnologia mais madura para suportar as soluções de armazenamento atuais.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da impedância das baterias de lítio através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Para modelar a bateria, desenvolveu-se um modelo equivalente elétrico baseado nesta técnica. Os dados obtidos são analisados através de gráficos de Nyquist. Para reduzir o erro encontrado entre os resultados estimados e os obtidos experimentalmente, foi desenvolvido um algoritmo de otimização capaz de extrair os parâmetros elétricos do modelo. Desta forma, os resultados estimados são equivalentes aos obtidos experimentalmente. Esta modelação matemática foi feita para diferentes condições de funcionamento, *i.e.*, diferentes estados de carga da bateria e diferentes valores de temperatura. Pretendeu-se avaliar o desenvolvimento do estado de saúde da bateria, pelo que se provocou um envelhecimento cíclico à bateria e procedeu-se a uma análise posterior. No final são estudados os gráficos de Nyquist, os parâmetros estimados e a progressão da degradação do estado da bateria é analisada.

Palavras-chave

Modelação; Modelo equivalente; Algoritmo de otimização; Baterias Li-ion; Envelhecimento cíclico; Resistência interna; Mecanismos de degradação.

Abstract

Renewable sources are increasingly used in the production of electricity worldwide. As the overall population increases and the respective prices of production technologies decreases, an exponential increase in its use is expected. Given the intrinsic characteristics of natural resources, electric energy storage solutions are becoming more important and determining on the energy balance. The recent exponential growth of electrification and electrical mobility has been a determining factor in developing the production of energy storage systems, especially of lithium batteries. Among the various solutions available, lithium batteries are currently present as the most mature technology to support current storage solutions.

The present work aims to study the impedance of lithium batteries by using the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). To create a model of the battery, an electrical equivalent model based on this technique was developed. The data obtained from this technique is analyzed through Nyquist charts. To reduce the error found between the estimated results and those obtained experimentally, an optimization algorithm capable of extracting the model parameters from the model was developed. In this way, the estimated results are equivalent to those obtained experimentally. This mathematical modeling was made for different operating conditions, i.e., different state of charge and temperature values. For the evaluation of the state of the health parameter, a cyclical aging process was imposed, which allowed a posterior data analysis. In the end the Nyquist graphics and the estimated parameters are studied, and the progression of the battery state degradation is analyzed.

Keywords

Modeling; Equivalent model; Optimization algorithm; Li-ion batteries; Cyclic aging; Internal resistance; Degradation mechanisms.

Índice

Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Motivação e objetivos	8
1.3 Estrutura do trabalho	9
Capítulo 2.....	11
Estado da arte	11
2.1 Constituição química das baterias de lítio.....	11
2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	18
2.3 Revisão dos modelos na literatura	25
2.4 Mecanismos de envelhecimento.....	29
2.5 Algoritmos de otimização meta-heurísticos.....	33
2.5.1 Particle Swarm Optimization (PSO)	34
2.5.2 Grey Wolf Optimizer (GWO).....	35
2.5.3 Whale Optimization Algorithm (WOA).....	36
2.5.4 Differential Evolution (DE).....	37
Capítulo 3.....	39
Hardware desenvolvido e procedimento experimental.....	39
3.1 Hardware desenvolvido	39
3.2 Procedimento experimental	41
3.2.1 Aplicação da técnica EIS	41
3.2.2 Aplicação do envelhecimento cíclico	43
3.3 Modelos matemáticos.....	45
3.3.1 Modelos utilizados.....	45
3.3.2 Formulação do problema	47
Capítulo 4.....	49

Resultados experimentais	49
4.1 Perfis de impedância.....	49
4.1.1 Com o ciclos de vida	49
4.1.2 Com 100 ciclos de vida.....	52
4.1.3 Comparação entre ciclos de vida	55
Capítulo 5	61
Estimação de parâmetros.....	61
5.1 Limites	61
5.2 Resultados obtidos.....	62
Capítulo 6	69
Conclusões.....	69
6.1 Considerações finais.....	69
6.2 Trabalhos futuros.....	71
Capítulo 7	73
Referências bibliográficas	73

Lista de Figuras

Figura 1.1: Repartição da capacidade global dos EES no final de 2020. Adaptado de [21].	4
Figura 1.2: Utilização de baterias de lítio até 2019, por setores de atividade. Adaptado de [25].	5
Figura 1.3: Projeção até 2030 da utilização de baterias de lítio, por setor de atividade. Adaptado de [25].	6
Figura 2.1: Esquema de uma bateria de lítio durante carregamento e descarregamento. Adaptado de [29].	12
Figura 2.2: Comparação das várias baterias de lítio; LCO (a), LMO (b), LFP (c), NMC (d), NCA (e) e LTO (f). Adaptado de [33].	15
Figura 2.3: Feedback do sistema após a perturbação AC.	19
Figura 2.4: Gráficos de Nyquist.	20
Figura 2.5: Diagramas de Bode. Adaptados de [54].	21
Figura 2.6: Gráfico de Nyquist detalhado com a incorporação do circuito equivalente elétrico utilizado na simulação para obtenção do gráfico.	22
Figura 2.7: Modelo equivalente desenvolvido em [65].	26
Figura 2.8: Modelo equivalente desenvolvido em [66].	27
Figura 2.9: Modelos equivalentes (a), (b) e (c) desenvolvidos em [63].	27
Figura 2.10: Modelo equivalente desenvolvido em [68].	28
Figura 2.11: Modelo equivalente desenvolvido em [70].	28
Figura 2.12: Modelo equivalente desenvolvido em [69].	28
Figura 2.13: Modelo equivalente desenvolvido em [71].	29
Figura 2.14: Mecanismos de degradação mais ocorrentes em baterias de lítio e os respetivos efeitos. Adaptado de [74].	32
Figura 2.15: Gráfico de Nyquist com os mecanismos de degradação mais usuais nas diferentes áreas. A preto o gráfico original com o ciclos e a verde o gráfico com vários ciclos.	33
Figura 3.1: Câmara térmica desenvolvida.	40

Figura 3.2: Diagrama da montagem dos equipamentos utilizados com a legenda das ligações entre eles.	41
Figura 3.3: Procedimento da aplicação da EIS.....	42
Figura 3.4: Sequência da aplicação do envelhecimento cíclico.	43
Figura 3.5: Modelo equivalente elétrico de impedância desenvolvido.....	45
Figura 3.6: Gráfico de Nyquist de uma bateria SAMSUNG ICR18650-26H a 25°C.....	46
Figura 3.7: Modelo equivalente elétrico de impedância desenvolvido.....	46
Figura 3.8: Gráfico de Nyquist de uma bateria SAMSUNG ICR18650-26H a 25°C com a parte indutiva.....	47
Figura 4.1: Gráficos de Nyquist obtidos nos testes com 0 ciclos a 25 °C, 35 °C e 45 °C.	50
Figura 4.2: Gráficos de Nyquist obtidos nos testes com 100 ciclos a 25 °C, 35 °C e 45 °C.	53
Figura 4.3: Resultados obtidos no teste a 25 °C, com 0 e 100 ciclos.	56
Figura 4.4: Resultados obtidos no teste a 35 °C, com 0 e 100 ciclos	57
Figura 4.5: Resultados obtidos no teste a 45 °C, com 0 e 100 ciclos	58
Figura 5.1: Comparação dos resultados experimentais e estimados dos testes EIS a 25°C.	64
Figura 5.2: Comparação dos resultados experimentais e estimados dos testes EIS a 35°C.	65
Figura 5.3: Comparação dos resultados experimentais e estimados dos testes EIS a 45°C.	66
Figura 5.4: Progressão dos valores dos parâmetros do modelo equivalente com o aumento da temperatura.	67

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Formulação dos componentes utilizados nos modelos equivalentes.....	24
Tabela 2.2: Formulação das variações da impedância de Warburg utilizada em modelos equivalentes.	25
Tabela 4.1: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária nos testes a 25 °C com a bateria a 0 ciclos.	51
Tabela 4.2: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária nos testes a 35 °C com a bateria a 0 ciclos.	51
Tabela 4.3: Resistência puramente ôhmica e o valor máximo da parte imaginária nos testes a 45 °C com a bateria a 0 ciclos.	52
Tabela 4.4: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária da impedância nos testes a 25 °C com a bateria a 100 ciclos.....	54
Tabela 4.5: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária da impedância nos testes a 35 °C com a bateria a 100 ciclos.....	54
Tabela 4.6: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária da impedância nos testes a 45 °C com a bateria a 100 ciclos.....	55
Tabela 5.1: Intervalo dos parâmetros utilizados na implementação do algoritmo de otimização.....	62
Tabela 5.2: Resultados obtidos para os componentes do modelo equivalente.	62
Tabela 5.3: Melhor resultado obtido para a função objetivo.....	63

Lista de Acrónimos e Siglas

AC	Alternating Current
AE	Absolut Error
ASMO	Ageist Spider Monkey Optimization Algorithm
CAES	Compressed Air Energy Storage
CC	Constant Current
CC/CV	Constant Current/Constant Voltage
CEI	Cathode Electrolyte interphase
CPE	Constant Phase Element
DC	Direct Current
DE	Differential Evolution
DOD	Depth Of Discharge
ECM	Electronic Circuit Model
EES	Electrical Energy Storage
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EOL	End Of Life
FOM	Fractionary Order Model
GA	Genetic Algorithm
GEIS	Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy
GWO	Grey Wolf Optimizer
HPPC	Hybrid Pulse Power Characteristic
LCO	Lithium Cobalt Oxide
LEVM	Levenberg–Marquardt
LFP	Lithium Iron Phosphate
Li-ion	Lithium-Ion
LMO	Lithium Manganese Oxide
LNMO	Lithium-Nickel-Manganese Oxide
LTO	Lithium-Titanate-Oxide

MAE	Mean Absolute Error
NCA	Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide
NMC	Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide
PEIS	Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy
PF	Particle Filter
PHS	Pumped Hydroelectric Storage
PSO	Particle Swarm Optimization
REDOX	Oxidation / Reduction Reaction
RMSE	Root-Mean-Square Error
SA	Simulated Annealing
SCPI	Standard Commands for Programmable Instruments
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SLI	Starting, Lighting, and Ignition
SMES	Superconducting Magnetic Energy Storage
SOC	State Of Charge
SOH	State Of Health
SSE	Sum Of Squared Estimate
WOA	Whale Optimization Algorithm

Lista de Símbolos

σ	Coeficiente de Warburg	$[\Omega/\sqrt{s}]$
a	Agente	
A_d	Parâmetro de controlo que representa a procura da presa	
bl	Contante que define a forma da espiral logarítmica	
C	Capacidade do condensador	[F]
$c1$	Constante de aceleração cognitiva	
$c2$	Constante de aceleração social	
C_D	Número aleatório entre [0, 2]	
C_{DL}	Capacidade de dupla camada	[F]
D	Valor médio dos coeficientes de difusão	$[m^2/s]$
d	Dimensão do problema de otimização	
$D_{a,d}$	Distância entre o agente a e a solução	
$D_{\alpha,d}$	Distância entre o agente $alpha$ e a solução	
$D_{\beta,d}$	Distância entre o agente $beta$ e a solução	
$D_{\delta,d}$	Distância entre o agente $delta$ e a solução	
g	Variável que decresce de 2 para 0 ao longo das iterações	
i	Número inteiro representativo dos pontos experimentais	
$I(t)_0$	Corrente no instante t	[A]
I_0	Amplitude da corrente	[A]
$inter_{max}$	Número máximo de iterações permitidas	
it	Iteração atual	
j	Unidade imaginária	
J	Número inteiro entre [1, d]	
L	Indutância da bobina	[H]
N	Conjunto de pontos medidos experimentalmente	
p	Probabilidade de escolha entre diferentes técnicas	

Q	Capacidade variável	[F]
R	Resistência ôhmica	[Ω]
r_1 e r_2	Números aleatórios entre [0,1]	
R_{CT}	Resistência da transferência de carga	[Ω]
$s_{1,d}$	Nova posição do agente <i>alpha</i>	
$s_{2,d}$	Nova posição do agente <i>beta</i>	
$s_{3,d}$	Nova posição do agente <i>delta</i>	
t	Instante de tempo	[s]
U	Número aleatório entre [-1, 1].	
$V(t)$	Tensão no instante t	[V]
V_0	Amplitude da diferença de potencial	[V]
$V_{a,d}$	Velocidade do agente na iteração it	
w	Frequência angular	[rad/s]
W	Impedância de <i>Warburg</i>	[Ω]
$x_{a,d}(it)$	Posição do agente na iteração it	
x_{gbest_d}	Melhor posição global da população até o momento	
x_{pbest_d}	Melhor posição encontrada pelo agente a até ao momento	
$x_{ra,d}$	Posição de um agente escolhido aleatoriamente	
$x_{\alpha,d}(it)$	Posição do agente <i>alpha</i> na iteração atual	
$x_{\beta,d}(it)$	Posição do agente <i>beta</i> na iteração atual	
$x_{\delta,d}(it)$	Posição do agente <i>delta</i> na iteração atual	
Z	Impedância do sistema	[Ω]
$\hat{Z}_{(i,f)}$	Valor da impedância estimada	[Ω]
\hat{Z}_{im}	Valores estimados da parte imaginária da impedância	[Ω]
Z_0	Módulo da impedância	[Ω]
Z_{arc}	Impedância Z_{arc}	[Ω]
Z_i	Valor da impedância medida experimentalmente	[Ω]

Z_{im}	Valores da parte imaginária da impedância obtida experimentalmente	[Ω]
Z_{max}	Valor máximo dos valores medidos	[Ω]
Z_{min}	Valor mínimo dos valores medidos	[Ω]
Z_n	Valor normalizado da impedância	[Ω]
$Z_{n,max}$	Valor máximo definido para o intervalo de normalização	[Ω]
$Z_{n,min}$	Valor mínimo definido para o intervalo de normalização	[Ω]
Z_r	Valores da parte real da impedância obtida experimentalmente	[Ω]
\hat{Z}_r	Valores estimados da parte real da impedância	[Ω]
α	Constante de depressão	
δ	Espessura da camada de difusão <i>Nernst</i>	[mm]
ϕ	Ângulo de desfasamento entre corrente e tensão	[rad]
χ	Fator de inércia	

Capítulo 1

Introdução

1.1 Enquadramento

A crescente preocupação com questões relativas às alterações climáticas, produção energética mais eficiente, emissão de gases de estufa, utilização de combustíveis fósseis, segurança das fontes energéticas ou exploração ambiental, leva à necessidade por parte dos países europeus, e de todo o mundo, de criar medidas para tornar a economia mais sustentável e evitar o esgotamento dos recursos. Neste sentido, nas últimas décadas, protocolos e acordos têm sido realizados entre vários países e organizações para modificar o paradigma energético, nomeadamente o Protocolo de Quioto. Mais recentemente, em 2015, o Acordo de Paris reuniu o consenso de 195 países com o intuito de tentar limitar o aumento médio da temperatura ambiental em 2 °C até 2050 e manter esses esforços com sentido de o baixar para 1,5 °C. Para isso, é necessário atingir a neutralidade carbónica até 2050. No entanto, países como a Noruega e a Suécia redefiniram a data proposta para 2030 e 2045, respetivamente [1].

A população mundial está a aumentar a um ritmo exponencial, assim como o consumo energético e, conseqüentemente, a produção de energia elétrica. Estima-se que o consumo energético anual mundial aumente 16% em 2030 e 38% em 2050, com uma taxa de crescimento de 1% por ano [2]. Devido às questões relativas às alterações climáticas previamente referidas, aliadas a incentivos por parte dos governos, a produção de energia elétrica com base em recursos renováveis e endógenos está a aumentar em diversos países (espera-se um aumento de 2,6% ao ano até 2040). Como consequência destas medidas, o carvão tornou-se a fonte energética com menor taxa de crescimento anual (0,6%) tendo em conta o mesmo intervalo [3].

As perspetivas mundiais quanto à produção de energia elétrica apontam para um crescimento de 69% até 2040 através das fontes renováveis, gás natural e energia nuclear [3]. Em 2018 cerca de 66,3% da produção de energia elétrica mundial teve por base combustíveis fósseis, com destaque para a utilização de carvão e petróleo [4]. Enquanto os planos para a produção energética sustentável são implementados é necessária uma transição gradual, aumentando a produção através de fontes renováveis.

As reduções de custos relativos às energias renováveis [5], aliadas aos constantes avanços tecnológicos dos sistemas envolventes, estão a abrir inúmeras oportunidades na transição energética necessária [6], [7]. A procura por fontes renováveis, novos métodos de captação de energia e otimização dos métodos existentes são temas muito debatidos devido à sua importância no presente e futuro da produção energética mundial.

Em 2018, cerca de 47,5 % da capacidade instalada reside na tecnologia hídrica, 22,9 % na tecnologia eólica em terra e 20,4 % na tecnologia fotovoltaica [8]. No mesmo período, a produção de energia elétrica através destas fontes demonstra que a produção hídrica representou 63 % da totalidade, a energia eólica em terra cerca de 18,1 % e a energia fotovoltaica 8,3 % [8]. As fontes renováveis com origem em recursos hídricos são, atualmente, as tecnologias com maior capacidade instalada e, conseqüentemente, maior produção. No entanto, apesar desta tecnologia apresentar um alto nível de fiabilidade e eficiência, existe um número limitado de locais onde podem ser instaladas com interferência mínima no sistema envolvente. As previsões energéticas apontam para o crescimento da capacidade instalada das tecnologias de produção renováveis não-hídricas em todo o mundo. Em 2012 totalizavam 5% da produção mundial, em 2040 espera-se que a sua participação possa chegar aos 14% [3]. Não obstante, os recursos hídricos continuam a fazer parte das projeções futuras devido à sua maior previsibilidade face aos restantes recursos renováveis.

Dada a sua natureza, as fontes renováveis como a solar ou a eólica estão muito dependentes das condições meteorológicas. Estas conferem muita instabilidade à rede elétrica devido à sua variabilidade, dificuldade de previsão e produção em períodos de vazio. Esta particularidade ganha mais importância nas previsões energéticas mundiais, cujos cenários antevêm uma grande quantidade de instalações deste tipo. Com intuito de colmatar estas particularidades, sistemas de armazenamento de energia elétrica (EES) estão a ser desenvolvidos para permitir uma gestão inteligente e evitar o desperdício energético.

Os EES convertem a energia elétrica produzida noutras formas de energia que permitem o seu armazenamento, nomeadamente em energia eletroquímica ou mecânica [9]. Desta forma, estes sistemas armazenam a energia produzida em excesso para ser novamente convertida em períodos de alta demanda em que a produção não é suficiente. Para além desta aplicação mais implícita, os EES também são úteis na estabilização da tensão da rede elétrica, redução do pico da produção diária, regulação da frequência e balanceamento da rede elétrica através da atenuação de flutuações ou fornecimento de energia durante uma crise energética [9]–[12]. Estes sistemas podem ser classificados relativamente à natureza da energia armazenada: mecânica, elétrica, eletroquímica, térmica e química [9], [10], [12]–[15].

O armazenamento de energia mecânica reside sobretudo no armazenamento nas centrais hidroelétricas com bombagem (PHS), armazenamento de ar comprimido produzido da energia geotérmica (CAES) e armazenamento de energia cinética em volantes de inércia. Já o armazenamento de energia elétrica conta com a utilização de supercondensadores e sistemas de armazenamento de energia magnética supercondutora (SMES).

O armazenamento de energia eletroquímica utiliza baterias eletroquímicas convencionais, ácidas de chumbo, níquel ferro, níquel cádmio, íons de lítio ou polímero de lítio. Além das baterias de lítio, as baterias de oxidação-redução (REDOX) são uma solução para o armazenamento. Estas baterias têm o eletrólito armazenado no exterior da célula e que é transferido para esta quando está em operação [16], [17]. Os mais recentes avanços tecnológicos permitiram o aparecimento de baterias de metal líquido; estas baterias têm o eletrólito e os elétrodos líquidos e precisam de estar a altas temperaturas para o correto funcionamento [18]. A tecnologia REDOX, sódio ou metal líquido ainda estão em fase de desenvolvimento, mas as suas características são muito prometedoras e espera-se que estejam disponíveis num futuro próximo.

O armazenamento de energia térmica pode ser dividido em armazenamento de alta ou de baixa temperatura. Os sistemas de baixa temperatura mais utilizados são os aquíferos de baixa temperatura e o armazenamento criogénico. Já para altas temperaturas são utilizados sistemas de armazenamento de calor latente, acumuladores de água quente ou vapor de água e rochas quentes (os dois últimos referentes a energia geotérmica).

O armazenamento de energia química conta com células de combustível baseadas em diversas tecnologias, que utilizam eletricidade para produzir o hidrogénio a ser armazenado. Algumas das tecnologias mais populares são a célula de combustível com membrana de permuta protónica (CCMPP) ou de carbonato fundido (CCCF). Além disso, também são utilizadas algumas tecnologias que permitem o armazenamento termoquímico de energia.

Até 2017, cerca de 96% da capacidade global dos EES estava instalada em centrais hidroelétricas com bombagem. O armazenamento térmico contava com 1,9% no mesmo período e baterias eletroquímicas com 1% [15], [19], [20]. O cenário atual aponta para o crescimento dos sistemas de armazenamento eletroquímicos estacionários, principalmente através de baterias de lítio [21].

No entanto, no final de 2020 a capacidade instalada em sistemas de armazenamento energético totalizava um valor de 186,1 GW em todo o mundo. Analisando a Figura 1.1, referente à distribuição pelos diferentes sistemas, conclui-se que no final de 2020 mais de

5% da capacidade dos sistemas globais de armazenamento de energia provinham de baterias de lítio.

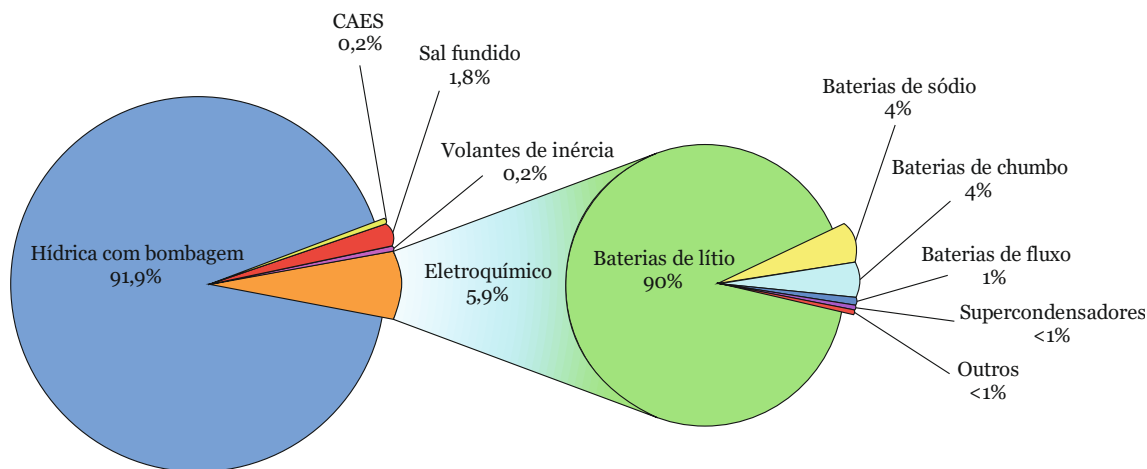


Figura 1.1: Repartição da capacidade global dos EES no final de 2020. Adaptado de [21].

Pela primeira vez em quase uma década, as baterias estacionárias instaladas num ano são inferiores ao ano precedente; em 2019 registou-se menos 20% da potência instalada de 2018. Apesar desta queda, o armazenamento em baterias estacionárias domésticas duplicou [22].

No entanto, apesar do aumento sentido e esperado, este mercado não é o principal foco do armazenamento eletroquímico. O mercado para baterias de veículos elétricos é dez vezes maior que o mercado de baterias estacionárias. Consequentemente, cerca de 60% das baterias estacionárias até 2019 partilhavam a mesma constituição de elementos químicos que as baterias de lítio preferenciais dos fabricantes de baterias para veículos elétricos: baterias de lítio com cátodo de Lítio Níquel Cobalto Óxido de Manganês (NMC) [22] [23]. Especula-se que, devido à constante modernização da tecnologia e à redução dos custos associados, no futuro as baterias provenientes de veículos elétricos podem vir a ser cada vez mais empregues como baterias estacionárias. Nestas circunstâncias, a densidade energética acaba por desempenhar um papel de menor relevância do que no setor dos transportes. Relativamente ao setor de baterias estacionárias, espera-se que até 2030 as baterias de lítio com cátodo de Fosfato de Lítio Ferro (LFP) venham a ganhar cada vez mais mercado às baterias de constituição química NMC. Também as baterias de lítio com cátodo de Óxido de Lítio Níquel Cobalto Alumínio (NCA) deverão ganhar maior relevo no mercado [24].

Entre as diferentes tecnologias de armazenamento eletroquímico, as baterias de lítio são as que apresentam o maior crescimento a nível mundial, a sua venda global aumentou no período entre 2013 e 2018 [25], como se pode verificar na Figura 1.2. Os setores com maior aquisição desta tecnologia são o setor dos transportes, setor eletrónico e estacionário. A

produção de baterias de lítio aumentou devido à crescente oferta na mobilidade elétrica e à constante procura por dispositivos eletrónicos portáteis [26].

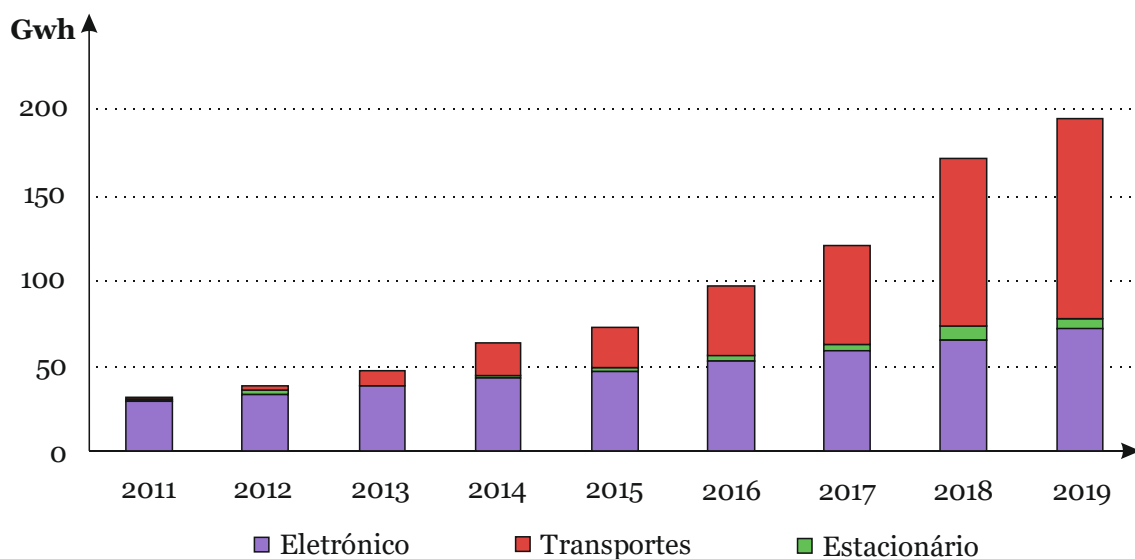


Figura 1.2: Utilização de baterias de lítio até 2019, por setores de atividade. Adaptado de [25].

A Figura 1.2 e a Figura 1.3 representam, respetivamente, a comercialização de baterias de lítio por setores de atividade até 2019 e uma projeção dessa mesma comercialização até 2030. É possível observar que até 2017 este mercado baseava-se sobretudo na venda de baterias para o setor eletrónico; desde então, a utilização desta tecnologia no setor dos transportes disparou. Ao longo do tempo de projeção é possível observar também o crescimento gradual na utilização de baterias de lítio como armazenamento estacionário. Não obstante, o setor com maior crescimento de utilização de baterias de lítio é o setor dos transportes. Os veículos totalmente elétricos ou híbridos são comercializados cada vez mais, contando já com uma cota global de 2,6% em todos os veículos vendidos no ano de 2019 [27]. No ano anterior (2018), esse valor foi menor mas, no entanto, cerca de 60% das vendas automóveis a nível mundial corresponderam a 1% de todas as baterias Li-ion comercializadas no mesmo período [25].

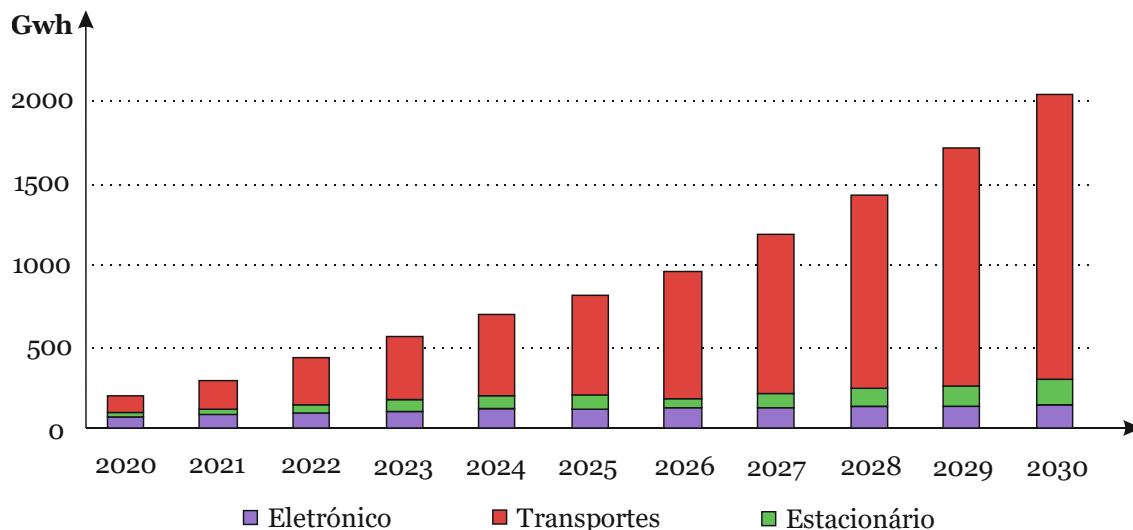


Figura 1.3: Projeção até 2030 da utilização de baterias de lítio, por setor de atividade. Adaptado de [25].

Estima-se que, em 2019, cerca de 47% de todos os veículos elétricos foram adquiridos na China. Este valor pode ser facilmente explicado pela eletrificação de meios de transportes urbanos, como veículos de duas rodas e autocarros urbanos (entre 2015 e 2019 a China registou cerca de 497 mil novos autocarros elétricos, enquanto no resto do mundo este valor não ultrapassou as 9 mil unidades). Outro fator determinante é a quantidade disponível de carregadores com acesso público, na China estão instalados cerca de 52% dos carregadores de todo o mundo. Este valor é mais expressivo para os carregadores rápidos, que se situa nos 82% [27].

A descida do preço da tecnologia, a maior oferta de modelos comercializados, a crescente quantidade de postos de carregamento acessíveis aos utilizadores e os apoios e incentivos financeiros existentes levam ao aumento de unidades vendidas de veículos elétricos em todo o mundo. Pelo que se espera que a cota de mercado destes veículos aumente exponencialmente face às restantes alternativas; consequentemente, a quantidade de baterias de lítio necessárias também aumentará.

À medida que estes veículos se tornam cada vez mais comercializados, a produção de energia elétrica tem de aumentar para atingir as necessidades requeridas. Uma consequência direta desta ação é a subida da demanda de energia elétrica em períodos de pico, ou quando os utilizadores destes veículos chegam a casa depois do trabalho e necessitam de carregar o veículo durante a noite para voltar a usufruir do mesmo na manhã seguinte. A normalização deste comportamento pode levar ao aumento do referido pico de demanda. Neste cenário, as baterias estacionárias, a nível doméstico ou na rede elétrica, permitem uma maior flexibilidade da rede elétrica. Nesse sentido existem também técnicas inteligentes de carregamento em desenvolvimento que permitem ligar o veículo no

domicílio, permitindo que este seja carregado gradualmente ao longo da noite ou em períodos específicos. Também o contrário se verifica, com o desenvolvimento de técnicas como o *vehicle to house* (V2H) ou o *vehicle to grid* (V2G). Através destas técnicas, é possível carregar e descarregar o veículo elétrico de acordo com as necessidades da rede doméstica ou da demanda da rede elétrica.

A crescente aposta nos veículos elétricos foca-se maioritariamente nos veículos pessoais como público-alvo. Os veículos ligeiros são os elementos que mais energia consomem no setor do transporte, ultrapassado a demanda dos restantes veículos de transporte e carga [3]. Devido à abrangência e impacto deste mercado globalmente, e ao seu menor custo de aquisição, os veículos ligeiros são o agente preferencial para reduzir as emissões de gases com efeito de estufa do setor dos transportes e acelerar a eletrificação deste setor. Os veículos de carga realizam outro tipo de utilização, em que fatores como o tempo de reabastecimento ou o custo inicial são mais relevantes do que nos veículos pessoais, o que leva ao seu menor crescimento. Devido à contribuição por parte do setor dos transportes no consumo de combustíveis fósseis, nenhum cenário energético exclui a utilização dos mesmos até 2050 [3].

Para reduzir as emissões e custos associados às baterias é necessário incorporá-las de maneira mais eficiente no seu meio, melhorando os processos envolventes na sua criação, utilização ou reciclagem. Sendo que a forma mais eficiente de reduzir as emissões de gás com efeito de estufa é ter a produção e carregamento das baterias através de fontes renováveis [26]. Com o avanço da tecnologia associada à produção de energia através de fontes renováveis, este cenário aproxima-se cada vez mais de uma possível realidade (apesar de ser uma transição lenta).

A produção de energia através de fontes renováveis está a crescer exponencialmente. As baterias são cada vez mais eficientes e a sua reutilização como baterias estacionárias domésticas está a aumentar. Contudo, relativamente à sua reciclagem e obtenção de materiais necessários à produção de baterias, as técnicas atuais não acompanham a sua utilização e têm de ser desenvolvidas novas práticas face ao aumento esperado na produção mundial de baterias. Espera-se que cerca de 54% das baterias em final de vida sejam recicladas em 2030, contribuindo com 7% dos materiais necessários na produção esperada de baterias nesse ano. No entanto, para alcançar esta meta, é necessária uma capacidade de reciclagem 25 vezes superior à existente em 2019 [28].

Alguns materiais indispensáveis na criação de baterias provêm de terras raras e envolvem processos tóxicos na sua obtenção, o que se pode revelar crítico para a saúde dos operários e para o meio ambiente. Certas constituições químicas de baterias de lítio, nomeadamente

NMC e NCA, requerem a mineração destas terras raras de elevado valor e difícil obtenção. Para além de lítio, estas baterias requerem elementos como níquel, manganês, alumínio ou cobalto. A extração mundial de lítio, níquel ou manganês está distribuída pelo mundo, devido à também dispersão destes materiais pela crosta terrestre, enquanto que a sua refinação ocorre em diferentes regiões do mundo. Por outro lado, a dispersão do cobalto não é tão uniforme como a de estes minerais. Esta incide quase exclusivamente na República Democrática do Congo (70% da mineração global) enquanto que 60% da sua refinação é feita na China [28]. Estas operações de exploração são frequentemente realizadas sob más condições de trabalho, o que, aliado à baixa possibilidade de reciclagem, leva os fabricantes de baterias a diminuir a composição de cobalto nas baterias e a continuar o desenvolvimento de constituições químicas alternativas que não utilizem terras raras, como a LFP.

Na cadeia de valor das baterias de lítio, a mineração e a refinação dos minerais contribuem com 3% e 25%, respetivamente, do rendimento total. Outros fatores incluem a produção da célula/bateria (45%), reciclagem (4%), a criação de packs de baterias (16%) e a obtenção de materiais ativos (7%) [28].

1.2 Motivação e objetivos

Na última década a utilização de baterias de lítio aumentou de uma forma exponencial. Os recentes desenvolvimentos permitiram a utilização desta tecnologia de uma forma fiável e segura, aumentando a sua popularidade em vários setores. Face às imposições decretadas pelo Acordo de Paris, o decréscimo do preço da tecnologia e os benefícios ambientais evidentes, o setor automóvel aceitou a sua importância e as empresas começaram a implementação desta tecnologia nos seus veículos. Atualmente, a maioria dos fabricantes de veículos elétricos incluem na sua gama um veículo elétrico ou híbrido. Para além do setor automóvel, o setor energético também demonstrou um grande interesse no armazenamento de energia elétrica através de soluções eletroquímicas. Face à volatilidade e imprevisibilidade dos recursos renováveis, é importante garantir uma maior flexibilidade da rede elétrica. Anteriormente, essa função cabia exclusivamente ao armazenamento hídrico, mais recentemente as baterias estacionárias têm ganho popularidade para este efeito.

As baterias de lítio são atualmente das tecnologias mais promissoras e maduras de armazenamento de energia elétrica. Daí a crescente utilização e produção das mesmas. No entanto, esta tecnologia carece ainda de estudos aprofundados com intuito de entender a

sua utilização e progressão ao longo da sua vida útil. Contribuir para o estudo de baterias iões de lítio (Li-ion) e propor a modelação das mesmas é a motivação para o desenvolvimento desta dissertação.

Com o presente trabalho pretende-se fazer um estudo da impedância das baterias de lítio através da técnica de EIS. Para caracterizar o estado da bateria, pretende-se desenvolver um modelo equivalente eléctrico baseado nesta técnica. Pretende-se ainda desenvolver um algoritmo de optimização capaz de extrair os parâmetros eléctricos do modelo consoante as condições testadas. Os resultados estimados serão comparados com os resultados obtidos experimentalmente, propondo-se para o efeito uma instalação laboratorial para testes.

1.3 Estrutura do trabalho

A presente dissertação está estruturada em 6 capítulos: Introdução, Estado da arte; Hardware desenvolvido e procedimento experimental, Resultados experimentais, Estimação de parâmetros, Conclusões e Referências bibliográficas.

O Capítulo 1 é constituído por três secções. Na primeira é feito um enquadramento da tecnologia Li-ion, onde se aborda a importância e relevância desta. Segue-se a descrição da motivação que levou à elaboração desta dissertação e a enumeração dos objetivos a concretizar. A última secção expõe a estrutura do presente trabalho.

No capítulo 2 consta o estado de arte relativo às tecnologias empregues no desenvolvimento desta dissertação. A primeira secção introduz os tipos de baterias de Li-ion mais populares, a segunda descreve o seu funcionamento e caracteriza a técnica EIS utilizada na obtenção de dados experimentais. Na terceira secção é feita uma revisão dos modelos equivalentes desenvolvidos na literatura, especificamente para aplicação a baterias Li-ion. A quarta secção descreve e exemplifica os mecanismos de degradação a que as baterias estão sujeitas. A quinta e última secção apresenta diferentes algoritmos de optimização meta-heurísticos que podem ser implementados para resolver o problema identificado.

O Capítulo 3 consiste na apresentação do hardware desenvolvido e do procedimento experimental empregue, sendo constituído por três secções. A primeira secção descreve o equipamento utilizado e a montagem experimental desenvolvida. A segunda secção descreve a metodologia utilizada na aplicação da técnica EIS e do processo de envelhecimento cíclico. Na terceira secção são expostos os modelos equivalentes desenvolvidos e elabora-se a formulação do problema.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos experimentalmente. São exibidos os resultados obtidos na aplicação da técnica EIS a uma bateria com 0 e com 100 ciclos de vida. Utilizou-se o modelo equivalente e o algoritmo desenvolvidos para estimação dos componentes do modelo.

O Capítulo 5 apresenta os resultados da otimização proveniente da implementação do algoritmo meta-heurístico e a consequente estimação dos parâmetros dos modelos equivalentes.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do trabalho realizado e são propostas algumas ideias para trabalho futuro.

Capítulo 2

Estado da arte

2.1 Constituição química das baterias de lítio

Como dispositivos eletroquímicos, as baterias podem-se dividir entre baterias de uma carga única (primárias) ou recarregáveis (secundárias). As baterias primárias são dispositivos projetados para operar apenas com a carga original, e quando esta se esgota a bateria fica inutilizável. É uma solução económica, muito fiável e pode ter diversas dimensões consoante a aplicação pretendida. As baterias secundárias diferenciam-se principalmente devido à sua possibilidade de carregamento. Estas baterias são muito versáteis e são utilizadas em aplicações como dispositivos eletrónicos portáteis, sistemas de armazenamento energético e no setor automóvel, em aplicações de arranque, iluminação e ignição (SLI) e, mais recentemente, em veículos elétricos. Ambas as tecnologias existem desde o século XIX, sendo que apenas no século passado começaram a ser produzidas em quantidades relevantes; desde então, o desenvolvimento destes dispositivos tem sido exponencial [29].

Desde a sua criação que as baterias operam com o mesmo propósito; conversão de energia química em energia elétrica através de reações REDOX entre os seus elementos ativos. Esta conversão é feita através da relação entre quatro elementos que se encontram representados na Figura 2.1:

- Ânodo ou eletrodo negativo, é usualmente um metal puro ou uma liga metálica originando um elemento redutor que fornece eletrões ao circuito elétrico;
- Cátodo ou eletrodo positivo, é usualmente um óxido metálico, sulfeto ou oxigénio, o que origina um elemento oxidante que recebe eletrões do circuito elétrico;
- Eletrólito, o meio de transferência que permite o movimento de iões entre eletrodos. É formado por uma solução aquosa, sólida ou sob a forma de gel dependendo do tipo de bateria.
- Separador, que separa fisicamente os eletrodos para não criarem um curto circuito no interior da bateria. Caracteriza-se também pela sua permeabilidade que permite o movimento de iões.

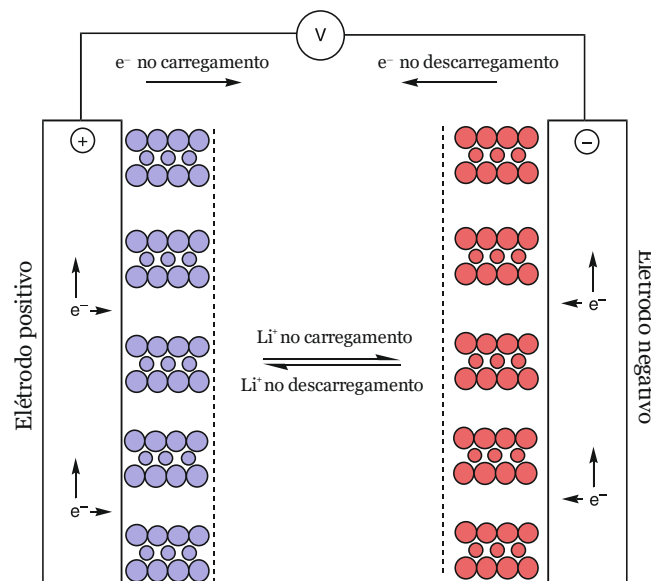


Figura 2.1: Esquema de uma bateria de lítio durante carregamento e descarregamento. Adaptado de [29].

Uma bateria carregada tem um excesso de elétrons no ânodo e um déficit no cátodo, desta forma o ânodo fica com uma carga negativa e o cátodo com uma carga positiva, o que se traduz numa diferença de potencial aos terminais da bateria. Durante o descarregamento, os elétrons em excesso movimentam-se do ânodo para o cátodo através da carga acoplada no circuito elétrico. À medida que isto acontece, as cargas dos eletrodos equilibram-se reduzindo a diferença de potencial aos terminais da bateria. Existe também um movimento de íons positivos pelo eletrólito em direção ao eletrodo positivo e de íons negativos em direção ao eletrodo negativo. No caso das baterias secundárias os movimentos inversos dos elétrons e dos íons também são possíveis, originando o processo de carregamento de baterias [29], [30].

As baterias de lítio ganham esta nomenclatura devido ao respetivo ião Li^+ que se move no eletrólito. Contudo, existem vários elementos químicos que são utilizados, como níquel, manganês, cobalto, ferro ou alumínio. A proporção de cada um destes elementos na constituição final é muito variável, mas o lítio acaba por ter menos preponderância em comparação com os restantes elementos. A sua integração em baterias data da década de 1980 e o seu aparecimento tem revolucionado o mercado de EES [29]. A crescente utilização destas baterias em diversos dispositivos portáteis e a implementação em veículos elétricos leva a que o desenvolvimento da tecnologia de baterias de lítio esteja em constante atualização, aperfeiçoando as opções atuais e desenvolvendo novas tecnologias. Esta investigação levou à criação de diversos materiais de diferentes constituições químicas para aplicação nos constituintes das baterias de lítio [31], [32].

Cada tipo diferente de bateria tem características diferentes. Parâmetros como a capacidade da bateria, tensão nominal, corrente máxima de carregamento e descarregamento, estado

de carga (SOC), estado de saúde (SOH), profundidade de descarga (DOD), número de ciclos de vida projetado, temperatura de operação, energia específica ou potência específica permitem diferenciar o desempenho das diferentes baterias. A energia e a potência específicas são muito utilizadas na comparação entre baterias que têm diferentes materiais na sua composição pois estas características são inerentes aos materiais utilizados. Devido aos constantes desenvolvimentos nesta área, a quantidade de diferentes constituições químicas de baterias em comercialização, investigação ou testagem tem crescido nos últimos anos. Para facilitar a denominação generalista de cada uma, as baterias de lítio são usualmente referidas pelo tipo de constituição química que o cátodo apresenta [26]. A grande maioria das baterias comercializadas contém um ânodo composto por grafite. No entanto existem outras alternativas a este elemento, nomeadamente o titânio (apesar de este aumentar significativamente o custo de produção). Atualmente, algumas das tecnologias de baterias de lítio mais comercializadas são referenciadas em [29], [32], [33], [17]. A Figura 2.2 faz uma comparação entre estas baterias quanto à sua segurança, potência específica, energia específica, custo, longevidade e desempenho, classificando-as numa escala de 1 (pior) a 3 (melhor).

- NMC – Lítio Níquel Cobalto Óxido de Manganês ($LiNiCoMnO_2$). Esta é uma das constituições químicas mais populares de baterias de lítio [34], caracteriza-se por altas potência e energia específicas. Estes atributos são uma consequência do agrupamento dos materiais, nomeadamente o níquel e o manganês, que juntos fornecem uma alta energia específica e baixa resistência interna [32]. Por isso, são neste momento as baterias de lítio mais populares em aplicações de mobilidade elétrica. São baterias muito versáteis e permitem uma grande corrente de descarregamento e carregamento, consequentemente requerem um controlo térmico durante a sua utilização. Existem várias combinações de níquel, cobalto e manganês, sendo que a mais utilizada é a NMC111, que tem uma repartição igual entre estes elementos. Devido às desvantagens associadas ao cobalto, os fabricantes reduziram a quantidade de cobalto face aos restantes elementos, pelo que repartições como NMC622, NMC811 ou NMC532 (níquel, cobalto e manganês respetivamente) são combinações que conseguem desempenhos relativamente inferiores mas contam com menor custo [17], [35]. Exemplificada na Figura 2.2 (d).
- LFP – Fosfato de Lítio Ferro ($LiFePO_4$). Estas baterias caracterizam-se pelo seu controlo térmico, apesar da possível aplicação de correntes altas de carregamento e descarregamento [32]. Têm também uma potência específica alta e apresentam maior segurança face às restantes baterias de lítio mais comercializadas [17]. Devido à abundância dos materiais constituintes, o seu custo associado é menor que o de outras baterias. Têm também maior peso devido à presença de ferro, maior auto

descarregamento e menor tensão nominal por célula face às restantes baterias de lítio [17], [34]. Exemplificada na Figura 2.2 (c).

- LCO – Óxido de lítio cobalto ($LiCoO_2$). Estes elementos caracterizam-se pela sua alta densidade energética e pela sua produção simplificada. Comparativamente às restantes tecnologias, esta é a mais madura e com maior historial na comercialização das baterias de íões de lítio [17]. Tem menores potência específica, estabilidade térmica, tempo de vida útil e corrente de carregamento e descarregamento face às restantes baterias [34]. Exemplificada na Figura 2.2 (a).
- NCA – Óxido de Lítio Níquel Cobalto Alumínio ($LiNiCoAlO_2$). Tal como a NMC, esta bateria caracteriza-se por uma grande longevidade e altas potência e energia específicas. Os custos associados à fabricação são maiores que nas restantes baterias. Apesar de utilizar alumínio para se tornar mais estável, estas baterias requerem ainda um controlo mais apertado durante a sua operação de modo a garantir maior segurança [32]. Exemplificada na Figura 2.2 (e).
- LMO – Óxido de lítio manganês ($LiMn_2O_4$). Apresenta uma estrutura *spinel* de três dimensões que reduz a resistência interna, o que admite correntes de carregamento e descarregamento mais altas comparativamente às restantes [32]. As suas desvantagens são a menor capacidade e o menor tempo de vida útil. Muitas vezes estas baterias são incorporadas com elementos como o cobalto, níquel ou manganês para melhorar a sua energia específica e longevidade [6]. Quando comparadas com as baterias LFP, esta pode ser duas a três vezes mais económica [17]. Exemplificada na Figura 2.2 (b).
- LTO – Titanato de lítio (Li_2TiO_3). Esta nomenclatura é referente ao ânodo da bateria. Esta diferencia-se das restantes devido à utilização de um ânodo formado por titânio e à sua estrutura tridimensional (*Spinel*). O cátodo pode ter uma composição LMO ou NMC. Caracteriza-se por uma baixa tensão nominal, altas correntes de carregamento e grande longevidade. As suas maiores desvantagens são o custo da tecnologia, a baixa energia específica e uma pequena diferença de potencial entre o SOC mínimo (0%) e máximo (100%) [17], [34]. Exemplificada na Figura 2.2 (f).

As baterias de lítio compostas por cobalto no cátodo são muito reativas, pelo que se tornam muito sensíveis às condições de operação e temperatura ambiente, necessitando de uma vigilância constante para manter a operação em segurança [32]. Como referido anteriormente, o cobalto é escasso, dispendioso e de difícil obtenção, pelo que os fabricantes estão a focar-se cada vez mais no desenvolvimento de constituições químicas que não o utilizam. Dado que é um material muito usado em várias composições de cátodos, outra

forma de diminuir o impacto associado a este material é reduzir a quantidade deste material nos cátodos das baterias (o que acontece atualmente com as baterias NMC).

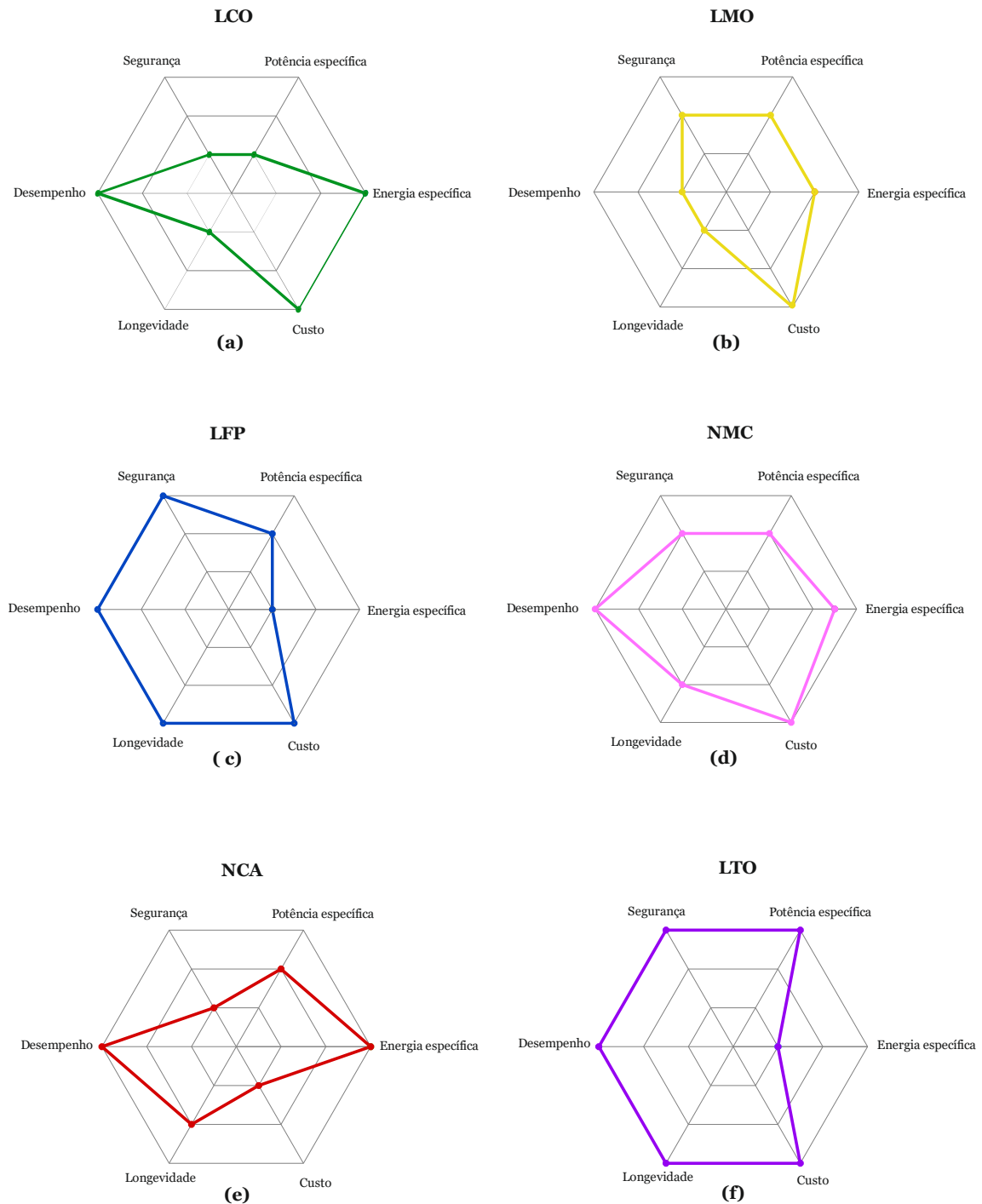


Figura 2.2: Comparação das várias baterias de lítio; LCO (a), LMO (b), LFP (c), NMC (d), NCA (e) e LTO (f). Adaptado de [33].

Todas as baterias referidas são comercializadas neste momento, porém, existem outras que estão em fase de desenvolvimento ou em testes. Um dos materiais neste contexto é o LNMO, ou *Spinel* de Lítio Níquel Manganês ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$). Apresenta uma capacidade

específica e uma diferença de potencial elevadas, permitindo uma maior tensão nominal [36]. Ao contrário das baterias NMC, NCA ou LCO, que têm os seus cátodos formados por uma estrutura de camadas dos diferentes materiais constituintes, as baterias LNMO, LMO ou LTO contam com uma estrutura de três dimensões, chamada *Spinel*, em que os materiais constituintes se interligam [29].

Os ânodos destas baterias são usualmente constituídos por um composto de grafite. Estes caracterizam-se por uma capacidade específica muito alta, preço económico e abundância. A alternativa a estes materiais é o uso de um composto de titânio e lítio. Esta última opção é usada em baterias com a constituição química LTO e destaca-se principalmente pela segurança e longevidade face à alternativa de grafite mais comercializada [29], [32].

Tem-se registado um interesse crescente da comunidade científica na exploração de diferentes materiais para fabrico do ânodo. Algumas soluções encontradas passam por uma composição de metal lítio ou outros metais (como estanho, alumínio ou silício) que interagem com o lítio para formar ligas metálicas adequadas à incorporação numa bateria [32]. Os resultados obtidos dos testes a estes materiais não foram positivos devido ao aumento significativo do volume do ânodo e deterioração do mesmo [32]. Outros elementos que têm atraído muitas atenções são o estanho (Sn) e a sílica (Si). Estes materiais oferecem melhor capacidade específica face ao carbono [29]. No entanto, apresentam um aumento volumétrico durante o carregamento da bateria [32]. Recentemente também têm surgido investigações sobre a adição de silício ou de óxido de silício à grafite convencional, deste modo confere-se ao ânodo uma maior energia específica [37]. A adição de estanho também demonstrou que melhora significativamente a capacidade específica da bateria [37]. Estes novos compostos estão ainda em desenvolvimento e contam com uma produção ainda irrelevante no mercado, no entanto, espera-se que esta tecnologia venha a ser desenvolvida e melhorada.

Como referido anteriormente, o eletrólito permite o movimento de iões Li^+ entre elétrodos durante o funcionamento da bateria. Este é, geralmente, composto por solventes orgânicos com sais de lítio dissolvidos [17], caracteriza-se pela alta condutividade que oferece e pela boa compatibilidade com o elétrodo negativo [38]. No entanto, esta tecnologia apresenta algumas desvantagens, pois estes eletrólitos apresentam instabilidades eletroquímicas, são inflamáveis e podem libertar gases tóxicos quando o invólucro da bateria sofre algum tipo de dano, criando uma abertura na sua superfície [31], [26], [38]. A crescente comercialização destas baterias em veículos elétricos e em EES trazem um risco de incêndio ou explosão [31]. Para colmatar estes riscos, eletrólitos no estado sólido e sob a forma de polímero têm sido vastamente estudados devido às vantagens que proporcionam a nível de segurança [31]. Os eletrólitos sólidos, por sua vez, dão origem a baterias de estado sólido.

Para além da segurança acrescida, estas baterias caracterizam-se pela sua longevidade e, como consequência do estado do eletrólito, possibilidade de desenvolver eléctrodos com outras características e composições [26]. Materiais cerâmicos são também alvo de investigação devido à alta condutividade oferecida [32].

As baterias partilham a mesma constituição; eléctrodos, separador e eletrólito. No entanto, estes podem ser fabricados e agrupados de diversas formas. A nível comercial existem três formatos físicos populares de baterias de lítio; cilíndricas, prismáticas e em forma de bolsa. As baterias cilíndricas são enrolamentos intercalados de ânodo, separador e cátodo, preenchidos com eletrólito entre cada camada. Contam ainda com uma camada exterior rígida que oferece proteção acrescida, sendo que os seus terminais estão localizados nos extremos da mesma. Ao contrário das baterias prismáticas ou em forma de bolsa, estas são fabricadas em dimensões standard, nomeadamente a 18650, 14500 ou 26650. A sua denominação provém das suas dimensões (diâmetro e comprimento em milímetros, por exemplo, 18 mm de diâmetro e 650mm de comprimento). Estas baterias são vastamente utilizadas em computadores, ferramentas elétricas e em soluções de mobilidade elétrica devido à sua versatilidade e capacidade. Baterias em forma de bolsa são criadas com sobreposições de ânodo, separador e cátodo com eletrólito a cada camada. Conforme a capacidade pretendida, a sobreposição destes materiais pode acontecer as vezes necessárias. São usualmente feitas com a medida específica solicitada pelo cliente, visto que são produzidas em grande escala. A sua embalagem não promove muita segurança e, no caso de se tratar de uma bateria envelhecida, esta pode aumentar o seu tamanho original durante o funcionamento. No entanto, destacam-se pelo seu baixo peso e custo reduzido. As células prismáticas são fabricadas da mesma maneira que as baterias em bolsa, mas têm o seu exterior mais reforçado e têm maior dimensão. Estas devem o seu nome à forma paralelepipedal que as caracteriza e o que torna a sua incorporação mais facilitada, pois são facilmente agrupadas aproveitando ao máximo o espaço disponível. À medida que a tecnologia tem evoluído, têm sido desenvolvidos novos formatos de baterias experimentalmente, nomeadamente baterias maleáveis ou impressas [39], [40].

2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As baterias de lítio não apresentam o mesmo desempenho ao longo de toda a sua vida, à medida que envelhecem o seu desempenho sofre alterações. Isto porque as baterias não apresentam um comportamento linear com o aumento dos ciclos de vida. Para caracterizar o seu comportamento são criados modelos equivalentes que replicam o funcionamento das mesmas sob diferentes circunstâncias [41]. Estes são muito úteis no controlo, parametrização e na própria criação da bateria. Os modelos equivalentes são também utilizados para estimar ou prever o comportamento da bateria, assim como permitir estudá-la [42]. Por estas razões os modelos equivalentes são os métodos mais utilizados para caracterizar o comportamento dinâmico de uma bateria [41]. Através destes é possível ter em consideração variáveis como a temperatura da bateria, tensão em circuito aberto, número de ciclos ou SOC durante uma simulação ou estudo. Os modelos equivalentes permitem caracterizar o comportamento da bateria adaptando-se ao longo dos ciclos de vida da mesma, para se ter um conhecimento mais correto do seu estado e, conseqüentemente, adaptar a utilização da bateria à sua condição. O fim de vida (EOL) das baterias de lítio é usualmente atingido quando esta perde 20% da sua capacidade inicial ou quando a sua resistência interna ultrapassa 10 % do seu valor inicial [43]. No entanto, mesmo após chegar a estas condições, as baterias continuam a ser utilizadas em aplicações menos exigentes, nomeadamente em ESS.

Os principais modelos equivalentes utilizados são os eletroquímicos, analíticos, estocásticos ou elétricos [42]. Os modelos elétricos são circuitos elétricos compostos por componentes passivos e uma fonte de tensão, geralmente em circuito aberto, que permitem simular o comportamento elétrico da bateria através das características instantâneas obtidas [44]. Podem ser baseados no circuito de Thévenin ou na impedância. Ambos precisam de dados recolhidos experimentalmente para uma correta caracterização para as condições definidas. O circuito de Thévenin necessita de ciclos de carregamento e descarregamento intermitentes, enquanto que os modelos de impedância necessitam de dados obtidos através de medições EIS [41].

As aplicações mais usuais da técnica de EIS são a caracterização de baterias, células de hidrogénio, estado de revestimentos e fenómenos de corrosão. É também usada no estudo de mecanismos de eletrodeposição, eletrodissolução e corrosão [45]. A técnica de EIS é vastamente utilizada na caracterização de baterias de lítio, visto ser um método não destrutivo nem invasivo. A aplicação da EIS pode ocorrer em vários momentos ao longo da vida útil de uma bateria para determinar o estado atual da mesma, caracterizar a bateria para fins de modelação ou para segundas aplicações. Além disso, também pode ser utilizada

para determinar diferentes características da bateria, como o SOC, o SOH ou monitorização da sua temperatura interna [46].

Os principais modos de aplicação desta técnica são o *Potentiostatic* (PEIS) e o *Galvanostatic* (GEIS) [47]. O PEIS aplica uma tensão contínua DC que é sobreposta com uma perturbação sinusoidal (AC) à bateria. A frequência do sinal é alterada durante a experiência e a resposta vem na forma de uma corrente AC sensível à fase. O GEIS aplica uma corrente DC que é sobreposta por uma perturbação sinusoidal (AC) à bateria. Desta forma a resposta do sistema vem na forma de uma tensão AC sensível à fase, como se ilustra na Figura 2.3 [46], [48], [49]. Os resultados obtidos na aplicação de ambos os modos são equivalentes, no entanto, o modo GEIS é o mais apropriado para baterias de lítio com baixa resistência interna e para seguir a mudança na resistência interna destas baterias em funcionamento [48]. No final da aplicação destes modelos a informação obtida através destes testes tem de ser tratada para ser interpretada, usualmente através de gráficos.

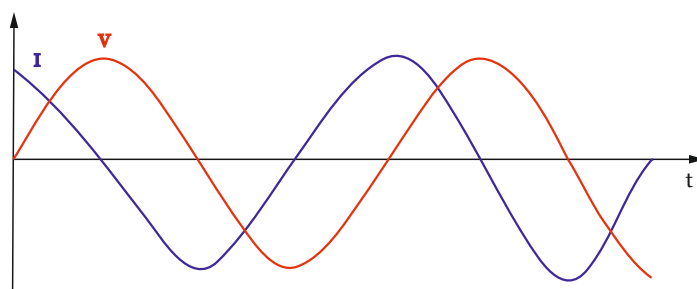


Figura 2.3: Feedback do sistema após a perturbação AC.

As medições EIS são válidas quando são lineares, estáveis e casuais [46], [50]. Isto é, o valor da impedância tem de ser independente da grandeza da perturbação, o sistema volta ao estado inicial após o final da perturbação e a resposta do sistema é apenas dada face à perturbação aplicada [46], [50]. Para verificar estas condições são usualmente aplicadas as transformadas de *Kramers-Kroning*, que indicam que estas condições estão relacionadas. As transformadas de *Kramers-Kroning* descrevem a relação entre a parte real e a parte imaginária da impedância, pelo que quando são aplicadas aos dados obtidos experimentalmente estes podem ser validados [46]. No entanto, a qualidade dos resultados obtidos através deste método está muito associada aos equipamentos e montagens utilizados [47].

Em resposta à perturbação AC aplicada no sistema pode existir um desfasamento entre a corrente e a tensão. Este desfasamento decorre da presença de elementos passivos no circuito, como condensadores ou bobinas.

A tensão num determinado instante de tempo, como exemplificado na Figura 2.3, pode ser descrita por [51], [29], [52]:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

Onde V_0 corresponde à amplitude da tensão, t o instante de tempo, $V(t)$ a tensão no instante de tempo t , ω a frequência angular. Resultando na corrente expressa pela seguinte expressão:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.2)$$

Em que I_0 corresponde à amplitude da corrente e $I(t)$ a corrente no instante t . Esta corrente apresenta um desfasamento φ relativamente à tensão aplicada. Desta forma podemos calcular a impedância do sistema de acordo com a formulação da Lei de Ohm:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (2.3)$$

Em que Z corresponde à impedância do sistema e Z_0 a amplitude da mesma. Através da formulação de Euler é possível exprimir a impedância na equação (2.3) através de números complexos:

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \varphi)}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos\varphi + j \cdot \sin\varphi) \quad (2.4)$$

Com a expressão (2.4) é possível decompor o valor da impedância, individualizando a parte real e a parte imaginária do número complexo obtido. Para facilitar a compreensão desta informação é usualmente feito um tratamento dos dados obtidos, representando-os graficamente. Os gráficos mais utilizados para este efeito são os gráficos de Nyquist e os diagramas de Bode [50], [53], ilustrados na Figura 2.4 e Figura 2.5, respetivamente.

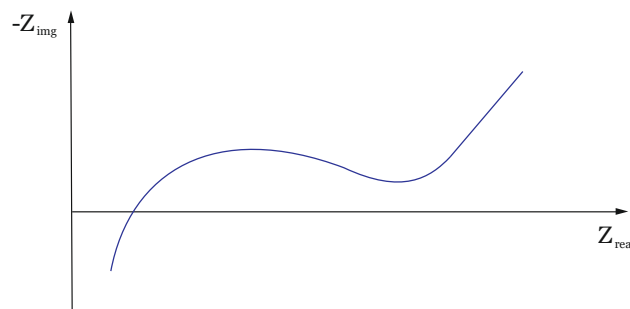


Figura 2.4: Gráficos de Nyquist.

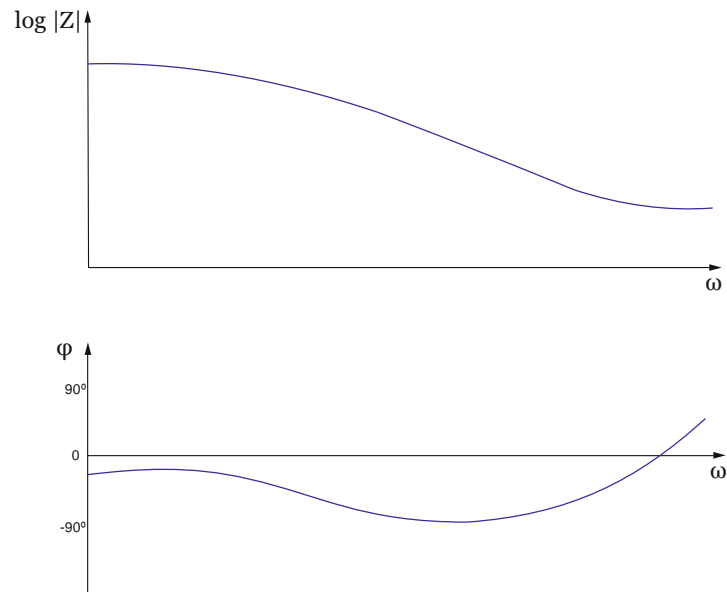


Figura 2.5: Diagramas de Bode. Adaptados de [54].

Os gráficos de Nyquist permitem obter uma relação entre a parte imaginária da impedância em função da parte real da impedância. A frequência não está explícita, mas está representada em cada ponto no gráfico. Nestes gráficos a frequência diminui ao longo do eixo das abscissas que também divide a parte indutiva (inferior) da parte capacitiva (superior). Os diagramas de Bode apresentam-se em duas formas em função do logaritmo da frequência aplicada; a representação do logaritmo do módulo da impedância e o desfasamento entre a corrente e a tensão da fase. Usualmente estes gráficos são criados pelos softwares fornecidos pelos fabricantes dos equipamentos capazes de aplicar a técnica de EIS. Estes programas são também capazes de criar um modelo equivalente assim como extrair os respectivos valores dos componentes.

Cada região do gráfico de Nyquist corresponde a um intervalo de frequências que por sua vez traduz os fenômenos eletroquímicos da bateria [46]. Como referido anteriormente, através do gráfico de Nyquist é possível obter características como a resistência interna, o SOH ou o SOC da bateria. Como exemplificado na Figura 2.6 é possível realizar um estudo mais pormenorizado para averiguar o estado da bateria.

Analisando o gráfico de Nyquist ilustrado na Figura 2.6, é possível definir cinco áreas distintas que traduzem acontecimentos eletroquímicos que ocorrem na bateria [55], [33]. Estes fenômenos podem ser caracterizados através de diferentes componentes, combinações de elementos ou valor dos mesmos em modelos equivalente elétricos. A Figura 2.6 está acompanhada por um modelo equivalente exemplificativo capaz de simular o comportamento descrito pelo gráfico traçado através de dados experimentais.

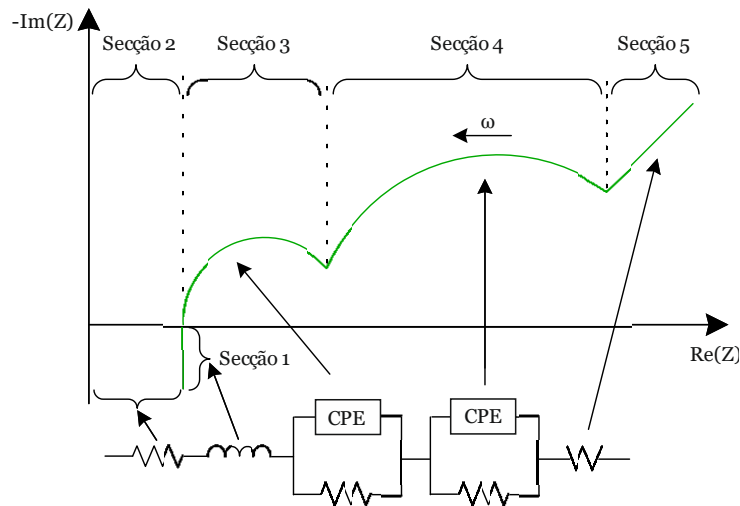


Figura 2.6: Gráfico de Nyquist detalhado com a incorporação do circuito equivalente elétrico utilizado na simulação para obtenção do gráfico.

A primeira secção conta com as maiores frequências testadas e é a única que apresenta um comportamento indutivo causado pela reatância proveniente da utilização de cabos de ligação e dos próprios elementos da bateria [55], [56]. Maior indutância está relacionada com maior comprimento dos condutores de ligação aos elétrodos da bateria, sendo que esta parte indutiva do gráfico de Nyquist não se altera ao longo do envelhecimento [43]. Esta secção é por vezes descartada pois representa comportamentos dinâmicos muito rápidos da bateria de difícil caracterização [57]. Para representação deste fenómeno é utilizada uma bobina (L).

A segunda secção corresponde à resistência ôhmica pura da bateria, localizada na intersecção do gráfico com o eixo das abcissas. A distância entre a origem do referencial e o ponto de intersecção corresponde ao valor da resistência. Não apresenta qualquer alteração quando a bateria é sujeita a uma perturbação [55]. Na representação deste fenómeno é utilizada uma resistência puramente ôhmica (R_{ohm}).

A terceira secção corresponde ao semicírculo usualmente associado com a interface de eletrólito sólido (SEI) [55], que se desenvolve no separador eletrodo negativo-eletrólito sólido [58]. À medida que os ciclos de vida da bateria aumentam, esta camada limita o movimento dos iões e aumenta progressivamente a resistência interna da bateria. Graficamente surgem como um semicírculo nos gráficos de Nyquist. No caso de se tratar de uma bateria sem qualquer utilização este processo pode não ser possível de caracterizar através dos dados recolhidos do EIS, pois a formação de SEI pode ainda não ser relevante. As constituições químicas dos elétrodos da bateria de lítio influenciam também o aparecimento deste elemento. Na caracterização de baterias de lítio, esta secção é


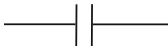


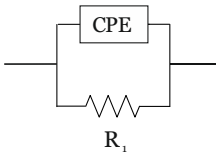
habitualmente representada através de um paralelo entre um elemento de fase constante (CPE_{SEI}) e uma resistência (R_{SEI}) [58].

A quarta secção revela a resistência encontrada na transferência de iões entre os diferentes elétrodos da bateria e a agregação entre o eléctrodo e o eletrólito. Estes fenómenos eletroquímicos são podem ser representados por uma resistência de transferência de carga e por uma capacitância de dupla camada [29], [55], [58]. Tal como na secção anterior, esta representação assume a forma de um semicírculo no gráfico de Nyquist. O intervalo de frequências da transferência de carga é menor do que o encontrado usualmente na SEI e tem um intervalo de frequências relativamente menor [59], pelo que facilita a diferenciação entre estes fenómenos eletroquímicos. O processo mais relevante a ocorrer no cátodo é a transferência de carga enquanto que no ânodo é a SEI [59]. A SEI e a transferência de carga são dependentes da temperatura [55]. A representação deste processo emprega usualmente um paralelo entre um elemento constante (CPE_{DL}) e uma resistência (R_{CT}).

A quinta secção demonstra o fenómeno de difusão de eletrões que ocorre nos elétrodos da bateria [55], [60]. Tal como na primeira secção, a última também se caracteriza por estar no limite do intervalo das frequências testadas, desta vez nas frequências mais baixas. É ocasionalmente omitido dos estudos de impedância porque está apenas presente em baixas frequências difíceis de caracterizar [56], em que a precisão do equipamento é preponderante na qualidade dos resultados obtidos. Quando está presente nos circuitos equivalentes é utilizado um elemento de fase constante (CPE), chamado impedância de *Warburg*, para representar o elemento de difusão a baixas frequências [56]. Esta impedância é um caso especial do CPE, em que o desfasamento entre corrente e tensão é igual a 45° , apresentando um declive visível no gráfico de Nyquist [29].

A formulação destes componentes descritos para obtenção da sua impedância está descrita na Tabela 2.1 [29], [61], em que R representa a resistência óhmica, C a capacidade do condensador, L a indutância da bobina, ω a frequência angular, j a unidade imaginária, Q a capacidade variável e α a constante de depressão (que varia entre 0 e 1).

Tabela 2.1: Formulação dos componentes utilizados nos modelos equivalentes.

Componente	Simbologia	Impedância
Resistência (R)		$Z = R$ (2.5)
Condensador (C)		$Z = \frac{1}{Cj\omega}$ (2.6)
Bobina (L)		$Z = j\omega L$ (2.7)
Elemento de fase constante (CPE)		$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$ (2.8)
Z_{ARC}		$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + Q(j\omega)^\alpha}$ (2.9)

Nos modelos equivalentes a capacidade de dupla camada é representada por um C_{DL} , referente a um condensador, no entanto, esta não se verifica experimentalmente devido à superfície não homogênea dos elétrodos e às correntes farádicas verificadas [29], [62]. Nos gráficos de Nyquist a utilização de um condensador forma um semicírculo perfeito, o que não se verificava na análise dos gráficos de Nyquist recolhidos experimentalmente. Para ultrapassar este problema na simulação, o condensador de dupla camada passou a ser representado através de um CPE que depende de uma variável (α [58]) para determinar o seu comportamento. Esta variável encontra-se entre [0, 1]. Se $\alpha = 1$, então este elemento comporta-se como um condensador puro e $Q = C_{DL}$, se $\alpha = 0$, o CPE comporta-se como uma resistência pura [29]. Desta forma, o CPE comporta-se como um condensador não ideal [60], pelo que são usados para descrever com maior rigor as propriedades elétricas de condensadores de dupla camada que se fazem sentir entre os elétrodos da bateria e o eletrólito [63]. Em termos práticos, os semicírculos descritos por estes componentes permitem ainda fazer estimativas quanto aos mecanismos de degradação e aos valores de SOH ou SOC da bateria em questão [56].

A implementação do CPE veio aproximar o gráfico de Nyquist obtido através dos modelos equivalentes ao gráfico obtido através dos dados experimentais. Permitiu o achatamento dos semicírculos que demonstram os fenómenos relacionados com o desenvolvimento da SEI e transferência de carga (representados graficamente pelos semicírculos). Desta forma os valores dos parâmetros podem ser encontrados com maior rigor, visto que o gráfico de Nyquist estimado e o gráfico experimental sobrepõem-se com maior exatidão.

A criação do elemento Z_{ARC} veio facilitar a combinação de elementos mais utilizada nos modelos equivalentes, pois trata-se de um paralelo entre um CPE e uma resistência [64]. A

formulação do cálculo da impedância deste componente provém do cálculo do paralelo entre as impedâncias do CPE e resistência.

Para além destes elementos existe outro também muito utilizado especificamente na modelação da difusão dos eletrões nas baterias de lítio, a impedância de Warburg (W). Como descrito na Tabela 2.2, esta pode assumir duas formulações distintas face ao conhecimento (impedância finita) ou desconhecimento (impedância infinita) da espessura da camada de difusão [29], [51].

Tabela 2.2: Formulação das variações da impedância de Warburg utilizada em modelos equivalentes.

Componente	Impedância
Impedância (infinita) de Warburg (Z_W)	$Z_W = \sigma (j\omega)^{-\frac{1}{2}} (1 - j)$ (2.10)
Impedância (finita) de Warburg (Z_W)	$Z_W = \sigma (j\omega)^{-\frac{1}{2}} (1 - j) \tanh \left(\delta \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \right)$ (2.11)

Sendo que σ representa o coeficiente de Warburg, ω a frequência angular, j representa a unidade imaginária, δ a espessura da camada de difusão *Nernst* e D o valor médio dos coeficientes de difusão. A equação de impedância de Warburg infinita só é válida se a camada de difusão for de espessura infinita, caso contrário a equação de impedância de Warburg finita torna-se mais abrangente devido às variáveis necessárias para a configurar.

2.3 Revisão dos modelos na literatura

Os circuitos equivalentes elétricos podem ser divididos em dois grandes grupos: baseados nos modelos de Thévenin e baseados na célula de Randles. O modelo equivalente de Thévenin é o mais comum na modelação de baterias [42], caracteriza-se pela sua simplicidade e facilidade de modelação. Por sua vez, a célula de Randles é também um modelo equivalente muito empregue quando se utiliza a EIS, pois introduz um condensador C_{DL} e uma resistência R_{CT} para simular os processos eletroquímicos. Estes modelos equivalentes são compostos por uma fonte de tensão e por diversos componentes elétricos que simulam o diferente comportamento eletroquímico da bateria tendo em conta os dados obtidos.

Com intuito de conhecer os modelos elétricos equivalentes baseados em impedância mais utilizados, fez-se um estudo na literatura. Como referido anteriormente, estes modelos são

baseados em medições EIS, que devido ao custo, duração da aquisição dos dados associados e complexidade geral conduzem a um menor número de trabalhos na literatura face às restantes alternativas. Na aquisição de um aparelho capaz de realizar medições de EIS é geralmente fornecido também um software capaz de criar os modelos equivalentes e de otimizar o valor dos parâmetros dos mesmos. Em alguns casos descritos, a técnica de EIS é utilizada juntamente com outras técnicas de obtenção dos parâmetros. Nestes casos, os circuitos desenvolvidos apresentam elementos e combinações que permitem a modelação da bateria exclusivamente através da técnica de EIS. Tentou-se procurar juntamente com os modelos equivalentes os algoritmos utilizados regularmente para extrair os valores dos parâmetros.

O trabalho [65] utiliza um Fractionary Order Model (FOM) para estimar os valores dos componentes do circuito equivalente da bateria de lítio, ilustrado na Figura 2.7. A escolha deste modelo justificou-se pela simplicidade. O método desenvolvido combina dois processos, em que o EIS é utilizado para identificar os parâmetros de ordem fracionária enquanto que pulsos de carregamento e descarregamento (HPPC) são utilizados para identificar os restantes componentes. Este modelo utiliza uma resistência R_{ohm} para representar a resistência óhmica pura da bateria enquanto que a resistência de transferência de carga (R_{ct}) está em paralelo com o primeiro componente de fase constante (CPE), formando um componente Z_{ARC} . Segue-se outro componente de fase constante (a 45°) que representa as frequências mais baixas, este elemento é usualmente referido como impedância de Warburg.

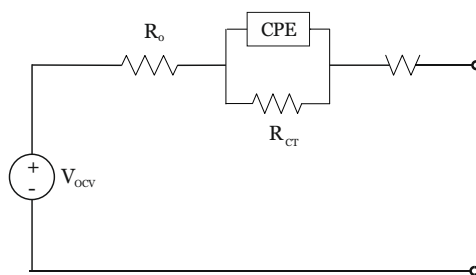


Figura 2.7: Modelo equivalente desenvolvido em [65].

Tal como em [65], em [57] também são utilizadas medições de EIS e HPPC na identificação dos parâmetros do modelo. Este modelo mantém os mesmos componentes do circuito elétrico equivalente de [65] ilustrado na Figura 2.7.

Em [66] os autores aplicaram o algoritmo meta-heurístico Differential Evolution (DE) para otimizar o valor dos parâmetros de um modelo equivalente proposto. Este modelo é formado por uma resistência óhmica seguida de uma combinação de CPE e R, como se ilustra na Figura 2.8.

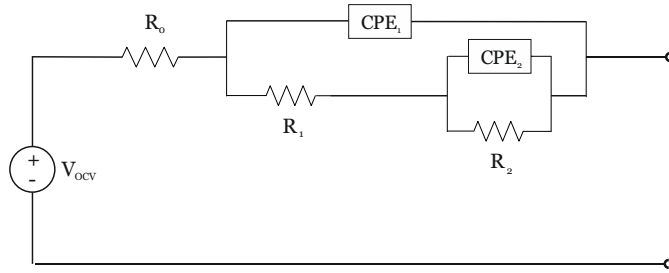


Figura 2.8: Modelo equivalente desenvolvido em [66].

Recentemente, em [63] foi feito um estudo sobre a modelação do CPE em três modelos equivalentes, ilustrados na Figura 2.9. O primeiro, Figura 2.9 (a), é composto por uma resistência ôhmica em série com um paralelo entre um CPE e uma resistência. O segundo, Figura 2.9 (b), introduz uma bobina em série com a resistência ôhmica e com o paralelo referido. Este modelo é também utilizado em [67]. O terceiro, Figura 2.9 (c), adiciona um segundo paralelo entre um CPE e uma resistência ao primeiro modelo estudado.

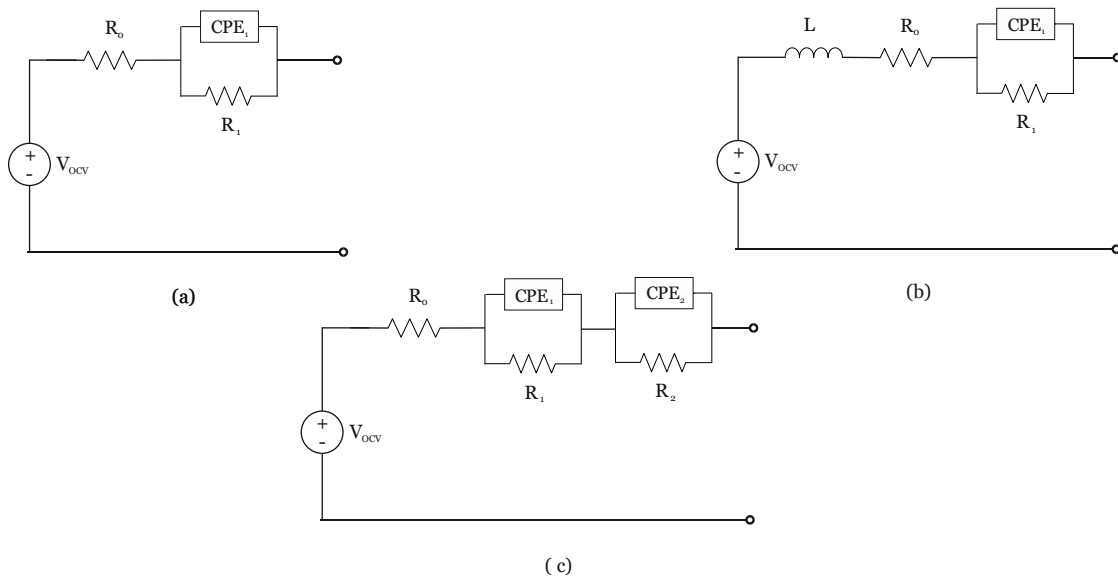


Figura 2.9: Modelos equivalentes (a), (b) e (c) desenvolvidos em [63].

Em [68] é utilizada uma estimação dos parâmetros do modelo equivalente através do método de mínimos quadrados. A qualidade dos resultados obtidos através deste método está relacionada com a estimativa inicial necessária de cada parâmetro. Como descrito, quando os parâmetros são inicialmente igualados a zeros podem ocorrer erros na aproximação, criando um *fitting* dos gráficos de Nyquist errado. Quando estes são inicialmente definidos para valores expectáveis ou próximos produzem melhores resultados. O modelo proposto em [68], ilustrado na Figura 2.10, é composto por três resistências ôhmica, uma bobina, dois CPE e uma impedância de Warburg.

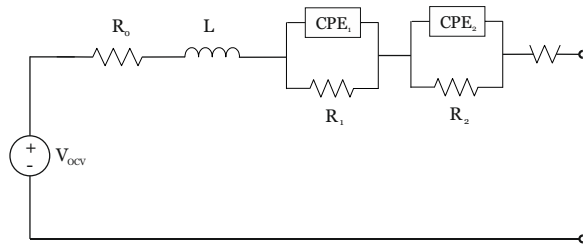


Figura 2.10: Modelo equivalente desenvolvido em [68].

Em [69] os parâmetros de dois modelos equivalentes são extraídos utilizando o algoritmo *Levenberg–Marquardt* (LEVM) e vários algoritmos meta-heurísticos, nomeadamente *Evolution, Simulated Annealing* (SA) e *Particle filter* (PF). Em [70] é utilizado o modelo ilustrado na Figura 2.11 que consiste na combinação de uma resistência ôhmica em paralelo com diferentes componentes (o primeiro com um condensador, o segundo com um CPE e o terceiro com uma resistência, um condensador e um CPE em série).

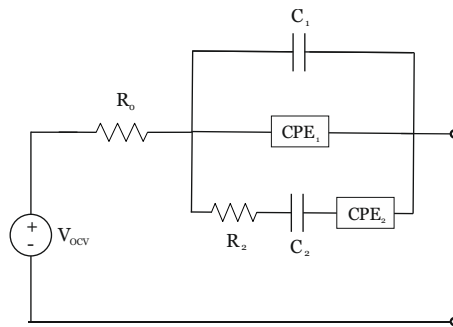


Figura 2.11: Modelo equivalente desenvolvido em [70].

O segundo circuito, ilustrado na Figura 2.12, tem por base medições de impedância de uma bateria de lítio. É formado por uma resistência ôhmica em série com um CPE que está em paralelo com uma resistência em série com um segundo CPE.

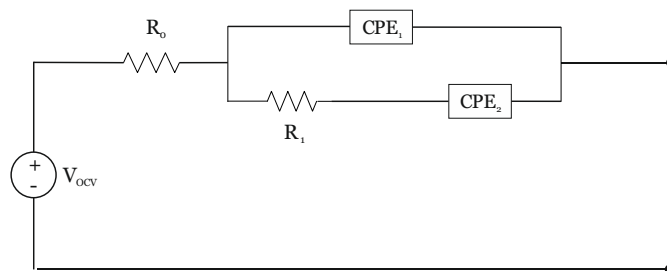


Figura 2.12: Modelo equivalente desenvolvido em [69].

Em [71] são usados quatro algoritmos de otimização meta-heurísticos: Genetic Algorithm (GA), Particle Swarm Optimization (PSO), Ageist Spider Monkey Optimization Algorithm (ASMO) e Differential Evolution (DE) para estimar os parâmetros de dois modelos equivalentes. Para verificar a assertividade destes algoritmos, são simulados carregamentos

e descarregamentos tendo em conta os diferentes valores dos parâmetros obtidos através dos diferentes algoritmos. Estes gráficos são depois comparados com os gráficos fornecidos pelo fabricante, fazendo assim uma comparação do desempenho dos métodos desenvolvidos.

O primeiro modelo, Figura 2.13(a), é composto por uma resistência ôhmica em série com uma resistência em paralelo com um condensador. Enquanto que o segundo modelo proposto, Figura 2.13(b), adiciona ao primeiro modelo um paralelo entre uma resistência e um condensador. Também em [60] é utilizado este modelo para modelar o comportamento de uma bateria e extrair os parâmetros que o caracterizam.

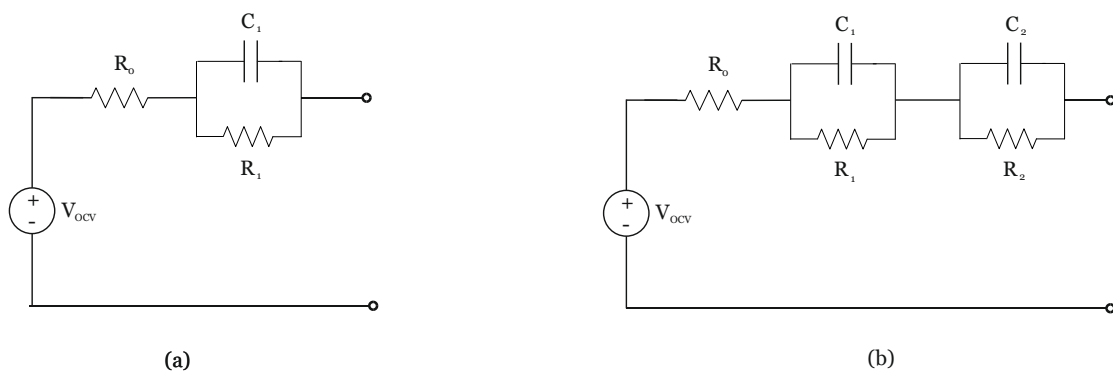


Figura 2.13: Modelo equivalente desenvolvido em [71].

2.4 Mecanismos de envelhecimento

À medida que as baterias de lítio são utilizadas, os seus ciclos de vida aumentam, o que deteriora o seu desempenho inicial. Durante a vida da bateria a sua resistência interna aumenta e a capacidade diminui, até chegar ao ponto de EOL, usualmente atingido quando esta perde 20% da sua capacidade inicial ou quando a sua resistência interna ultrapassa os 10 % do valor inicial [43]. Após este ponto, as baterias podem ser recicladas ou reutilizadas em aplicações de segunda vida menos exigentes. Estas aplicações requerem um conhecimento das propriedades atuais da bateria, nomeadamente a sua capacidade e preferencialmente a sua resistência interna, para que a sua utilização seja adaptada às suas condições. A EIS é um método utilizado na caracterização de baterias, utilizado com o intuito de saber o estado da mesma e quais os fenómenos eletroquímicos em evidência. Através desta técnica consegue-se averiguar o presente estado da bateria e, conseqüentemente, quais os mecanismos de envelhecimento mais relevantes durante os ciclos de vida passados. O indicador utilizado para avaliar o estado da bateria, comparando um desempenho específico com o desempenho original da mesma bateria, é SOH. Provém

do decréscimo da capacidade da célula e do aumento da resistência interna face aos valores iniciais [72], [73].

Para se determinar o valor do SOH é necessário realizar testes de degradação da bateria, em que a sua resistência interna aumenta e a capacidade diminui. Existem duas formas de testar a degradação numa bateria, através da aplicação de ciclos de vida (envelhecimento cíclico) ou testes de repouso programado (envelhecimento programado) [72]. O envelhecimento cíclico consiste no carregamento e descarregamento de uma bateria até uma paragem pré-definida, em que todas as variáveis são definidas, nomeadamente os métodos de carregamento e descarregamento, o tempo de repouso, a corrente aplicada, a profundidade de descarregamento (DOD) e a temperatura. Já o envelhecimento programado consiste no armazenamento de baterias com um SOC específico durante um predeterminado tempo a uma predeterminada temperatura. Ambos causam a degradação da bateria, mas diferem nos resultados obtidos e nos principais mecanismos de degradação. Em adição a estes métodos, as baterias também podem ser caracterizadas através de um método físico-químico em que as baterias são abertas e é feita uma análise aos seus componentes. As técnicas mais utilizadas neste processo são baseadas em raios x, microscopia eletrónica ou espectroscopia [72], [73].

Na literatura são identificados vários mecanismos de envelhecimento de uma bateria de lítio; crescimento da SEI, decomposição da SEI, revestimento de lítio ou formação de dendrites, perda de material ativo do ânodo, decomposição do eletrólito, alterações estruturais do cátodo, corrosão dos coletores de corrente e formação de CEI e redução da transferência de carga [72], [74] e [75]. Estes mecanismos levam à degradação da capacidade da bateria, nomeadamente a perda de iões de lítio e perda dos materiais ativos nos elétrodos. Por sua vez, estes efeitos são notados pelo decréscimo da capacidade da bateria face à capacidade original e também pelo decréscimo da disponibilidade de potência face à original. Estes mecanismos de degradação são causados por diferentes fatores, como por exemplo: temperatura, SOC, elevadas correntes de carregamento e descarregamento e gama de tensões de operação (tensões baixas e elevadas) [74].

Os principais mecanismos de degradação observados nos testes de envelhecimento cíclico são a perda do material ativo nos elétrodos e a formação de revestimento de lítio. Nos testes de envelhecimento programado, o principal mecanismo de degradação observado é a evolução de camadas na interface entre o eletrólito e os elétrodos [76].

O eletrólito da bateria está em constante contacto entre elétrodos para promover o transporte de iões de lítio durante o funcionamento da bateria. Como consequência deste contacto permanente, à medida que os ciclos de vida da bateria aumentam tende-se a

formar uma película sobre o ânodo composta pela decomposição do eletrólito, denominada de SEI. Forma-se principalmente nos primeiros ciclos de vida da bateria [73], [75]. Apesar de também acontecer no cátodo, esta formação é mais preponderante no ânodo [72].

O revestimento de lítio é descrito como um produto de reações parasitas ocorrentes durante o carregamento da bateria [75]. É formado pela precipitação do lítio na superfície do ânodo [73]. Durante a criação desta película, pode existir a constituição de dendrites na sua superfície. Estas formações acabam por deteriorar a conexão entre eletrólito e elétrodo, consomem material ativo de lítio e são também responsáveis por falhas no separador [73].

A exfoliação da grafite e a fratura de partículas de grafite são causadas pela redução do eletrólito dentro do elétrodo de grafite, intercalação do solvente e formação gasosa dentro da grafite. Estas levam à degradação acelerada do ânodo [75], [73].

A intercalação de lítio e o respetivo processo inverso causam uma variação no volume do eletrólito, o que por sua vez induz forças mecânicas nos elétrodos e aumentam a probabilidade de fraturas de partículas do cátodo e alteração da sua estrutura mecânica [73]. Para além das forças mecânicas a que o cátodo está sujeito, a dissolução de material ativo do cátodo é a principal causa da degradação do cátodo. Ocorre principalmente em cátodos constituídos por manganês e a dissolução deste no eletrólito influencia muito o envelhecimento da bateria [73], [75]. Também a formação de CEI (Interface Cátodo Eletrólito) influencia a disponibilidade do material ativo no cátodo [72].

Os coletores de corrente têm a função de conduzir corrente ao longo da bateria de uma forma uniforme, de modo a chegar a todos os elementos ativos [73]. Os materiais constituintes, alumínio para cátodos e cobre para ânodos, são propensos à corrosão [73]. A corrosão dos coletores de corrente pode ocorrer quando a bateria é descarregada em demasia ou quando a bateria é operada com um SOC baixo [75]. Por sua vez, esta corrosão destrói a uniformidade ao longo do coletor de corrente, havendo zonas em que a impedância aumenta, o que leva ao desenvolvimento de outros mecanismos de degradação.

Em baterias de lítio NMC os mecanismos de degradação mais ocorrentes e significativos são o revestimento de lítio, a decomposição de eletrólito, o crescimento e decomposição da SEI. Estes são responsáveis por 64 % dos casos, enquanto que os restantes são referentes à perda de material ativo nos elétrodos negativo e positivo [72].

Na Figura 2.14 estão representados os mecanismos de degradação, assim como os seus efeitos e a sua influência na bateria.

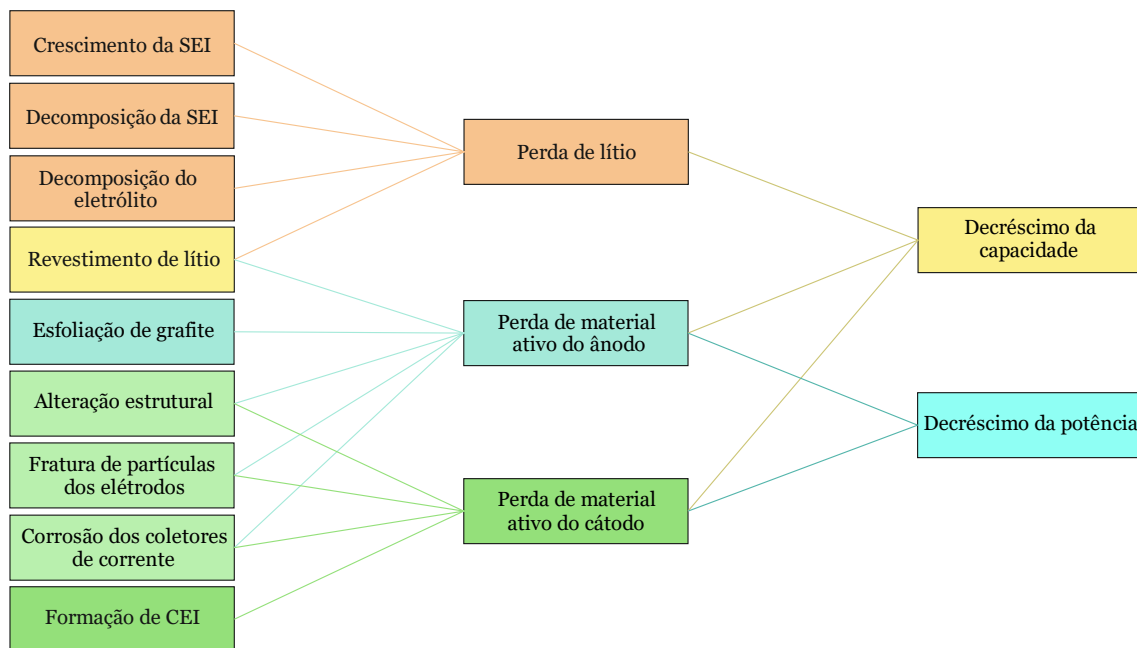


Figura 2.14: Mecanismos de degradação mais ocorrentes em baterias de lítio e os respectivos efeitos. Adaptado de [74].

Tal como retratado na Figura 2.14, as consequências da ação destes mecanismos de envelhecimento não são únicas para cada efeito. Não é possível criar uma ligação exclusiva entre um mecanismo e um efeito, pois alguns partilham os mesmos efeitos na bateria. Estes podem ser agrupados consoante a sua ação nos componentes das baterias [72], [74]:

- Perda de lítio, em que os iões de lítio são consumidos por reações parasitas como a formação de SEI, revestimento de lítio ou reações de decomposição [74];
- Perda de material ativo do ânodo, em que este não permite a inserção de lítio, devido à rutura das partículas constituintes, perda de contacto elétrico ou devido ao crescimento de películas que ocupam área do elétrodo previamente ativa [73], [74];
- Perda de material ativo do cátodo, em que este não permite a inserção de lítio, devido à rutura de partículas constituintes ou perda de contacto elétrico [73], [74].

Além destes três efeitos mais evidentes e preponderantes, em [73] é referido outro efeito relativo ao separador. A degradação do separador, como referido anteriormente, provém do revestimento de lítio e formação de dendrites. Além deste mecanismo, existe a diminuição e fecho dos poros constituintes proveniente do aumento de temperatura ou aumento dos ciclos da bateria [73].

Através da aplicação da técnica EIS é possível determinar o mecanismo de degradação em evidência numa bateria [75]. Os gráficos de Nyquist obtidos permitem determinar os mecanismos e a sua preponderância na bateria, como ilustrado na Figura 2.15.

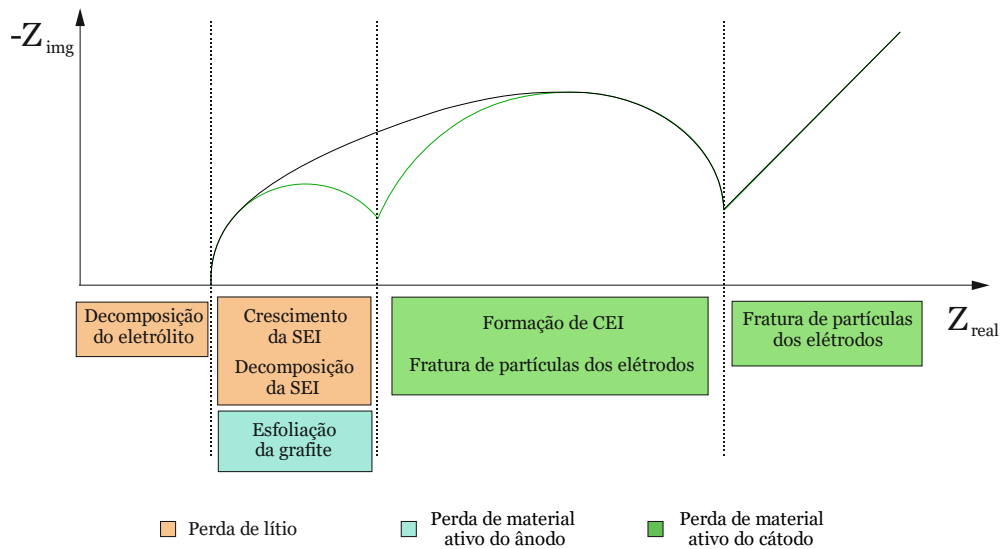


Figura 2.15: Gráfico de Nyquist com os mecanismos de degradação mais usuais nas diferentes áreas. A preto o gráfico original com 0 ciclos e a verde o gráfico com vários ciclos.

Estes efeitos tornam-se visíveis na utilização da bateria, em que a perda de lítio e as perdas dos materiais ativos nos elétrodos levam a um decréscimo da capacidade da bateria, enquanto que as perdas dos materiais ativos nos elétrodos por si só trazem um decréscimo na potência da bateria.

O estado de algumas variáveis intrínsecas à bateria, como o SOH e o SOC, assim como variáveis extrínsecas, como a temperatura ou a humidade, influenciam o envelhecimento das baterias [73]. À medida que estas variáveis chegam aos limites da sua operação (temperaturas altas, SOC baixo, humidade elevada, SOH muito próximo da EOL, ...), acabam por progressivamente acelerar a ação dos mecanismos de degradação. Os mecanismos de degradação descritos são catalisadores na aproximação da bateria ao seu EOL, pelo que influenciam de grande forma a utilização das baterias sob circunstâncias adversas [73].

2.5 Algoritmos de otimização meta-heurísticos

Os algoritmos meta-heurísticos bio-inpirados têm surgido como ferramentas úteis na otimização de problemas matemáticos. Estes algoritmos podem ser classificados em função do número de avaliações realizadas a cada iteração, podendo ser baseados numa trajetória (um único indivíduo ou agente) ou numa população de agentes que cooperam entre si ao explorar o espaço de procura multidimensional e, assim, encontrar soluções de elevada qualidade. De facto, tem-se verificado, nos últimos anos, uma clara tendência para a utilização de métodos meta-heurísticos populacionais sendo possível encontrar inúmeros

métodos na literatura, como por exemplo: Particle Swarm Optimization [77], Grey Wolf Optimizer [78], Whale Optimization Algorithm [79], Differential Evolution [88], Horse Herd Optimization Algorithm [80], Mayfly Optimization Algorithm [81] ou Chimp Optimization Algorithm [82]. Face à existência de uma grande quantidade destes algoritmos de otimização na literatura, pretendeu-se fazer uma revisão dos mais utilizados em processo similares ao abordado neste trabalho.

2.5.1 Particle Swarm Optimization (PSO)

O algoritmo Particle Swarm Optimization (PSO) baseia-se no comportamento dinâmico encontrado em grupos de vários animais, nomeadamente em peixes e pássaros [77]. Estes adaptam o seu trajeto tendo em conta o seu objetivo. O movimento realizado é diferente quando a tarefa consiste em encontrar comida, parceiro/a ou identificar predadores. No algoritmo, cada indivíduo da população é representado por uma partícula (ou agente) que, por sua vez, representa uma possível solução. Este algoritmo pretende envolver a população na procura de uma solução ótima, avaliando o desempenho de cada partícula tendo em conta uma função objetivo. A cada iteração é atribuída uma velocidade a cada partícula, tendo em conta o seu melhor desempenho ($xpbest$) e o melhor desempenho da população ($xgbest$). Através das equações (2.12) e (2.13), as partículas atualizam a sua velocidade e posição [83].

$$v_{a,d}(it + 1) = \chi v_{a,d}(it) + c_1 r_1 (xpbest_{a,d}(it) - x_{a,d}(it)) + c_2 r_2 (xgbest_d(it) - x_{a,d}(it)) \quad (2.12)$$

$$x_{a,d}(it + 1) = x_{a,d}(it) + v_{a,d}(it + 1) \quad (2.13)$$

Em que it representa a iteração atual, a o agente, $v_{a,d}$ a velocidade do agente na iteração it , χ o fator de inércia, d a dimensão do problema de otimização, $x_{a,d}$ a posição do agente na iteração it , c_1 e c_2 as constantes de aceleração cognitiva e social, r_1 e r_2 os números aleatórios com uma distribuição uniforme entre $[0, 1]$, $xpbest_a$ a melhor posição encontrada pelo agente a até ao momento e $xgbest_d$ a melhor posição global da população até o momento.

2.5.2 Grey Wolf Optimizater (GWO)

O algoritmo Grey Wolf Optimizater (GWO) é inspirado no comportamento social dos lobos cinzentos [78]. Estes vivem em alcateias (população) com uma hierarquia e uma técnica de caça bem definidas. O membro dominante da alcateia é o *alpha* que está encarregue pelo controlo da alcateia e das suas ações. No segundo nível hierárquico encontra-se o lobo que ajuda o *alpha* nas tomadas de decisão e imposição das regras na população, designado de *beta*. No terceiro nível hierárquico encontra-se o lobo delta, seguindo-se os lobos *omega* (subordinados pelos lobos nos níveis acima). Também a caça partilha os níveis hierárquicos do comportamento da alcateia, desta forma a melhor posição da solução global é denominada de *alpha* (x_α), a segunda melhor de *beta* (x_β) e a terceira de *delta* (x_δ). A técnica da caça pode ser dividida em quatro etapas: cercar, caçar, atacar e procurar a presa.

Estas quatro etapas estão interligadas, onde os parâmetros de controlo A_d e g estabelecem o equilíbrio entre os mecanismos de diversificação e de intensificação, descritos pelas equações (2.14) e (2.15):

$$A_d = 2 g r_1 - g \quad (2.14)$$

$$g = 2 - 2 \frac{it}{iter_{max}} \quad (2.15)$$

Em que r_1 é um número aleatório com uma distribuição uniforme entre $[0, 1]$ e $iter_{max}$ representa o número máximo de iterações permitidas.

A etapa de procura da presa favorece o mecanismo de diversificação, obrigando os agentes a divergir da melhor solução global encontrada até ao momento. Isto acontece quando $|A_d| > 1$; nas restantes etapas o mecanismo favorecido é o de intensificação, onde os agentes são forçados a descobrir novas soluções perto da melhor solução global até ao momento. Através destes mecanismos é favorecida a procura de uma nova posição através das equações (2.16), (2.17) e (2.18):

$$\begin{aligned} D_{\alpha,d} &= |C_d x_{\alpha,d}(it) - x_{\alpha,d}(it)|, D_{\beta,d} = |C_d x_{\beta,d}(it) - x_{\alpha,d}(it)|, \\ D_{\delta,d} &= |C_d x_{\delta,d}(it) + x_{\alpha,d}(it)| \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$s_{1,d} = x_{\alpha,d}(it) - A_d D_{\alpha,d}, s_{2,d} = x_{\beta,d}(it) - A_d D_{\beta,d}, s_{3,d} = x_{\delta,d}(it) - A_d D_{\delta,d} \quad (2.17)$$

$$x_{a,d}(it + 1) = \frac{s_{1,d} + s_{2,d} + s_{3,d}}{3} \quad (2.18)$$

Onde $D_{\alpha,d}$, $D_{\beta,d}$ e $D_{\delta,d}$ representam a distância entre os agentes, C_d é um número aleatório com uma distribuição uniforme entre $[0, 2]$, $x_{\alpha,d}$, $x_{\beta,d}$ e $x_{\delta,d}$ representam as posições dos agentes α , β e δ , respectivamente e $x_{a,d}$ representa a posição do agente a .

2.5.3 Whale Optimization Algorithm (WOA)

O Whale Optimization Algorithm (WOA) simula o comportamento das baleias-de-bossa na procura por alimento [79]. Estas baleias têm uma técnica de caça muito característica, na qual formam uma rede de bolhas para trazer o cardume mais próximo da superfície e começar o ataque. Esta técnica pode ser dividida em três etapas: circundar a presa, caçar com rede de bolhas e procurar a presa.

A primeira etapa favorece o mecanismo de intensificação em que os agentes reconhecem a localização da presa e circundam-na. Os agentes movimentam-se fazendo uma busca local tendo em conta a melhor posição obtida até ao momento. Este comportamento pode ser descrito por (2.19) e (2.20):

$$D_{a,d} = |C_d xgbest_d(it) - x_{a,d}(it)| \quad (2.19)$$

$$x_{a,d}(it + 1) = xgbest_d(it) - A_d D_{a,d} \quad (2.20)$$

Em que a representa o agente, $D_{a,d}$ representa a distância entre os agentes, it indica a iteração atual, A_d representa um parâmetro de controlo que varia entre $[-\beta, \beta]$, β é um fator decrescente em função das iterações, C_d um número aleatório com uma distribuição uniforme entre $[0,2]$, $x_{a,d}$ é a posição do agente a e $xgbest_d$ é a melhor posição global da população.

A próxima etapa simula o comportamento das baleias na ação de caça através da técnica da rede de bolhas. Esta ação pode ser dividida em dois processos que favorecem o mecanismo de intensificação. O primeiro processo consiste numa pesquisa local aleatória em função de um determinado raio de ação (distância entre agentes) e o segundo estabelece uma trajetória, em espiral, do agente até à melhor solução encontrada até ao momento. O equilíbrio e harmonia destes processos são controlados em função de uma probabilidade (p), pelo que na simulação se atribui uma probabilidade de 50%. Esta etapa é descrita pelas equações (2.21) e (2.22).

$$D'_{a,d} = |x_{gbest,d}(it) - x_{a,d}(it)| \quad (2.21)$$

$$x_{a,d}(it + 1) = \begin{cases} x_{gbest,d}(it) - A_d D_{a,d}, & p < 0,5 \\ D'_{a,d} e^{bl} \cos(2\pi U) + x_{gbest,d}(it), & p \geq 0,5 \end{cases} \quad (2.22)$$

Em que $D'_{a,d}$ é a distância entre o agente a e a melhor solução encontrada até ao momento, bl é a contante que define a forma da espiral logarítmica, e U um número aleatório com uma distribuição uniforme entre $[-1,1]$.

A última etapa favorece o mecanismo de diversificação e consiste na procura da presa. A nova posição do agente a é determinada com base na posição de um outro agente escolhido aleatoriamente e pertencente à população. Esta etapa é dada pelas equações (2.23) e (2.24).

$$D_{a,d} = |C_d x_{r,a,d}(it) - x_{a,d}(it)| \quad (2.23)$$

$$x_{a,d}(it + 1) = x_{r,a,d}(it) - A_d D_{a,d} \quad (2.24)$$

Onde $x_{r,a,d}$ representa a posição de um agente escolhido aleatoriamente.

2.5.4 Differential Evolution (DE)

O algoritmo Differential Evolution (DE), inicialmente proposto em [84], baseia-se na evolução e na seleção natural das espécies, onde os indivíduos (agentes) com maior aptidão sobrevivem, prosperam e geram novos descendentes. Inicialmente, os agentes são distribuídos aleatoriamente pelo espaço de procura multidimensional e, através das operações de mutação e cruzamento, são gerados novos agentes que convergem para a melhor solução global. O seu desempenho depende fortemente da operação de mutação e da operação de cruzamento escolhidas (binomial ou exponencial). Este algoritmo divide-se em três etapas principais: mutação, cruzamento e seleção [84], [85], [86]. Um agente (a_i) selecionado aleatoriamente sofre uma operação de mutação que provém de uma diferença vetorial entre agentes (a_2 e a_3), ponderada pelo fator de mutação (F). Assim, a posição do novo agente ($m_{a,d}$), dada pelo processo de mutação, é descrita pela seguinte equação:

$$m_{a,d}(it) = x_{a1,d}(it) + F (x_{a2,d}(it) - x_{a3,d}(it)) \quad (2.25)$$

Onde $x_{a1,d}$, $x_{a2,d}$ e $x_{a3,d}$ representam agentes mutuamente exclusivos selecionados aleatoriamente e F o fator de mutação que varia entre $[0, 2]$.

Na etapa do cruzamento, tipicamente, aplica-se a técnica binomial ou a exponencial. A técnica binomial, mais utilizada na literatura, garante que o agente gerado pela operação de cruzamento tenha uma componente (dimensão) do agente criado pela operação de mutação, equação (2.26):

$$u_{a,d}(it) = \begin{cases} m_{a,d}(it), & \text{se } (r_1 \leq CR \text{ ou } J = r_2) \\ x_{a,d}(it), & \text{se } (r_1 > CR \text{ ou } J \neq r_2) \end{cases} \quad (2.26)$$

Onde $u_{a,d}$ representa o agente gerado pela operação de cruzamento, CR o fator de cruzamento com valor entre $[0,1]$, r_1 é um número aleatório com uma distribuição uniforme entre $[0,1]$, r_2 um número inteiro aleatório entre $[1,d]$, d a dimensão do problema de otimização e J um número inteiro entre $[1, d]$.

A etapa de seleção, de forma elitista, permite selecionar o agente com maior aptidão. Se o agente gerado pela operação de cruzamento apresenta um melhor desempenho (aptidão) que o agente que lhe deu origem ($x_{a,d}$), este transita para a geração seguinte. Caso não se verifique, o agente gerado pela operação de mutação não transita para a próxima geração, como demonstrado na equação (2.27):

$$\begin{cases} \text{se } f(u_a(it)) \leq f(x_a(it)), \text{então } x_a(it + 1) = u_a(it) \\ \text{se } f(u_a(it)) > f(x_a(it)), \text{então } x_a(it + 1) = x_a(it) \end{cases} \quad (2.27)$$

Capítulo 3

Hardware desenvolvido e procedimento experimental

Neste capítulo pretende-se fazer uma descrição dos equipamentos utilizados no trabalho experimental, assim como as montagens necessárias, programação envolvida e algoritmos pesquisados e desenvolvido. O funcionamento normal de uma bateria depende de diversos fatores intrínsecos e extrínsecos, em que o estado da bateria e as suas características de funcionamento são alteradas. Um dos principais fatores extrínsecos é a temperatura, pelo que foi necessária a criação de uma câmara térmica para manter a temperatura constante, com diferentes valores, durante os testes. Desenvolveu-se um *setup* experimental com o intuito de aplicar a técnica EIS a uma bateria sob diferentes condições de operação (temperatura e SOC). Para isso, desenvolveu-se o *hardware* e o *software* necessários para implementar os testes de impedância. Pretendeu-se utilizar os resultados obtidos dos testes EIS para modelar a bateria testada criando, desta forma, um modelo da bateria Li-ion. Para completar este estudo implementou-se o mesmo teste sob várias temperaturas e aplicou-se um processo de envelhecimento cíclico de modo a avaliar a alteração dos gráficos de Nyquist obtidos e, conseqüentemente, verificar as alterações no estado da bateria. Além disso, foi desenvolvido um algoritmo de otimização meta-heurístico para determinar os valores dos componentes do modelo equivalente desenvolvido.

3.1 Hardware desenvolvido

O ambiente de implementação da unidade de controlo e aquisição de dados dos procedimentos experimentais escolhido foi o *Matlab*[®]. Esta está ligada a uma fonte de alimentação Rigol DP811A utilizada no carregamento a corrente constante e tensão contante (CC/CV) da bateria a uma carga resistiva Rigol DL3021A utilizada no descarregamento CC da bateria, a um multímetro digital Rigol DM3058E e a um microcontrolador e a uma placa de medição EIS Analog Devices CN0510. A comunicação entre os equipamentos Rigol e a unidade de controlo e aquisição é feita através do protocolo de comunicação *Standard Commands for Programmable Instruments* (SCPI). Enquanto que a comunicação entre o microcontrolador e a placa de testes é realizada através do

protocolo Serial RS-232. A bateria testada foi uma SAMSUNG SDI ICR18650-26H, com capacidade de 2600 mAh, tensão nominal de 3,6 V e sem qualquer uso prévio [87].

A aplicação da técnica EIS foi feita com uma periodicidade predefinida, pelo que a sua montagem permite o acoplamento e desacoplamento sem interferência nos outros circuitos. O circuito de aquecimento da câmara térmica é composto por uma segunda fonte de alimentação e um elemento resistivo, ambos controlados através de um microcontrolador. A temperatura foi medida utilizando três termístores NTC de 10 k Ω , dois situados em extremos opostos da câmara térmica e um outro na superfície da bateria. O valor da temperatura é extrapolado utilizando a equação *Steinhart-Hart*. A temperatura interior da câmara térmica foi determinada pela média dos valores obtidos por segundo pelos sensores de temperatura referidos anteriormente.

A câmara térmica foi construída com placas de MDF, um tampo de vidro e uma cobertura de XPS, que permitiu também mitigar as oscilações de temperatura sentidas nas experiências e reduzir o tempo necessário para atingir as temperaturas desejadas, e está mostrada na Figura 3.1. Os equipamentos utilizados, associados à câmara e ao procedimento experimental, estão ilustrados na Figura 3.2.

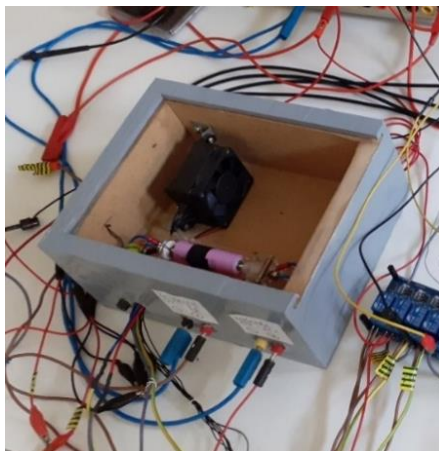


Figura 3.1: Câmara térmica desenvolvida.

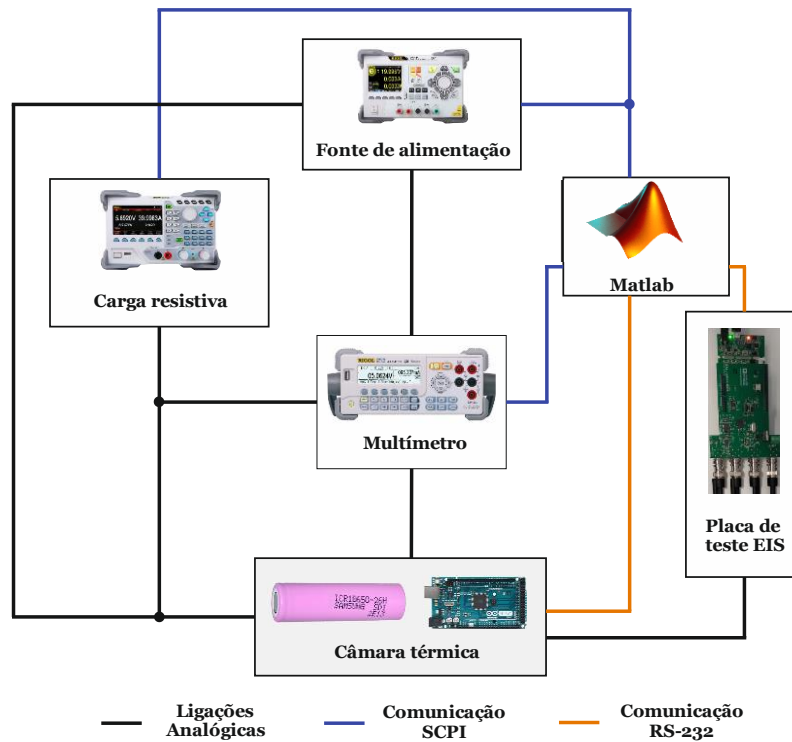


Figura 3.2: Diagrama da montagem dos equipamentos utilizados com a legenda das ligações entre eles.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Aplicação da técnica EIS

Os testes EIS decorreram antes do início do envelhecimento cíclico e após o final deste. Sendo que o primeiro teste foi feito com 0 ciclos e o segundo com 100 ciclos de vida. A placa de testes utilizada foi a Analog Devices CN0510. As frequências de teste variaram entre $0,5 \text{ Hz}$ e 2000 Hz , com cinquenta valores distribuídos ao longo do intervalo. Estes intervalos foram escolhidos experimentalmente para incluir a parte indutiva e as frequências médias do gráfico de Nyquist.

Na Figura 3.3 está ilustrada a sequência de procedimentos a realizar na aplicação da técnica EIS. Esta aplicação envolve quatro ações: repouso, aplicação do teste EIS, carregamento e descarregamento.

O programa de carregamento começa por inicializar as variáveis necessárias no decorrer do programa e estabelece uma ligação com a fonte eletrónica e o multímetro digital. Inicializa-se uma função que faz três medições de tensão na bateria e que verifica se a média destas é inferior a 4,2 V. Se for maior ou igual a este valor, significa que a bateria se encontra carregada e por isso o programa termina. Se a condição se verificar, inicia-se o primeiro estágio do método de carregamento CC/CV, através da aplicação de uma corrente constante. A corrente a aplicar é de 1,3 A até o limite de 4,2 V ser atingido. Quando este é atingido, o nível de tensão é definido em 4,2 V e a corrente aplicada decresce até ao patamar mínimo definido de 0,2 A. Quando a corrente é menor que este valor, o carregamento é finalizado. Um limite máximo de 4,25 V foi aplicado como critério de segurança.

O programa de descarregamento CC desenvolvido começa por inicializar as variáveis do programa e estabelece uma ligação com a carga eletrónica e o multímetro digital. Para efetuar o descarregamento, a bateria é submetida a uma corrente contínua de 1,3 A até se atingir o valor de SOC pretendido ou a tensão de cut-off de 2,75 V [87]. Quando a tensão da bateria é inferior a estes limites, o descarregamento termina.

Existem vários métodos na literatura para determinar o SOC da bateria, os mais utilizados são o da contagem de Coulomb, da tensão em circuito aberto, de *lookup table* ou através de modelos equivalentes [93], [56]. A contagem de Coulomb foi utilizada neste trabalho para determinar a paragem correspondente ao SOC pretendido [93]. Simultaneamente, foi utilizada a técnica de tensão em circuito aberto suportada pelos dados do fabricante como backup. No final, os dados obtidos através desta técnica são utilizados na criação de gráficos comparativos.

O fabricante da bateria aconselha o tempo de repouso de uma hora entre o carregamento e o descarregamento [87]. Porém, verificou-se que seria necessário um repouso de 2 horas antes da aplicação do EIS. Assim, experimentalmente, utilizou-se duas horas após cada carregamento e descarregamento, pois a corrente utilizada de 1,3 A foi maior que a testada em [87], 520 mA. Desta forma o fabricante informa que a capacidade relativa descarregada teria um decréscimo de 5% [87].

3.3 Modelos matemáticos

Pretendeu-se desenvolver um algoritmo que replicasse os gráficos de Nyquist obtidos com o menor erro possível. Desta forma seria possível adequar o algoritmo para extração dos valores dos componentes elétricos utilizados no modelo equivalente, permitindo a modelação da bateria para as condições testadas.

3.3.1 Modelos utilizados

O primeiro modelo, ilustrado na Figura 3.5, simula a curva obtida na secção capacitiva do gráfico de Nyquist. O modelo equivalente definido é composto por uma fonte de tensão, uma resistência e um elemento ZARC. Através do circuito da Figura 3.5 foi possível desenvolver a expressão da impedância deste circuito tendo em conta as expressões definidas na Tabela 2.1:

$$Z = R_0 + Z_{ARC} = R_0 + CPE // R_1 = R_0 + \frac{R_1}{(R_1 Q(j\omega)^{\alpha_1}) + 1} \quad (3.1)$$

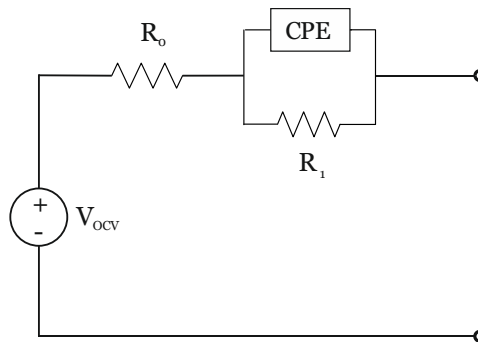


Figura 3.5: Modelo equivalente elétrico de impedância desenvolvido

A escolha deste modelo equivalente elétrico justifica-se pela análise dos gráficos obtidos experimentalmente da Figura 3.6. Pelas medições EIS foi possível concluir que os gráficos de Nyquist conseguidos não demonstravam um segundo semicírculo na região da resistência da transferência de carga, justificando a escolha da utilização de apenas um componente Z_{ARC} . Da mesma análise concluiu-se também que não se obteve dados na região de baixas frequências, pelo que a adição de outro elemento de fase constante (impedância de Warburg) não é necessária. Já a variação do α_1 leva o componente CPE a demonstrar um comportamento variável, nomeadamente um comportamento capacitivo ($\alpha_1 = 1$), resistivo ($\alpha_1 = 0$) ou uma combinação entre eles ($0 < \alpha_1 < 1$).

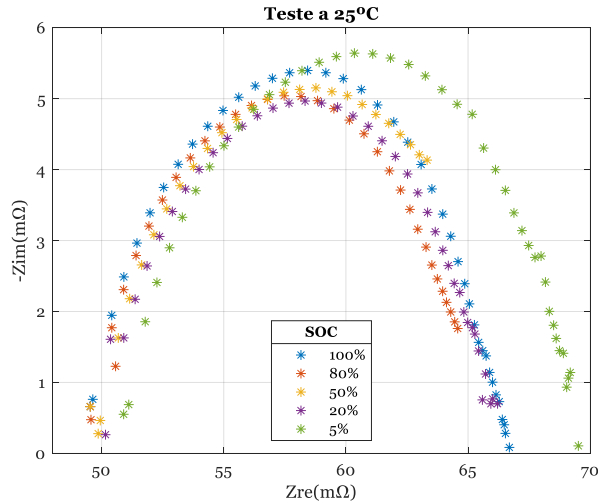


Figura 3.6: Gráfico de Nyquist de uma bateria SAMSUNG ICR18650-26H a 25°C.

Após testes experimentais verificou-se que era possível a inclusão da parte indutiva no gráfico sem deterioramento da qualidade dos resultados obtidos. Assim, foi selecionado um segundo modelo, ilustrado na Figura 3.7, que contempla uma bobina no circuito elétrico equivalente. O modelo equivalente definido é composto por uma fonte de tensão, uma bobina, uma resistência e um elemento ZARC. A bobina (L) corresponde à parte indutiva, a resistência individual (R_0) representa a resistência puramente óhmica da bateria e um elemento Z_{ARC} corresponde ao semicírculo visível nos gráficos da Figura 3.6.

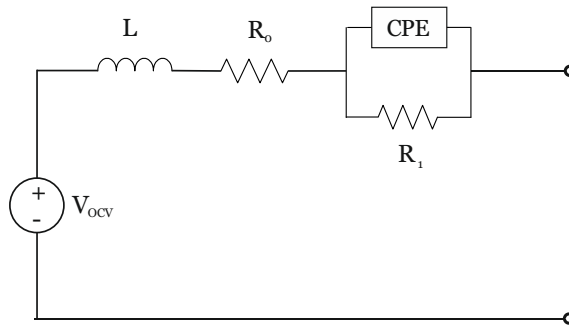


Figura 3.7: Modelo equivalente elétrico de impedância desenvolvido.

Partindo do modelo definido na Figura 3.7, foi possível desenvolver a expressão da impedância deste circuito tendo em conta as expressões definidas na Tabela 2.1:

$$Z = L + R_0 + Z_{ARC} = L + R_0 + CPE // R_1 = j\omega L + R_0 + \frac{R_1}{(R_1 Q(j\omega)^{\alpha_1}) + 1} \quad (3.2)$$

A escolha deste modelo justifica-se pela análise dos gráficos de Nyquist obtidos através de medições EIS. Nos modelos equivalentes elétricos os componentes constituintes retratam os processos eletroquímicos existentes na bateria previamente descritos, pelo que cada

componente adicionado corresponde a uma alteração na simulação visível no gráfico de Nyquist. Cada adição de componentes ao circuito equivalente tem de ter um fundamento na eletroquímica da bateria, pelo que a adição excessiva de elementos acaba por aumentar a complexidade do modelo e da identificação dos parâmetros.

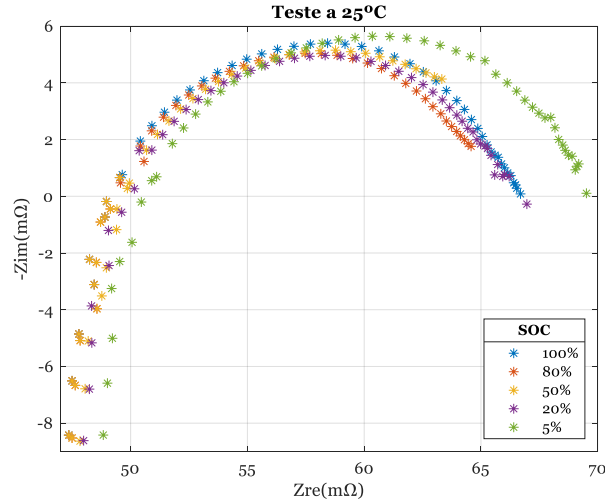


Figura 3.8: Gráfico de Nyquist de uma bateria SAMSUNG ICR18650-26H a 25°C com a parte indutiva.

3.3.2 Formulação do problema

O objetivo da formulação do problema consiste na minimização do erro entre os dados medidos experimentalmente e os dados estimados. Na literatura, este erro é frequentemente quantificado por meio dos seguintes índices de desempenho [83]:

Erro absoluto (AE):

$$AE = \sum_{i=1}^N |Z_i - \hat{Z}_i| \quad (3.3)$$

Erro médio absoluto (MAE):

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \hat{Z}_i| \quad (3.4)$$

Soma residual dos quadrados (SSE):

$$SSE = \sum_{i=1}^N (Z_i - \hat{Z}_i)^2 \quad (3.5)$$

Erro quadrático médio (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \hat{Z}_i)^2} \quad (3.6)$$

Com N a representar o conjunto de pontos medidos experimentalmente, i o número inteiro representativo do ponto experimental (compreendido entre $[1, N]$) e Z_i e \hat{Z}_i o valor da impedância medida experimentalmente e estimada, respetivamente.

A formulação escolhida para quantificar o erro foi a AE. No entanto, devido à diferença entre as ordens de grandeza que caracterizam as partes real e imaginária da impedância, surgiu a necessidade de mapear os valores obtidos entre $[0, 1]$, de acordo com a seguinte fórmula:

$$Z_n = \frac{(Z_{n,max} - Z_{n,min})(Z_i - Z_{min})}{(Z_{max} - Z_{min})} + Z_{n,min} \quad (3.7)$$

Onde $Z_{n,max}$ é o valor máximo definido para o intervalo de normalização ($Z_{n,max} = 1$), $Z_{n,min}$ o valor mínimo definido para o intervalo de normalização ($Z_{n,min} = 0$), Z_i a impedância medida experimentalmente e Z_{max} e Z_{min} os valores máximo e mínimo da impedância medida experimentalmente. Assim, através da equação (3.3) é possível definir a função objetivo do problema de otimização através da seguinte expressão:

$$F_{obj} = \min \sum_{i=1}^N |Z_{r,i} - \hat{Z}_r| + |Z_{im} - \hat{Z}_{im}| \quad (3.8)$$

Em que $Z_{r,i}$ representa os valores da parte real da impedância obtida experimentalmente, \hat{Z}_r os valores estimados da parte real da impedância, Z_{im} os valores da parte imaginária da impedância obtida experimentalmente e \hat{Z}_{im} os valores estimados da parte imaginária da impedância. Após a formulação do problema, foi necessário adaptar e desenvolver uma metodologia para identificar o valor dos parâmetros que caracterizam o modelo equivalente correspondente. Trata-se de um problema de otimização, objetivando a extração de um conjunto de parâmetros que permita caracterizar com fiabilidade e robustez os dados experimentais obtidos.

Capítulo 4

Resultados experimentais

No presente capítulo apresentam-se os resultados obtidos experimentalmente relativos aos testes com e sem envelhecimento (0 e 100 ciclos de vida). Estes são exibidos graficamente através dos gráficos de Nyquist para as diferentes condições de operação, *i.e.*, diferentes valores de SOC e de temperatura.

4.1 Perfis de impedância

4.1.1 Com 0 ciclos de vida

A Figura 4.1 apresenta os dados medidos experimentalmente através dos gráficos de Nyquist para as diferentes condições de temperatura e de SOC, aplicadas a uma bateria com 0 ciclos de vida.

Analisando a Figura 4.1 é possível concluir que a zona capacitiva (semicírculo) é extremamente influenciada pela temperatura e por níveis de SOC reduzidos. Em particular, a área dos semicírculos da zona capacitiva diminui à medida que a temperatura aumenta. No entanto, para níveis de SOC reduzidos (5%) verifica-se um aumento da área do semicírculo face aos restantes.

Já a resistência puramente ôhmica é influenciada pelos níveis de temperatura e de SOC. Em concreto, verifica-se uma diminuição da resistência R_0 com o aumento do SOC e, também, um ligeiro aumento da resistência R_0 com os crescentes níveis de temperatura.

Através das Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3 é possível quantificar a progressão de alguns pontos característicos, *i.e.*, dos valores de R_0 e do máximo da parte imaginária da impedância.

A Tabela 4.1 mostra os valores da resistência puramente ôhmica e o valor máximo da parte imaginária da impedância para os testes a 25 °C com a bateria a 0 ciclos. Já a Tabela 4.2 e a Tabela 4.3 mostram a evolução dos pontos característicos para a temperatura de 35 °C e 45 °C, respetivamente.

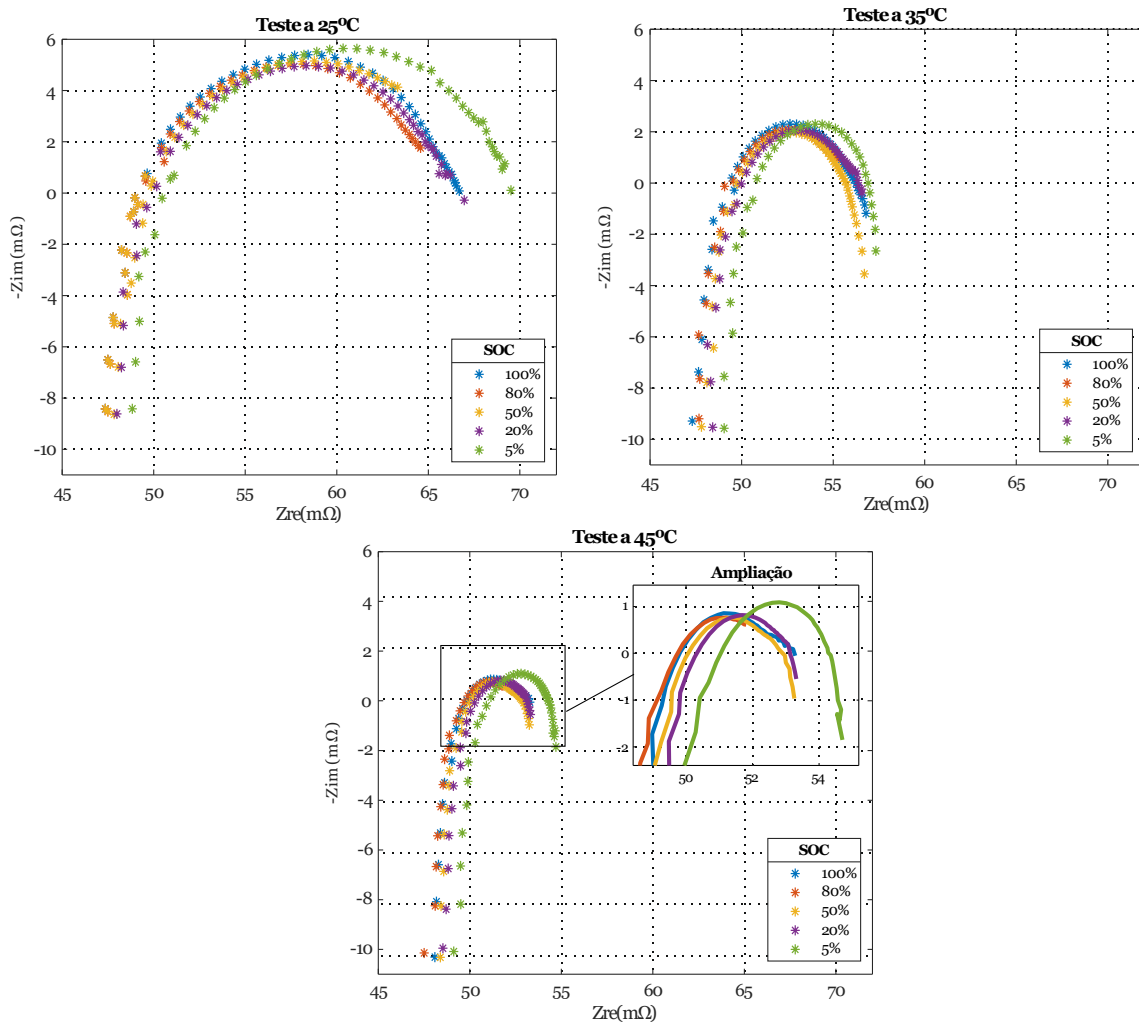


Figura 4.1: Gráficos de Nyquist obtidos nos testes com o ciclos a 25 °C, 35 °C e 45 °C.

Como referido anteriormente, analisando as Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3 verifica-se um decréscimo da resistência R_0 à medida que o SOC aumenta. No entanto, esta resistência aumenta ligeiramente à medida que a temperatura sobe. Conclui-se ainda que a frequência para a qual se deteta esta resistência não é constante. O valor máximo da parte imaginária da impedância é pouco dependente do valor do SOC, mas é praticamente uniforme com a temperatura.

Para a mesma temperatura, o valor máximo da parte imaginária da impedância reduz-se desde o nível de 5% de SOC até ao nível de 50% de SOC. No entanto, após serem atingidos os 50% do SOC, verifica-se um aumento do valor máximo da parte imaginária da impedância até se atingir os 100% de SOC, com exceção para o teste realizado a 25 °C.

As frequências onde ocorrem o valor máximo da parte imaginária da impedância e a resistência R_0 não têm uma progressão linear. Em particular, para a resistência R_0 verifica-se um decréscimo da frequência com o aumento da temperatura. Já para o valor máximo

da parte imaginária é praticamente constante para os testes a 35 °C e 45 °C, no entanto verifica-se uma maior variabilidade para o teste a 25 °C.

Tabela 4.1: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária nos testes a 25 °C com a bateria a o ciclos.

	SOC				
	5%	20%	50%	80%	100%
R_0 (mΩ)	50,5779	49,9861	49,6898	49,3430	49,0892
Frequência (Hz):	693,9913	647,5673	654,7201	669,6128	699,7661
Valor máximo da parte imaginária da impedância (mΩ)	5,6414	4,9671	5,1516	5,0405	5,3973
Frequência (Hz):	40,7630	48,2810	40,7630	57,1860	48,2810

Tabela 4.2: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária nos testes a 35 °C com a bateria a o ciclos.

	SOC				
	5%	20%	50%	80%	100%
R_0 (mΩ)	50,7948	50,0036	49,7786	49,3635	49,5198
Frequência (Hz):	452,3102	431,5523	430,2445	466,0415	469,2561
Valor máximo da parte imaginária da impedância (mΩ)	2,2980	2,0593	1,9915	2,0838	2,3051
Frequência (Hz):	95,0220	95,0220	95,0220	95,0220	95,0220

Tabela 4.3: Resistência puramente ôhmica e o valor máximo da parte imaginária nos testes a 45 °C com a bateria a 0 ciclos.

	SOC				
	5%	20%	50%	80%	100%
R_0 (m Ω)	51,0452	50,3251	50,0669	49,7487	49,8084
Frequência (Hz):	335,7695	295,8507	292,8481	297,8080	315,9446
Valor máximo da parte imaginária da impedância (m Ω)	1,0897	0,8164	0,7592	0,7640	0,8577
Frequência (Hz):	95,0220	95,0220	95,0220	80,2250	112,5400

4.1.2 Com 100 ciclos de vida

Após a conclusão do envelhecimento cíclico de 100 ciclos, aplicou-se a técnica de EIS para determinar novamente a impedância da bateria. A Figura 4.2 apresenta os dados obtidos experimentalmente através dos gráficos de Nyquist para as diferentes condições de temperatura e SOC aplicadas.

Analisando a Figura 4.2, é possível concluir que existem diferenças nos gráficos relativos à bateria com o ciclos de vida (Figura 4.1). O semicírculo continua a ser extremamente influenciado pela temperatura e por níveis de SOC reduzidos (a sua área diminui à medida que a temperatura aumenta). No entanto, para a mesma temperatura, verifica-se uma translação para a direita à medida que o SOC diminui.

Verifica-se ainda que a resistência puramente ôhmica é influenciada pelos níveis de temperatura e de SOC. Para a mesma temperatura, à medida que o SOC aumenta verifica-se uma diminuição da resistência R_0 .

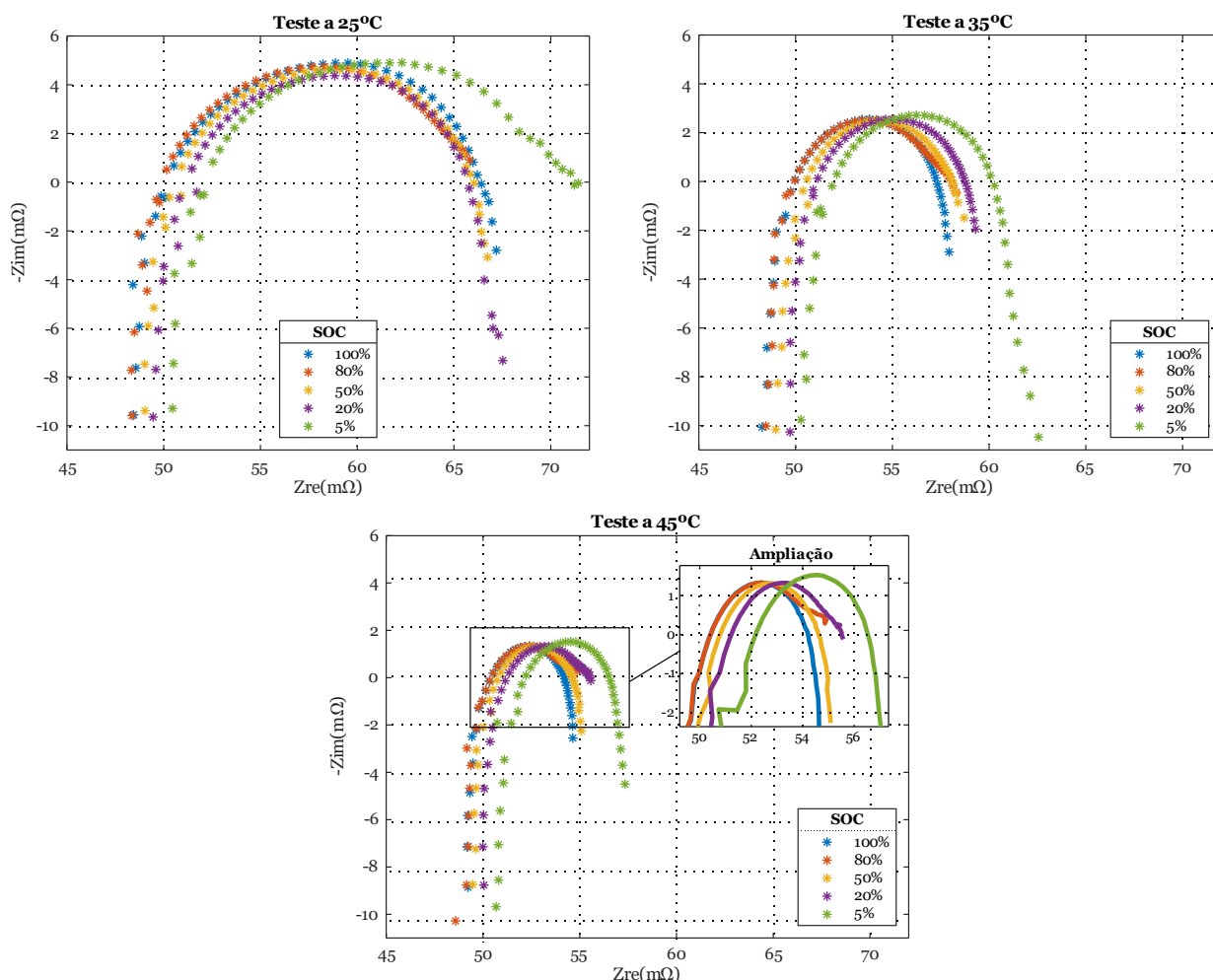


Figura 4.2: Gráficos de Nyquist obtidos nos testes com 100 ciclos a 25 °C, 35 °C e 45 °C.

A Tabela 4.4 mostra a progressão dos valores da resistência puramente ôhmica e o valor máximo da parte imaginária da impedância para os testes a 25 °C, com a bateria a 100 ciclos. Já a Tabela 4.5 e a Tabela 4.6 mostram a progressão dos pontos característicos para a temperatura de 35 °C e 45 °C, respetivamente.

Como referido anteriormente, através de uma análise das Tabela 4.4, Tabela 4.5 e Tabela 4.6 verifica-se que para a mesma temperatura existe um decréscimo da resistência R_0 à medida que o SOC aumenta. No entanto, a resistência R_0 não tem uma progressão uniforme com o aumento da temperatura, pois para o mesmo SOC diminui a partir dos 25 °C até aos 35 °C e depois aumenta até aos 45 °C. A frequência para a qual se deteta esta resistência diminui à medida que o SOC aumenta.

Para a mesma temperatura, o valor máximo da parte imaginária da impedância reduz-se desde o nível de 5% de SOC até ao nível de 50% de SOC. No entanto, após se atingir os 50% de SOC, verifica-se um aumento do valor máximo da parte imaginária da impedância até aos 100% de SOC. A frequência para o qual o valor máximo da parte imaginária da

impedância é obtido é constante para os testes a 35 °C e a 45 °C, no entanto, no teste a 25 °C apresenta algumas variações.

Tabela 4.4: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária da impedância nos testes a 25 °C com a bateria a 100 ciclos.

	SOC				
	5%	20%	50%	80%	100%
R_0 (m Ω)	52,2573	51,6002	50,9114	50,0081	50,3004
Frequência (Hz):	485,4502	482,2047	478,8124	466,5615	477,7167
Valor máximo da parte imaginária da impedância (m Ω)	4,9072	4,3720	4,6335	4,7459	4,8917
Frequência (Hz):	17,4860	29,0560	29,0560	24,5310	20,7110

Tabela 4.5: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária da impedância nos testes a 35 °C com a bateria a 100 ciclos.

	SOC				
	5%	20%	50%	80%	100%
R_0 (m Ω)	51,9795	51,0816	50,5588	49,9411	49,9489
Frequência (Hz):	410,1059	387,0799	382,3670	375,1349	378,3880
Valor máximo da parte imaginária da impedância (m Ω)	2,7149	2,5421	2,4875	2,5102	2,5548
Frequência (Hz):	48,2810	48,2810	48,2810	48,2810	48,2810

Tabela 4.6: Resistência puramente ôhmica e valor máximo da parte imaginária da impedância nos testes a 45 °C com a bateria a 100 ciclos.

	SOC				
	5%	20%	50%	80%	100%
R_0 (m Ω)	52,1695	51,2263	50,7901	50,4214	50,4196
Frequência (Hz):	325,4102	291,8926	294,4017	292,2514	288,6952
Valor máximo da parte imaginária da impedância (m Ω)	1,5224	1,3186	1,3121	1,3260	1,3305
Frequência (Hz):	67,7330	67,7330	67,7330	67,7330	67,7330

4.1.3 Comparação entre ciclos de vida

A Figura 4.3 apresenta os dados obtidos experimentalmente (gráficos de Nyquist) para os testes com a bateria a 0 ciclos e a 100 ciclos e a 25 °C, para os diferentes SOC. Como esperado e descrito em [72], verifica-se uma translação para a direita da parte real da impedância (R_0) nos testes a 100 ciclos, como podemos observar nos gráficos de Nyquist da Figura 4.3. A continuação do envelhecimento cíclico ou a intensificação dos valores da corrente de carregamento e descarregamento selecionados resultaria numa maior translação horizontal acompanhada pelo crescimento da área do semicírculo capacitivo [72].

Para os testes com menor SOC (5% e 20%) a diferença entre a resistência R_0 entre ciclos é mais relevante face aos níveis de SOC mais elevados. Contrariamente ao esperado, o valor máximo da parte imaginária da impedância não aumentou face ao aumento do número de ciclos. Registou-se até uma diminuição da área do semicírculo capacitivo com o aumento dos ciclos de vida. Outra particularidade que é possível identificar através da observação dos gráficos de Nyquist para os testes a 20%, 50% e 100% de SOC (para 100 ciclos de vida) consiste no comportamento indutivo a baixas frequências.

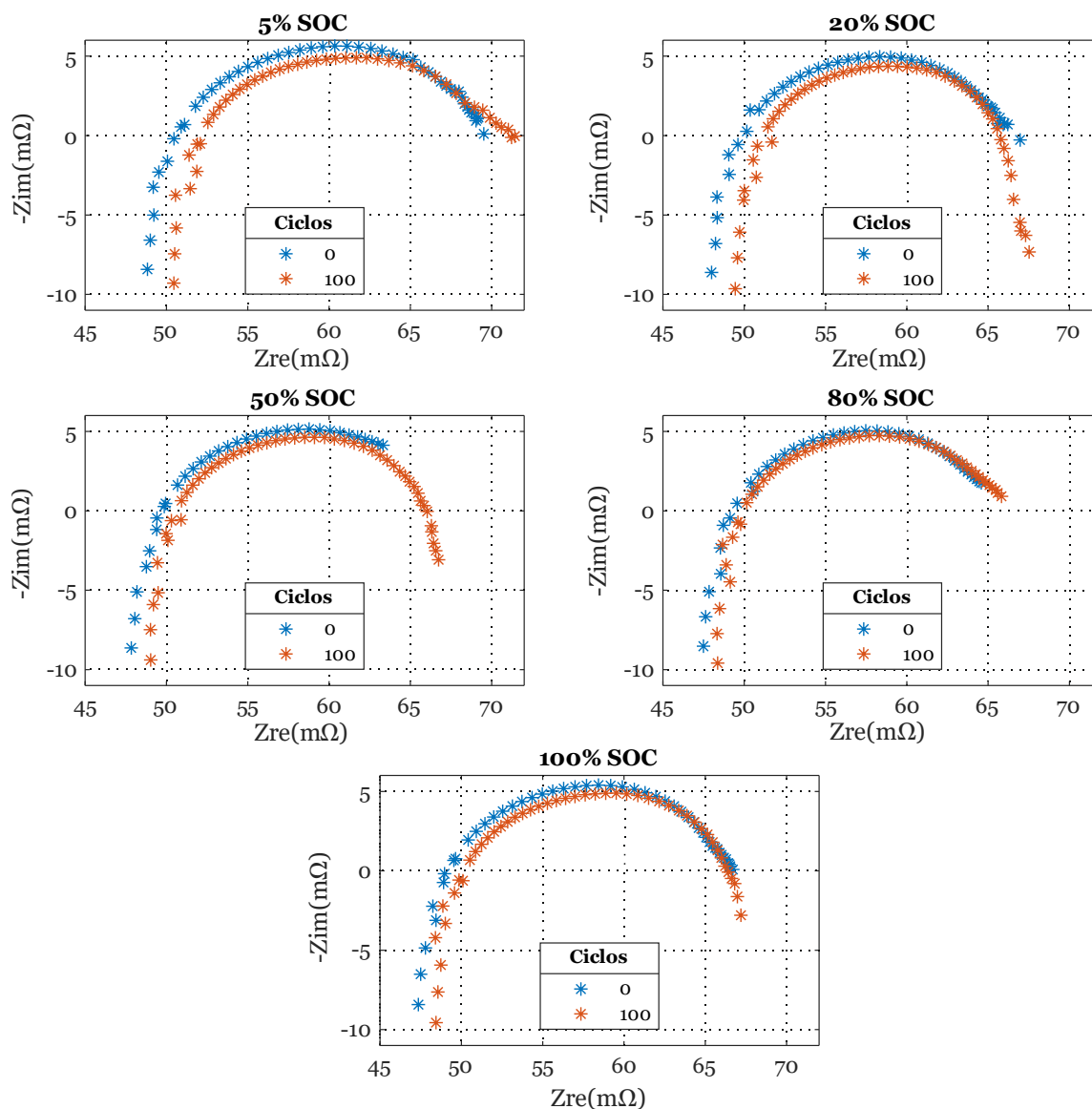


Figura 4.3: Resultados obtidos no teste a 25 °C, com 0 e 100 ciclos.

A Figura 4.4 apresenta os dados obtidos experimentalmente com a bateria a 0 ciclos e a 100 ciclos, a 35 °C para os diferentes SOC. Tal como verificado no teste a 25 °C (Figura 4.3), os valores da impedância sofrem menos alterações com o aumento do SOC, como podemos observar nessa figura (80% e 100% de SOC). A translação para a direita do valor da resistência R_0 verifica-se em todos os níveis de SOC e é mais evidente nos testes com menor SOC (5% e 20%).

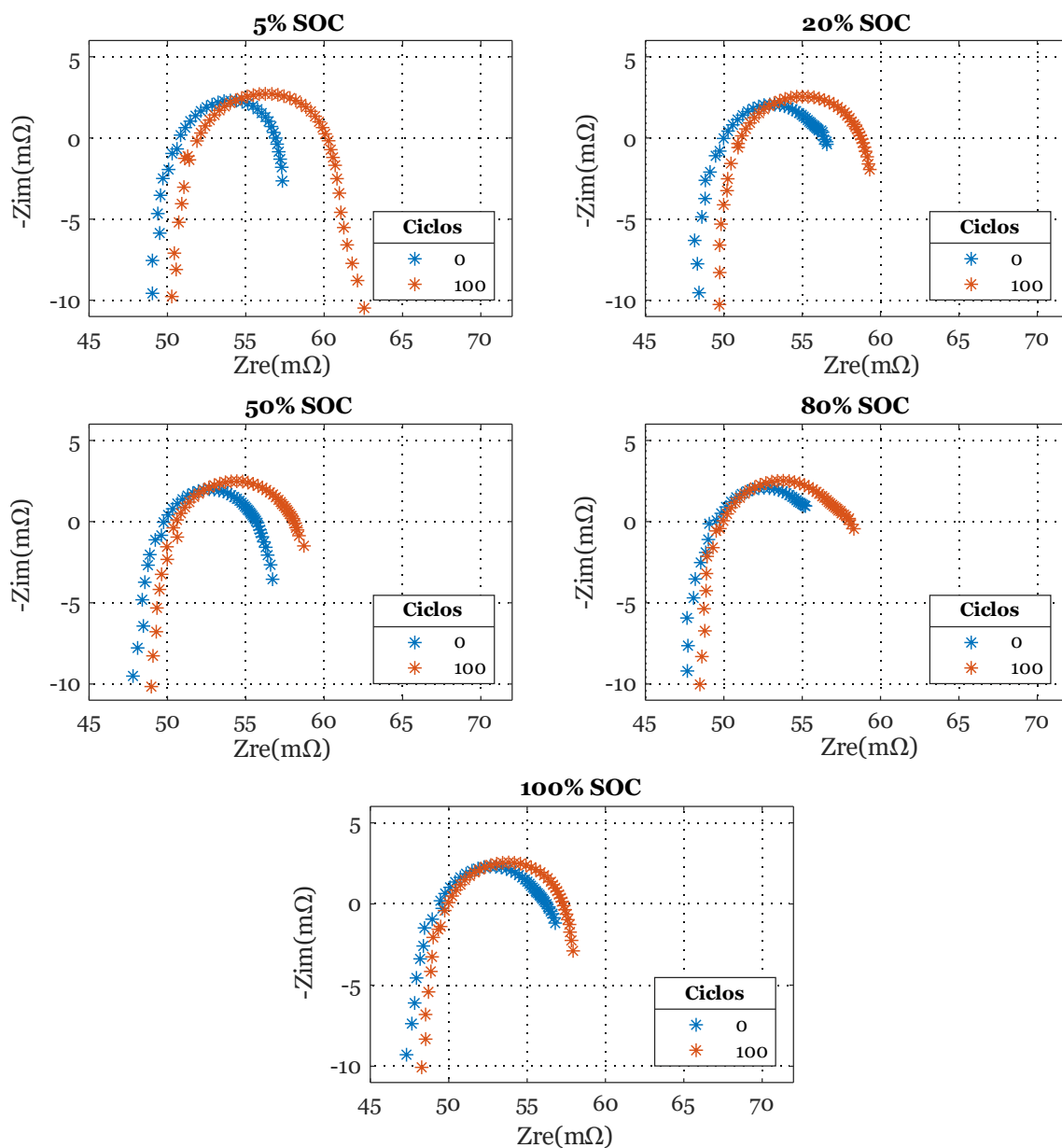


Figura 4.4: Resultados obtidos no teste a 35 °C, com 0 e 100 ciclos

Para os testes realizados com 100 ciclos de vida e valores de SOC inferiores a 50%, podemos verificar um aumento da área do semicírculo, do valor da resistência R_0 e o surgimento de um comportamento indutivo a baixas frequências.

A Figura 4.5 apresenta os dados obtidos experimentalmente com a bateria a 0 ciclos e a 100 ciclos, a 45 °C para os diferentes SOC.

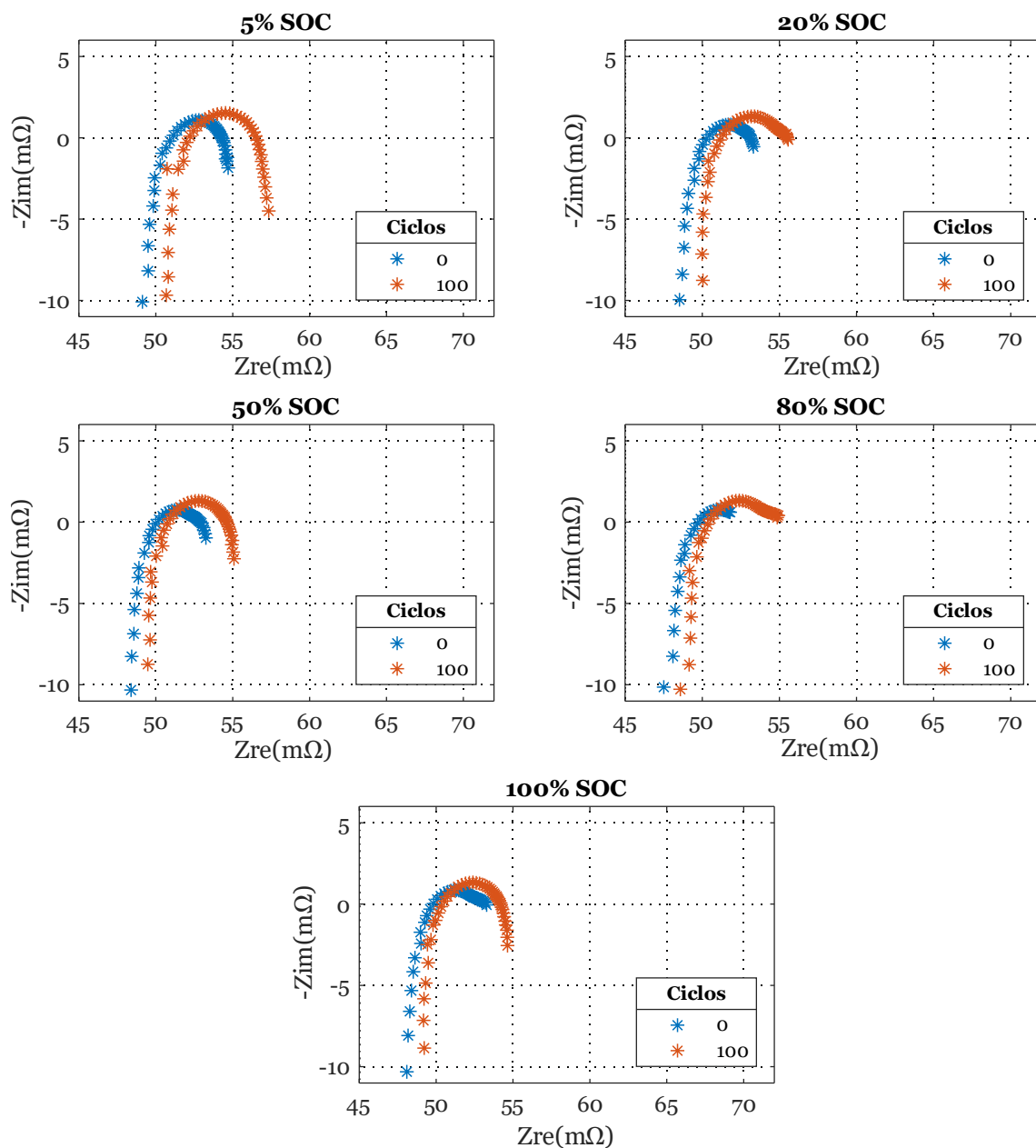


Figura 4.5: Resultados obtidos no teste a 45 °C, com 0 e 100 ciclos

Os dados obtidos para os testes com maior número de ciclos de vida apresentam uma translação para a direita face aos dados dos testes com 0 ciclos. Os testes com maior SOC (80% e 100%) apresentam uma menor discrepância na área dos semicírculos face aos dados com menor SOC (5% e 20%).

Em suma, através da Figura 4.3, Figura 4.4 e Figura 4.5 conclui-se que:

- À medida que o SOC aumenta existe uma ligeira translação vertical e horizontal (mais notabilizado com mais ciclos de vida);
- Para uma dada temperatura, a resistência R_0 diminui ligeiramente à medida que o SOC aumenta;
- Para o mesmo SOC, a resistência R_0 aumenta ligeiramente à medida que a temperatura aumenta;
- Para os testes com 100 ciclos de vida e realizados a 35 °C e a 45 °C, existe uma translação horizontal (para a direita) e vertical (para cima) dos valores da impedância. Em particular, para a mesma temperatura, verifica-se que a resistência R_0 e o valor máximo da parte imaginária da impedância aumentam com o aumento de ciclos de vida;
- A frequência para a qual a resistência R_0 e o valor máximo da parte imaginária da impedância se verificam diminui com o aumento de ciclos de vida;
- Para valores reduzidos de SOC (5%) podemos constatar uma discrepância dos dados face às restantes condições de operação (SOC e temperatura);
- É detetada a decomposição de eletrólito, como mecanismo de degradação, nos testes com 100 ciclos de vida (a resistência R_0 aumenta).

Outro efeito evidente que se pode observar nos vários testes realizados consiste no comportamento indutivo para baixas frequências (mais evidente com mais ciclos de vida). Apesar de este efeito não ser muito estudado na literatura, os autores em [94] denominam este efeito como capacitância negativa e afirmam que não é diretamente provenientes da formação de SEI, mas sim consequente do estado dos materiais utilizados, nomeadamente da corrosão. Outra justificação, referida no mesmo artigo, indica que as indutâncias detetadas provêm de erros experimentais induzidos, nomeadamente pela montagem do equipamento. Em [95] o autor refere a dificuldade na explicação do fenómeno e cria um modelo do referido efeito. Em [96] este efeito é novamente detetado a baixas frequências nos gráficos de Nyquist obtidos através da utilização da EIS, mas neste caso aplicado a células fotovoltaicas.

Capítulo 5

Estimação de parâmetros

Procedeu-se à implementação do PSO com o objetivo de reduzir o erro absoluto entre os dados estimados e os dados obtidos experimentalmente, realizando a extração dos parâmetros desconhecidos do modelo elétrico equivalente desenvolvido. O modelo equivalente selecionado é composto por uma fonte de tensão, uma bobina, uma resistência e um elemento ZARC. A bobina (L) permite representar a parte indutiva para altas frequências, a resistência individual R_0 representa a resistência puramente ôhmica da bateria e um elemento Z_{ARC} corresponde ao semicírculo da parte capacitiva. Assim, este modelo elétrico equivalente é caracterizado por cinco parâmetros (R_0, α, R_1, Q e L_1). Para validar o algoritmo desenvolvido foi selecionada uma curva experimental que contém 50 pontos distribuídos entre o intervalo de frequências.

Realizaram-se 5 simulações independentes para cada teste, no entanto, apenas o valor obtido a partir da melhor simulação é apresentado. Para a implementação das tarefas de computação implementadas utilizou-se o ambiente de programação Matlab, num computador com processador Intel® Xeon® E5-1620 v2 @3.50 GHz CPU, 16 GB RAM e sistema operativo Windows 10 Professional 64-bit.

Os resultados obtidos são apresentados e analisados no presente capítulo.

5.1 Limites

Para a determinação dos limites dos cinco parâmetros desconhecidos do modelo elétrico equivalente, estimaram-se os valores ótimos da impedância que permitem alcançar o menor erro absoluto (equação (3.3)). Os parâmetros são limitados de acordo com os intervalos indicados na Tabela 5.1. Estes limites foram selecionados em conformidade com o que se refere na literatura, de acordo com o modelo elétrico equivalente [47], [56], [60], [65], [66], [68].

Tabela 5.1: Intervalo dos parâmetros utilizados na implementação do algoritmo de otimização.

Parâmetros	Limite inferior	Limite superior
$R_0(\Omega)$	0	0.1
α	0	1
$R_1(\Omega)$	0	0.1
Q (F)	1^{-12}	3
L_1 (H)	-1	1

5.2 Resultados obtidos

Realizadas as 5 simulações independentes, garantiu-se a obtenção dos melhores valores para cada componente do modelo elétrico equivalente. A Tabela 5.2 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pelo algoritmo desenvolvido.

Tabela 5.2: Resultados obtidos para os componentes do modelo equivalente.

SOC	Parâmetros					
	Temperatura	R_0 (Ω)	α	R_1 (Ω)	Q (F)	L_1 (μ H)
5%	25 °C	0,04966	0,66329	0,02026	1,13724	0,457012
	35 °C	0,04825	0,69972	0,00962	0,85687	0,83563
	45 °C	0,04857	0,71534	0,00593	0,90236	0,86768
20%	25 °C	0,04651	0,61720	0,02017	1,07294	0,83953
	35 °C	0,04735	0,68439	0,00897	0,96745	0,85290
	45 °C	0,04779	0,69199	0,00533	1,09179	0,87248
50%	25 °C	0,04516	0,52272	0,02447	1,86538	0,85936
	35 °C	0,04704	0,67934	0,00887	0,97034	0,85689
	45 °C	0,04749	0,67710	0,00527	1,19261	0,87273
80%	25 °C	0,04591	0,62254	0,02021	0,98311	0,83502
	35 °C	0,0467	0,68657	0,00905	0,88474	0,83180
	45 °C	0,04742	0,76320	0,00470	0,69163	0,86082
100%	25 °C	0,04645	0,65576	0,02058	0,83867	0,79089
	35 °C	0,04664	0,69347	0,00962	0,84298	0,83937
	45 °C	0,04702	0,65347	0,00584	1,24961	0,86701

Já a Tabela 5.3 apresenta os melhores valores da função objetivo, obtidos para cada um dos testes. Estes valores encontram-se maioritariamente dentro do intervalo compreendido entre 1 e 1,5, no entanto para um dos testes (teste a 50% SOC e a 35 °C) é consideravelmente superior.

Tabela 5.3: Melhor resultado obtido para a função objetivo.

Temperatura \ SOC	SOC				
	5%	20%	50%	80%	100%
25 °C	0,9639	0,9322	0,4984	0,6053	1,3281
35 °C	1,8612	0,7158	2,4591	0,3838	1,3519
45 °C	1,6859	0,8598	1,5136	1,8320	1,0940

A aplicação do algoritmo desenvolvido permitiu uma comparação entre os dados estimados através da aplicação do PSO e os dados obtidos experimentalmente. Esta comparação está ilustrada através de gráficos de Nyquist para diferentes níveis de SOC e para os testes a 25 °C, 35 °C e 45 °C, respetivamente nas Figura 5.1, Figura 5.2 e Figura 5.3.

25 °C

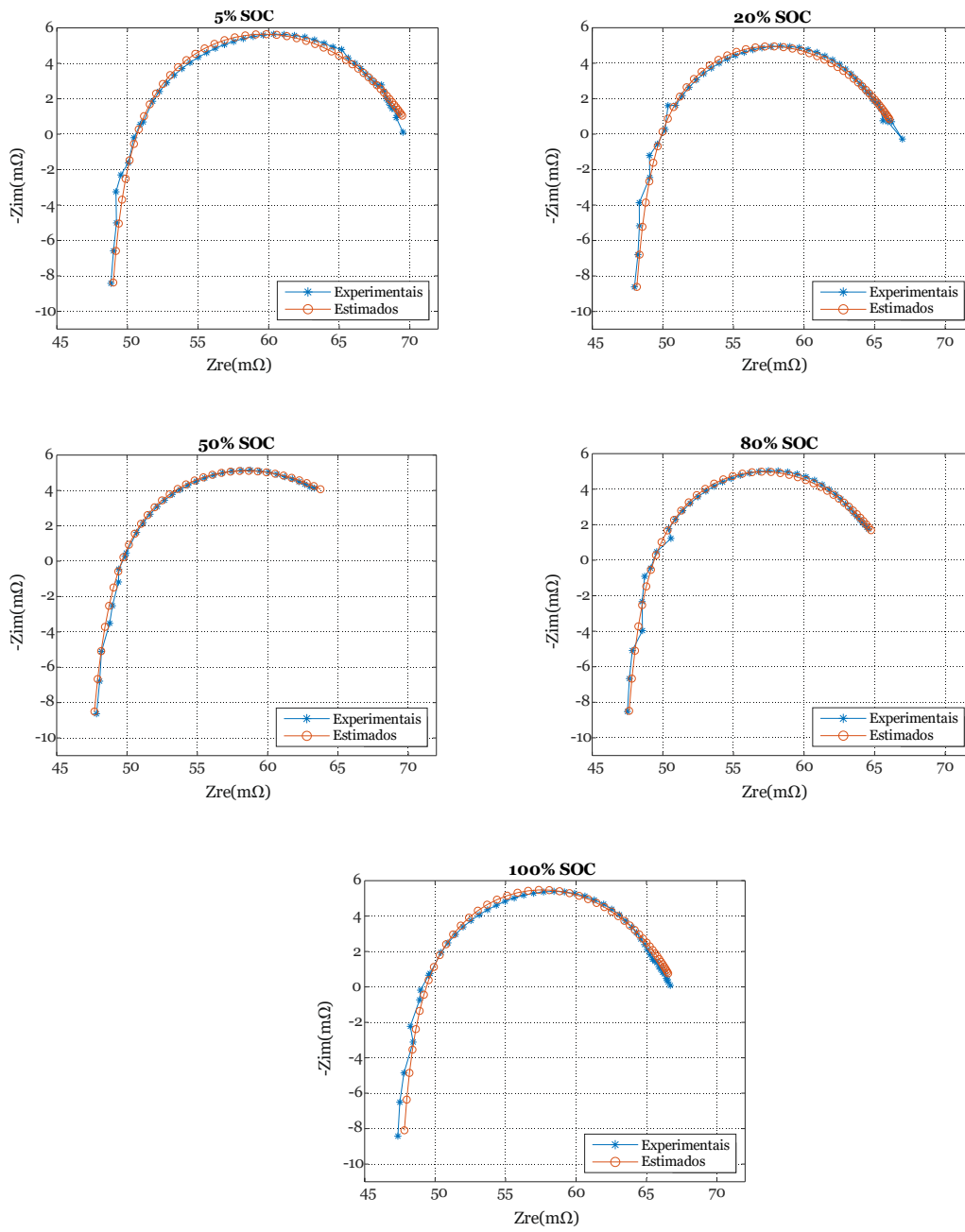


Figura 5.1: Comparação dos resultados experimentais e estimados dos testes EIS a 25°C.

35 °C

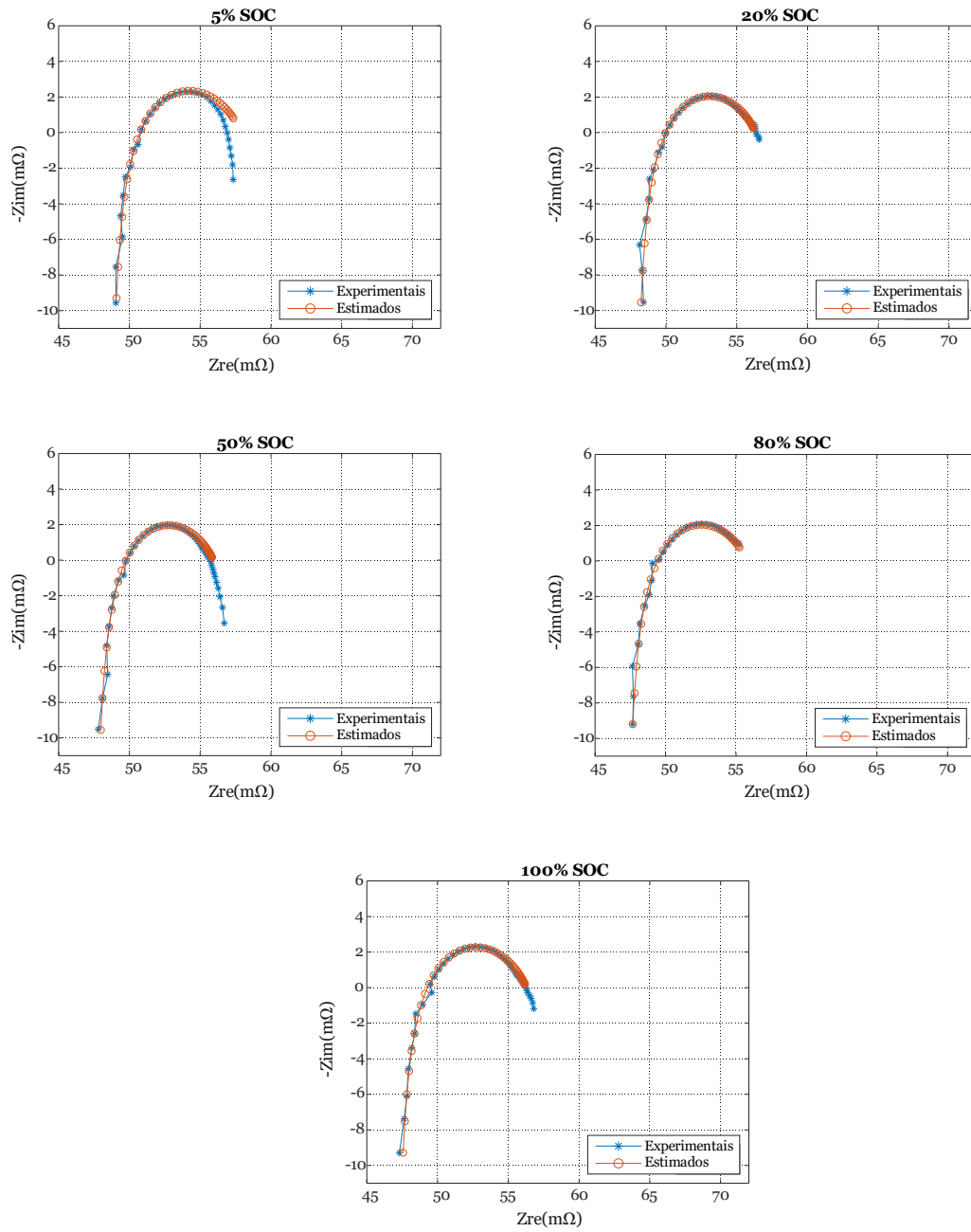


Figura 5.2: Comparação dos resultados experimentais e estimados dos testes EIS a 35°C.

45 °C

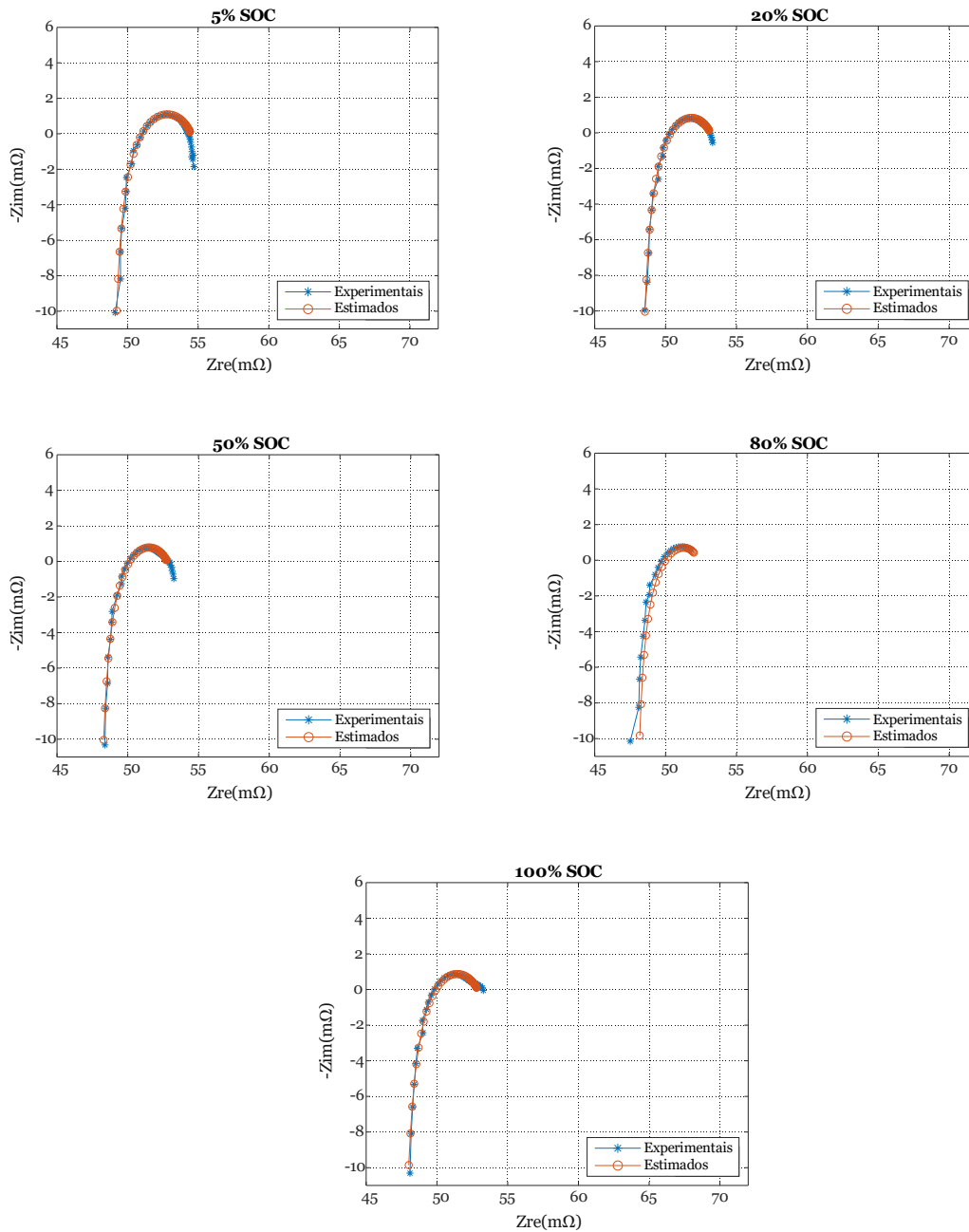


Figura 5.3: Comparação dos resultados experimentais e estimados dos testes EIS a 45°C.

Após uma análise das Figura 5.1, Figura 5.2 e Figura 5.3, conclui-se que o algoritmo consegue estimar com precisão os valores da impedância para as diferentes condições de operação. As características principais (valor máximo da parte imaginária, valor da resistência R_0 ou área do semicírculo capacitivo) são estimadas com precisão. No entanto, os resultados experimentais iniciais que levaram à criação do modelo não contemplam o comportamento indutivo a baixas frequências. Nestes casos, o algoritmo de otimização estima com exatidão a curva dentro das regiões esperadas e modeladas. Em testes que apresentam um comportamento indutivo a baixas frequências, nomeadamente nos testes a 35 °C com 5% SOC e 50% SOC, mas também a 45 °C com 5 % SOC, existe um aumento da

função objetivo face aos restantes. Através dos parâmetros obtidos, na Tabela 5.2, foi possível exemplificar graficamente a progressão do valor dos componentes do modelo equivalente em função da temperatura. Esta evolução ou progressão está ilustrada na Figura 5.4.

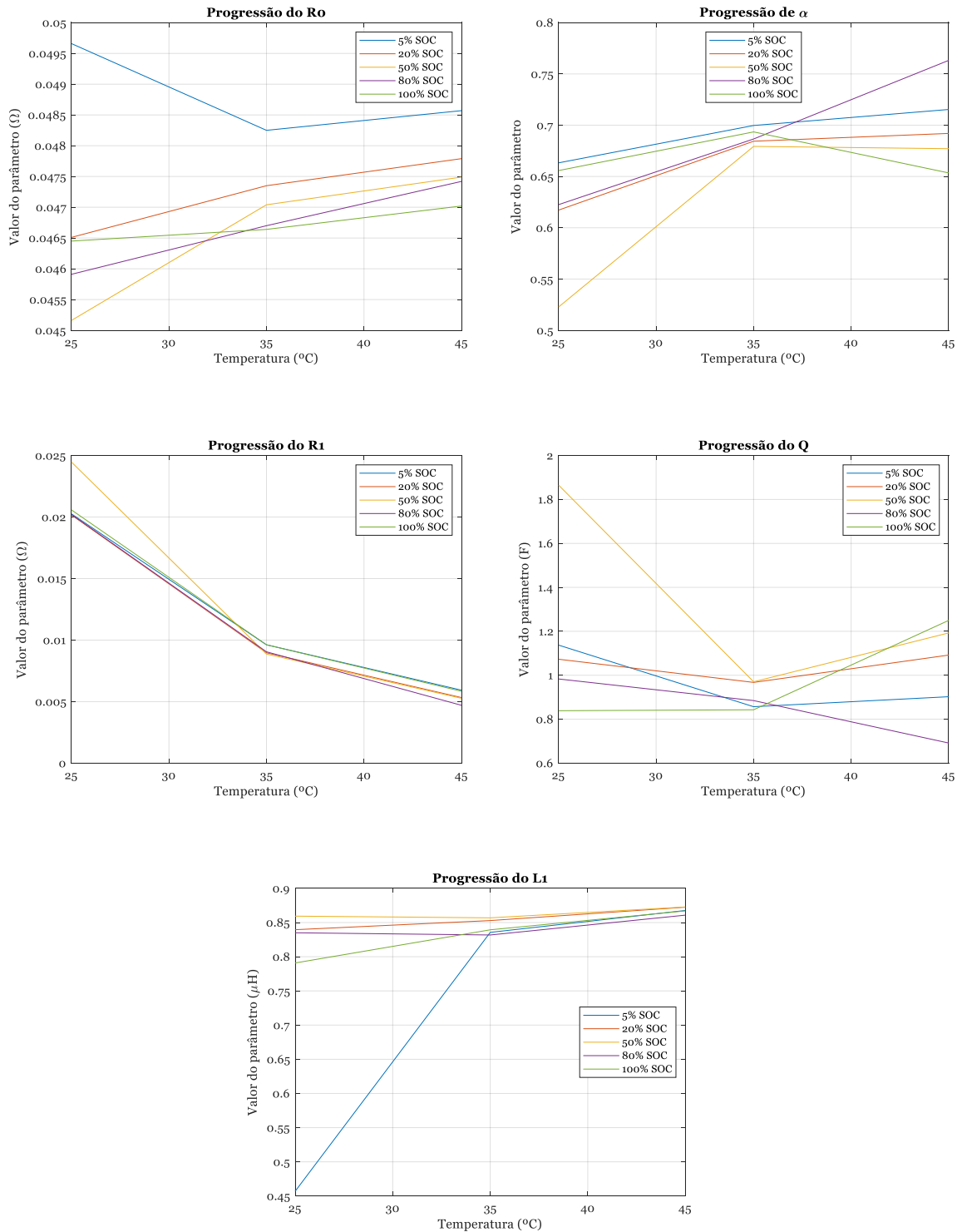


Figura 5.4: Progressão dos valores dos parâmetros do modelo equivalente com o aumento da temperatura.

Após uma análise da Figura 5.4 conclui-se que os valores do elemento resistivo R_1 decrescem à medida que a temperatura aumenta para todos os SOC testados. Nos valores do elemento resistivo R_0 , como constatado no capítulo anterior, verifica-se um comportamento contrário, *i.e.*, um crescimento deste face ao aumento da temperatura.

Os valores do componente Q demonstram um comportamento mais aleatório. Particularmente, Q decresce ou mantém-se para temperaturas inferiores a 35 °C. Já para temperaturas superiores a 35 °C verifica-se um crescimento. No entanto, este comportamento aleatório não se verifica no teste realizado a 80% SOC. A variável de depressão (α) apresenta praticamente, em todos os testes, um comportamento crescente em função da temperatura, com exceção dos testes com 100% SOC para temperaturas superiores a 35°C.

Os valores dos elementos indutivos (L_1) apresentam um comportamento praticamente crescente em função da temperatura. No entanto, destaca-se o ensaio realizado a 25°C com 5% de SOC que apresenta um valor muito inferior quando comparado aos restantes valores.

Capítulo 6

Conclusões

6.1 Considerações finais

O desenvolvimento e utilização das baterias de lítio aumentou exponencialmente na última década. Muito devido à entrada em larga escala no setor automóvel, mas também devido ao amadurecimento desta tecnologia. A tecnologia de íões de lítio aparece como a mais popular devido ao maior conhecimento adquirido e a estudos realizados. Os constantes desenvolvimentos e investigações nesta área levam à descoberta de diferentes constituintes químicos na construção de baterias em comercialização, pelo que existem diferentes variantes de baterias de lítio a surgir constantemente no mercado. A tecnologia de íões de lítio passou a ser a tecnologia de eleição na mobilidade elétrica devido às suas características intrínsecas, como por exemplo o baixo peso e alta densidade energética. Recentemente esta tecnologia tem sido utilizada no suporte das imprevisibilidades dos recursos renováveis, através de instalações de baterias estacionárias. Estas variadas aplicações e utilizações transformaram esta tecnologia de ligeiramente conhecida para vastamente utilizada em pouco mais de uma década.

À medida que as baterias Li-ion envelhecem o seu desempenho sofre alterações, pois as baterias não apresentam um comportamento linear ao longo da sua vida. Para caracterizar o seu comportamento são criados modelos equivalentes elétricos que replicam o funcionamento das mesmas sob diferentes condições de funcionamento. Estes permitem realizar um estudo rigoroso do comportamento da bateria e são utilizados também no controlo das mesmas, nomeadamente para estimar ou prever o seu comportamento dinamicamente. Por estas razões os modelos equivalentes são muito utilizados para caracterizar o comportamento dinâmico de uma bateria. Através da técnica EIS são recolhidas informações de uma forma não destrutiva nem invasiva, permitindo caracterizar o SOC, o SOH, a resistência interna, o envelhecimento ou até monitorizar a temperatura interna. Assim, o objetivo principal da presente dissertação consistiu na caracterização de uma bateria através da técnica EIS. Para esse efeito desenvolveu-se um algoritmo meta-heurístico capaz de extrair os valores dos parâmetros dos modelos equivalentes desenvolvidos. Aplicou-se ainda um envelhecimento cíclico para posterior comparação dos resultados obtidos.

Face ao intervalo de temperaturas de funcionamento das baterias, desenvolveu-se uma câmara térmica capaz de manter a bateria a 25°C, 35 °C e 45 °C. Nesta dissertação, os resultados provenientes das medições EIS são mostrados através de gráficos de Nyquist. Analisando os resultados obtidos experimentalmente, conclui-se que para o ciclos de vida existe um ligeiro decréscimo da resistência puramente óhmica da bateria à medida que o SOC aumenta em todas as temperaturas testadas. A parte imaginária da impedância diminui com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, os semicírculos característicos da zona capacitiva reduzem à medida que a temperatura aumenta. A cada temperatura, os resultados obtidos para os diferentes SOC testados acabam por se sobrepor, com exceção no ensaio com 5% SOC, que se distingue principalmente a baixas frequências.

Para a modelação matemática foi selecionado um modelo equivalente elétrico capaz de replicar os dados experimentais obtidos com o menor erro possível. O modelo equivalente selecionado é composto por uma fonte de tensão, uma bobina, uma resistência e um elemento ZARC. A bobina (L) permite representar a parte indutiva para altas frequências, a resistência individual (R_0) representa a resistência puramente óhmica da bateria e um elemento Z_{ARC} corresponde ao semicírculo da parte capacitiva. Assim, este modelo elétrico equivalente é caracterizado por cinco parâmetros desconhecidos, nomeadamente R_0, α, R_1, Q e L_1 . Conseqüentemente aplicou-se o algoritmo meta-heurístico PSO para estimar o valor destes parâmetros.

Os resultados obtidos são extremamente positivos; o algoritmo desenvolvido permitiu extrair o valor dos parâmetros para cada componente do modelo equivalente com precisão e robustez. A exceção são os pontos dos gráficos existentes na região indutiva de baixas frequências de alguns testes. Esse comportamento é frequentemente associado na literatura a uma capacitância negativa ou a erros de medição e estado do equipamento.

O envelhecimento cíclico aplicado à bateria, apesar de relativamente curto face ao encontrado na literatura, permitiu avaliar a progressão dos valores obtidos experimentalmente face ao estado inicial da bateria. Particularizando, estes valores apresentam um aumento da resistência puramente óhmica e do valor máximo da parte imaginária da impedância. Verifica-se também uma translação para a direita e para cima dos valores da impedância (parte real e parte imaginária). Além disso, existe uma menor diferença nos dados obtidos a 25 °C face aos obtidos com maiores níveis de temperatura, pois esta é a temperatura ideal de funcionamento recomendada pelo fabricante. No envelhecimento cíclico foi detetada a decomposição de eletrólito como única ação de mecanismos de degradação.

Por último, conclui-se que o desenvolvimento de um modelo equivalente elétrico da bateria adequado, com capacidade de estimar o comportamento desta em diferentes estados, é de extrema importância na caracterização do seu comportamento dinâmico. Neste trabalho conseguiu-se caracterizar a bateria com sucesso através do desenvolvimento de um modelo elétrico equivalente. Desenvolveu-se ainda um algoritmo capaz de extrair os valores dos componentes desse modelo, algo que não é comum na literatura e que foi realizado com sucesso.

6.2 Trabalhos futuros

Durante o desenvolvimento deste trabalho, e à medida que o conhecimento no assunto aumentava, surgiram algumas ideias de continuação e de melhoria relativamente ao procedimento experimental e aos materiais empregues, nomeadamente:

- Realização de um envelhecimento cíclico mais prolongado para analisar o comportamento de uma bateria e, conseqüentemente, as ações dos mecanismos de degradação ocorrentes;
- Utilização de diferentes modelos equivalentes e adaptá-los ao estado atual da bateria através da implementação de algoritmos meta-heurísticos com outros mecanismos de intensificação e diversificação;
- Aprimoramento do equipamento e da montagem de teste. Nomeadamente, através da utilização de um melhor equipamento de testagem EIS e da redução das distâncias dos cabos utilizados para minimizar os erros de medição;
- Estudo aprofundado sobre o fenómeno de capacitância negativa encontrada nos gráficos de Nyquist a baixas frequências;
- Realização de uma avaliação eletroquímica às baterias testadas.

As baterias Li-ion estão a ser cada vez mais utilizadas, no entanto, o seu envelhecimento ainda carece de investigações mais profundas. Um estudo sobre o envelhecimento cíclico e desenvolvimento de modelos capazes de estimar o funcionamento de uma bateria são de extrema utilidade na caracterização desta tecnologia.

Capítulo 7

Referências bibliográficas

- [1] Governo Português, “Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050,” *Estratégia longo prazo para a neutralidade carbónica da Econ. Port. em 2050*, vol. 2050, pp. 9–24, 2018.
- [2] International Atomic Energy Agency, “Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050,” *Ref. Data Ser. No. 1*, no. 1, 2019, [Online]. Available: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/19-00521_web.pdf.
- [3] L. E. Singer and D. Peterson, *International energy outlook 2016*, vol. 0484, no. May, 2016.
- [4] IEA, “Electricity Information: Overview, Paris,” 2020. <https://www.iea.org/reports/electricity-information-overview> (accessed Feb. 24, 2021).
- [5] IRENA, “Renewable Power Generation Costs in 2019 - Key Findings,” *Int. Renew. Energy Agency*, p. 160, 2020.
- [6] IRENA, *Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050*. 2020.
- [7] I. E. A. IEA, “World Energy Outlook,” *Symp. Pap. - Energy Model.*, pp. 567–575, 2019.
- [8] IRENA, “Renewable Energy Technologies, Distribution of renewable energy technologies and their electricity generation,” 2018. <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Capacity-and-Generation/Technologies> (accessed Feb. 24, 2021).
- [9] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, “Progress in electrical energy storage system: A critical review,” *Progress in Natural Science*, vol. 19, no. 3. National Natural Science Foundation of China and Chinese Academy of Sciences, pp. 291–312, 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.07.014.
- [10] H. A. Behabtu *et al.*, “A review of energy storage technologies’ application potentials in renewable energy sources grid integration,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 24. pp. 1–20, 2020, doi: 10.3390/su122410511.

- [11] X. Fan *et al.*, “Battery Technologies for Grid - Level Large - Scale Electrical Energy Storage,” *Trans. Tianjin Univ.*, vol. 26, no. 2, pp. 92–103, 2020, doi: 10.1007/s12209-019-00231-w.
- [12] M. Faisal, M. A. Hannan, S. Member, and F. Blaabjerg, “Review of Energy Storage System Technologies in Microgrid Applications : Issues and Challenges,” *IEEE Access*, vol. 6, pp. 35143–35164, 2018, doi: 10.1109/ACCESS.2018.2841407.
- [13] L. Brandeis, D. Sprake, Y. Vagapov, and H. Tun, “Analysis of electrical energy storage technologies for future electric grids,” in *Proceedings of the 2016 IEEE North West Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, EIconRusNW 2016*, 2016, no. October 2017, pp. 513–518, doi: 10.1109/EIconRusNW.2016.7448235.
- [14] WWF Poland, *Available and Future Methods and Future Methods*. 2020.
- [15] IRENA, *International Renewable Energy Agency. Renewable Power Generation Costs in 2017*. 2018.
- [16] M. Armand *et al.*, “Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments,” *J. Power Sources*, vol. 479, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
- [17] K. Baes, F. Carlot, Y. Ito, M. Kolk, and A. Merhaba, “Future of batteries,” *Arthyr D Little*, no. May, p. 24, 2018, [Online]. Available: https://www.adlittle.com/sites/default/files/viewpoints/adl_future_of_batteries-min.pdf.
- [18] Y. Ding, X. Guo, and G. Yu, “Next-Generation Liquid Metal Batteries Based on the Chemistry of Fusible Alloys,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 1355–1366, 2020, doi: 10.1021/acscentsci.0c00749.
- [19] M. C. Kocer *et al.*, “Assessment of battery storage technologies for a Turkish power network,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 11, no. 13. 2019, doi: 10.3390/su1133669.
- [20] M. C. Argyrou, P. Christodoulides, and S. A. Kalogirou, “Energy storage for electricity generation and related processes: Technologies appraisal and grid scale applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, no. May, pp. 804–821, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.06.044.
- [21] China Energy Storage Alliance, “CNESA Global Energy Storage Market Analysis—2020.Q3,” 2020. <http://en.cnesa.org/latest-news/2020/11/17/cnesa-global-energy->

- storage-market-analysis2020q3-summary (accessed Mar. 03, 2021).
- [22] IEA, “Energy Storage, More efforts needed,” 2020. <https://www.iea.org/reports/energy-storage> (accessed Feb. 24, 2021).
- [23] G. Reid and J. Julve, “Second Life-Batteries As Flexible Storage For Renewables Energies,” *Bundesverbandes Erneuerbare Energ. E.V.*, p. 46, 2016.
- [24] W. Mackenzie, “LFP to overtake NMC as dominant stationary storage chemistry by 2030,” 2020. <https://www.woodmac.com/press-releases/lfp-to-overtake-nmc-as-dominant-stationary-storage-chemistry-by-2030/> (accessed Mar. 15, 2021).
- [25] U.S. DOE, “Energy Storage Grand Challenge: Energy Storage Market Report,” no. December, 2020, [Online]. Available: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2020/12/f81/Energy Storage Grand Challenge Roadmap.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2020/12/f81/Energy_Storage_Grand_Challenge_Roadmap.pdf).
- [26] S. C. U. UWE, *Science for Environment Policy, Towards the battery of the future*. Brief produced for the European Commission DG Environment, 2018.
- [27] IEA, “Global EV Outlook – Analysis,” 2020. <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020> (accessed Mar. 04, 2021).
- [28] World Economic Forum; Global Battery Alliance, “A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030 Unlocking the Full Potential to Power Sustainable Development and Climate Change Mitigation including photocopying and recording, or by any information storage and retrieval system. 3 A Vision for a S,” no. September, 2019, [Online]. Available: www.weforum.org.
- [29] T. B. Reddy and D. Linden, *Linden’s Handbook of Batteries, Fourth Edition*. 2011.
- [30] G. L. Plett, “Battery Modeling,” in *Battery Management Systems, Volume I*, 2015, p. 343.
- [31] A. Varzi *et al.*, “Current status and future perspectives of lithium metal batteries,” *J. Power Sources*, vol. 480, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228803.
- [32] Y. Miao, P. Hynan, A. Von Jouanne, and A. Yokochi, “Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements,” *Energies*, vol. 12, no. 6, pp. 1–20, 2019, doi: 10.3390/en12061074.
- [33] G. Saldaña, J. I. San Martín, I. Zamora, F. J. Asensio, and O. Oñederra, “Analysis of the Current Electric Battery Models for Electric Vehicle Simulation,” *Energies*, vol. 12, no. 14, p. 27, Jul. 2019, doi: 10.3390/en12142750.

- [34] Battery University, “Types of Lithium-ion Batteries,” 2021. https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion (accessed Apr. 08, 2021).
- [35] M. Wood *et al.*, “Chemical stability and long-term cell performance of low-cobalt, Ni-Rich cathodes prepared by aqueous processing for high-energy Li-Ion batteries,” *Energy Storage Mater.*, vol. 24, no. May 2019, pp. 188–197, 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.08.020.
- [36] G. Ganas *et al.*, “Synthesis and characterization of LNMO cathode materials for lithium-ion batteries,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 4, pp. 27416–27424, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.09.059.
- [37] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, and D. Bresser, “The success story of graphite as a lithium-ion anode material-fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 11, pp. 5387–5416, 2020, doi: 10.1039/d0se00175a.
- [38] P. Yao *et al.*, “Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. August, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00522.
- [39] Z. Fang, J. Wang, H. Wu, Q. Li, S. Fan, and J. Wang, “Progress and challenges of flexible lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 454, no. February, p. 227932, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227932.
- [40] R. E. Sousa, C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, “Advances and Future Challenges in Printed Batteries,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 21, pp. 3539–3555, 2015, doi: 10.1002/cssc.201500657.
- [41] S. S. Madani, E. Schaltz, and S. K. Kær, “An electrical equivalent circuit model of a lithium titanate oxide battery,” *Batteries*, vol. 5, no. 1, 2019, doi: 10.3390/batteries5010031.
- [42] N. El Ghossein, J. P. Salameh, N. Karami, M. El Hassan, and M. B. Najjar, “Survey on electrical modeling methods applied on different battery types,” in *2015 3rd International Conference on Technological Advances in Electrical, Electronics and Computer Engineering, TAECE 2015*, 2015, no. April, pp. 39–44, doi: 10.1109/TAECE.2015.7113597.
- [43] P. Keil and A. Jossen, “Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life-An experimental study with different 18650 high-power cells,” *J. Energy*

- Storage*, vol. 6, pp. 125–141, 2016, doi: 10.1016/j.est.2016.02.005.
- [44] J. Yang, B. Xia, Y. Shang, W. Huang, and C. C. Mi, “Adaptive state-of-charge estimation based on a split battery model for electric vehicle applications,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 66, no. 12, pp. 10889–10898, 2017, doi: 10.1109/TVT.2017.2728806.
- [45] M. Autolab B.V, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles,” pp. 1–3, 2019, [Online]. Available: <https://www.metrohm.com/ja-jp/applications/AN-EIS-001>.
- [46] N. Meddings *et al.*, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review,” *J. Power Sources*, vol. 480, no. July, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [47] L. Deleebeeck and S. Veltzé, “Electrochemical impedance spectroscopy study of commercial Li-ion phosphate batteries: A metrology perspective,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 9, pp. 7158–7182, 2020, doi: 10.1002/er.5350.
- [48] B. M. Concha and J.-P. Diard, “EIS measurements : Potentio (PEIS) or Galvano (GEIS) mode , that is the question,” *Bio-Logic Sci. Instruments*, vol. Applicatio, p. 4, 2013.
- [49] M. Autolab B.V, “Electrochemical impedace spectroscopy (EIS) Part 2 - Experimental Setup,” pp. 1–3, 2011.
- [50] M. Autolab B.V, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 6 – Measuring raw signals in EIS,” p. 4, 2019.
- [51] Gamry Instruments Inc., “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Impedance Values,” *Appl. Note Rev. 1.0*, p. 17, 2010.
- [52] A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon, and P. Jennings, “A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 0–13, 2018, doi: 10.1038/s41598-017-18424-5.
- [53] A. Lasia, “Electrochemical and its Spectroscopy Impedance Applications,” in *Springer*, vol. 1, 2014, pp. 271–292.
- [54] D. A. Howey, P. D. Mitcheson, S. Member, V. Yufit, G. J. Offer, and N. P. Brandon, “Motor Controller Excitation,” vol. 63, no. 6, pp. 2557–2566, 2014.
- [55] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth, and D. U. Sauer,

- “Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5334–5341, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.102.
- [56] T. Stockley, K. Thanapalan, M. Bowkett, J. Williams, and M. Hathway, *Advanced EIS techniques for performance evaluation of Li-ion cells*, vol. 19, no. 3. IFAC, 2014.
- [57] G. Pérez, I. Gandiaga, M. Garmendia, J. F. Reynaud, and U. Viscarret, “Modelling of Li-ion batteries dynamics using impedance spectroscopy and pulse fitting: EVs application,” *2013 World Electr. Veh. Symp. Exhib. EVS 2014*, vol. 6, pp. 644–652, 2013, doi: 10.1109/EVS.2013.6914973.
- [58] E. Locorotondo *et al.*, “Impedance spectroscopy characterization of lithium batteries with different ages in second life application,” in *Proceedings - 2020 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2020 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe, IEEEIC / I and CPS Europe 2020*, 2020, p. 6, doi: 10.1109/IEEEIC/ICPSEurope49358.2020.9160616.
- [59] P. Shafiei Sabet, G. Stahl, and D. U. Sauer, “Non-invasive investigation of predominant processes in the impedance spectra of high energy lithium-ion batteries with nickel–cobalt–aluminum cathodes,” *J. Power Sources*, vol. 472, no. February, p. 228189, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228189.
- [60] P. Vyroubal and T. Kazda, “Equivalent circuit model parameters extraction for lithium ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy,” *J. Energy Storage*, vol. 15, pp. 23–31, 2018, doi: 10.1016/j.est.2017.10.019.
- [61] S. Buteau and J. R. Dahn, “Analysis of Thousands of Electrochemical Impedance Spectra of Lithium-Ion Cells through a Machine Learning Inverse Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 8, pp. A1611–A1622, 2019, doi: 10.1149/2.1051908jes.
- [62] C. Pastor-Fernandez, W. Dhammika Widanage, J. Marco, M. A. Gama-Valdez, and G. H. Chouchelamane, “Identification and quantification of ageing mechanisms in Lithium-ion batteries using the EIS technique,” *2016 IEEE Transp. Electrif. Conf. Expo, ITEC 2016*, 2016, doi: 10.1109/ITEC.2016.7520198.
- [63] E. Locorotondo *et al.*, “Modeling and simulation of Constant Phase Element for battery Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *5th Int. Forum Res. Technol. Soc. Ind. Innov. to Shape Futur. RTSI 2019 - Proc.*, pp. 225–230, 2019, doi: 10.1109/RTSI.2019.8895597.

- [64] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, and D. U. Sauer, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5349–5356, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.071.
- [65] D. Guo, G. Yang, X. Zhou, L. Lu, and M. Ouyang, "Parameter Identification Method for Fractional-order Model of Lithium-ion Battery," *Proc. - 2018 IEEE Int. Power Electron. Appl. Conf. Expo. PEAC 2018*, vol. 1, no. 2, 2018, doi: 10.1109/PEAC.2018.8590274.
- [66] M. A. Abud Kappel, F. C. Peixoto, G. M. Platt, R. P. Domingos, and I. N. Bastos, "A study of equivalent electrical circuit fitting to electrochemical impedance using a stochastic method," *Appl. Soft Comput. J.*, vol. 50, pp. 183–193, 2017, doi: 10.1016/j.asoc.2016.11.030.
- [67] H. Dai, B. Jiang, and X. Wei, "Impedance characterization and modeling of lithium-ion batteries considering the internal temperature gradient," *Energies*, vol. 11, no. 1, 2018, doi: 10.3390/en11010220.
- [68] B. Agudelo, W. Zamboni, E. Monmasson, and G. Spagnuolo, "Identification of battery circuit model from EIS data," *JCGE - Congrès des Jeunes Cherch. en Génie Electr.*, vol. Jun 2019, no. Saint Pierre d'Oléron, France, p. hal-02915697, 2019.
- [69] P. Büschel, U. Tröltzsch, and O. Kanoun, "Use of stochastic methods for robust parameter extraction from impedance spectra," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 23, pp. 8069–8077, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.047.
- [70] J. Macdonald, "Comparison and application of two methods for the least squares analysis of immittance data," *Solid State Ionics*, vol. 58(1–2), pp. 97–107, 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90016-i.
- [71] V. Sangwan, A. Sharma, R. Kumar, and A. K. Rathore, "Estimation of battery parameters of the equivalent circuit models using meta-heuristic techniques," *1st IEEE Int. Conf. Power Electron. Intell. Control Energy Syst. ICPEICES 2016*, pp. 4–9, 2017, doi: 10.1109/ICPEICES.2016.7853240.
- [72] P. Iurilli, C. Brivio, and V. Wood, "On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review," *J. Power Sources*, vol. 505, no. May, p. 229860, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229860.
- [73] M. M. Kabir and D. E. Demirocak, "Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a

- state-of- the-art review,” *Int. J. ENERGY Res.*, vol. 41, no. 4, pp. 1963–1986, 2017, doi: 10.1002/er.3762.
- [74] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 341, no. February, pp. 373–386, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [75] J. Vetter *et al.*, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [76] P. Keil *et al.*, “Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 9, pp. A1872–A1880, 2016, doi: 10.1149/2.0411609jes.
- [77] J. Kennedy and R. Eberhart, “Particle Swarm Optimisation,” in *Proceedings of ICNN’95 - International Conference on Neural Networks*, 1995, vol. 927, pp. 1942–1948 vol.4, doi: 10.1109/ICNN.1995.488968.
- [78] S. Mirjalili, S. M. Mirjalili, and A. Lewis, “Grey Wolf Optimizer,” *Adv. Eng. Softw.*, vol. 69, pp. 46–61, 2014, doi: 10.1016/j.advengsoft.2013.12.007.
- [79] S. Mirjalili and A. Lewis, “The Whale Optimization Algorithm,” *Adv. Eng. Softw.*, vol. 95, pp. 51–67, 2016, doi: 10.1016/j.advengsoft.2016.01.008.
- [80] F. MiarNaeimi, G. Azizyan, and M. Rashki, “Horse herd optimization algorithm: A nature-inspired algorithm for high-dimensional optimization problems,” *Knowledge-Based Syst.*, vol. 213, p. 106711, 2021, doi: 10.1016/j.knosys.2020.106711.
- [81] K. Zervoudakis and S. Tsafarakis, “A mayfly optimization algorithm,” *Comput. Ind. Eng.*, vol. 145, no. September 2019, p. 106559, 2020, doi: 10.1016/j.cie.2020.106559.
- [82] M. Khishe and M. R. Mosavi, “Chimp optimization algorithm,” *Expert Syst. Appl.*, vol. 149, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.eswa.2020.113338.
- [83] H. G. G. Nunes, J. A. N. Pombo, S. J. P. S. Mariano, M. R. A. Calado, and J. A. M. Felipe de Souza, “A new high performance method for determining the parameters of PV cells and modules based on guaranteed convergence particle swarm optimization,” *Appl. Energy*, vol. 211, no. November 2017, pp. 774–791, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.11.078.
- [84] R. Storn and K. Price, “Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces,” *J. Glob. Optim.*, vol. 11, pp. 341–359, 1997, doi: 10.1023/A:1008202821328.

- [85] K. Ishaque and Z. Salam, "An improved modeling method to determine the model parameters of photovoltaic (PV) modules using differential evolution (DE)," *Sol. Energy*, vol. 85, no. 9, pp. 2349–2359, 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.06.025.
- [86] A. W. Mohamed and A. K. Mohamed, "Adaptive guided differential evolution algorithm with novel mutation for numerical optimization," *Int. J. Mach. Learn. Cybern.*, vol. 10, no. 2, pp. 253–277, 2019, doi: 10.1007/s13042-017-0711-7.
- [87] SAMSUNG, "Specification of Product for Lithium-ion Rechargeable Cell-Model:ICR18650-26H," no. 1, pp. 0–16, 2011.
- [88] A. Barai, A. McGordon, and P. Jennings, "A study of the effect of short-term relaxation on the EIS test technique for EV battery cells," in *International Workshop on Impedance Spectroscopy, Chemnitz, Germany*, 2015, pp. 23–25.
- [89] A. Barai, G. H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon, and P. Jennings, "A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy," *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 74–80, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.097.
- [90] Y. Preger *et al.*, "Degradation of Commercial Lithium-Ion Cells as a Function of Chemistry and Cycling Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 12, p. 120532, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abae37.
- [91] I.-H. Cho, P.-Y. Lee, and J.-H. Kim, "Analysis of the Effect of the Variable Charging Current Control Method on Cycle Life of Li-ion Batteries," *Energies*, vol. 12, no. 3023, p. 11, 2019.
- [92] V. Muenzel *et al.*, "A Comparative Testing Study of Commercial 18650-Format Lithium-Ion Battery Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 8, pp. A1592–A1600, 2015, doi: 10.1149/2.0721508jes.
- [93] D. N. T. How, M. A. Hannan, M. S. H. Lipu, K. S. M. Sahari, P. J. Ker, and K. M. Muttaqi, "State-of-Charge Estimation of Li-Ion Battery in Electric Vehicles: A Deep Neural Network Approach," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 56, no. 5, pp. 5565–5574, 2020, doi: 10.1109/TIA.2020.3004294.
- [94] H. Brandstätter, I. Hanzu, and M. Wilkening, "Myth and Reality about the Origin of Inductive Loops in Impedance Spectra of Lithium-Ion Electrodes - A Critical Experimental Approach," *Electrochim. Acta*, vol. 207, pp. 218–223, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.03.126.
- [95] D. Klotz, "Negative capacitance or inductive loop? – A general assessment of a

common low frequency impedance feature,” *Electrochem. commun.*, vol. 98, no. October 2018, pp. 58–62, 2019, doi: 10.1016/j.elecom.2018.11.017.

- [96] F. Ebadi, N. Taghavinia, R. Mohammadpour, A. Hagfeldt, and W. Tress, “Origin of apparent light-enhanced and negative capacitance in perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09079-z.