

# **Metodologias de estimativa do estado de saúde de baterias de íons de lítio no contexto da economia circular**

**Leonel Jorge de Andrade**

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

Orientadora: Profa. Doutora Maria do Rosário Alves Calado

**Outubro de 2025**

**Folha em branco**

# **Declaração de Integridade**

Eu, Leonel Jorge de Andrade, abaixo-assinado, estudante n.º M13125 do 2.º ciclo de estudos em Engenharia Eletromecânica da Faculdade de Engenharia, declaro que desenvolvi o presente trabalho e redigi este texto em total conformidade com o Código de Integridade Académica da Universidade da Beira Interior.

Declaro, de forma específica, que não incorri em qualquer forma de fraude académica, reconhecendo e cumprindo as normas de referência de frases, imagens e demais conteúdos de natureza intelectual, assumindo integralmente a responsabilidade pela autoria deste trabalho.

Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2025/10/10



# Agradecimentos

Concluir esta Dissertação foi uma conquista significativa, e estou profundamente grato a todos os que apoiaram e contribuíram para a sua realização. Este trabalho não teria sido possível sem a ajuda e o incentivo de muitas pessoas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais pelo incrível apoio durante os momentos desafiantes desta jornada. A sua dedicação à minha educação, orientação constante e crença na minha capacidade mostraram-me que conquistas difíceis são possíveis. O seu amor e apoio incondicional tornaram esta dissertação uma conquista monumental para a nossa família.

Estendo a minha sincera gratidão a toda a minha família pelo apoio vital ao longo desta caminhada, encorajamento tanto nos bons como nos maus momentos. A sua fé no meu sucesso foi uma fonte de imensa força.

Estou profundamente grato ao meu Irmão Telúrio, a minha namorada Isilda e aos meus amigos que me apoiaram, acreditaram no meu potencial e torceram por mim. A sua companhia e incentivo foram inestimáveis, e estarei eternamente agradecido por tê-los na minha vida.

Quero expressar a minha sincera gratidão a minha orientadora, Professora Doutora Maria do Rosário Alves Calado pela oportunidade de realização deste trabalho e por toda a ajuda, dedicação, apoio sempre demonstrada. A sua orientação excepcional, paciência e motivação foram cruciais ao longo desta jornada.

Agradeço igualmente à empresa APTIV Castelo Branco, bem como à Guiomar, à Teresa e aos meus superiores, João David e Jorge Fernandes, pela oportunidade que me concederam de conciliar a vida profissional com os estudos. Estou particularmente grato pela compreensão demonstrada sempre que tive necessidade de me ausentar do trabalho para frequentar as aulas, o que foi fundamental para que pudesse prosseguir e concluir este percurso académico.

Para finalizar, agradeço a Deus por ter me fortalecido ao ponto de superar as dificuldades e também por toda a saúde que me deu e que permitiu alcançar esta etapa muito importante da minha vida.

**Folha em branco**

# Resumo

Esta dissertação teve como objetivo o estudo experimental do comportamento do estado de saúde e integridade interna de baterias de íões de lítio, em particular com o intuito de utilizar a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica num intervalo de frequências.

A economia circular, centrada na redução, reutilização e reciclagem de materiais, destaca a importância na validação do estado de saúde das baterias para maximizar a sua vida útil e minimizar o impacto ambiental. A gestão eficiente das baterias de íões de lítio tornou-se uma preocupação crítica no contexto da economia circular, onde a sustentabilidade e a reciclagem desempenham papéis fundamentais. A durabilidade e a eficácia das baterias de íões de lítio impactam diretamente no ciclo de vida dessas baterias e no seu eventual descarte. Nesse contexto, a monitorização do estado de saúde (SOH) das baterias torna-se crucial para otimizar o uso, prolongar a vida útil e facilitar a reciclagem.

Este estudo inicia-se com uma revisão bibliográfica sobre as diversas metodologias/técnicas de estimativa do estado de saúde de baterias de íões de lítio no contexto da economia circular.

De seguida, testaram-se três baterias através da aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica, com diferentes condições operacionais (bateria nova, bateria usada e bateria degradada), permitindo a consequente estimativa do estado de saúde das baterias obtida para estados de carga (SOC) de 100%, 80%, 60% e 40%.

Os resultados deste trabalho experimental, foram, ao longo do seu desenvolvimento, apresentados através do gráfico de Nyquist, facilitando a avaliação do estado de saúde das baterias.

## Palavras-chave

Veículos Elétricos; Bateria de Íões de Lítio; Estado de Saúde; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica; Economia Circular; Metodologias de estimativa do estado de saúde de baterias.

**Folha em branco**

# **Abstract**

The objective of this dissertation was to study experimentally the behavior of the state of health and internal integrity of lithium-ion batteries, with a particular focus on the analysis of electrochemical impedance spectroscopy within a range of frequencies.

The circular economy, centred on the reduction, reuse, and recycling of materials, highlights the importance of validating the state of health of batteries to maximize their lifespan and minimize environmental impact. The efficient management of lithium-ion batteries has become a critical concern within the context of the circular economy, where sustainability and recycling play key roles. The durability and effectiveness of lithium-ion batteries directly affect their life cycle and eventual disposal. In this context, monitoring the state of health (SOH) of batteries becomes crucial to optimize usage, extend service life, and facilitate recycling.

The study begins with a literature review on the various methodologies and techniques used to estimate the state of health of lithium-ion batteries in the context of the circular economy.

Subsequently, three batteries under different operational conditions (new battery, used battery and degraded battery) were tested, through the electrochemical impedance spectroscopy of the batteries, allowing for the estimation of the batteries' state of health at different states of charge (SOC) levels, namely of 100%, 80%, 60%, and 40%.

The results of this experimental work were presented throughout the study using Nyquist plots, facilitating the evaluation of the batteries' state of health.

## **Keywords**

Electric Vehicles; Lithium-Ion Battery; State of Health; Electrochemical Impedance Spectroscopy; Circular Economy; Battery State of Health Estimation Methodologies.

**Folha em branco**

# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Introdução .....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Introdução à Dissertação.....   | 1         |
| 1.2. Objetivos.....  | 2         |
| 1.3. Contexto e Motivação.....   | 3         |
| 1.4. Estrutura da Dissertação.....   | 4         |
| <b>2. Revisão Bibliográfica e Conceitos Teóricos.....</b>  | <b>5</b>  |
| 2.1. Questões de Investigação.....   | 5         |
| 2.2. Critérios de Inclusão .....   | 5         |
| 2.3. Estratégia de Pesquisa.....   | 6         |
| 2.4. Características e Componentes das Baterias.....   | 6         |
| 2.5. Baterias de Chumbo-Ácido.....   | 9         |
| 2.6. Bateria de Níquel-Hidreto-Metálico .....  | 10        |
| 2.7. Baterias de Níquel-cádmio.....  | 11        |
| 2.8. Bateria de Iões de lítio .....  | 11        |
| 2.8.1. Ânodo.....  | 16        |
| 2.8.2. Cátodo. Composição Química do Cátodo- Tipos de Tecnologia.....                                | 24        |
| 2.9. Definição dos Parâmetros Identificadores do Estado de Saúde das Baterias .                      | 28        |
| 2.10. Tecnologias Emergentes de Baterias .....   | 32        |
| <b>3. Estudo dos Mecanismos de Envelhecimento das Baterias no Contexto da Economia Circular.....</b> | <b>33</b> |
| 3.1. Mecanismos de Envelhecimento das Baterias .....   | 33        |
| 3.1.1. Envelhecimento de Ciclo .....   | 35        |
| 3.2. Caracterização do Comportamento das Baterias com o Envelhecimento.....                          | 36        |
| 3.3. Segunda Vida das Baterias de Iões de Lítio no Contexto da Economia Circular .....               | 38        |
| 3.3.1. Benefícios da Reutilização.....   | 40        |
| 3.3.2. Aplicações da Reutilização.....   | 40        |
| 3.3.3. Reciclagem Como Ultima Opção .....  | 41        |
| 3.3.4. Metodologia Eficiente de Estimativa de SoH no Contexto da Economia Circular                   | 41        |
| <b>4. Método de Determinação do Envelhecimento.....</b>  | <b>45</b> |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 4.1.    | Determinação do Estado de Carga (SoC).....                            | 45 |
| 4.1.1.  | Medição Direta.....   | 46 |
| 4.1.2.  | Contagem de Coulomb.....  | 47 |
| 4.1.3.  | Sistemas Adaptativos .....  | 47 |
| 4.2.    | Determinação do Estado de Saúde (SoH) .....                           | 48 |
| 4.3.    | Métodos Experimentais.....  | 52 |
| 4.3.1.  | Análise de Impedância Eletroquímica.....                              | 52 |
| 4.3.2.  | Espectroscopia de Infravermelhos.....                                 | 58 |
| 4.3.3.  | Microscopia Eletrônica de Varrimento (MVE).....                       | 59 |
| 4.4.    | Métodos de Estimativa .....   | 61 |
| 4.4.1.  | Modelização Matemática .....  | 62 |
| 4.5.    | Modelos Probabilísticos .....   | 63 |
| 4.5.1.  | Rede Bayesiana (BN).....  | 63 |
| 4.5.2.  | Modelo de Markov Oculto (HMM).....                                    | 63 |
| 4.5.3.  | Regressão por Processo Gaussiano (GPR).....                           | 64 |
| 4.5.4.  | Máquina de Vetores de Relevância (RVM) .....                          | 64 |
| 4.5.5.  | Entropia de Amostra (SE) .....  | 64 |
| 4.5.6.  | Filtro de Partículas (PF) .....                                       | 65 |
| 4.5.7.  | Características Brutas Baseadas em Sistema de Gestão de Bateria ..... | 65 |
| 4.6.    | Modelos não Probabilísticos .....                                     | 66 |
| 4.6.1.  | Lógica Fuzzy (FL):.....   | 66 |
| 4.6.2.  | Máquinas de Vetores de Suporte (SVM) .....                            | 66 |
| 4.6.3.  | Modelo Autorregressivo (ARMA).....                                    | 67 |
| 4.6.4.  | Rede Neural Artificial (ANN) .....                                    | 67 |
| 4.6.5.  | Método dos Mínimos Quadrados (LS).....                                | 68 |
| 4.6.6.  | Algoritmos de Aprendizagem Automática.....                            | 69 |
| 4.7.    | Aprendizagem Supervisionada.....                                      | 70 |
| 4.8.    | Aprendizagem não Supervisionada.....                                  | 72 |
| 4.9.    | Aprendizagem Semi-supervisionada.....                                 | 72 |
| 4.9.1.  | Deep Learning .....   | 73 |
| 4.10.   | Aprendizagem por Reforço .....  | 74 |
| 4.10.1. | Análise de Dados.....   | 74 |
| 4.10.2. | Características Baseadas em Modelos.....                              | 74 |
| 4.10.3. | Tensão em Circuito Aberto (OCV) .....                                 | 75 |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 4.10.4.   | Filtro de Kalman e suas Extensões (KF).....  | 76         |
| 4.10.5.   | Contagem de Coulomb (CC).....  | 77         |
| 4.10.6.   | Algoritmo Genético (GA).....   | 77         |
| 4.10.7.   | Características Analíticas Orientadas a Dados.....   | 77         |
| 4.11.     | Desafios na Estimativa do Estado de Saúde para Baterias de Iões de Lítio                               | 79         |
| 4.11.1.   | Desafios Internos.....   | 80         |
| 4.11.2.   | Desafios Externos .....  | 80         |
| <b>5.</b> | <b>Desenvolvimento do Sistema para Estimativa do Estado de Saúde da Bateria de Iões de Lítio .....</b> | <b>82</b>  |
| 5.1.      | Calibração dos Cabos de Teste .....  | 83         |
| 5.2.      | Software de Operação e Configuração da Interface.....  | 84         |
| 5.3.      | Esquema da Instalação.....   | 85         |
| 5.4.      | Procedimento e Medição Experimental.....   | 86         |
| <b>6.</b> | <b>Resultados Experimentais e Estimados.....</b>   | <b>89</b>  |
| 6.1.      | Análise de Espectro de Impedância da Bateria Nova .....  | 89         |
| 6.3.      | Análise de Espectro de Impedância da Bateria Degradada.....  | 97         |
| <b>7.</b> | <b>Conclusões e Trabalhos Futuros.....</b>   | <b>101</b> |
| 7.1.      | Evolução Temporal do Trabalho.....   | 101        |
| 7.2.      | Apreciação do Trabalho Desenvolvido Face aos Objetivos Previamente Definidos.....                      | 102        |
| 7.3.      | Conclusões .....   | 102        |
| 7.4.      | Melhorias e Perspetivas de Trabalho Futuro.....  | 104        |
| <b>8.</b> | <b>Referências Bibliográficas.....</b>   | <b>106</b> |
| <b>9.</b> | <b>Anexos .....</b>  | <b>111</b> |

**Folha em branco**

# Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2-1: Esquema ilustrativo dos constituintes de uma célula eletroquímica. Retirada de [6].   | 7  |
| Figura 2-2: Esquema da bateria NiMH. Retirada de [11].  | 11 |
| Figura 2-3: Marcos no desenvolvimento da tecnologia de baterias de íões de lítio. Retirada de [14].   | 12 |
| Figura 2-4: Baterias íões de lítio comerciais. Retirada de [13].  | 13 |
| Figura 2-5: (a) Diagrama esquemático de uma bateria de íões de lítio e (b) potenciais de elétrodo e eletrólito. Retirada de [13].   | 14 |
| Figura 2-6: (a) Estrutura esquemática da folha de grafeno e (b) simulações de configuração atômica do Arranjo AA em folhas de grafeno. Retirada de [13].  | 17 |
| Figura 2-7: Potencial e capacidade específica de materiais ativos em baterias de íões de lítio. Retirada de [5].  | 21 |
| Figura 2-8: Tensão versus capacidade de várias baterias de íões de lítio. Retirada de [13].   | 24 |
| Figura 2-9: Receitas do mercado de baterias da América do Norte por produto, 2013–2024 (bilhões de dólares americanos). Retirada de [15].   | 31 |
| Figura 2-10: Receitas totais das baterias de íões de lítio para veículos por região de 2015 a 2024. Retirada de [15].   | 31 |
| Figura 3-1: Problemas de design e de gestão de baterias com base nos mecanismos de envelhecimento e na vida útil. Retirada de [5].  | 35 |
| Figura 3-2: Causa e efeito dos mecanismos de degradação e modos de degradação associados. Retirada de [5].  | 36 |
| Figura 3-3: Ciclos técnicos da bateria circular. Retirada de [38].  | 39 |
| Figura 3-4: Benefícios económicos da reciclagem das baterias de íões de lítio. Retirada de [39].  | 39 |
| Figura 3-5: Aplicação de segunda vida. Retirado de [5].   | 41 |
| Figura 3-6: Criação de banco de dados modelo. Retirada de [2].  | 44 |
| Figura 3-7: Seleção de modelo e configuração do sistema PHM. Retirado de [2].   | 44 |
| Figura 4-1: Estado de carga de uma bateria (SOC).   | 45 |
| Figura 4-2: Classificação dos métodos de estimativa de SoH. Retirada de [40].   | 47 |
| Figura 4-3: Classificação baseada em recursos de métodos de estimativa de SoH. Retirada de [2].   | 50 |
| Figura 4-4: Métodos de estimativa de SoH para recursos recuperados de modelos de bateria baseados em física. Os termos abreviados para as técnicas são Contagem de Coulomb (CC), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Open Circuit Voltage (OCV), Kalman Filter (KF) e Genetic Algorithm (GA). | 51 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4-5: Uma estrutura para usar recursos extraídos do modelo para estimativa de SoH. Retirada de [2].  | 51 |
| Figura 4-6: Relação entre SoH e RUL. Retirada de [48].   | 52 |
| Figura 4-7: Caracterização típica de uma bateria de íões de lítio através da técnica EIS: (a) Gráfico de Nyquist; (b) Modelo elétrico equivalente. Retirada de [49], [50].   | 55 |
| Figura 4-8: Microscópio Eletrónico de Varrimento – Helios 5 PFIB DualBeam. Retirada de [51].   | 60 |
| Figura 4-9: Esquema exemplificativo dos componentes existentes num MVE. Retirado de [52].  | 60 |
| Figura 4-10: Uma estrutura para usar recursos brutos baseados em sistemas de gestão de bateria para prever o estado de saúde (SoH). Retirada de [2].   | 66 |
| Figura 4-11: Algoritmos orientados por dados, probabilísticos e não probabilísticos, para características analiticamente derivadas para estimar o Estado de Saúde (SoH). Retirada de [2].                              | 68 |
| Figura 4-12: Ilustração da modelização do estado de saúde (SoH) baseada em recursos analíticos orientados por dados: uma estrutura para usar análise de capacidade incremental (ICA) para prever SoH. Retirada de [2]. | 68 |
| Figura 4-13: Três etapas dos sistemas de ML. Retirado de [54].   | 70 |
| Figura 4-14: Estrutura da máquina de vetores de suporte. Retirada de [54].   | 71 |
| Figura 4-15: Um modelo matemático de um neurónio numa RNA. Retirada [54].  | 73 |
| Figura 5-1: BK PRECISION BA8100 EIS Battery Analyzer.  | 82 |
| Figura 5-2: Equipamento de calibração para analisadores de baterias DP832A.  | 83 |
| Figura 5-3: TLC81 Acessório de Teste BK Precision BA8100.  | 84 |
| Figura 5-4: Software de interface e controlo ao dispositivo BK PRECISION BA8100.   | 85 |
| Figura 5-5: Esquema da instalação experimental com as ligações entre os vários equipamentos utilizados nos ensaios.  | 86 |
| Figura 5-6: Montagem experimental para a estimativa do estado de saúde de baterias de íões de lítio do tipo ICR 18650 26H, utilizando um analisador de baterias BK PRECISION BA8100.                                   | 87 |
| Figura 5-7: Baterias de íões de lítio do tipo cilíndrico utilizados nos ensaios experimentais (1- Bateria nova, 2- Bateria usada e 3- Bateria degradada).  | 88 |
| Figura 6-1: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 100%.   | 90 |
| Figura 6-2: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 80%.  | 90 |
| Figura 6-3: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 60%.  | 91 |
| Figura 6-4: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 40%.  | 91 |
| Figura 6-5: Espectro de impedância eletroquímica (EIS) de uma bateria nova para diferentes níveis de estado de carga (SOC).  | 93 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 6-6: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio usada com SOC de 100%. .....     | 94  |
| Figura 6-7: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio usada com SOC de 80%. .....      | 94  |
| Figura 6-8: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio usada com SOC de 60%. .....      | 95  |
| Figura 6-9: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio usada com SOC de 40%. .....      | 95  |
| Figura 6-10: Espectro de impedância eletroquímica (EIS) de uma bateria usada para diferentes níveis de estado de carga (SOC). .....                                     | 97  |
| Figura 6-11: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio degradada com SOC de 100%. .... | 97  |
| Figura 6-12: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio degradada com SOC de 80%. ..... | 98  |
| Figura 6-13: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio degradada com SOC de 60%. ..... | 98  |
| Figura 6-14: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio degradada com SOC de 40%. ..... | 99  |
| Figura 6-15: Espectro de impedância eletroquímica (EIS) de uma bateria degradada para diferentes níveis de estado de carga (SOC). .....                                 | 100 |

**Folha em branco**

# Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 2-1: Características genéricas de uma célula de Chumbo-ácido. Retirada de [6].  | 9  |
| Tabela 2-2: Componentes típicos de células de bateria de iões de lítio. Retirada de [13].<br>.....                                   | 15 |
| Tabela 2-3: Propriedades de diferentes materiais anódicos. Retirada de [13].   | 18 |
| Tabela 2-4: Características genéricas de uma célula de Iões de lítio.  | 22 |
| Tabela 2-5: Vantagens e Desvantagens das baterias de iões de lítio. Retirada de [16].  | 22 |
| Tabela 2-6: Comparação entre baterias de chumbo-ácido, hidreto metálico de níquel e iões de lítio usadas para VEs. Retirada de [15]. | 29 |
| Tabela 2-7: Comparação entre baterias de chumbo-ácido, hidreto metálico de níquel e iões de lítio para a aplicação VE.               | 32 |
| Tabela 4-1: Algumas funções de ativação empregadas em Deep Learning. Retirada de [54].   | 73 |
| Tabela 4-2: Categorias de estimativa do Estado de Saúde (SoH). Retirada de [2].  | 78 |
| Tabela 6-1: Definição dos parâmetros utilizados para os ensaios experimentais através do software de controlo FRA8000.               | 89 |

**Folha em branco**

# Lista de Acrónimos

|        |  |
|--------|--|
| LIBs   | Baterias de íões de lítio                  |
| Li-Ion | Ião de Lítio                               |
| SOH    | Estado de saúde                            |
| SOC    | Estado de carga                            |
| RUL    | Vida útil restante                         |
| EoL    | Fim de vida                                |
| Rs     | Resistência óhmica                         |
| Rct    | Resistência de transferência de carga      |
| SEI    | Solid electrolyte interphase               |
| VE     | Veículos elétricos                         |
| EIS    | Espectroscopia de impedância eletroquímica |
| ARMA   | Modelo autorregressivo                     |
| BN     | Rede bayesiana                             |
| BMS    | Sistema de gestão de bateria               |
| CC     | Contagem Coulomb                           |
| ECM    | Modelo de circuito equivalente             |
| FL     | Lógica difusa                              |
| GA     | Algoritmo genético                         |
| GPR    | Regressão do processo Gaussiano            |
| HMM    | Modelo oculto de Markov                    |
| KF     | Filtro Kalman                              |
| LS     | Método dos mínimos quadrados               |
| OCV    | Tensão de circuito aberto                  |
| PF     | Filtro de partículas                       |
| RNA    | Rede neural artificial                     |
| RVM    | Máquina de vetores de relevância           |
| SEM    | Microscópio eletrônico de varrimento       |
| SE     | Entropia de amostra                        |
| SVM    | Máquinas de vetores de suporte             |
| UBI    | Universidade da Beira Interior             |



**Folha em branco**



# Capítulo 1

## 1. Introdução

Esta dissertação pretende contribuir para o avanço técnico da monitorização do estado de saúde das baterias de íões de lítio, bem como promover o desenvolvimento de práticas sustentáveis alinhadas com os princípios da economia circular. Isto pode ter um impacto nas indústrias de mobilidade elétrica, armazenamento e de energia e gestão de resíduos.

Este capítulo estabelece a base para compreender o histórico, os objetivos, a importância, o contexto do estudo e a estrutura da presente dissertação, cujos detalhes serão discutidos nas subseções a seguir.

### 1.1. Introdução à Dissertação

O trabalho aqui apresentado foi desenvolvido no âmbito da dissertação de mestrado em Engenharia Eletromecânica. Esta dissertação visa o desenvolvimento experimental de um sistema para estimativa do estado de saúde (SoH) de baterias de íões de lítio. A revisão bibliográfica também tenta identificar os problemas e desafios na estimativa do SoH para baterias de íões de lítio, e suas possíveis soluções. Além disso, o estudo apresenta propostas para o desenvolvimento de métodos de estimativa de SoH para baterias de veículos elétricos (VE) no contexto da economia circular.

A inserção de veículos elétricos (VE) tem aumentado exponencialmente com o objetivo de descarbonizar o sector dos transportes. As baterias de íões de lítio (Li-Ion) para veículos elétricos (VE) podem ser reaproveitadas após atingirem o fim de vida (EoL), sendo isso economicamente e ambientalmente benéfico. A estimativa do estado de saúde (SoH) desempenha um papel essencial no reaproveitamento dessas baterias [1], [2].

As principais áreas abordadas pelos investigadores são os métodos para obter estimativas precisas do estado de saúde (SoH), a otimização de indicadores de saúde, a avaliação do ciclo de vida da bateria incluindo reaproveitamento, as metodologias de extensão de fim de vida (EoL) e a importância dos dados de degradação da primeira vida sobre o envelhecimento em aplicações de segunda vida. A análise da literatura

permite concluir que a ausência de dados de degradação da primeira e da segunda vida tem um sério impacto na previsão precisa da vida útil restante (RUL) e na estimativa de SoH [3].

A degradação e o envelhecimento das baterias são dos tópicos mais importantes na investigação em baterias [4]. O tempo de vida útil da bateria, a sua capacidade de armazenamento de energia e as suas potência e energia específicas, bem como o seu desempenho, são altamente influenciados pela forma como uma bateria se degrada. Os fatores que influenciam essa degradação e o envelhecimento são vários [4], tais como a temperatura de operação, os métodos de carregamento e de descarregamento, o número de ciclos de carga/descarga, bem como os mecanismos de envelhecimento interno que se relacionam com a composição química da bateria [5].

As baterias dos veículos elétricos (VE) devem ser reaproveitadas após atingirem o fim de vida (EoL), porque isso pode ser economicamente e ambientalmente benéfico. A estimativa do estado de saúde (SoH) desempenha um papel essencial no reaproveitamento dessas baterias de íões de lítio.

O descarte em aterros representa um risco ambiental, portanto, reciclá-las ou reutilizá-las como baterias de segunda vida (SLBs) são as opções inevitáveis. A reutilização das baterias de (VE) com vida útil restante significativa em aplicações de armazenamento estacionários maximiza os benefícios económicos, prolongando a vida útil antes da reciclagem [3].

O foco da dissertação centra-se na análise e avaliação de metodologias para estimar o estado de saúde de baterias de íões de lítio, considerando a sua relevância no contexto da economia circular. O objetivo principal é identificar, comparar e propor abordagens que possam garantir uma gestão eficiente das baterias ao longo do seu ciclo de vida, promovendo a reutilização e reciclagem. Este tema está associado à internet das coisas (IoT) devido à interligação entre sensores, dispositivos inteligentes e redes de comunicação que permitem a monitorização e a gestão eficiente das baterias, em tempo real, e a análise avançada de dados.

## **1.2. Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo fundamental contribuir para o conhecimento dos métodos para estimativa do estado de saúde de baterias de íões de lítio.

Com a realização deste trabalho, pretende-se adquirir conhecimentos avançados nos diferentes métodos de estimativa do estado de saúde de baterias de íões de lítio. Neste sentido, são definidos os seguintes objetivos intermédios, que foram divididos em três partes:

**Pesquisa teórica:**

- Estado da arte (Baterias);
- Baterias de íões de lítio;
- Analisar os diversos parâmetros que influenciam a degradação da bateria;
- Métodos experimentais para determinação do estado de saúde de bateria;
- Método de estimativa para determinação do estado de saúde de bateria.

**Desenvolvimento do sistema:**

- Montagem do sistema e testes experimentais das baterias de íões de lítio.

**Resultados experimentais:**

- Apresentação e análise dos resultados experimentais do comportamento das baterias para diferentes estados de carga;
- Propor soluções para minimizar a degradação das baterias.

### **1.3. Contexto e Motivação**

Esta dissertação surge na sequência da crescente utilização de veículos elétricos no cenário mundial atual. No contexto dos acordos internacionais a favor da sustentabilidade energética, torna-se interessante estudar as metodologias existentes para a reutilização das baterias de íões de lítio após atingirem o fim de vida, permitindo a sua inserção noutra tipo de aplicação, nomeadamente no setor residencial.

Por esta razão, os atuais processos de reciclagem serão analisados, e as suas vantagens e limitações serão comparadas. Uma das principais dificuldades associadas à gestão das baterias de veículos elétricos em fim de vida prende-se com o diagnóstico do seu estado de saúde (SoH). Este diagnóstico é fundamental para avaliar o estado da bateria em comparação com o seu estado inicial, permitindo tomar decisões informadas sobre a sua possível utilização em aplicações de segunda vida.

## **1.4. Estrutura da Dissertação**

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos:

O Capítulo 1 visa enquadrar o trabalho, apresentando as motivações que levaram à sua adoção e estabelecendo os principais objetivos que se pretendem atingir com a sua execução.

O Capítulo 2, analisa a literatura existente sobre a monitorização do estado de saúde da bateria de íões de lítio baseadas em métodos experimental e de estimativa. Aborda ainda as diferentes tecnologias das baterias, a constituição das baterias e a sua importância, com especial ênfase na bateria de íões de lítio.

No Capítulo 3 aborda-se o tema dos mecanismos de envelhecimento das baterias, além de se analisarem os mecanismos de degradação específicos para o cátodo e para o ânodo, bem como a aplicação da economia circular aplicada ao reaproveitamento das baterias.

De seguida, no Capítulo 4, serão apresentados os diferentes métodos experimentais e de estimativa de determinação do estado de saúde das baterias.

No Capítulo 5 apresenta-se a metodologia adotada na abordagem experimental do problema, descreve-se todo o equipamento experimental utilizado, assim como os procedimentos realizados para a obtenção dos resultados experimentais. Este capítulo também apresenta uma descrição detalhada do desenvolvimento do sistema, oferecendo informações para o utilizador.

No capítulo seguinte (Capítulo 6), apresentam-se exaustivamente os resultados experimentais obtidos e uma análise crítica dos mesmos

Por último, no Capítulo 7, apresentam-se as principais conclusões extraídas no decorrer deste trabalho e perspetivam-se os trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## 2. Revisão Bibliográfica e Conceitos Teóricos

Este capítulo explica de forma mais detalhada e pormenorizada os conceitos relacionados com as temáticas do trabalho, nomeadamente diferentes tecnologias das baterias, com especial ênfase na bateria de iões de lítio e estudos relacionados com as técnicas e conceitos para o estudo do estado de saúde das baterias, no contexto da economia circular, possibilitando enquadrar os desafios e objetivo da dissertação, enfatizando-se o estudo experimental para estimar o estado de saúde das baterias de iões de lítio que permita adquirir com rigor os dados do estado da bateria.

### 2.1. Questões de Investigação

As primeiras questões de investigação resultantes da revisão bibliográfica foram as seguintes:

- (RQ1) Quais são as metodologias existentes para a estimativa do estado de saúde (State of Health - SoH) de baterias de iões de lítio e quais são as suas vantagens e limitações?
- (RQ2) Como podem as metodologias de estimativa do estado de saúde de bateria de iões de lítio ser otimizadas para suportar os princípios da economia circular?
- (RQ3) Que parâmetros ou fatores críticos devem ser considerados na estimativa do estado de saúde de baterias para garantir a sua requalificação e prolongar o seu ciclo de vida?
- (RQ4) Quais são as implicações ambientais e económicas da aplicação de metodologias avançadas de estimativa dos estados de saúde no contexto da economia circular?

### 2.2. Critérios de Inclusão

A estimativa do estado de saúde de baterias de iões de lítio no contexto da economia circular está a ser investigada com foco em diversas metodologias e abordagens tecnológicas. Assim, a seleção dos estudos para esta revisão sistemática foi realizada com base nos seguintes critérios de elegibilidade: (1) Estudos que se centrem na estimativa do estado de saúde (State of Health - SoH) de baterias de iões de lítio; (2) Que explorem metodologias ou modelos aplicados à avaliação do SoH de bateias; (3) Que considerem a integração do conceito de economia circular na análise ou aplicação

das metodologias; (4) Que apresentem de forma clara o objetivo e os métodos de estudo; (5) Que caracterizem as baterias analisadas (p.ex., tipo, aplicação ou histórico de utilização); (6) Que forneçam resultados precisos sobre a estimativa do estado de saúde ou reaproveitamento de baterias; (7) Que incluam investigação original ou revisões sistemáticas sobre o tema; (8) Que tenham sido publicado entre 2010 e 2024; (9) Que estejam escritos em português ou inglês.

### **2.3. Estratégia de Pesquisa**

A abordagem de pesquisa seguiu a técnica PRISMA para identificar e analisar material relacionado com a metodologias de estimativa do estado de saúde de baterias de íões de lítio, publicados entre 2010 e setembro de 2024. Algumas bases de dados eletrônicas para pesquisa automática de artigos com ferramenta NLP foram: MDPI, IEE, ScienceDirect (Elsevier).

Os parâmetros da pesquisa incluíram uma coleção de palavras-chaves para identificar potenciais artigos relevantes e uma lista de critérios que os artigos identificados deveriam cumprir. As palavras-chaves utilizadas foram as seguintes:

- Veículos Elétricos e Bateria de Íões de Lítio;
- Metodologias de estimativa do estado de saúde de baterias;
- Estado de Saúde no contexto da Economia Circular.

### **2.4. Características e Componentes das Baterias**

As baterias desempenham um papel importante na sociedade moderna. Existe uma grande variedade de células eletroquímicas disponíveis no mercado. Estas podem conter diversos tamanhos e formatos e os seus nomes são definidos consoante os elementos químicos que as compõem. Estes podem ser Níquel Hidretos Metálicos (NiMH), Níquel-ácido (NiCd), Cloreto de sódio e Níquel (Na-NiCl), Chumbo-ácido (PB) e íões de lítio. Estes tipos de baterias diferem consoante os tipos de íões, os materiais dos elétrodos e os eletrólitos associados em cada célula [6].

As baterias são constituídas por células eletroquímicas, sendo que cada célula possui um elétrodo positivo, um elétrodo negativo e uma camada condutora de íões a separá-los. Cada elétrodo é composto por um material ativo e por vários aditivos cuja função é aumentar a condutividade nestes componentes. É possível criar uma corrente elétrica através de reações químicas de oxidação-redução [7].

Na Figura 2-1, são apresentados os componentes que constituem uma célula eletroquímica, bem como o processo de carga/descarga.

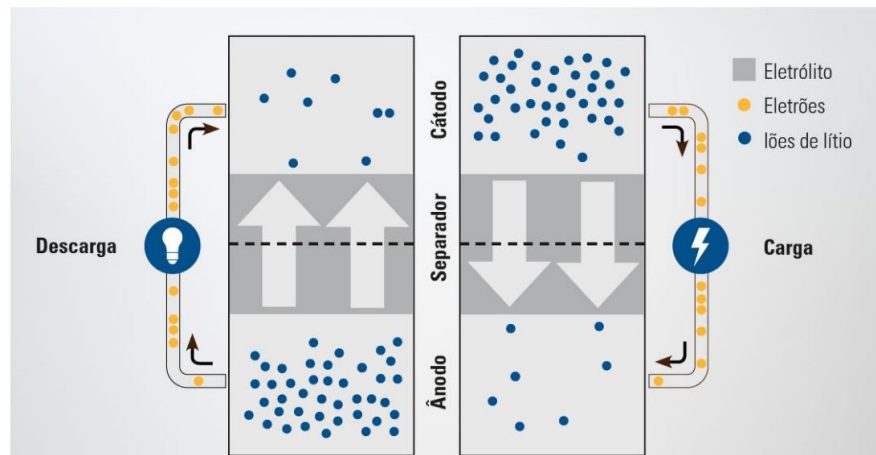


Figura 2-1: Esquema ilustrativo dos constituintes de uma célula eletroquímica. Retirada de [6].

**Ânodo:** No processo de descarga, o eletrodo negativo entrega elétrons ao circuito externo e é oxidado durante a fase eletroquímica da reação. Uma reação eletroquímica simultânea ocorre no eletrodo positivo. No processo de carga, o eletrodo negativo é reduzido electroquimicamente.

**Cátodo:** No procedimento de descarga, o eletrodo positivo aceita elétrons do circuito externo e é reduzido durante a reação eletroquímica. Com a carga, o eletrodo positivo é oxidado e cede os elétrons. O cátodo é formado em placa ou em espiral.

**Eletrólito:** Meio onde ocorrem as trocas de cargas, entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito deve ter alta condutividade iônica, mas baixa condutividade elétrica para os elétrons de modo a Evitar, ou pelo menos minimizar, o efeito de auto descarga das baterias.

O eletrólito é um meio que existe dentro da bateria e desempenha uma função extremamente importante ao atuar como o sistema de transporte para íons de lítio passarem de um lado para o outro, do cátodo para o ânodo e vice-versa. A transferência de íons ocorre durante a descarga da bateria (íons viajando do ânodo para o cátodo) e durante o carregamento (íons viajando do cátodo para o ânodo). Portanto, quanto mais eficientemente os íons puderem viajar, melhor será o funcionamento da bateria. O eletrólito é considerado um elemento de grande preocupação em termos de segurança, pois deve ser capaz de suportar altas temperaturas e tensões ao longo da vida útil das baterias, sem reagir desfavoravelmente. Normalmente, os fabricantes de baterias

utilizam vários tipos de eletrólitos líquidos, que diferem em termos de consumo de energia, potência, recursos de segurança e custo [8].

Os eletrólitos de base líquida geralmente consistem em compostos orgânicos, incluindo carbonato de propileno, carbonato de etileno e carbonato de dimetila. Embora amplamente utilizados na maioria dos veículos elétricos atualmente, os eletrólitos de base líquida apresentam vários riscos de segurança, incluindo a formação de ácido fluorídrico causada por vazamentos do fluido eletrolítico da bateria e sua reação com o ar. Além disso, o potencial de combustão espontânea é significativamente maior quando as temperaturas internas da bateria atingem níveis muito elevados. Devido a estas preocupações de segurança, as empresas estão a apostar em tecnologia mais recente e segura, apostando em eletrólitos de estado sólido.

Os eletrólitos de estado sólido oferecem muitas vantagens sobre os seus homólogos líquidos. Os principais benefícios incluem um maior armazenamento de energia e capacidade de potência, resistência à formação de dendritos, estabilidade química numa gama de tensões mais ampla e ausência de risco de combustão espontânea ou explosões. Além disso, os eletrólitos de estado sólido permitem que as baterias se tornem mais pequenas e compactas, mantendo a sua capacidade de armazenamento e potência. Uma bateria que utilize um eletrólito líquido terá limitações quanto à sua capacidade de ser construída de forma mais compacta, uma vez que uma redução no tamanho do eletrodo resultaria numa perda de potência [8].

**Separador:** Camada de isolamento físico que separa os eletrodos. O separador deve ser constituído por um material não condutor para eletrões, mas que permita a passagem dos iões do eletrodo positivo para o negativo, prevenindo curto-circuitos [6].

O separador numa bateria de iões de lítio é usado para encapsular o eletrólito dentro da própria bateria. É um componente crucial, pois deve facilitar a condutividade iónica, evitando o contato direto entre o ânodo e o cátodo. Geralmente composto por polietileno, o separador não tem condutividade própria, em vez disso, é usado essencialmente para absorver e alojar o eletrólito líquido [8].

Como o separador estará em contato constante com o ânodo e cátodo simultaneamente, os iões de lítio são capazes de atravessar o eletrólito no separador para finalmente fazer a carga e descarga da bateria. Os separadores são projetados para terem poros que correspondem ao tamanho dos iões de lítio, para que possa haver transferência de forma eficiente. Normalmente, esses poros têm entre 20 e 25 nm.

Como mencionado acima, o separador atua como uma barreira física entre o ânodo e o cátodo que os impede de alguma vez entrarem em contato. Isto é fundamental para o funcionamento da bateria, pois o contato entre o ânodo e o cátodo pode causar um curto-circuito, resultando em falha da bateria. Um curto-circuito numa bateria pode resultar num surgimento de fogo, por isso é fundamental que o separador que sai da linha de produção seja livre de falhas ou defeitos [8].

## 2.5. Baterias de Chumbo-Ácido

As baterias de chumbo-ácido (PB) foram as primeiras baterias a ser usadas como fonte de energia nos primeiros VEs [6]. As PB representam mais de 70% de todas as vendas dos mercados global recarregáveis devido à tecnologia simples, fácil fabricação, disponibilidade e processo de reciclagem [9] e são amplamente utilizadas no dia a dia das pessoas [10].

Foram as primeiras baterias comercialmente disponíveis e dominaram o mercado durante várias décadas graças à sua grande maturidade e baixo custo. Atualmente não são empregues em veículos puramente elétricos pelo facto de possuírem baixa densidade energética e baixa potência específica e por serem pouco eficientes e relativamente pesadas e volumosas. Podem, no entanto, ser opções viáveis em aplicações em sistemas auxiliares de veículos de combustão ou veículos híbridos, sendo que o baixo custo, elevada durabilidade, baixa taxa de descarregamento e elevada segurança são características atrativas [7].

As baterias de chumbo são tóxicas, no sentido que não podem ser descartadas e por isso a sua reciclagem é essencial para reduzir os riscos ambientais.

Tabela 2-1: Características genéricas de uma célula de Chumbo-ácido. Retirada de [6].

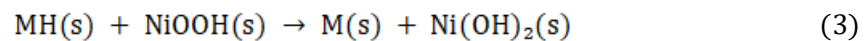
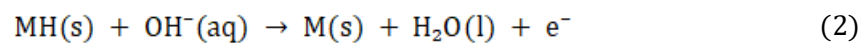
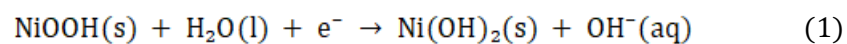
| <b>Especificações</b>       | <b>Bateria de Chumbo-ácido</b>     |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Energia específica          | 30-50                              |
| Potência específica         | 150~200                            |
| Ciclo de vida               | 400~800                            |
| Tensão nominal              | 2V                                 |
| Tempo de carga rápida [h]   | 8-16                               |
| Taxa de auto-descarga [mês] | 5%                                 |
| Tolerância a sobrecarga     | Elevada: É tolerante a sobrecargas |
| Segurança de utilização     | Alta                               |

## 2.6. Bateria de Níquel-Hidreto-Metálico

Com sua confiabilidade comprovada, a bateria de níquel-hidreto metálico (NiMH) tornou-se muito competitiva nessas áreas. Embora a bateria NiMH possa funcionar numa ampla faixa de temperatura, as temperaturas extremas causam algumas dificuldades operacionais. A exposição a temperaturas elevadas leva à falha prematura do material da bateria. Por outro lado, em temperaturas ultrabaixas, o ânodo de liga da bateria apresenta reação lenta e diminui a reatividade da superfície [11].

A bateria (NiMH) é uma das tecnologias de bateria recarregável mais maduras. Comparada com a LIB, a bateria NiMH é uma escolha muito mais segura devido à não inflamabilidade intrínseca do seu eletrólito aquoso. Além disso, os iões são mais móveis em eletrólitos aquosos do que em eletrólitos orgânicos, de modo que a bateria NiMH tem melhor desempenho em baixas temperaturas (por exemplo, -20 °C) do que a LIB. Portanto, a bateria NiMH com sua confiabilidade comprovada é uma candidata dominante para aplicações eCall, um mercado que deverá atingir US\$ 320,6 bilhões até 2026 [11].

A bateria NiMH é composta por um cátodo à base de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, um ânodo à base de liga de hidreto metálico (MH) e um eletrólito alcalino, conforme mostrado na Figura 2.2. As reações que ocorrem são descritas nas equações (1) a (3), correspondendo respetivamente, às reações no cátodo, no ânodo e global.



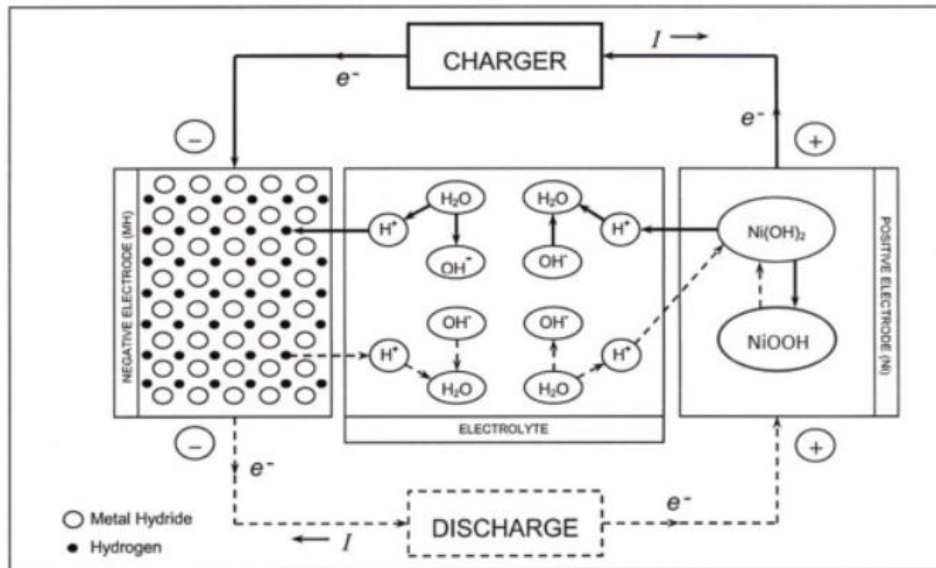


Figura 2-2: Esquema da bateria NiMH. Retirada de [11].

## 2.7. Baterias de Níquel-cádmio

As baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd) são particularmente robustas e comportam-se melhor do que muitos outros sistemas eletroquímicos em condições extremas, como em sobrecarga, descarga excessiva e armazenamento de longo prazo numa ampla faixa de temperatura de  $-40$  a  $+70$  °C. Apesar do desenvolvimento de novos sistemas eletroquímicos, as baterias seladas de Ni-Cd ainda continuam a ser utilizadas em aplicações especiais, onde a célula é permanentemente carregada com uma pequena corrente pulsante e pode fornecer energia ocasionalmente, como em unidades de iluminação de emergência. O sistema Ni-Cd é ainda usado em aplicações industriais, aviação, transporte ferroviário, e em baterias estacionárias para backup de emergência [12].

## 2.8. Bateria de Iões de lítio

Devido à sua eficácia no armazenamento de energia, facilidade de manutenção e vida útil prolongada, as baterias de íões de lítio (LIBs) são a tecnologia do tipo de metal iônico mais popular e desenvolvida com sucesso no mercado atual (ver Figura 2-3). No início da década de 1990, houve um grande desenvolvimento na tecnologia baseada em lítio, onde foram utilizados elétrodos negativos em diferentes tipos de baterias de lítio de alta energia específica. Desde a sua introdução ao público em geral em 1991, as LIBs encontraram ampla aplicação em carros elétricos e uma variedade de dispositivos portáteis. Devido ao seu peso IVEe e alta densidade de energia, as LIBs também são

reconhecidas como uma das tecnologias de armazenamento mais importantes [13], [14].

Alguns marcos significativos na história das baterias de íons de lítio e as perspectivas futuras são mostrados na Figura 2-3. A primeira ideia de química de intercalação foi desenvolvida independentemente por Goodenough, Whittingham e Yoshino na década de 1980 e levou ao desenvolvimento do primeiro LIB, um protótipo baseado numa estrutura em camadas de  $\text{LiCoO}_2$  como cátodo e grafite como componente anódico. Este é também o esquema das primeiras baterias comerciais, que entraram no mercado no início da década de 1990; a sua difusão possibilitou o desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente de dispositivos portáteis e vestíveis, e impulsionou ainda mais a transição do transporte tradicional baseado em motor de combustão para o transporte elétrico [14].

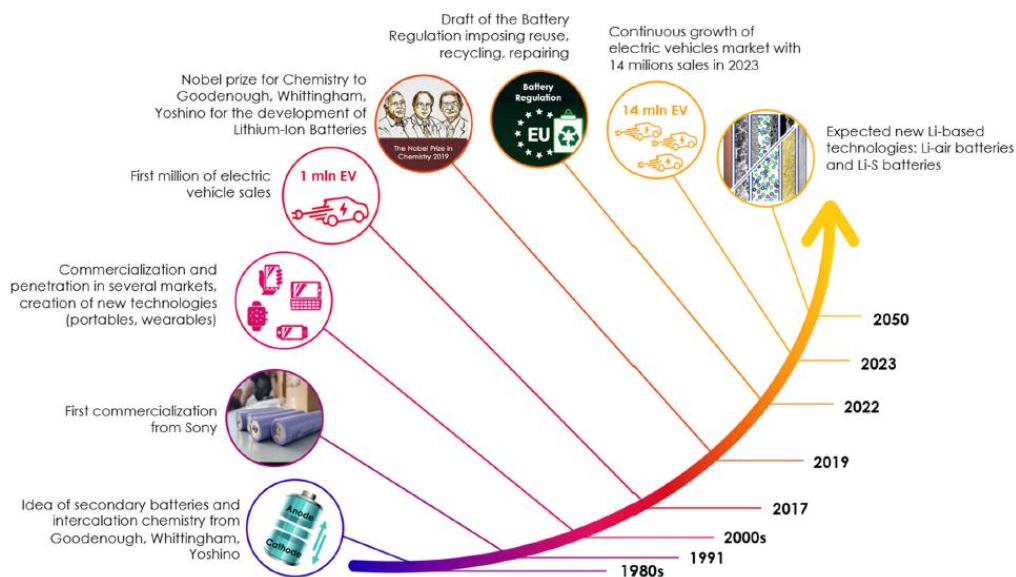


Figura 2-3: Marcos no desenvolvimento da tecnologia de baterias de íões de lítio. Retirada de [14].

Deve-se notar que o excelente desempenho a baixas temperaturas, baixa capacidade de auto descarga e métodos simples de carregamento são outras características destacadas das baterias de íões de lítio quando, comparadas com os outros tipos de baterias. Tais características colocam as LIBs como as baterias preferidas para uso comercial [15].

Para obter uma LIB, as células de íões de lítio são conectadas de várias maneiras, incluindo em paralelo, série ou combinação das duas. Utilizar uma configuração paralela é uma técnica para aumentar a corrente. Enquanto isso, a ligação em série é utilizada para aumentar a tensão. Um ânodo, um cátodo e um eletrólito de estado sólido que contém íões de lítio são as três partes principais da LIB. Os íões de lítio

podem viajar entre os elétrodos positivo e negativo graças a uma membrana polimérica microporosa que atua como um separador entre eles. A bateria de íons de lítio tem maior capacidade embora seja menor do que uma bateria típica de hidreto metálico de níquel. Além disso, porque pode ser carregada com alta eficiência de conversão elétrica, e também é capaz de fornecer energia de forma eficiente.

Por esta razão, as baterias de íons de lítio são consideradas uma base apropriada para discutir os processos de tecnologia de reciclagem.

As LIBs funcionam por meio de uma reação celular topoquímica, onde os íons de lítio migram entre os elétrodos positivos e negativos. Esta migração de íons de lítio permite o armazenamento e liberação de energia.

Estas baterias de íon de lítio são constituídas por vários componentes principais, incluindo cátodo, o ânodo, o eletrólito e o separador, conforme se pode verificar na Figura 2-5. O cátodo é normalmente feito de materiais de óxido em camada, como  $\text{LiCoO}_2$ , que sofrem intercalação e desintercalação reversível de íons de sódio durante os processos de carga e descarga. O ânodo é geralmente feito de grafite ou outros materiais à base de carbono, que podem intercalar íons de lítio durante o carregamento. O eletrólito, que normalmente é de lítio dissolvido num solvente orgânico, facilita o movimento dos íons de lítio entre os elétrodos. O separador, uma componente chave para as baterias de íons de lítio de alta temperatura, fornece estabilidade térmica, resistência mecânica e condutividade iônica [14].

Durante a operação, os íons de lítio fluem do ânodo para o cátodo através do eletrólito, enquanto os elétrons fluem através de um circuito externo, criando um fluxo de corrente elétrica. Este processo é reversível, permitindo a carga e descarga repetida da bateria [14].



Figura 2-4: Baterias íons de lítio comerciais. Retirada de [13].

A Figura 2-5(a) ilustra o esquema básico e os princípios de funcionamento da célula LIB. As LIBs comerciais são construídas utilizando compostos de tipo camada; o eletrodo positivo, que é o cátodo, utiliza óxido de cobalto de lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ),  $\text{LiNiO}_2$  (LNO),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO),  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{AlO}_2$  (NCA) e  $\text{LiNi}_x\text{MnyCo}_z\text{O}_2$  (NMC); o eletrodo negativo, que é o ânodo, utiliza grafite (C); e, enquanto isso, o eletrólito é composto de íons de lítio não aquoso. No processo de carregamento, a alimentação elétrica é conectada aos dois eletrodos, conforme mostrado na Figura 2-5(a). Os elétrons saem do cátodo e vão para o ânodo através do eletrólito, os íons de lítio fazem o mesmo simultaneamente na mesma direção. O ânodo e as partes catódicas da bateria, portanto, contêm energia eletroquímica. As reações que ocorrem neste processo, por exemplo para uma bateria com um ânodo de grafite ( $\text{LiC}_6$ ) e um cátodo de fosfato de ferro -lítio (LFP), e para a descarga, são apresentadas pelas equações (4), (5) e (6), respectivamente para o ânodo, para o cátodo e a global [13]:

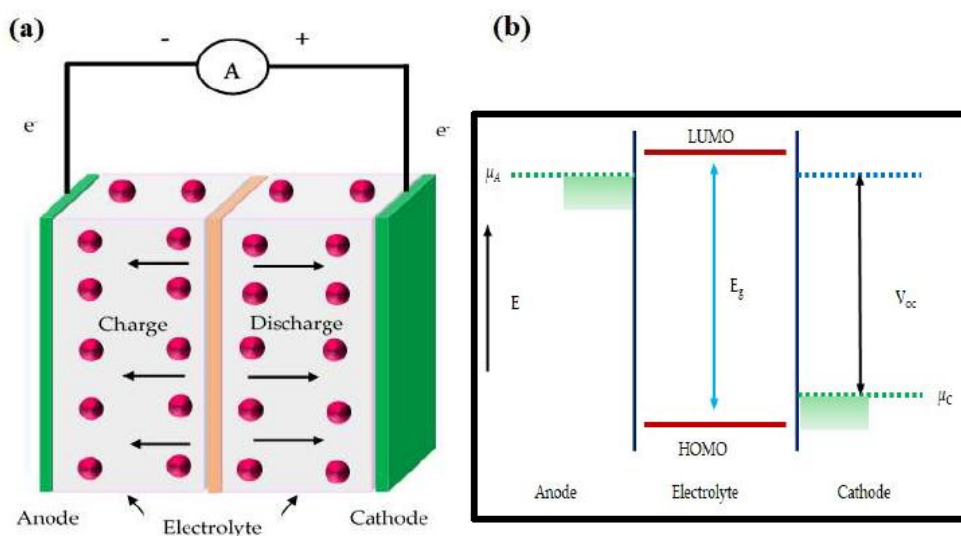
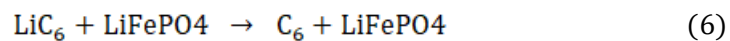
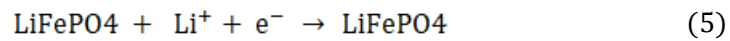


Figura 2-5: (a) Diagrama esquemático de uma bateria de íons de lítio e (b) potenciais de eletrodo e eletrólito. Retirada de [13].

Uma bateria envolve a junção de inúmeras células de bateria para formar um módulo [13]. Além disso, podem ser levados a cabo esforços no que diz respeito à melhoria ao nível os materiais do eletrodo, ânodo e cátodo. Isto depende dos seus valores de potencial eletroquímico,  $\mu A$  e  $\mu C$ , respetivamente para o ânodo e para o cátodo. Para obter uma célula estável, dever-se-á ter um potencial eletroquímico com uma energia menor em comparação com o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) do eletrólito, que corresponde ao nível de energia mais baixo disponível para um eletrão nesse eletrólito. Dessa forma, o eletrólito será reduzido, tendo uma energia maior do que o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), o nível de energia mais alto que está preenchido por um eletrão nesse eletrólito. Além disso, o alto poder de intercalação de lítio e a maior diferença de potencial eletroquímico entre o ânodo e o cátodo podem ser usados para alcançar uma alta densidade de armazenamento de energia. Uma variedade de fatores, incluindo energia específica, energia volumétrica, capacidade específica, e taxa de descarga, afetam quão eficazmente os LIBs funcionam [13].

Tabela 2-2: Componentes típicos de células de bateria de íões de lítio. Retirada de [13].

| <b>Componente celular</b> | <b>Material</b>   | <b>Composição / wt%</b> | <b>Cost / %</b> |
|---------------------------|---|-------------------------|-----------------|
| Material ativo do cátodo  | Estruturas em camadas, e.g., $LiCoO_2$ (LCO)/ $Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2$ (NMC)/ $Li(Ni_{1-x-y}CoAl_y)O_2$ (NCA), estruturas de espinélio, e.g., $LiMn_2O_4$ (LMO), estruturas de olivina, e.g., $LiFePO_4$ (LFP) | 22-25                   | 65-70           |
| Folha de cátodo           | Al  | 4-5                     | 1               |
| Material ativo do ânodo   | material feito de silício ou substância carbonácea (como grafite ou carbono duro)   | 24-26                   | 8-9             |
| Folha de ânodo            | Cu  | 3                       | 2               |
| Aglutinante               | Fluoreto de polivinilileno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), álcool polivinílico (PVA), carboximetil celulose (CMC), borracha de estireno butadieno (SBR)  | 2-3                     | 8-9             |

|                     |   |       |     |
|---------------------|---|-------|-----|
| Eletrólito          | Misturas de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetila (DMC), carbonato de etilmetila (EMC), carbonato de dietila (DEC) e aditivos, e.g., carbonato de fluoroetileno fec, carbonato de vinileno (vc) | 10-12 | 1   |
| Condutor aditivo    | Acetileno preto (AB)  | 1     | 0.1 |
| Sal condutivo       | LiPF <sub>6</sub>   | 1.5-2 | 8   |
| Separador           | Polietileno (PE)/ Polipropileno (PP)  | 4-5   | 4   |
| Invólucro da célula | Varia (metal ou laminado)   | 4-6   | 4   |

### 2.8.1. Ânodo

Em eletroquímica, o termo "ânodo" refere-se à localização de um processo de oxidação [13]. Normalmente, aniões ou iões negativos localizados no ânodo são forçados devido ao potencial que irá reagir quimicamente e distribuir eletrões. Assim, os eletrões fluem e movem-se em direção ao circuito de acionamento. Atualmente, existe uma grande atividade de investigação que foi conduzida em torno do material anódico. A eficiência eletroquímica das baterias de iões de lítio em termos de ciclo de vida, taxa de carregamento e densidade de energia têm um impacto considerável na escolha dos materiais do ânodo.

#### Ânodo à Base de Carbono

O ânodo de carbono ou carbono grafítico tem sido reconhecido como o material dominante em baterias comerciais de iões de lítio há mais de 20 anos. Infelizmente, o grande problema com o uso de um ânodo metálico é que a superfície do metal pode formar um dendrito que pode levar a um curto-circuito e produzir uma reação de fuga térmica no cátodo. Utilizar um elétrodo de intercalação de potencial mínimo evitará que os ânodos de lítio formem dendritos associados a questões de ciclagem e segurança.

Atualmente, existem dois tipos de material anódico usados, que são o carbono (principalmente grafite) e os metais ligados ao lítio. A grafite é conhecida como o

material anódico mais eficaz sendo um material altamente disponível e com alta reatividade com ânodos de metais alcalinos.

Além disso, descobriu-se que a liga de intercalação de grafite tem a capacidade de proteger o lítio, formulando assim o ânodo para ser menos reativo ao eletrólito.

Um tipo de folha de grafeno são organizado em grafite em formato hexagonal (AB) ou arranjos romboédricos (ABC). A Figura 2-6 lustra a folha básica de grafeno [13].

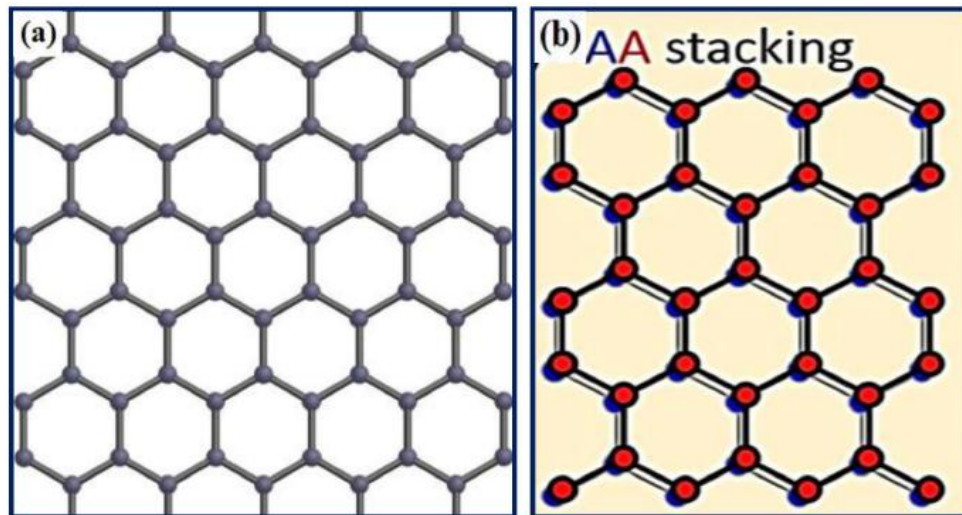


Figura 2-6: (a) Estrutura esquemática da folha de grafeno e (b) simulações de configuração atômica do Arranjo AA em folhas de grafeno. Retirada de [13].

À medida que o íon de lítio entra no ânodo, a formação de folhas de grafeno irá recompor-se automaticamente na posição AA; estas formam camadas umas sobre as outras, e este processo é conhecido como estadiamento. As baterias de íons de lítio utilizam carbono como material para o ânodo devido a vários benefícios em termos de baixo custo, disponibilidade abundante e propriedades combinadas, como baixo potencial de delitiação em comparação com o lítio. Possui alta difusividade, é um ótimo condutor de eletricidade, e durante a litiação ou delitiação, a mudança de volume é bastante baixa, conforme mostra a Tabela 2-3.

Tabela 2-3: Propriedades de diferentes materiais anódicos. Retirada de [13].

| Material       | Litiação                             | Delitiação                          | $D_{Li}$ [ $cm^2 s^{-1}$ ] |
|----------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
|                | Potencial [V]                        | Potencial [V]                       |                            |
| Grafite        | 0.07, 0.10, 0.19<br>0.08, 0.11, 0.20 | 0.1, 0.14, 0.23<br>0.11, 0.15, 0.22 | $10^{-11} - 10^{-7}$       |
| LTO            | 1.55                                 | 1.58                                | $10^{-12} - 10^{-11}$      |
| Si (Silício)   | 0.05, 0.21<br>0.07, 0.22             | 0.31, 0.47<br>0.3, 0.49             | $10^{-13} - 10^{-11}$      |
| Ge (Germânio)  | 0.2, 0.3, 0.5                        | 0.5, 0.62                           | $10^{-12} - 10^{-10}$      |
| Sn (Estanho)   | 0.4, 0.57, 0.69                      | 0.58, 0.7, 0.78                     | $10^{-16} - 10^{-13}$      |
| Al (Alumínio)  | 0.19                                 | 0.45                                | -                          |
| Ga (Gálio)     | 0.0025, 0.52,<br>0.82                | 0.25, 0.73, 0.90                    | -                          |
| Zn (Zinco)     | 0.06, 0.19, 0.21                     | 0.16, 0.22, 0.25                    | -                          |
| P (Fosfóro)    | 0.61, 0.71, 0.8                      | 0.99, 1.16                          | -                          |
| Sb (Antimônio) | 0.78, 0.83                           | 0.99                                | -                          |
| Ag (Prata)     | 0.04, 0.12                           | 0.04, 0.26, 0.38                    | -                          |
| Mg (Magnésio)  | 0.05                                 | 0.24                                | -                          |
| Bi (Bismuto)   | 0.73, 0.78                           | 0.85                                | -                          |

Independentemente dos fatores benéficos mencionados acima, o carbono grafite tem uma capacidade de intercalação de lítio mais baixa em comparação com ligas de íons de lítio.

Por isso, o material do ânodo é substituído por carbono grafite. O carbono grafite possui duas características, que são grandes grãos de grafite e uma estrutura em camadas. Assim, isso resultará numa irreversibilidade mínima juntamente com o movimento dos íons de lítio dentro do espaço da rede, resultando numa excelente ciclabilidade. Além disso, os ânodos carbonáceos demonstram melhorias significativas em termos de eficiência de carga-descarga e capacidade de descarga, modificando a estrutura e a superfície.

De salientar que ainda existem mais materiais que são normalmente usados para produzir o ânodo, incluindo o lítio metálico, carbono duro, grafite sintética, lítio titanato, ligas e materiais à base de silício [13].

### **Carbono Duro:**

Foi notado na indústria elétrica que os elétrodos de grafite têm uma boa capacidade e alta densidade energética, mas o coque ou carbono duro, utilizado como ânodo, possui uma excelente estabilidade do ciclo. A primeira bateria secundária de íons de lítio foi construída em 1991 utilizando carbonos duros, produzidos pela Kureha Corporation (Japão). Estes materiais possuem uma grande capacidade reversível (mais de 500 mAh/g) na faixa de potencial de 0–1,5 V em comparação com Li/Li+. Devido ao alinhamento aleatório das folhas de grafeno no carbono duro, existem numerosos espaços que podem conter lítio; no entanto, devido à forma como a difusão do lítio ocorre dentro dos carbonos duros, este material tem uma capacidade de taxa muito baixa. Infelizmente, a baixa eficiência coulombiana inicial e a baixa densidade de derivação são as duas principais deficiências dos carbonos duros [13].

### **Ânodo de Liga:**

Embora comparado às ligas de íons de lítio, o carbono grafite tem uma capacidade de intercalação de lítio menor, os ânodos de liga, como aqueles feitos de alumínio (Al), estanho (Sn), magnésio (Mg), prata (Ag) e antimônio (Sb), podem ser excelentes opções de ânodo para as LIB. É bem conhecido que os ânodos de liga têm uma capacidade específica que é duas a dez vezes maior do que os ânodos compostos de carbono. O volume precisa ser acomodado dentro de uma bateria, já que todas as ligas expandem significativamente durante a litiação. Conseqüentemente, para que os valores de capacidade volumétrica estejam ligados ao desempenho em células reais, eles devem ser calculados em relação ao volume da liga na litiação completa. Os ânodos de liga são uma questão fascinante com promessa de progresso do LIB devido a esses recursos. Para o óxido de estanho, a capacidade específica teórica varia de 783 mAhg<sup>-1</sup> a 4211 mAhg<sup>-1</sup> para o silício. Embora esses materiais de liga possam oferecer capacidades específicas maiores do que o grafite (372 mAhg<sup>-1</sup>) e o LTO (175 mAhg<sup>-1</sup>), as suas principais limitações são a baixa vida útil do ciclo causada pela rápida expansão/contração do volume e uma maior capacidade irreversível durante os primeiros ciclos [13].

### **Ânodo Metálico:**

Atualmente, o esforço de pesquisa em LIB propõe o uso de diversos óxidos metálicos como soluções viáveis para escolhas de ânodo. Óxidos de metais de transição (MO<sub>x</sub>), onde M são os metais de transição, como ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco, possuem diversas propriedades atrativas que despertaram muito interesse como as principais

possibilidades para materiais de ânodo devido ao seu alto desempenho com natureza não tóxica.

O sulfeto de estanho (SnS), o dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>), o dissulfeto de ferro (FeS<sub>2</sub>) e o cobalto sulfeto (CoS<sub>2</sub>) são todos calcogenetos que surgiram como materiais anódicos atraentes com uma alta capacidade. Apesar de os calcogenetos terem teoricamente uma alta capacidade, alguns materiais altamente condutores e estáveis, como polianilina e grafeno, são aplicados como revestimentos na superfície dos sulfetos para melhorar a estabilidade do ciclo e avaliar o desempenho dos calcogenetos (especialmente sulfeto de cobalto), que são dificultados por mudanças significativas nas dimensões a granel do material durante a carga-descarga [13].

Os oxalatos de metais de transição são outros materiais anódicos promissores devido ao extraordinário progresso feito pelos investigadores nas suas características eletroquímicas. Durante a implementação/extração de íons de lítio, oxalatos de zinco (ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), oxalatos de cobalto (CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), oxalatos de manganês (MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), oxalatos de níquel (NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e oxalatos de ferro (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sofrem grandes expansões volumétricas, resultando num mau desempenho de ciclagem.

Além disso, materiais como carbeto de titânio (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) e selenetos como CoSe, FeSe<sub>2</sub> e NiSe<sub>2</sub> podem ser utilizados. O Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> pode ser usado como material de ânodo para LIBs devido à sua maior condutividade elétrica, excelente estabilidade química e baixa impedância de difusão de íons de lítio. Em [13] foi relatado que, combinando o Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> com um seleneto de metal de transição (Co<sub>0.85</sub>Se revestido com carbono) para gerar híbridos, obtém-se materiais de ânodo com estabilidade volumétrica excepcional, alta condutividade elétrica e capacidade reversível de até 700 mAhg<sup>-1</sup> [13].

### **Ânodo à Base de Silício:**

Entre os potenciais materiais de ânodo, o silício possui as maiores capacidades volumétricas e gravimétricas. A crosta do planeta contém uma grande quantidade deste material. Devido ao seu baixo potencial de trabalho, também não apresenta tantos problemas de segurança como os elétrodos de grafite. Há um interesse acadêmico e comercial considerável no desenvolvimento de silício para materiais de ânodo ativos, que são considerados os materiais mais fascinantes e promissores para a implementação da próxima geração de LIBs. Embora os compostos binários Li-Si intermetálicos, como Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>, Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>, Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> e Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>, tenham valores de capacidade específica elevados, ainda apresentam algumas desvantagens que impedem o uso de Si

como ânodo em LIBs, como a grande modificação de volume (400%) durante o processo de carga-descarga, que resulta numa vida útil de ciclagem baixa e capacidade irreversível. Durante o seu ciclo inicial de carga e descarga, o silício normalmente passa por uma transição das fases cristalinas para as amorfas. Para evitar que o silício volte a transitar para o Si cristalino, a tensão na qual a intercalação de lítio ocorre no silício amorfo deve ser mantida acima de 50 mV [13].

– **Nota 1:**

Atualmente, existem apenas vários tipos de células de íons de lítio com especificidades no ânodo e no cátodo (Figura 2-7), incluindo LFP/C, LMO/C, NCM/C, NCM/LTO, etc. A célula LFP/C tem longa vida e alta segurança, mas baixa densidade de energia e baixa densidade de potência. A célula LMO/C tem maiores densidade de energia e densidade de potência, mas vida útil mais baixa [5].

– **Nota 2:**

A célula NCM/C tem alta densidade de energia e pouca segurança; e é principalmente utilizada em veículos elétricos puros, especialmente em carros de passageiros. A célula NCM/LTO possui um desempenho elevado em termos de potência, segurança e vida útil prolongada, mas baixa densidade energética devido à baixa tensão; e é frequentemente utilizada em veículos de carga rápida e veículos híbridos [5].

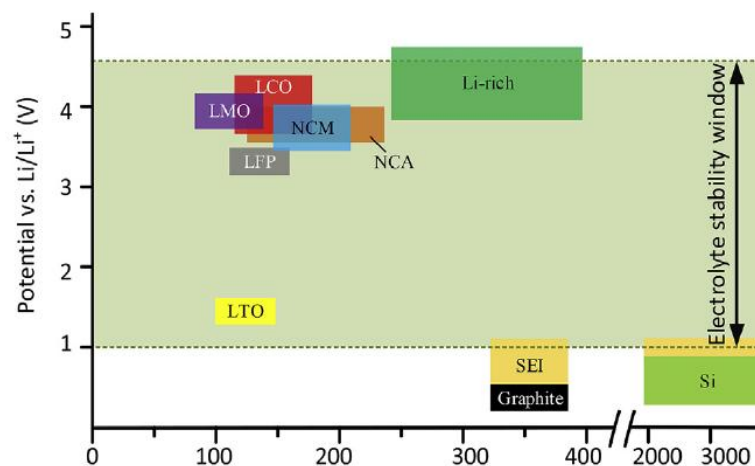


Figura 2-7: Potencial e capacidade específica de materiais ativos em baterias de íons de lítio. Retirada de [5].

As baterias de íons de lítio apresentam algumas características boas, que as tornam interessantes para aplicação em veículos elétricos. A Tabela 2-4 apresenta algumas características da célula de íons de lítio. Tal como qualquer outra tecnologia de armazenamento de energia, as baterias de íons de lítio apresentam vantagens e desvantagens, conforme se pode verificar na Tabela 2-5.

Tabela 2-4: Características genéricas de uma célula de íões de lítio.

| <b>Especificações</b>       | <b>Íões de lítio</b>                        |
|-----------------------------|---|
| Energia específica [Wh/kg]  | 150-190                                     |
| Potência específica [W/kg]  | 200-450                                     |
| Ciclo de vida               | 500-1000                                    |
| Tensão nominal (por célula) | 3.2-3.7v (consoante a topologia da bateria) |
| Tempo de carga rápida [h]   | 3-4   |
| Taxa de auto-descarga (mês) | 8-30%                                       |
| Temperatura admissível      | -20°C até 60°C                              |
| Densidade energética Wh/l   | 250-620                                     |

Tabela 2-5: Vantagens e Desvantagens das baterias de íões de lítio. Retirada de [16].

| <b>Vantagens</b>  | <b>Desvantagens</b>   |
|---|---|
| Elevada tensão de cada célula;<br>Ausência de eletrólito líquido;   | Resistência interna elevada                                   |
| Altas densidades energéticas e de potência;   | Preços de produção elevados                                   |
| Vários tamanhos e capacidades;  | Instabilidade química do lítio                                |
| Dispositivos leves, comparativamente a outras tecnologias;  | Dificuldades de transporte e de manuseamento                  |
| Disponibilizam células até 1000 Ah;   | Degradação significativa quando sujeitas a altas temperaturas |
| Permitem cargas/descargas rápidas, admitindo também ciclos de descarga profundos;   | Perda de capacidade após situações de sobrecarga              |
| A taxa de auto-descarga é baixa;  | Requerem a existência de circuitos de proteção auxiliares     |
| Podem alcançar eficiência de carga/descarga superiores a 95%;   | Sensibilidade a danos causados por colisões                   |
| Não possuem efeito de memória;  | Dificuldade em determinar o seu estado de carga (SOC)         |
| O tempo de vida é bastante significativo;   | Dificuldades na reciclagem em fim da sua vida útil.           |
| Permitem a implementação de estratégias de carregamento do tipo fast charging (estratégias que disponibilizam potência máxima) até atingir o estado de carga de 80 %. |   |

As baterias são dispositivos que encerram em si algumas fragilidades, que podem ser amplificadas devido a manutenção e manuseamento incorretos, podendo deles resultar os seguintes problemas [16]:

- **Sobreaquecimento:** Motivado pela instalação e utilização de aplicações que exijam descargas demasiado rápidas da bateria e que podem, em alguns casos, causar situações de sobreaquecimento e, em situações ainda mais críticas, levar à explosão da própria bateria;
- **Deposição de lítio nos elétrodos:** Resultante do carregamento rápido, que pode levar à acumulação de lítio na forma de metal na superfície do ânodo. Esta acumulação vai ter como consequência a perda irreversível de capacidades da bateria, ou mesmo curto-circuitos internos nos elétrodos;
- **Falhas mecânicas:** Motivadas pela introdução ou extração de iões de lítio no ânodo e no cátodo. Estas alterações vão ter como resultado o aparecimento do chamado stress mecânico no material. Esse stress acontece principalmente quando se procede ao carregamento da bateria a uma taxa superior à taxa a que o lítio pode homogeneizar no material ativo por difusão.

Embora as temperaturas admissíveis para as baterias tenham sido consideradas neste estudo, como um dos fatores mais importantes para Evitar problemas de sobreaquecimento e de possível explosão, e após a consulta de alguns artigos relativamente a esta matéria, concluiu-se que uma correta escolha dos materiais construtivos permite a criação de baterias de iões de lítio menos suscetíveis a possíveis danos resultantes da exposição a elevadas temperaturas ambientes ou de funcionamento.

Essa correta escolha permitirá ainda o prolongar da vida útil desses dispositivos para além do expectável, tanto no seu estado de repouso, como em funcionamento [16].

### 2.8.2. Cátodo. Composição Química do Cátodo- Tipos de Tecnologia

Atualmente, existem numerosos trabalhos de investigações sobre o material do cátodo que têm sido estudados para as baterias de íões de lítio, porque a fonte vital de todos os íões de Li numa bateria de íões de lítio está localizada no cátodo (elétrodo positivo) [13]. Portanto, a decisão de selecionar elétrodos positivos para baterias recarregáveis baseia-se no lítio metálico ou nos íões de lítio (ver Figura 2-8). O lítio metálico servirá como um elétrodo negativamente carregado em baterias de lítio recarregáveis, impedindo a litiação com o elétrodo positivo. No entanto, para as baterias de íões de lítio, a fonte positiva precisa atuar como uma fonte de Li, devido ao Li não preenchido localizado nos elétrodos negativos de carbono. Atualmente, existem vários tipos de materiais de cátodo que são utilizados, como mostrado na Tabela 2-3. Os cátodos mais comumente usados são de óxido de cobalto de lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ) e de fosfato de ferro de lítio ( $\text{LiFePO}_4$ ) [13].

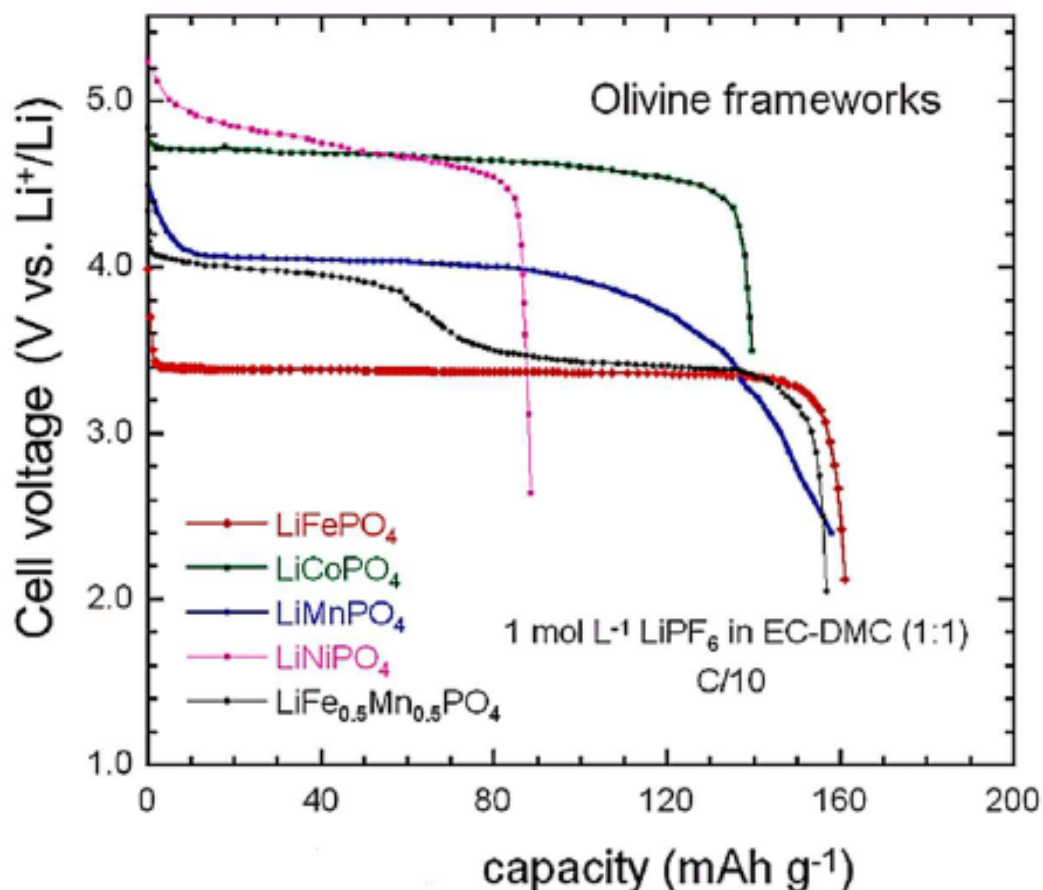


Figura 2-8: Tensão versus capacidade de várias baterias de íões de lítio. Retirada de [13].

Tabela 2- 1: Características dos diferentes tipos de materiais de elétrodo de bateria. Retirada de [13]).

| <b>Estrutura de cristal</b> | <b>Composto</b>                  | <b>Potencial vs. Li/Li<sup>+</sup> [V]</b> | <b>Capacidade específica [mAh/g]</b> |
|-----------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| <b>Em camadas</b>           | LiCoO <sub>2</sub>               | 3.9  | 274/155/140                          |
|                             | LiMnO <sub>2</sub>               | 3.3  | 285/140                              |
|                             | LiTiS <sub>2</sub>               | 1.9  | 239/210                              |
|                             | Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> | 3.8  | 458/180                              |
|                             | LiNiO <sub>2</sub>               | 3.8  | 275/150                              |
|                             | LiFePO <sub>4</sub>              | 3.4  | 150/160/170                          |
| <b>Olivina</b>              | LiCoPO <sub>4</sub>              | 4.2  | 167/125                              |
|                             | LiMnPO <sub>4</sub>              | 3.8  | 171/168                              |
|                             | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 3.9  | 148/120                              |
| <b>Espinélio</b>            | LiCO <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 4.0  | 142/84                               |

### **LiCoO<sub>2</sub>**

Em 1991, o LiCoO<sub>2</sub> foi utilizado como material de cátodo com o ânodo de carbono, marcando assim a primeira bateria de íões de lítio comercializada com sucesso, que foi introduzida pela Sony. Numa configuração cúbica compacta de metal de transição, o LiCoO<sub>2</sub> tem O<sub>2</sub><sup>-</sup> e Li<sup>+</sup> estruturados em camadas alternadas ocupando um local octaédrico. No entanto, os íões Li<sup>+</sup> também podem ser eliminados através de um procedimento eletroquímico, separando-se da composição octaédrica. Isso levará à formação de uma camada de oxigénio hexagonal próxima no CoO<sub>2</sub>. Além disso, existem várias vantagens ao usar LiCoO<sub>2</sub>, como a alta capacidade específica teórica (274 mAh/g), alta capacidade volumétrica teórica (1363 mAh/cm<sup>3</sup>), baixa auto-descarga e alta tensão de descarga, e bom desempenho de ciclagem. Apesar disso, existem várias desvantagens a serem consideradas ao usar LiCoO<sub>2</sub>, como o custo do material ser relativamente caro, recursos limitados de cobalto, baixa estabilidade térmica e toxicidade causada pelo cobalto [13].

### **LiFePO<sub>4</sub>**

O LiFePO<sub>4</sub> (conhecido como olivinas) tem uma estrutura de descarga plana e capacidade suficiente. Além disso, existem várias vantagens ao utilizar o LiFePO<sub>4</sub> em termos de estabilidade, tolerância à temperatura (-20 a 70 °C), inofensividade e redução mínima no desempenho ao longo da vida útil da bateria. Além disso, o LiFePO<sub>4</sub>

fornece uma proteção significativa em comparação com o uso de Li-cobalto como cátodo; assim, isso permitirá que sejam usados em aplicações de nível mais elevado. Além disso, o metal de transição ferro (Fe) é barato, acessível e ambientalmente sustentável. Independentemente dos benefícios mencionados acima, o  $\text{LiFePO}_4$  é um mau condutor de eletricidade e a tensão de carga é inferior a 4 V para cada célula. Dois métodos podem ser implementados para resolver esses problemas. Por exemplo, o tamanho das partículas pode ser reduzido, e pode ser utilizada uma nano estrutura de carbono condutor do  $\text{LiFePO}_4$ . Mesmo que o desenvolvimento de olivinas com metais de transição possa ser desafiador e possa ter capacidade menor, eles conseguem mostrar um alto potencial de descarga e valores de saída de energia [13].

### **$\text{LiMnO}_2$**

Um dos materiais de cátodo mais promissores para a próxima geração de baterias de íons de lítio é o  $\text{LiMnO}_2$ , uma vez que demonstra várias vantagens, incluindo as seguintes: alta densidade de energia, amigabilidade ambiental, recursos abundantes de manganês, alta capacidade de descarga, etc. Estes materiais superam os materiais de cátodo disponíveis comercialmente em termos de capacidade e prevê-se que satisfaçam as necessidades de aplicações envolvendo veículos elétricos. De acordo com [13], um processo de síntese mecanoquímica pode produzir uma estrutura de sal-gema de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  com uma capacidade elevada de  $355 \text{ mAhg}^{-1}$ . No entanto, o fenômeno de Jahn-Teller ligado ao  $\text{Mn}^{3+}$  de alta rotação, que resulta numa deterioração estrutural significativa e rápida perda de capacidade, tem impedido o uso prático de cátodos de  $\text{LiMnO}_2$  em LIBs. Durante os ciclos de carga-descarga, o  $\text{LiMnO}_2$  exibe baixa estabilidade estrutural e alterações de fase irreversíveis. O  $\text{LiMnO}_2$  não pode ser usado como um substituto adequado para o  $\text{LiCoO}_2$  devido à instabilidade estrutural causada pela distorção de Jahn-Teller. A estrutura em camadas pode ser significativamente estabilizada por substituições de Co e/ou Ni por Mn, como  $\text{LiNi}_5\text{MnO}_5\text{O}_2$  e  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ; no entanto, este método elimina o benefício e torna o cátodo termicamente instável [13].

### **$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM)**

O  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (NMC) é um material de cátodo de óxido laminado com uma melhor estabilidade estrutural a tensões mais altas, maior compatibilidade ambiental, capacidade reversível, estrutura estável, baixo custo e boa estabilidade térmica. O desempenho eletroquímico do material típico de cátodo de tamanho microscópico a

granel foi limitado e não conseguiu satisfazer as necessidades das baterias. Métodos alternativos para preparar materiais porosos incluem nanopartículas, esferas ocas, nano fios e materiais porosos. Estes métodos visam manter uma boa interação entre partículas e o tamanho de partícula apropriado, enquanto aumentam a taxa de capacidade. Como a banda  $Mn^{3+/4+}$  está acima da banda  $Ni^{2+/3+}$  no NMC, o  $Mn^{3+}$  tem tendência a ser oxidado durante a síntese para  $Mn^{4+}$  reduzindo  $Ni^{3+}$  para  $Ni^{2+}$ . Isso implica que o  $Mn^{4+}$  ajuda na integração do Ni como  $Ni^{2+}$  estável no NMC e atua como estabilizador estrutural sem participar do processo de carga-descarga. Em comparação com as outras amostras, a amostra NCM do cátodo a 850 °C por 12 horas exibe uma capacidade máxima de descarga de 207.6 mAhg<sup>-1</sup> e uma eficiência coulombiana (CE) de 93.1% [13].

## **V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Como um óxido de metal de transição bem conhecido, o pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) tem sido amplamente investigado. Três íons de lítio podem ser armazenados numa unidade de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além dos benefícios da alta tensão de saída, acesso simples a numerosas fontes, excelente segurança e densidade de energia admirável, também apresenta características de intercalação de íons de lítio. Além disso, ao contrário do LiFePO<sub>4</sub>, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enquadra-se na categoria 2D em termos de características estruturais e de transporte iônico e, a 25 °C, tem uma condutividade da ordem de 10<sup>3</sup> S cm<sup>-1</sup>. Os principais benefícios do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são que é fácil aceder aos estados de oxidação mais baixos do vanádio (+4 e +3), e que pode conduzir tanto íons quanto elétrons após ser intercalado com íons doadores de elétrons. Em [17] demonstraram pela primeira vez em 1991 que uma descarga profunda com intercalação de mais de dois íons de lítio causa uma perda irreversível de cristalinidade com a mudança estrutural para ω-LixV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As características eletroquímicas do ω-LixV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são ditadas pela sua estrutura em escala atômica e pela transição estrutural entre as fases LixV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que também determinam o seu potencial como material de cátodo [13].

## 2.9. Definição dos Parâmetros Identificadores do Estado de Saúde das Baterias

Os parâmetros identificadores do estado de saúde das baterias de íons de lítio são fundamentais para avaliar a condição e a vida útil dessas baterias. Alguns dos parâmetros mais importantes incluem [18], [20]:

- **Capacidade Residual:** A capacidade residual é a quantidade de carga que a bateria pode armazenar em comparação com sua capacidade inicial. É uma medida crucial do estado de saúde da bateria, pois indica quanto da capacidade original ainda está disponível.
- **Impedância Interna:** A impedância interna de uma bateria é uma medida da resistência interna aos fluxos de corrente. O aumento da impedância interna ao longo do tempo pode indicar degradação da bateria, resultando em menor eficiência e desempenho reduzido.
- **Ciclos de Vida:** Os ciclos de vida referem-se ao número de vezes que uma bateria pode ser carregada e descarregada antes de sua capacidade diminuir para um nível inaceitável. Monitorizar os ciclos de vida pode fornecer informações sobre a degradação progressiva da bateria.
- **Tensão de Corte:** A tensão de corte é a tensão mínima na qual a bateria deve ser descarregada para evitar danos permanentes. Monitorar a tensão de corte ao longo do tempo pode revelar mudanças na capacidade da bateria.
- **Temperatura:** A temperatura afeta significativamente o desempenho e a vida útil das baterias de íons de lítio. Altas temperaturas podem acelerar a degradação da bateria, enquanto temperaturas muito baixas podem reduzir temporariamente a capacidade disponível.
- **Histórico de Uso:** O histórico de uso da bateria, incluindo padrões de carga e descarga, taxas de corrente e tempo de armazenamento, também é importante para avaliar seu estado de saúde [18], [20].

Tabela 2-6: Comparação entre baterias de chumbo-ácido, hidreto metálico de níquel e íões de lítio usadas para VEs. Retirada de [15].

| <b>Especificações</b>             | <b>Chumbo ácido</b>  | <b>Níquel Hidreto Metálico</b>                         | <b>Íão de lítio Cobalto</b>            | <b>Manganês</b>                 | <b>Fosfato</b>   |
|-----------------------------------|--|--|--|---------------------------------|--|
| Componentes principais            | Chumbo metálico, Dióxido de chumbo, Sulfato de chumbo, Ácido sulfúrico | Hidrogénio, Hidróxido de níquel, Hidróxido de potássio | Lítio, Ferro, Alumínio, Cobre, Cobalto | Lítio, Manganês, Grafite        | Lítio, Ferro, Fosfato, Alumínio, Cobre, Eletrólito orgânico, Grafite |
| Energia específica [Wh/kg]        | 30-50  | 60-120   | 150-190                                | 100-135                         | 90-120   |
| Resistência interna [ $m\Omega$ ] | <100 12V pacote  | 200-300 6V pacote                                      | 150-300 7.2V pacote                    | 25-75 por célula                | 25-50 por célula   |
| Ciclo de vida (80% descarga)      | 200-300  | 300-500  | 500-1000                               | 500-1000                        | 1000-2000  |
| Tempo de carregamento rápido      | 8-16h  | 2-4h   | 3-4h                                   | $\leq 1h$                       | $\leq 1h$  |
| Tolerância de sobrecarga          | Alta   | Baixa  | Baixa                                  | Não se pode tolerar carga lenta | Não se pode tolerar carga lenta                                      |
| Auto-descarga (por mês) (25°C)    | 5%   | 30%  | <10%                                   |                                 |  |
| Tensão nominal (por célula)       | 2V   | 1.2V   | 3.6V                                   | 3.8V                            | 3.3V   |
| Tensão de corte                   |  | Deteção de   |  |                                 |  |

|   |                         |   |   |      |      |
|---|-------------------------|---|---|------|------|
| de carga<br>[V/Célula]                        | 2.40                    | carga<br>completa por<br>assinatura de<br>tensão            | 4.20                                      |      | 3.60 |
| Tensão de corte<br>de carga<br>[V/Célula, 1C] | 1.75                    | 1   | 2.50-3                                    |      | 2.80 |
| Corrente de<br>pico de carga                  | 5C                      | 5C  | >3C                                       | >30C | >30C |
| Temperatura<br>de descarga<br>[°C]            | -20 para<br>50°C        | -20 para<br>65°C  | -20 para<br>60°C                          |      |      |
| Requisitos de<br>manutenção                   | 3-6 meses               | 60-90 dias  | Sem<br>requisitos                         |      |      |
| Requisitos de<br>segurança                    | Termicamente<br>estável | Termicamente<br>estável,<br>proteção de<br>fusível<br>comum | Circuito<br>de<br>proteção<br>obrigatório |      |      |

A Figura 2-9 mostra as receitas do mercado de baterias da América do Norte por produto de 2013 a 2024 [15]. A Figura 2-10 mostra as receitas totais de baterias de íons de lítio para veículos, por região, de 2015 a 2024. Atualmente, os clientes passaram a conhecer os méritos do uso de VEs e HVEs. Por exemplo, esses veículos têm menos peças móveis do que os veículos convencionais, o que causa menos desgaste e ruído dos veículos e conduz a uma vida útil mais longa dos veículos. Os clientes também estão cientes do período de retorno dos VEs e HVEs. No entanto, a principal razão para tais mudanças drásticas no mercado de VEs é a consciência das questões ambientais e a gravidade das emissões de vários poluentes GEE.

Na exemplifica-se a comparação de baterias de chumbo-ácido, hidreto metálico de níquel e íons de lítio para aplicação VE, entre as quais as baterias de íons de lítio têm o menor custo, a máxima eficiência energética e um ciclo de vida mais longo.

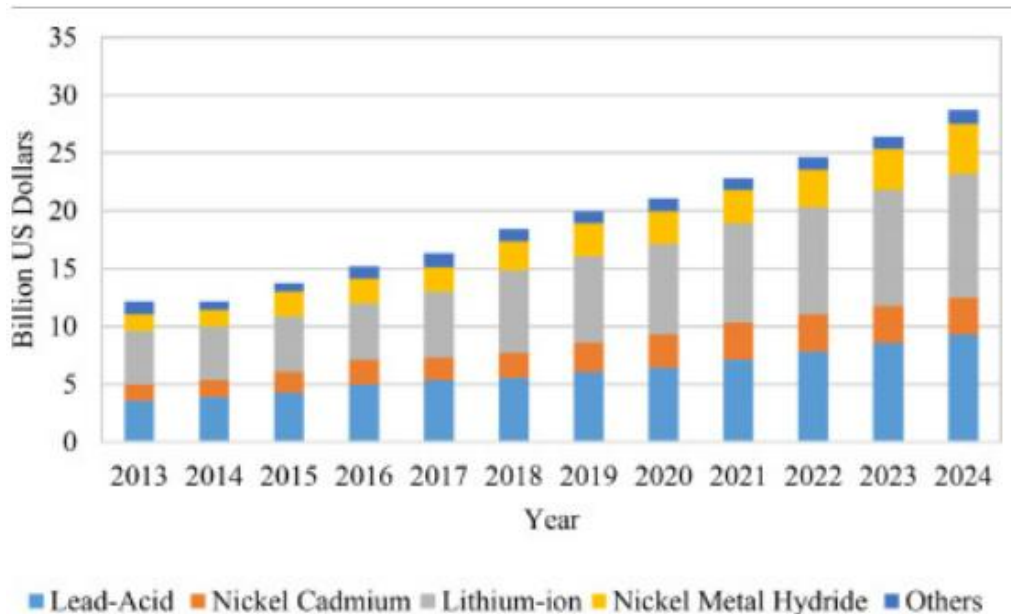


Figura 2-9: Receitas do mercado de baterias da América do Norte por produto, 2013–2024 (bilhões de dólares americanos). Retirada de [15].

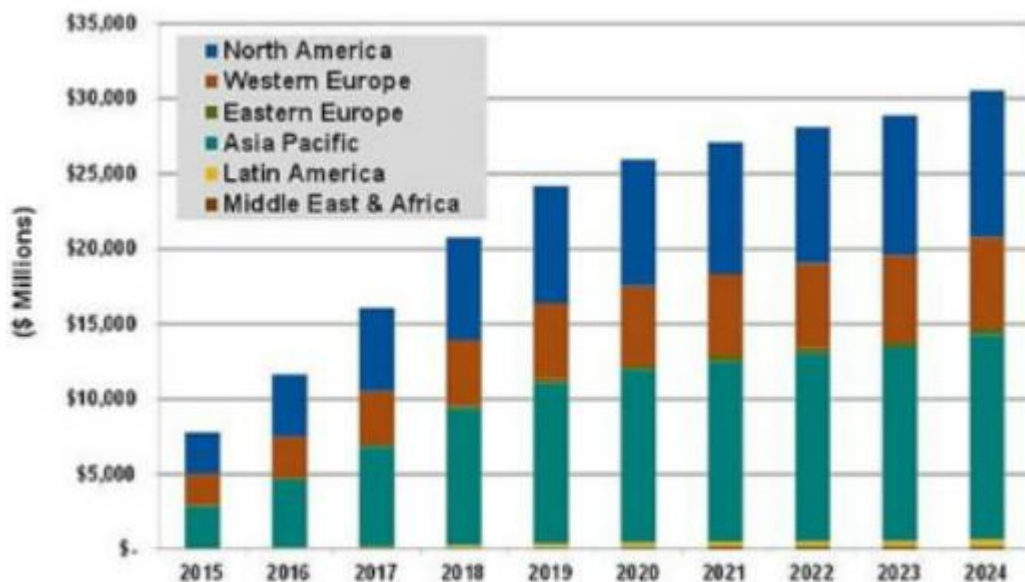


Figura 2-10: Receitas totais das baterias de íons de lítio para veículos por região de 2015 a 2024. Retirada de [15].

Tabela 2-7: Comparação entre baterias de chumbo-ácido, hidreto metálico de níquel e íões de lítio para a aplicação VE.

|                              | Chumbo ácido | Níquel Hidreto metálico | Íões de lítio |
|------------------------------|--------------|-------------------------|---------------|
| Fácil acesso/Barato          | ✓            | -                       | ✓             |
| Eficiência energética        | ✓            | ✓                       | ✓             |
| Desempenho com a temperatura | -            | -                       | ✓             |
| Peso                         | ✓            | ✓                       | ✓             |
| Ciclo de vida                | ✓            | -                       | ✓             |

## 2.10. Tecnologias Emergentes de Baterias

Existem várias tecnologias de baterias promissoras para serem integradas nos VE e até para substituir as baterias de íões lítio como a tecnologia dominante no mercado. Uma das tecnologias promissoras são as baterias de estado sólido, que possuem um eletrólito sólido em vez de um líquido, o que permite aumentar a sua densidade de energia e a sua segurança (VEita o derrame de substâncias inflamáveis em situações de rutura) [21]. Estas baterias encontram-se ainda em fase inicial de investigação, sendo um dos principais problemas o número reduzido de ciclos de vida.

## Capítulo 3

### 3. Estudo dos Mecanismos de Envelhecimento das Baterias no Contexto da Economia Circular

#### 3.1. Mecanismos de Envelhecimento das Baterias

As baterias envelhecem devido a vários fatores, incluindo o número de ciclos de carga e descarga, temperatura, tempo e corrente elevada. O processo envolve degradação química e física, afetando a capacidade e a eficiência da bateria ao longo do tempo.

O estudo dos mecanismos de envelhecimento das baterias no contexto da economia circular destaca a importância de maximizar a vida útil das baterias e otimizar a sua recuperação após o uso inicial. Ao compreender os processos de envelhecimento, é possível desenvolver estratégias para prolongar a vida das baterias, promovendo a sustentabilidade e reduzindo a necessidade de produção de novas unidades. Isso contribui para a economia circular ao minimizar o descarte prematuro e aproveitar ao máximo os recursos existentes.

A compreensão dos mecanismos de envelhecimento das baterias desempenha um papel crucial no cenário da economia circular, onde a maximização da durabilidade e a gestão eficiente de recursos são imperativas. Este estudo investiga os fatores que influenciam o declínio do desempenho das baterias ao longo do tempo, considerando a viabilidade de estratégias para prolongar sua vida útil. Essa abordagem visa alinhar a tecnologia de armazenamento de energia com os princípios da economia circular, promovendo a sustentabilidade e a eficiência no uso de recursos [22], [25].

As baterias são amplamente utilizadas em muitas aplicações importantes. No entanto, ainda existem muitos desafios enfrentados pelas baterias, sendo um deles a degradação. A degradação da bateria é um problema complexo, que envolve muitas reações eletroquímicas secundárias no ânodo, cátodo e eletrólito. As condições operacionais afetam significativamente a degradação e, portanto, a vida útil da bateria. É de extrema importância obter previsões precisas da vida útil restante da bateria sob diversas condições operacionais. Isto é essencial para que o sistema de gestão de bateria garanta uma operação confiável e manutenção oportuna e também é crítico para aplicações de segunda vida útil da bateria [26].

Nos sistemas de transporte eletrificados e nas redes inteligentes, a falha da bateria pode causar mau funcionamento do sistema. Certas falhas graves da bateria, como fuga térmica, podem causar uma intensa liberação de energia que pode resultar em incêndio ou explosão. No entanto, devido às incertezas nas condições ambientais e de carga, é difícil prever o desempenho da bateria e a taxa de degradação. Além disso, os parâmetros diretamente relacionados com o envelhecimento da bateria são variáveis internas, que são difíceis de medir com sensores. Assim, é de vital importância para estudar os comportamentos de degradação construir um modelo da degradação para estimar o estado de saúde (SOH) e vida útil restante (RUL). O RUL é geralmente definido como o número de ciclos de carga e descarga restantes até que um limite de falha seja atingido. Um método de previsão da RUL visa usar dados históricos e apresentar dados de desempenho para prever o estado futuro e fornecer um aviso antes de ocorrer falha da bateria. A previsão da (RUL) confiável e precisa é de grande importância, garantindo o desempenho, segurança e economia dos sistemas alimentados por baterias [26].

O envelhecimento da bateria limita o armazenamento de energia e a capacidade de produção de energia, bem como o desempenho do VE, incluindo o custo e a vida útil.

O modo de degradação é de grande importância para reduzir a complexidade da pesquisa sobre os mecanismos de envelhecimento das LIBs. Estudos anteriores agruparam os mecanismos de envelhecimento em três modos de degradação: perda de condutividade (CL), perda de quantidade de lítio (LLI) e perda de material ativo (LAM).

Combinando com espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), os modos de degradação podem ser identificados e quantificados de forma não destrutiva [27].

Conforme mostrado na Figura 3-1, o mecanismo de envelhecimento da bateria e o impacto da degradação da bateria devem ser considerados para otimizar o projeto e a gestão da bateria [5].

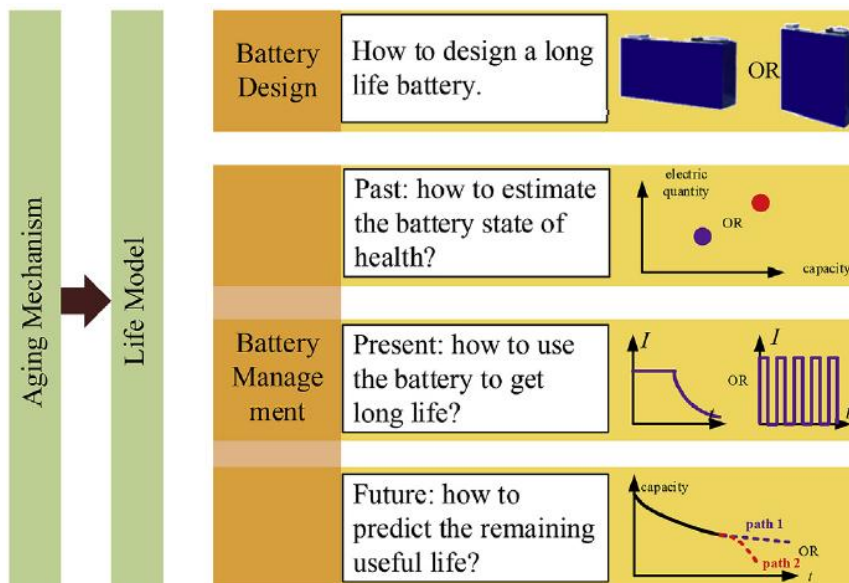


Figura 3-1: Problemas de design e de gestão de baterias com base nos mecanismos de envelhecimento e na vida útil. Retirada de [5].

### 3.1.1. Envelhecimento de Ciclo

O envelhecimento de ciclo das baterias de íões de lítio refere-se à degradação gradual da capacidade de armazenamento de energia ao longo do tempo e com os ciclos de carga e descarga. Isso ocorre devido a vários fatores, como a formação de camadas de passivação nos elétrodos, a decomposição do eletrólito e a perda de material ativo [28], [29]. São os seguintes fatores que o influenciam:

- **Ciclos de carga e descarga:** Cada ciclo em que uma bateria é carregada e descarregada contribui para seu desgaste. O número de ciclos ao longo do tempo afeta diretamente a vida útil da bateria;
- **Temperatura:** A temperatura desempenha um papel crucial no envelhecimento das baterias. Temperaturas extremas, tanto altas quanto baixas, aceleram processos químicos que podem levar à degradação mais rápida, impactando negativamente o desempenho a longo prazo;
- **Tempo:** Mesmo quando não está em uso, uma bateria está sujeita a um lento processo de envelhecimento. Esse fenómeno é conhecido como auto-descarga, e ao longo do tempo, contribui para a perda gradual da capacidade da bateria;

- **Corrente elevada:** Altas correntes durante a carga ou descarga intensificam os processos químicos internos da bateria, acelerando o envelhecimento. Isso ocorre especialmente em situações de carga rápida ou descarga intensa.
- **Tensão:** A tensão é um fator crucial no envelhecimento das baterias de íões de lítio, pois altas tensões podem levar à degradação dos materiais eletroquímicos dentro da célula da bateria. Isso resulta na perda de capacidade e na redução da vida útil da bateria [30].

Compreender esses mecanismos é crucial para desenvolver estratégias que visam prolongar a vida útil das baterias e otimizar seu desempenho em diversos contextos, incluindo a economia circular.

A Figura 3-2 ilustra as causa e os efeitos dos mecanismos de degradação, bem como os modos a eles associados.

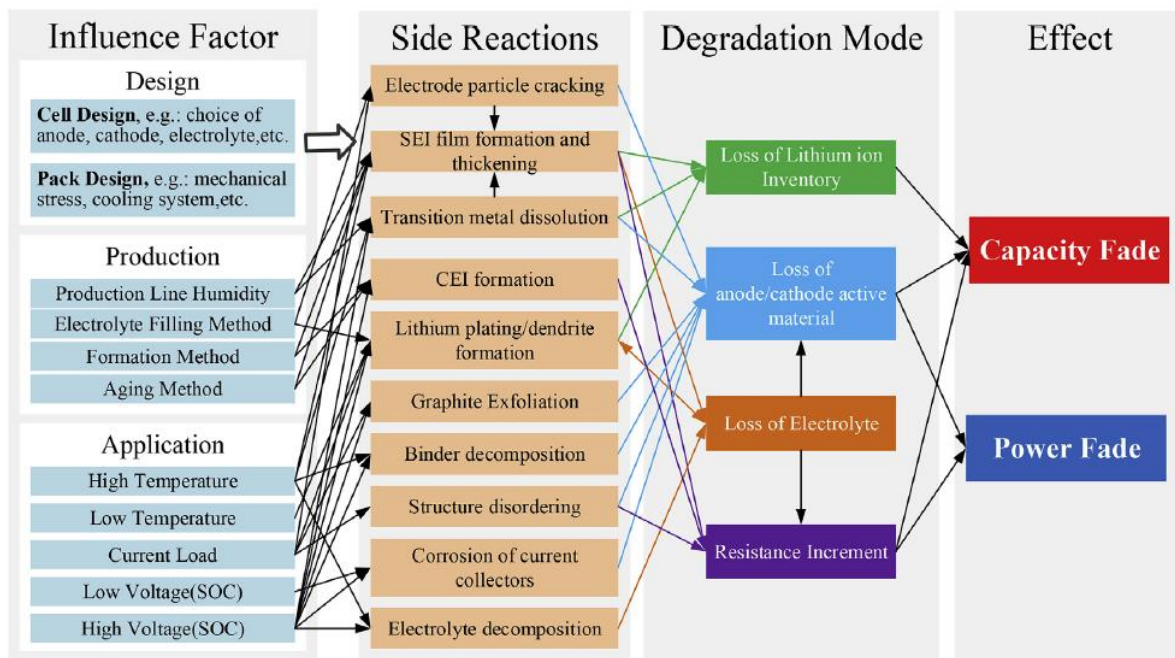


Figura 3-2: Causa e efeito dos mecanismos de degradação e modos de degradação associados. Retirada de [5].

### 3.2. Caracterização do Comportamento das Baterias com o Envelhecimento

Conforme referido na secção 2.8, as baterias de íões de lítio desempenham um papel crucial numa variedade de aplicações, desde dispositivos eletrónicos portáteis até

veículos elétricos. No entanto, como qualquer tecnologia, estão sujeitas a degradação ao longo do tempo, o que afeta o seu desempenho e vida útil. A caracterização do comportamento das baterias de íons de lítio com o envelhecimento é essencial para compreender e mitigar esse processo.

Uma das características mais importantes a considerar ao estudar o envelhecimento das baterias de íons de lítio é a capacidade. A capacidade de uma bateria diminui ao longo do tempo devido a processos como a formação de camadas passivadoras nos eletrodos, a formação de dendritos e a degradação dos materiais ativos. Esse declínio na capacidade pode ser medido através de testes de ciclo de carga e descarga, onde a capacidade da bateria é registrada em ciclos sucessivos. Estudos mostraram que o envelhecimento das baterias de íons de lítio geralmente segue uma curva de degradação exponencial, onde a capacidade diminui rapidamente no início e depois desacelera à medida que a bateria atinge o final de sua vida útil [31], [32].

Além da capacidade, a resistência interna da bateria é outra característica importante que muda com o envelhecimento. A resistência interna aumenta devido à formação de filmes passivadores (camada fina de material que se forma na superfície de um eletrodo de uma bateria durante certos processos de operação) nos eletrodos e à degradação dos materiais condutores. Isso resulta numa queda na eficiência da bateria e na geração de calor durante o carregamento e descarregamento. Testes de impedância eletroquímica são comumente usados para medir a resistência interna das baterias de íons de lítio e monitorar suas mudanças ao longo do tempo.

Além das mudanças na capacidade e na resistência interna, o envelhecimento das baterias de íons de lítio também pode levar a falhas catastróficas, como curtos-circuitos e incêndios. Isso ocorre devido à formação de dendritos de lítio nos eletrodos, que podem penetrar no separador e causar um curto-circuito interno. A formação de dendritos é acelerada por altas taxas de carga, altas temperaturas e ciclos de carga e descarga repetidos. Portanto, a análise das condições operacionais e dos padrões de uso das baterias é crucial para prevenir falhas catastróficas e garantir a segurança do usuário [33].

Para caracterizar adequadamente o comportamento das baterias de íons de lítio com o envelhecimento, é importante combinar uma variedade de técnicas analíticas, incluindo testes de ciclo de vida, análise de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varrimento e análise térmica. Além disso, a modelização matemática e a

simulação computacional podem ser usadas para prever o desempenho futuro da bateria com base em dados de envelhecimento acelerado.

Neste sentido, a caracterização do comportamento das baterias de íões de lítio com o envelhecimento é fundamental para entender e mitigar a degradação que ocorre ao longo do tempo. Ao combinar uma variedade de técnicas analíticas e modelização computacional, os investigadores podem desenvolver estratégias eficazes para prolongar a vida útil e melhorar o desempenho das baterias de íões de lítio numa ampla gama de aplicações [34].

### **3.3. Segunda Vida das Baterias de Íões de Lítio no Contexto da Economia Circular**

A economia circular é um conceito que busca minimizar o desperdício e promover a reutilização, a recuperação e a reciclagem de recursos, em contraste com o modelo linear tradicional de "usar e descartar". No contexto das baterias de íões de lítio, a economia circular envolve a criação de sistemas onde essas baterias são reutilizadas ou recicladas após atingirem o fim de sua vida útil, em vez de serem simplesmente descartadas. A reutilização desempenha um papel fundamental na transição para um modelo económico mais sustentável [23].

Incorporar a economia circular na reutilização das baterias de íões de lítio pode envolver a sua integração em diferentes aplicações, como armazenamento estacionário de energia, armazenamento residencial de energia, sistemas de energia portátil e, eventualmente, reciclagem para recuperar materiais valiosos. Essa abordagem não apenas reduz o desperdício, mas também contribui para a conservação de recursos naturais e a mitigação dos impactos ambientais associados à produção e descarte de baterias [35], [37].

As baterias de veículos elétricos (VE) em fim de vida podem ser reutilizadas para reduzir o seu impacto ambiental e custos económicos [38]. No entanto, o crescimento do mercado de segunda vida é limitado pela falta de informação sobre as características e desempenho destas baterias. Como o volume de VEs em fim de vida pode exceder a quantidade de baterias necessárias para aplicações estacionárias, também é necessário investigar a possibilidade de reaproveitá-las em aplicações móveis [38].

A Figura 3-3 e a Figura 3-4 mostram o conceito da segunda vida de uma bateria e aos benefícios económicos e de sustentabilidade da reciclagem de baterias.

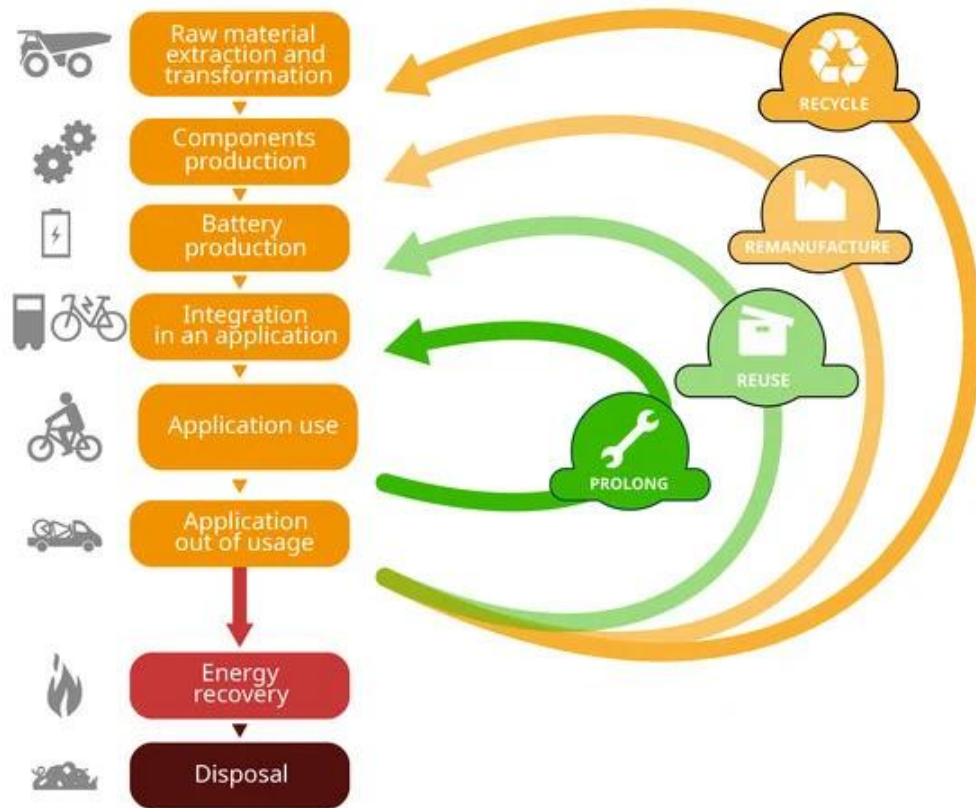


Figura 3-3: Ciclos técnicos da bateria circular. Retirada de [38].



Figura 3-4: Benefícios económicos da reciclagem das baterias de íões de lítio. Retirada de [39].

### 3.3.1. Benefícios da Reutilização

As baterias de íons de lítio podem ser reutilizadas, podendo-se apontar alguns benefícios dessa prática:

- **Redução do Desperdício:** Reutilizar baterias de íons de lítio após o fim de sua vida útil evita que esses recursos valiosos sejam descartados prematuramente, reduzindo o impacto ambiental do descarte inadequado;
- **Conservação de Recursos Naturais:** A reutilização das baterias permite prolongar seu ciclo de vida útil, reduzindo a necessidade de extrair novos materiais, como lítio, cobalto e níquel, contribuindo para a conservação de recursos naturais finitos;
- **Economia de Energia e Emissões:** A incorporação de baterias reutilizadas em sistemas de armazenamento de energia ou veículos elétricos pode ajudar a reduzir a demanda por novas baterias, economizando energia e reduzindo as emissões associadas à produção de novos produtos.

### 3.3.2. Aplicações da Reutilização

As baterias de íons de lítio podem ser reutilizadas de várias formas após o fim de sua vida útil em veículos elétricos, sistemas de armazenamento de energia e eletrônicos. Algumas opções incluem:

- **Armazenamento Estacionário de Energia:** Baterias de íons de lítio reutilizadas podem ser integradas em sistemas de armazenamento de energia para compensar a intermitência de fontes renováveis, como solar e eólica, contribuindo para a estabilidade da rede elétrica;
- **Armazenamento Residencial de Energia:** Baterias reutilizadas podem ser instaladas em residências para armazenar energia solar excedente, permitindo que os proprietários utilizem essa energia durante os períodos de pico ou como backup em caso de falha na rede;
- **Sistemas de Energia Portátil:** Baterias de íons de lítio reutilizadas podem ser empregadas em dispositivos portáteis, como bancos de energia, lanternas e

equipamentos eletrônicos, prolongando sua vida útil e reduzindo a necessidade de novas baterias [25].

### 3.3.3. Reciclagem Como Ultima Opção

Quando as baterias de íões de lítio já não são viáveis para reutilização direta, a reciclagem torna-se uma opção importante para recuperar materiais valiosos, como lítio, cobalto e níquel, reduzindo a dependência de mineração de recursos naturais.

A reutilização de baterias de íões de lítio no contexto da economia circular representa uma oportunidade significativa para reduzir o desperdício, conservar recursos naturais e promover uma transição para um modelo económico mais sustentável e resiliente [24], [22] (Figura 3-5).

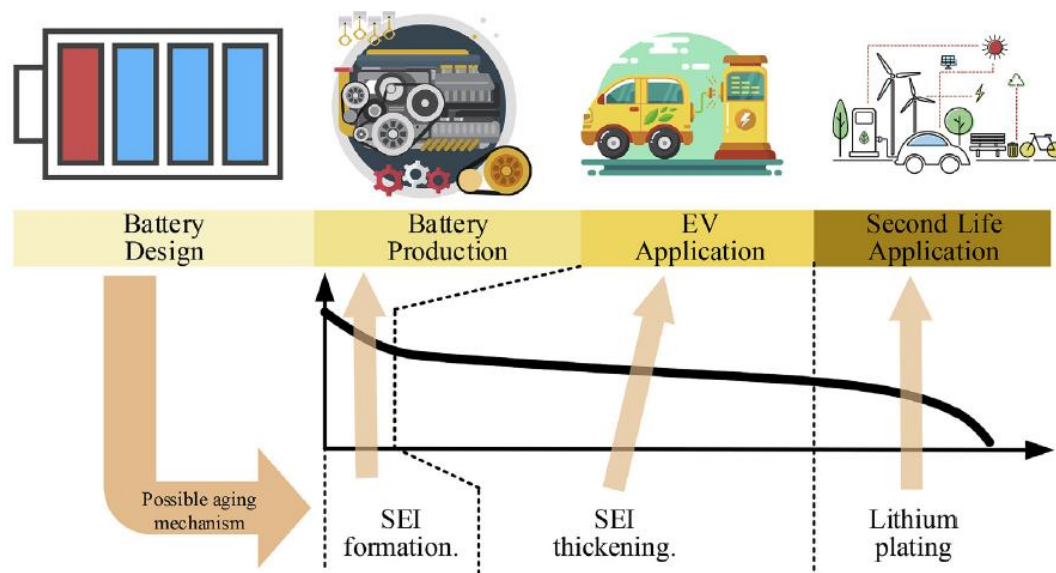


Figura 3-5: Aplicação de segunda vida. Retirado de [5].

### 3.3.4. Metodologia Eficiente de Estimativa de SoH no Contexto da Economia Circular

No contexto da economia circular, uma vez que o resultado da estimativa é usado para tomada de decisão, recomenda-se considerar algum grau de incerteza na previsão.

Com um mecanismo de degradação excessivamente complexo e uma alta sensibilidade às condições de operação, cada bateria degrada-se de forma diferente. Muitas vezes, a

estimativa baseada em modelos considera uma melhor compreensão da física da degradação ao estimar o SOH [2]. No entanto, como mencionado anteriormente na secção "Mecanismo de degradação complexos", esses mecanismos de degradação são complexos e dependem de numerosos fatores interligados. Assim, ter uma robustez tão extensa para estimar com precisão o SOH para diferentes baterias em tempo real é bastante difícil de alcançar usando este tipo de modelos. Por outro lado, métodos baseados em dados, que eliminam a necessidade de compreender a física da degradação, podem ser uma escolha melhor como ferramenta de estimação. Embora não forneça uma compreensão muito detalhada da física da degradação, pode-se estimar o SOH com bastante precisão. Além disso, é mais conveniente implementar métodos baseados em dados em tempo real [2].

Um grande problema dos modelos baseados em dados existentes é que a modelização da degradação da bateria é baseada nos dados, que foram recolhidos a uma taxa de descarga constante e a uma temperatura ambiente constante. Na prática, como explicado na secção "Desafios Externos", a bateria é operada em condições operacionais variáveis, incorporando muitas incertezas. Essas incertezas tornarão esses modelos menos eficazes. Assim, os modelos têm de ser criados para diferentes condições de operação. Além disso, para criar um modelo mais robusto, é importante aplicar padrões de carga realistas que lidem com os padrões de condução de diferentes regiões geográficas. Em resumo, um método eficiente de estimativa do SoH que possa satisfazer a necessidade de indicadores para tomada de decisão na economia circular deve ser robusto, baseado em dados, probabilístico e viável em tempo real. Além disso, é recomendável utilizar características analíticas, uma vez que isso reduz um pouco a carga computacional. Para estabelecer um sistema de gestão do prognóstico de saúde para baterias de íões de lítio, devem ser considerados os seguintes aspetos [2]:

- Escolha de uma característica apropriada;
- Seleção do algoritmo de correlação mais eficiente;
- Aprendizagem do modelo e criação da base de dados do modelo;
- Seleção do modelo e diagnóstico;
- Prognóstico para estimar a vida útil restante.

No que diz respeito à diminuição da capacidade, características como a capacidade incremental podem ser utilizadas para estimar o SOH. Suponhamos que os veículos elétricos sejam operados em X diferentes regiões geográficas. Como as condições

operacionais dinâmicas variam de forma diferente em diferentes regiões geográficas, um modelo para cada região geográfica distinta deve ser criado. A aprendizagem do modelo será feita utilizando uma quantidade suficiente de dados das baterias com estado de saúde conhecido para cada região. São adquiridos dados de ciclo completo ou parcial da bateria através do Sistema de Gestão de Bateria (BMS). Esta base de dados é então pré-processada para eliminar ruídos de medição desnecessários. Além disso, a extração analítica de picos de Capacidade Incremental deve ser feita, o que pode ser correlacionado com o Estado de Saúde usando os algoritmos probabilísticos e não probabilísticos descritos na secção "Desafios Internos" [2].

A escolha do algoritmo deve depender da quantidade de dados disponíveis para o treino do modelo e, claro, da eficiência de correlação.

Quando uma bateria está a ser diagnosticada, o melhor modelo ajustado a partir da base de dados do modelo deve ser identificado primeiro, como ilustrado na Figura 3-6. Os dados históricos do BMS da bateria a ser diagnosticada serão extraídos, e a Capacidade Incremental é calculada para cada ciclo. Será convertida numa série temporal em que o número de ciclo representa o carimbo de tempo para a série. Para escolher o melhor modelo ajustado (Figura 3-7), esta série temporal é comparada com a série temporal de capacidade incremental de cada modelo da base de dados. O modelo que emitir o erro médio quadrático mínimo pode ser considerado o nosso melhor modelo ajustado, designado por Mbest. A Capacidade Incremental do ciclo atual (o ciclo em que a bateria está a ser diagnosticada), representada por IC<sub>cur</sub>, será então utilizada como entrada para Mbest para estimar o SOH atual [2].

Para prognóstico, primeiro faz-se uma previsão de série temporal dos valores futuros da série de capacidade incremental. Além disso, usamos o mesmo modelo Mbest para prever o futuro SOH da bateria e, assim, a RUL. Da mesma forma, para a perda de potência, características como resistência interna podem ser usadas para estimar o SOH. A resistência interna pode ser medida pelo método não destrutivo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e os valores para cada ciclo podem ser armazenados no BMS. O diagnóstico e prognóstico são feitos da mesma forma como será feito para SOH baseado em capacidade. Uma vez conhecido o SOH, a escolha da aplicação de segunda vida pode ser antecipada. A razão é que a capacidade e os requisitos de potência são os principais indicadores para a escolha da aplicação de segunda vida. Além desses dois indicadores, indicadores como tamanho da bateria,

peso e outros aspetos estéticos também seriam considerados durante a tomada de decisão [2].

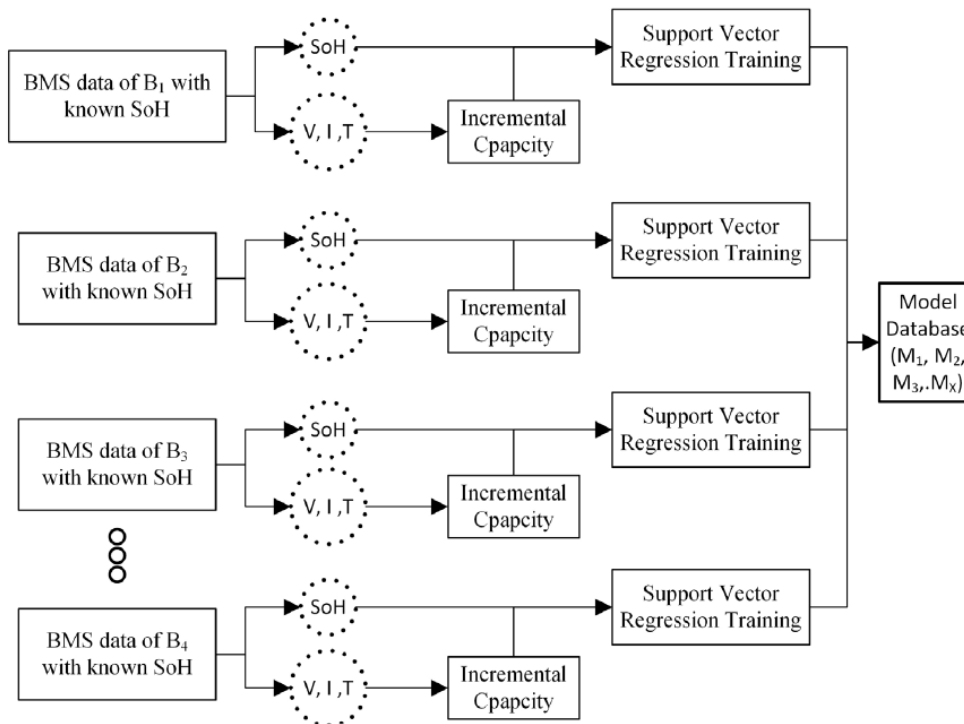


Figura 3-6: Criação de banco de dados modelo. Retirada de [2].

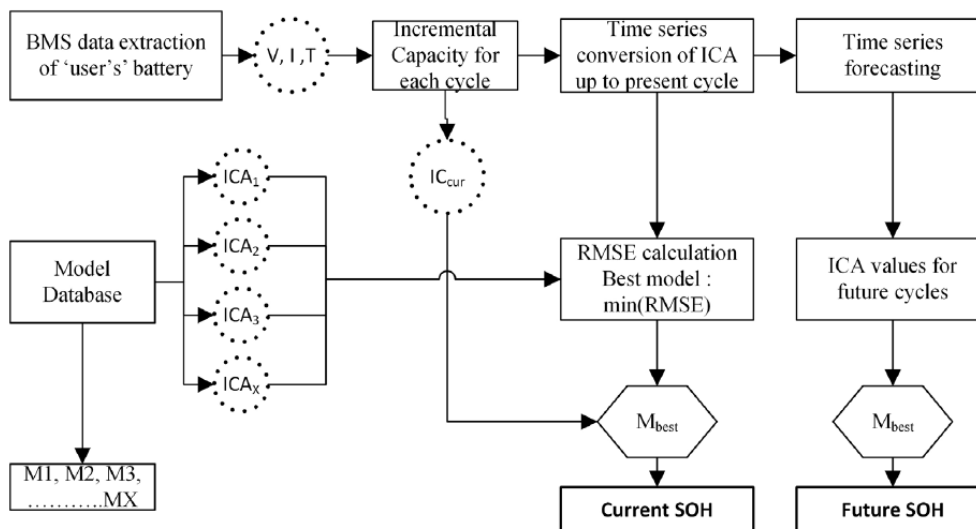


Figura 3-7: Seleção de modelo e configuração do sistema PHM. Retirado de [2].

# Capítulo 4

## 4. Método de Determinação do Envelhecimento

No Capítulo 3, foram apresentados os mecanismos de envelhecimento das baterias; de seguida, serão apresentados os diferentes métodos de determinação do estado de saúde das baterias.

### 4.1. Determinação do Estado de Carga (SoC)

O estado de carga de uma bateria (SoC) indica o percentual de energia acumulada (carga) que a bateria possui. O termo “SoC” vêm da abreviação em inglês “State of Charge” (Estado de Carga), Figura 4-1.

Em outras palavras, o estado de carga de uma bateria determina-se pela razão do estado de carga que a bateria possui naquele momento pela carga total da bateria quando totalmente carregada. Este valor de SOC de uma bateria é representado em percentagem (%):

$$\text{Estado de carga da bateria (SoC)} = \frac{\text{Carga disponível num determinado momento}}{\text{Carga total quando totalmente carregada}}$$

Não há uma maneira direta de medir ou estimar o SOC de uma LIB, ou seja, esta medida é feita indiretamente.

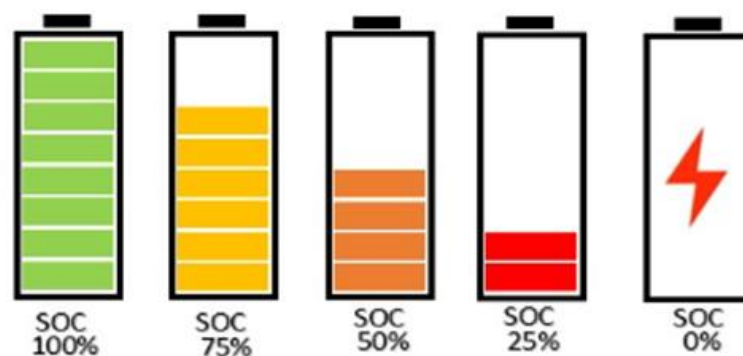


Figura 4-1: Estado de carga de uma bateria (SOC).

Num BMS, determinar o estado de carga é um requisito importante. O SoC indica a capacidade disponível na bateria relativamente à sua capacidade nominal. Existe uma série de fatores complexos que são necessários para a determinação do SoC, tais como a temperatura, a taxa-C, a eficiência da carga e descarga, entre outros [6].

Uma correta e precisa determinação do SoC é fulcral para Evitar problemas e otimizar a utilização das baterias. Utilizando um exemplo do quotidiano, na bateria de um smartphone, a falta de exatidão na determinação do estado de carga pode levar o utilizador a colocar o dispositivo a carregar mais vezes do que o necessário. Isto resultará numa deterioração precoce da mesma, bem como o desaproveitamento da sua capacidade energética total. Caso o controlo da carga das baterias dependa da informação do SoC, as baterias poderão não atingir a carga total ou ficar sobrecarregadas.

No âmbito da mobilidade elétrica, normalmente é realizada uma analogia entre o estado de carga das baterias e um depósito de combustível, na qual a indicação do SoC corresponde ao indicador do combustível.

Os sistemas para a determinação do SoC existem há quase tanto tempo como as próprias baterias secundárias. Na literatura encontram-se diversas técnicas para a determinação do estado de carga, podendo ser agrupadas em três categorias [6].

- Medição Direta;
- Contagem de Coulomb;
- Sistemas Adaptativos.

#### **4.1.1. Medição Direta**

O método de Medição Direta, consiste na medição direta de variáveis da bateria, tais como tensão, impedância ou tempo de relaxação após a aplicação de pulso de corrente. A temperatura também deve ser medida, visto as variáveis serem dependentes desta.

A principal vantagem destes métodos é o facto de não necessitarem de estar constantemente ligados, podendo a determinação do SoC ser efetuada assim que se ligue à bateria. Dentro da técnica de medições diretas existem diferentes abordagens, a mais utilizada é a medição direta da tensão.

A medição de tensão na bateria é um método bastante popular em aplicações como os telemóveis, não tendo um elevado nível de precisão. Determinar o SoC de uma bateria

através da sua tensão, embora mais simples e menos dispendioso de implementar, pode ser bastante enganador. Isto deve-se ao facto de que, embora a tensão diminua durante a descarga, a relação entre a tensão da bateria e a carga restante varia consoante a temperatura, como com a taxa de descarga. Estes fatores podem ser compensados, mas, deixa de ser um método simples e de baixo custo [6].

#### 4.1.2. Contagem de Coulomb

A Contagem de Coulomb, (Coulomb Counting), é baseado na medição e integração dos valores da corrente elétrica durante a carga e descarga da bateria.

Tipicamente, é medida a queda de tensão numa resistência colocada em série com as baterias, calculada a corrente e depois integrando-a no tempo. A precisão deste método depende, entre outros fatores, da exatidão das medições da corrente durante a carga e descarga da bateria. Como os valores medidos são continuamente integrados, pequenos erros de medição podem resultar, ao longo do tempo, em grandes erros na determinação do SoC.

#### 4.1.3. Sistemas Adaptativos

Os sistemas adaptativos, são concebidos de forma a vencer a imprevisibilidade na determinação do SoC. A adaptabilidade do modelo é baseada na comparação de valores estimados com os medidos da bateria através de medições diretas, Contagem de Coulomb ou numa combinação de ambos. De entre as possíveis soluções para a sua implementação existem os Filtros de Kalman, Fuzzy Logic, Redes Neurais, entre outros [6].

A Figura 4-2 ilustra os diferentes métodos de estimativa do SOH de uma bateria.

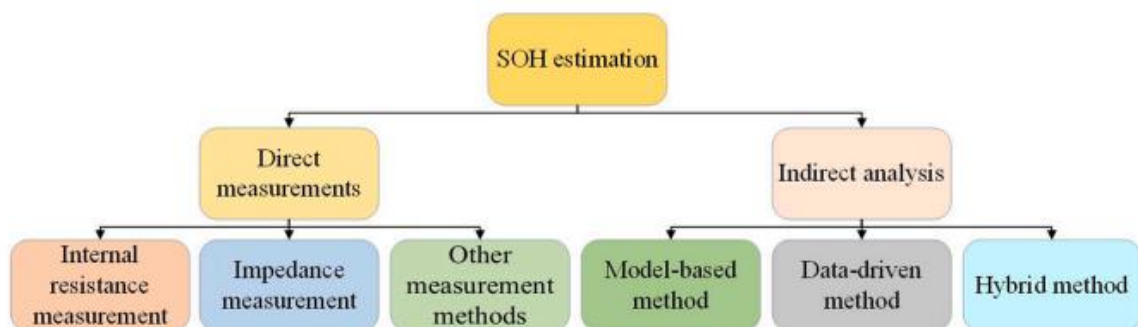


Figura 4-2: Classificação dos métodos de estimativa de SoH. Retirada de [40].

## 4.2. Determinação do Estado de Saúde (SoH)

O Estado de Saúde (SoH), State of Health, é um indicador que sinaliza a vida útil de uma bateria, ou seja, permite estimar o tempo de vida útil da bateria para uma certa aplicação e a necessidade de manutenção, apesar de não existir uma definição única de fim de vida útil da bateria. Este pode ser definido como uma diminuição significativa da capacidade de armazenar energia, fornecer e receber corrente e conservar a carga, relativamente à sua capacidade inicial. O aumento da resistência interna, a diminuição da capacidade, a taxa de autodescarga e o envelhecimento da bateria devido aos ciclos de carga e descarga, provocam também a perda de rendimento, como resultado de alterações químicas na bateria. O SoH fornece informações sobre o estado do pack das células com base nas condições para que foi projetada e expressa-se em valor percentual.

Através do conhecimento do SoH pode ser possível detetar danos que ocorram nas baterias, prevenir falhas e mau funcionamento devido a baterias desgastadas ou defeituosas, bem como, verificar quando alguma bateria necessita de ser substituída. A determinação do estado de saúde é complexa, visto que não corresponde a uma característica física. Existem alguns métodos para determinar o SoH, mas ainda é um processo complexo, devido à falta de métodos fiáveis e bem estabelecidos.

Uma possível solução passa pela medição da impedância a uma frequência única (geralmente 1 kHz), possibilitando identificar células defeituosas. Este procedimento tem sido indicado para a determinação de falhas, embora apenas forneça informação sobre a resistência dos elétrodos e do eletrólito. No caso de aplicar o mesmo processo a um espectro mais alargado de frequência, é possível obter informações sobre a degradação dos materiais ativos. Obtidos os valores da impedância para um vasto espectro de frequências existem diversos métodos para a obtenção do SoH.

A solução mais simples, consiste na medição da capacidade da bateria e calcular a relação entre a capacidade atual e a capacidade nominal da mesma indicada pelo fabricante [6], [40].

A estimativa do estado de saúde (SoH) da bateria de íões de lítio é uma questão essencial nos sistemas de gestão de baterias [41].

A utilização de parâmetros facilmente obtidos, incluindo tensão e temperatura, derivados do sistema de gestão de baterias, facilita a avaliação em tempo real do estado de saúde das baterias de íons de lítio. No entanto, os complexos mecanismos de envelhecimento e a interferência de ruído inerentes às baterias de íons de lítio apresentam desafios substanciais para uma estimativa precisa [42].

As LIBs emergiram como a solução de armazenamento de energia predominante em novos veículos de energia devido aos seus atributos notáveis, incluindo alta densidade de energia, vida útil operacional estendida e ausência de efeitos de memória [42].

O seu estado de saúde deteriora os ciclos de carga/descarga, o que pode dar origem à redução de desempenho, problemas de segurança térmica e até mesmo fuga térmica. Uma vez o SoH caia para 80%, os LIBs tornam-se inadequados para incorporação em veículos elétricos. Notavelmente, apesar da diminuição do SOH destas baterias desativadas, elas ainda mantêm uma certa capacidade utilizável. Consequentemente, podem ser utilizados para armazenamento de energia renovável e geração distribuída de energia fotovoltaica, o que impõe menores exigências ao desempenho da bateria. Portanto, uma avaliação precisa do SoH é fundamental para a manutenção da bateria, operação segura, avaliação da condição e reutilização.

Diversas metodologias têm sido propostas para estimar o estado de saúde das baterias de íons de lítio. Entre elas, destacam-se técnicas baseadas em modelos matemáticos, algoritmos de aprendizagem automática e métodos experimentais (Figura 4-3). A modelização matemática envolve a criação de equações que Descreve o comportamento da bateria ao longo do tempo, permitindo prever o seu desempenho futuro. Os algoritmos de aprendizagem automática, por sua vez, utilizam dados históricos para desenvolver modelos preditivos, sendo capazes de ajustar as suas previsões às condições de operação [43], [44].

No âmbito experimental, diferentes abordagens, como a análise de impedância eletroquímica e técnicas de espectroscopia, têm sido exploradas para avaliar o estado de saúde das baterias. Essas técnicas oferecem informações detalhadas sobre o desempenho interno das células, permitindo uma monitorização mais precisa e a identificação de possíveis degradações [43], [44].

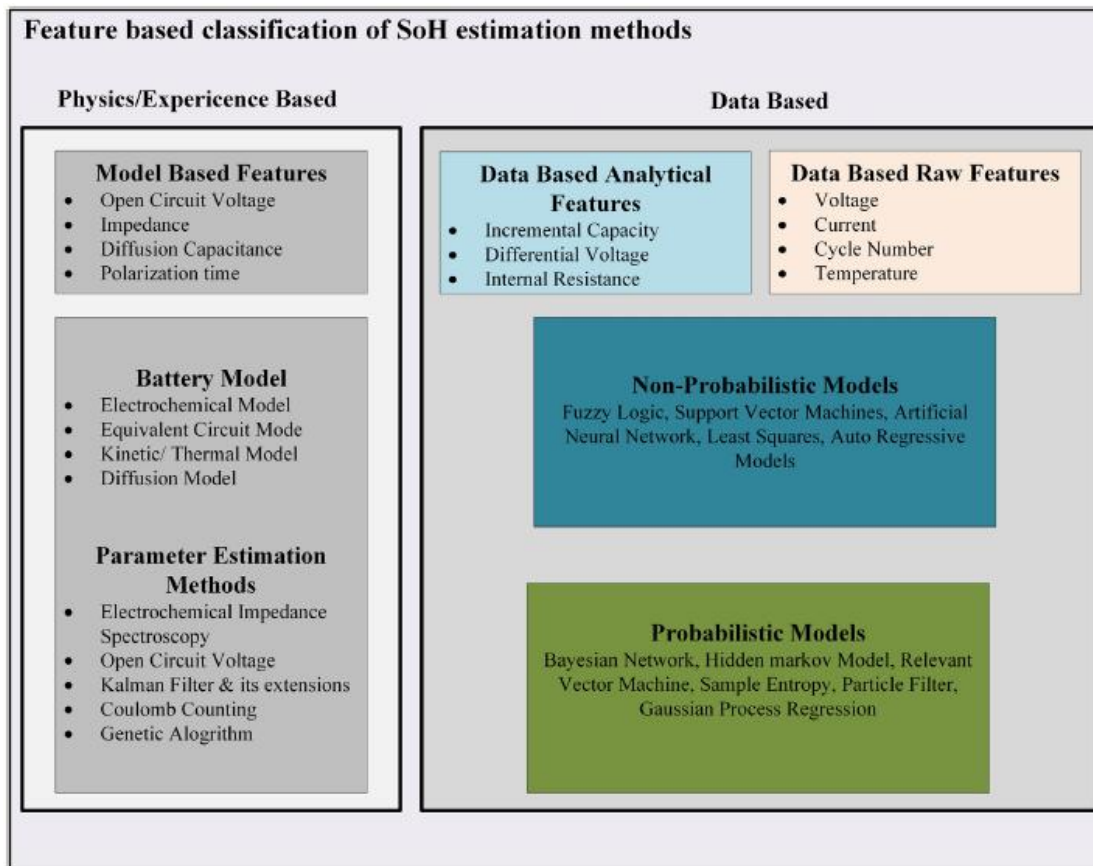


Figura 4-3: Classificação baseada em recursos de métodos de estimativa de SoH. Retirada de [2].

As baterias de íões de lítio são consideradas a opção mais adequada para alimentar veículos elétricos nos modernos sistemas de transporte devido à sua elevada densidade de energia, alta eficiência energética, longa vida útil e baixo peso. No entanto, várias preocupações com a segurança e a tendência para perder carga ao longo do tempo exigem métodos capazes de determinar com precisão o seu estado de saúde, bem como estimar uma gama de parâmetros relevantes para garantir o seu uso seguro e eficiente. Neste contexto, os métodos de inspeção não destrutiva desempenham um papel fundamental na avaliação do estado das baterias de íões de lítio, permitindo o seu exame detalhado sem causar danos. Este aspeto é particularmente crucial quando as baterias são utilizadas em aplicações críticas e na avaliação do potencial uso de segunda vida das células [45].

Os métodos de determinação do estado de saúde das baterias desempenham um papel crucial na monitorização e na manutenção eficaz desses dispositivos essenciais. Com o avanço da tecnologia de armazenamento de energia, tornou-se imperativo desenvolver técnicas precisas e confiáveis para avaliar a saúde das baterias ao longo do tempo. Dois principais tipos de métodos são amplamente empregues para esse fim: métodos experimentais e métodos de estimativa [46] (Figura 4-4).

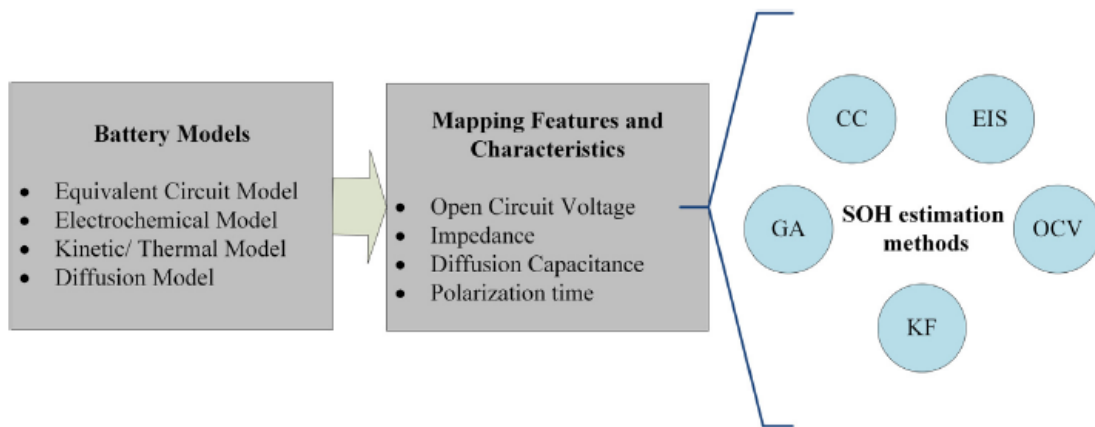


Figura 4-4: Métodos de estimativa de SoH para recursos recuperados de modelos de bateria baseados em física. Os termos abreviados para as técnicas são Contagem de Coulomb (CC), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Open Circuit Voltage (OCV), Kalman Filter (KF) e Genetic Algorithm (GA).

A combinação desses métodos oferece uma abordagem abrangente para determinar o estado de saúde das baterias, permitindo uma manutenção proativa e otimizando seu desempenho e vida útil [47].

O estado de Saúde (SoH) transmite uma compreensão aproximada do comportamento de envelhecimento e degradação da bateria e também pode ser considerado como um indicador de tempo, quando a bateria deve ser reutilizada, reaproveitada ou reciclada. Vários métodos têm sido explorados para a estimativa de saúde variando de modelos físicos para modelos baseados em dados. Estes métodos mapeiam recursos/características, que tendem a ter alguma correlação com o SoH. A correlação pode ser estabelecida por equações físicas, contabilidade ou relações baseadas em dados, Figura 4-5.

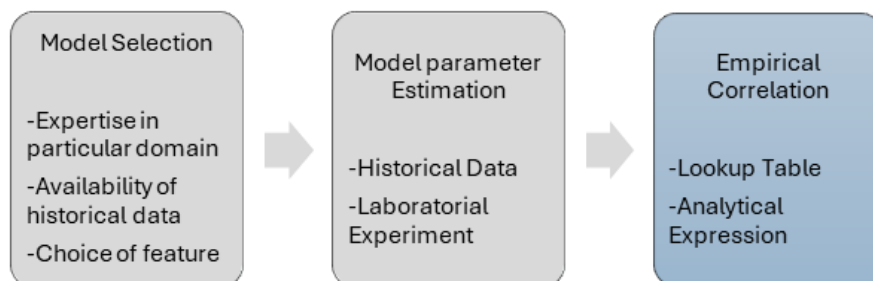


Figura 4-5: Uma estrutura para usar recursos extraídos do modelo para estimativa de SoH. Retirada de [2].

O Estado de Saúde (SOH) e a Vida Útil Remanescente (RUL) de uma bateria são conceitos relacionados e cruciais para avaliar o seu desempenho. Sendo o SOH uma porcentagem da capacidade original restante, enquanto o RUL é o tempo (ou ciclos) que a bateria ainda tem antes de precisar de ser substituída, significa que um SOH mais baixo indica um RUL mais curta, e vice-versa, sendo a monitorização de ambos essencial para a manutenção preditiva e para tomar decisões informadas sobre a utilização e substituição da bateria, Figura 4-6.

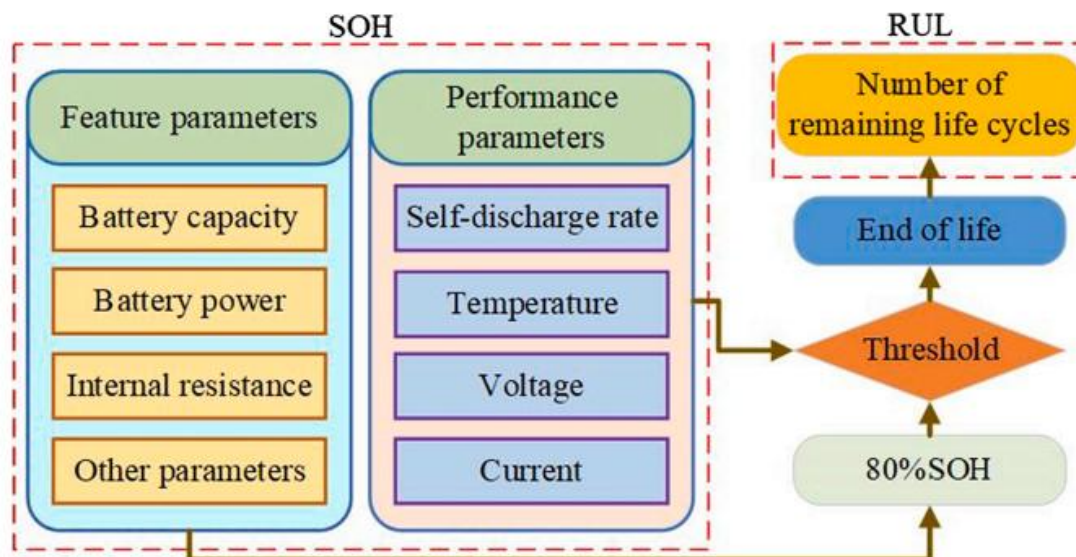


Figura 4-6: Relação entre SoH e RUL. Retirada de [48].

### 4.3. Métodos Experimentais

Os métodos experimentais envolvem técnicas que requerem testes diretos e medições físicas das baterias para determinar o seu estado de saúde. Isso pode incluir análise de impedância eletroquímica, espectroscopia de infravermelhos e microscopia eletrônica de varrimento. Esses métodos fornecem informações detalhadas sobre a condição interna das baterias, permitindo uma avaliação precisa da sua saúde [46].

#### 4.3.1. Análise de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) baseia-se na medição da impedância da bateria ao longo de uma gama de valores de frequência e é uma técnica de caracterização poderosa utilizada para investigar em detalhe o comportamento eletroquímico das baterias de íons de lítio [48]. Especificamente, permite monitorizar os processos internos de uma bateria, incluindo a resistência ôhmica, a resistência à transferência de carga, a capacitância da dupla camada e as propriedades de difusão.

Cada um destes processos tem uma constante de tempo diferente, que pode ser examinada ajustando a frequência da corrente alternada (AC) aplicada numa ampla gama. Na prática, um sinal sinusoidal com uma determinada frequência é aplicado à bateria, e um sinal de resposta é obtido, que varia conforme a impedância [49].

Tipicamente, a técnica EIS pode ser realizada em dois modos de operação: potenciostático (PEIS) e galvanostático (GEIS). No modo PEIS, as experiências são realizadas com uma tensão DC fixa, sobrepondo-se uma perturbação sinusoidal aplicada à célula. A corrente resultante é medida para determinar a impedância. No modo GEIS, as experiências são feitas com uma corrente DC fixa, com uma corrente sinusoidal sobreposta e aplicada à célula. A tensão resultante é medida para determinar a impedância. Em ambos os modos, considera-se uma certa amplitude e frequência para medir, respetivamente, a amplitude e a fase da corrente ou da tensão resultante. O procedimento é repetido para várias frequências, numa gama que vai desde os kHz até aos MHz, permitindo obter um espectro de impedância característico da bateria em estudo. Desta forma, é possível analisar, com diferentes constantes de tempo, os processos no interior das baterias de forma não invasiva [49].

Os resultados obtidos com a aplicação de ambos os modos são equivalentes. No entanto, o modo GEIS é mais adequado para baterias de íões de lítio com baixa resistência interna e, particularmente, para monitorizar a resistência interna destas baterias quando estão em funcionamento. Normalmente, a informação obtida por esta técnica é tratada de forma gráfica [49].

São consideradas as condições de causalidade e estacionaridade associadas à técnica EIS. Ou seja, a impedância deve ser independente da amplitude da perturbação, o sistema deve regressar ao seu estado inicial após a perturbação e o sistema só deve responder à perturbação aplicada. Normalmente, essa validação é realizada através das relações de Kramers-Kronig, que indicam a correlação entre as partes real e imaginária da impedância. No entanto, as medições de EIS dependem consideravelmente da montagem e do equipamento utilizado.

O sinal de resposta à perturbação de corrente alternada (AC) aplicado à bateria pode apresentar um desfasamento entre a corrente e a tensão, devido à presença de componentes passivos no circuito elétrico, como condensadores ou indutores. Assim, a tensão (V) num determinado instante de tempo é dada por (7) [49], [50].

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (7)$$

Onde:

|          |      |                              |
|----------|------|------------------------------|
| $V_0$    | [V]  | Amplitude da tensão;         |
| $t$      | [s]  | Instante de tempo;           |
| $V(t)$   | [V]  | Tensão no instante de tempo; |
| $\omega$ | [Hz] | Frequência angular.          |

Desta forma, a corrente  $I(t)$  é expressa pela equação (8):

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (8)$$

Onde:

|        |     |                                  |
|--------|-----|----------------------------------|
| $I_0$  | [A] | Amplitude da corrente;           |
| $I(t)$ | [A] | Corrente no instante de tempo t. |

Esta corrente apresenta um desfasamento ( $\varphi$ ) em relação à tensão aplicada. Assim, a impedância ( $Z$ ) pode ser calculada de acordo com a lei de Ohm utilizando (9), sendo  $Z_0$  a sua amplitude.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (9)$$

Seguindo a formulação de Euler, a impedância é expressa como um número complexo em (10).

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (10)$$

Os componentes de  $Z(\omega)$  podem ser decompostos nas partes real e imaginária,  $Z_{\text{real}}$  e  $Z_{\text{imaginário}}$ , respetivamente.

Para facilitar a interpretação do espectro de impedância, geralmente são utilizados gráficos de Nyquist ou diagramas de Bode. Nos gráficos de Nyquist, a parte imaginária da impedância é traçada em função da parte real, enquanto nos diagramas de Bode a amplitude e fase, ou as partes real e imaginária, são representadas em função da frequência. Nos gráficos de Nyquist, a região de alta frequência está à esquerda e a região de baixa frequência está à direita. Portanto, a frequência diminui ao longo do eixo das abscissas, que também divide a parte indutiva (inferior) da parte capacitiva (superior). Especificamente, estes gráficos permitem a parametrização da resistência, capacitância e indutância dos vários componentes e processos de uma bateria.

Cada uma das cinco regiões do gráfico de Nyquist, corresponde a um intervalo de frequências, traduzindo assim os diferentes fenômenos eletroquímicos da bateria. Os diferentes fenômenos intrínsecos a uma dada bateria de íons de lítio podem ser caracterizados através de diferentes componentes elétricos, combinações de componentes e a sua parametrização. A Figura 4-7(b) fornece um exemplo de um modelo elétrico equivalente, capaz de caracterizar adequadamente o espectro de impedância de uma bateria, conforme descrito na Figura 4-7(a) [49].

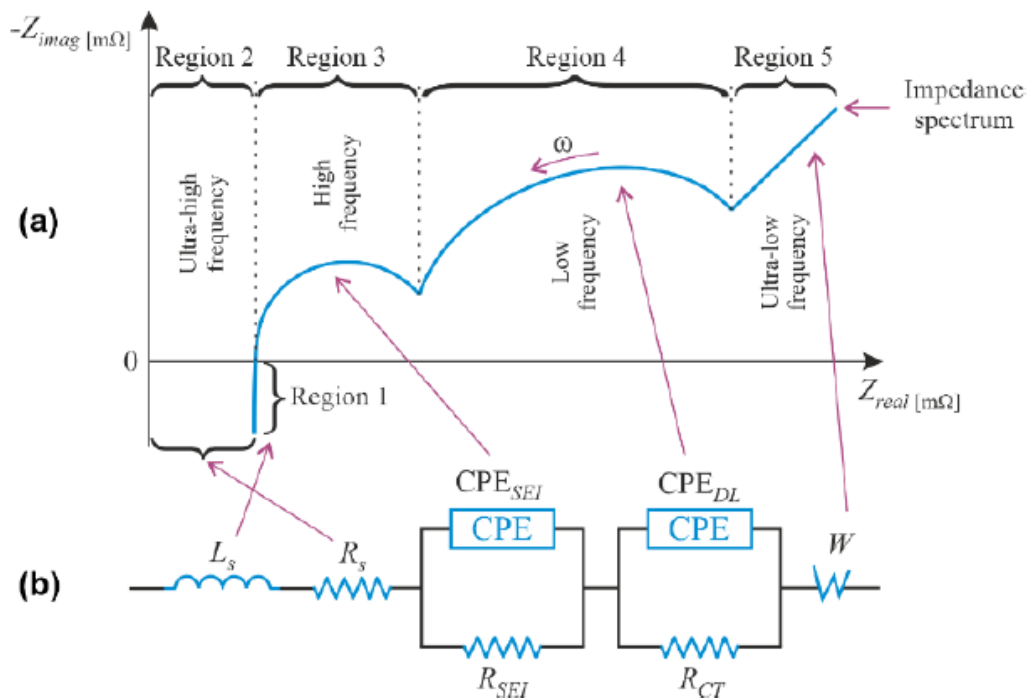


Figura 4-7: Caracterização típica de uma bateria de íons de lítio através da técnica EIS: (a) Gráfico de Nyquist; (b) Modelo elétrico equivalente. Retirada de [49], [50].

Onde:

- **Rs:** Corresponde à resistência interna dos materiais a granel. Quando uma bateria é ciclada, o eletrólito é gradualmente esgotado, e podem surgir microfissuras nos materiais do eletrodo. Uma diminuição na SoH está tipicamente associada a um aumento em Rb;
- **R<sub>SEI</sub> e CPE:** São a resistência e a capacitância da camada de interface eletrolítica sólida;
- **Ls:** É a impedância de Warburg e está relacionada com a difusão de íons;
- **R<sub>CT</sub>:** É a resistência de transferência, relacionada com a cinética da reação eletroquímica, que muda com base no revestimento da superfície, transição de fase, estrutura da banda proibida e tamanhos das partículas. R<sub>CT</sub> é encontrada correlacionada com mudanças no SOC.

A primeira região do gráfico de Nyquist, nas frequências mais elevadas, caracterizada por um indutor (Ls) no circuito elétrico, reflete o comportamento indutivo causado pelas reatâncias dos elementos metálicos da bateria, como os cabos de ligação. A segunda região (de frequência ultraelevada) corresponde a uma resistência puramente ôhmica, localizada na interseção do gráfico com o eixo das abcissas. Este elemento representa todos os materiais resistivos na bateria. A distância entre a origem do referencial e o ponto de interseção corresponde ao valor da resistência, que não apresenta qualquer variação quando a bateria é sujeita a uma perturbação. Este fenômeno é representado no circuito por uma resistência puramente ôhmica (Rs).

A terceira região, em frequências elevadas, representada por um semicírculo no gráfico de Nyquist, reflete a interface de eletrólito sólido (SEI) formada na superfície do ânodo durante os ciclos de carga e descarga, causando um aumento progressivo da resistência interna da bateria (R<sub>SEI</sub>). Além disso, este fenômeno, que limita o movimento dos íons, também pode ser afetado pela constituição química dos eletrodos da bateria. Tipicamente, a sua caracterização é representada por um elemento Zarc (ZARC), que consiste numa ligação em paralelo entre um elemento de fase constante (CPE) e uma resistência (R<sub>SEI</sub>). Basicamente, o CPE é um condensador imperfeito (C), e a capacidade da película, considerando o efeito de dispersão, é representada por CPESEI [49].

A quarta região, também representada por um semicírculo, descreve o processo de transferência de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito. CPEDL representa a

capacidade da dupla camada, e  $R_{CT}$  a resistência à transferência de carga nos elétrodos. A transferência de carga ocorre em frequências mais baixas em comparação com a SEI, e tem um intervalo de frequência relativamente menor, o que facilita a diferenciação entre estes fenômenos eletroquímicos. O processo mais relevante que ocorre no cátodo é a transferência de carga, enquanto no ânodo é a formação da SEI, sendo ambos dependentes da temperatura [49]. Também aqui a respetiva caracterização é traduzida por um ZARC.

Finalmente, a quinta região demonstra o fenómeno de difusão de eletrões que ocorre nos elétrodos da bateria, em frequências ultrabaixas. Por vezes, não é considerada devido às frequências extremamente baixas, difíceis de caracterizar, onde a precisão do equipamento utilizado é decisiva para a qualidade dos resultados obtidos. Quando considerada, é descrita pela impedância de Warburg, com um desfasamento de  $45^\circ$  entre a corrente e a tensão, conforme representado no gráfico de Nyquist [49].

Além disso, os gráficos de Nyquist podem apresentar variações abruptas nas suas tendências devido a mudanças de temperatura. Por exemplo, temperaturas mais altas podem resultar em semicírculos mais pronunciados ou deslocamentos nos valores de impedância, de modo que estes possam ser relacionados a alterações no comportamento eletroquímico da bateria.

É importante notar que não existe um modelo de circuito equivalente (ECM) que possa ser adaptado a todos os tipos de baterias, embora possa ser personalizado dependendo das características e aplicações específicas [45]. De facto, de acordo com as propriedades da célula eletroquímica, um modelo de circuito personalizado pode ser criado incorporando ou excluindo componentes elétricos de um modelo existente. Este é apenas um vislumbre, mas proporciona uma visão sobre a importância de escolher ECMs apropriados e as dificuldades relacionadas a essa decisão. Uma vez selecionado um ECM e conduzida uma EIS, é possível avaliar propriedades fundamentais que são cruciais para compreender e otimizar o desempenho das baterias através da modelagem de dados e análise de parâmetros [45].

Portanto, a impedância de cada um dos componentes ( $R_S$ ,  $L_S$ ,  $C$ , CPE e ZARC) pode ser dada pelas expressões (11) a (15), respetivamente.

$$Z_R = R_S \quad (11)$$

$$Z_L = j\omega L_S \quad (12)$$

$$Z_C = \frac{1}{cj\omega} \quad (13)$$

$$Z_C = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (14)$$

$$Z_C = \frac{1}{\frac{1}{R} + Q(j\omega)^\alpha} \quad (15)$$

Onde:

- $\omega$  [Hz] Frequência angular;
- $j$  [---] unidade imaginária;
- $Q$  Capacidade variável
- $\alpha$  [---] Constante de depressão (que varia entre 0 e 1).

A impedância de Warburg (W) utilizada para modelar a difusão de eletrões pode ser definida como infinita (ZWi) ou finita (ZWf), de acordo com a espessura da camada de difusão, utilizando (9) e (10), respetivamente. O (ZWf) considera a espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) bem como o coeficiente de difusão (D).

Onde:

- $\sigma$  [---] coeficiente de Warburg.

Na prática, a aplicação destes componentes elétricos possibilita modelar os semicírculos presentes no espectro de impedância para estimar com precisão o comportamento de baterias com diferentes características [49].

### 4.3.2. Espectroscopia de Infravermelhos

A espectroscopia de infravermelhos (IR) tem sido investigada como uma técnica promissora para a estimativa do estado de saúde de baterias de iões de lítio. Este método baseia-se na análise das interações entre a radiação infravermelha e os materiais ativos da bateria. Através da absorção ou reflexão de radiação em frequências

específicas, é possível obter informações detalhadas sobre as mudanças químicas e estruturais nos elétrodos e no eletrólito durante o ciclo de vida da bateria [52].

Ao aplicar a espectroscopia de infravermelhos, é possível monitorizar os processos de degradação dos materiais da bateria, como a formação de camadas de passivação (SEI) e a decomposição do eletrólito, que afetam diretamente a capacidade e a resistência da bateria. Essas mudanças químicas podem ser correlacionadas com o SoH da bateria, permitindo uma estimativa precisa de sua condição atual e do tempo de vida útil restante [53].

A grande vantagem da espectroscopia de infravermelhos é que ela pode fornecer informações não invasivas e em tempo real sobre o envelhecimento da bateria. No entanto, a complexidade da interpretação dos espectros IR e a necessidade de equipamentos especializados podem ser desafios para a sua ampla aplicação em ambientes comerciais [54].

### **4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento (MVE)**

Dada a sua importância, na pesquisa, desenvolvimento e fabricação de baterias, técnicas de imagem como microscopia eletrônica de varrimento (MVE) (Figura 4-8 e Figura 4-9), também chamada de microscopia eletrônica de varrimento por feixe de iões focalizados ou FIB-SEM são usadas principalmente para estudar a estrutura e química de materiais e células de baterias em 2D e 3D.

Além disso, a observação direta, até à microescala, pode ser um benefício significativo na investigação e desenvolvimento de baterias e células de combustível. Permitindo que imagens de todo o conjunto sejam obtidas e observadas numa variedade de escalas [51].

A FIB-SEM (Focused Ion Beam-(Scanning Electron Microscopy) é uma técnica de microscopia de alta resolução que une gravação/microfresagem por iões com a imagem por elétrons, possibilitando análises em 2D e 3D da estrutura e da composição de materiais.



Figura 4-8: Microscópio Eletrónico de Varrimento – Helios 5 PFIB DualBeam. Retirada de [51].

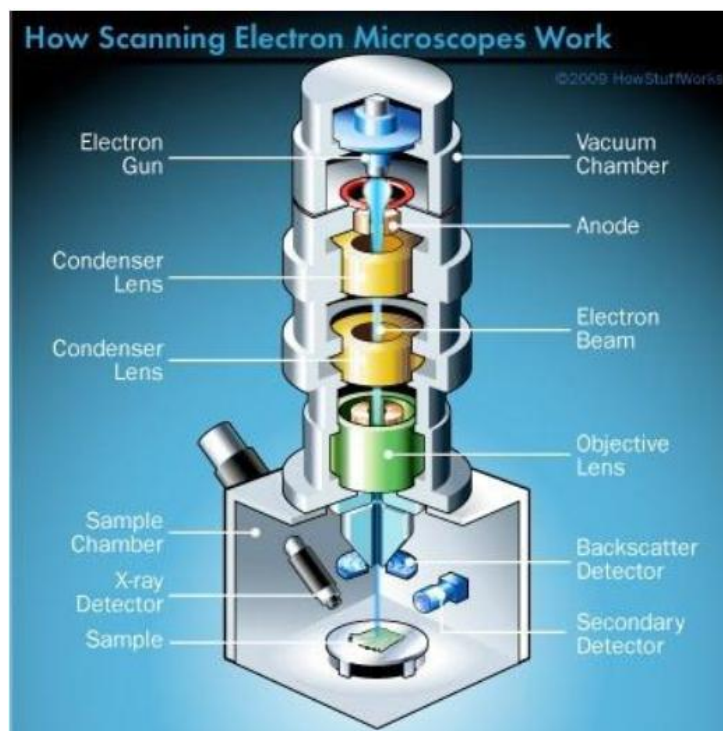


Figura 4-9: Esquema exemplificativo dos componentes existentes num MVE. Retirado de [52].

### **Funcionamento:**

No MVE, um feixe de eletrões altamente focado percorre a superfície das amostras ponto por ponto, linha a linha. Os eletrões secundários ou retrodifundidos pela amostra são detetados por detetores de eletrões, sendo este sinal tratado por forma a criar uma imagem pixel por pixel num ecrã [52].

O MVE possui vários componentes que são essenciais ao seu funcionamento, o canhão de elétrons, produz e acelera elétrons até à amostra, podendo ter dois tipos de emissão, (1) termoemissão de tungstênio ou hexaboreto de lantânio e (2) de emissão de campo. Para que os elétrons se propagem sem que ocorra dispersão é necessário criar vácuo ao longo da coluna.

Cada MVE possui um conjunto de lentes, para permitir que o feixe de elétrons seja focado na amostra. Para fazer isso, recorre se a um campo eletrostático ou eletromagnético. As lentes condensadoras são aquelas que convergem e colimam o feixe de elétrons, controlando a dimensão da sonda. As lentes objetivas são aquelas que dirigem o foco de elétrons para o local a analisar na amostra [52].

Uma escolha apropriada de lentes resulta na redução do diâmetro do feixe de elétrons na amostra e, conseqüentemente, uma melhoria na resolução da imagem, pois são usadas para focar e definir o feixe.

Na maioria dos MVE, o sistema de vácuo é composto por uma bomba difusora que tem uma bomba rotativa a apoiá-la e que permite que haja vácuo quer na coluna quer na câmara.

O sistema de varrimento permite que seja formada uma imagem da amostra. Para tal, o feixe de elétrons faz o varrimento da amostra horizontalmente em direções perpendiculares (X e Y). O procedimento denomina se raster scanning e faz com que o feixe cubra uma área retangular das amostras. Os outputs dos geradores X e Y são aplicados a um equipamento que forma e faz o display da imagem, tal como acontece num tubo de raios catódicos (TRC). O feixe de elétrons do TRC apresenta um sincronismo exato com o feixe do MVE, de forma que cada ponto da amostra (dentro da área do raster scan) seja equivalente a um ponto no display da imagem.

A câmara onde é colocada a amostra é um espaço livre, imediatamente abaixo da lente objetiva, onde estão posicionados todos os detetores usados no microscópio detetores de sinal de elétrons e detetores de raios X bem como onde é possível movimentar a amostra e onde é necessário criar o vácuo [52].

#### **4.4. Métodos de Estimativa**

Por outro lado, os métodos de estimativa utilizam modelos matemáticos, algoritmos de aprendizagem automática e análise de dados para prever o estado de saúde das baterias

com base em parâmetros externos, como corrente, tensão e temperatura. Esses métodos oferecem uma abordagem mais indireta, mas muitas vezes mais prática, para monitorizar a saúde das baterias em tempo real [47].

#### 4.4.1. Modelização Matemática

Os fatores de influência e as características operacionais dos LIBs são complexos. Porém, a aplicação de modelos matemáticos pode transformar esses fatores de influência e características operacionais em relações matemáticas para análise. Tendo em conta o facto de ambos, análise de capacidade incremental (ICA) e métodos probabilísticos envolverem análise numérica, os modelos matemáticos são resumidos principalmente nessas duas categorias. Além disso, existem alguns outros métodos envolvendo teoria matemática.

Inicialmente, o ICA foi utilizado para estudar as características da bateria, mas nos últimos anos, o método tem sido amplamente utilizado para estimar o SoH. Em [40] foi conduzida uma investigação aprofundada sobre Monitorização do SoH baseado em ICA. O SoH foi monitorizado analisando os dados de envelhecimento do ciclo da bateria capturados pelo sistema baseado em ICA e no Modelo da Tensão de circuito aberto (OCV) para identificar características robustas relacionadas com o envelhecimento da bateria. O modelo OCV foi expresso como na equação (16).

$$y(z) = K_0 \frac{K_1}{z} - K_{2z} + K_3 \ln(z) + K_4 \ln(1 - z) \quad (16)$$

Onde:

$K_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) [---] Parâmetros do modelo;

$z$  [%] SOC normalizado.

Da mesma forma, em [40] também foi utilizado o mesmo método para estimar o SoH e foi proposto um modelo OCV melhorado de acordo com a expressão (17).

$$y(z) = K_0 + K_1 \frac{1}{e^{\alpha_1(z-\beta_1)}} + K_2 \frac{1}{1+e^{\alpha_2(z-\beta_2)}} + K_3 \frac{1}{1+e^{\alpha_3(z-\beta_3)}} + K_4 \frac{1}{1+e^{\alpha_4 z}} + K_{5z} \quad (17)$$

Onde:

$\alpha_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) [---] Parâmetros não lineares

$\beta_i$  ( $i = 1, 2$ ) [---] Parâmetros não lineares

Usando métodos mais complexos, os modelos podem levar a melhores resultados. Além disso, o autor em [40] propôs uma estrutura de rastreamento de pico de capacidade incremental (IC) com base no princípio da ICA para monitorizar o SoH. Quando uma corrente constante é aplicada, a curva IC pode ser calculada pela equação (18).

$$IC_K = \frac{\Delta Q_K}{\Delta OCV_K} = \frac{\Delta Q_K}{\Delta OCV_K + R_0 \Delta I_K} = \frac{\Delta Q_K}{\Delta V_K} \quad (18)$$

Onde:

|              |              |   |
|--------------|--------------|---|
| $\Delta I_K$ | [A]          | Incremento da corrente;                           |
| $\Delta Q_K$ | [C]          | Incremento da capacidade de carga;                |
| $\Delta V_K$ | [V]          | Incremento da tensão no tempo de amostragem $K$ ; |
| $R_0$        | [ $\Omega$ ] | Resistência interna.                              |

## 4.5. Modelos Probabilísticos

Os modelos probabilísticos para correlacionar características analíticas com o Estado de Saúde são referidos nesta secção. Para considerar a incerteza ao estimar o Estado de Saúde das baterias de íões de lítio, é recomendado o uso de modelos probabilísticos [2].

### 4.5.1. Rede Bayesiana (BN)

Um modelo Bayesiano calcula as probabilidades de uma observação pertencer a uma classe específica de acordo com o teorema de Bayes, assumindo que cada preditor é condicionalmente independente de todos os outros preditores. É conhecido pelo seu desempenho competitivo em aplicações práticas. As suas vantagens incluem a sua simplicidade, eficiência e robustez ao ruído e a dados em falta. Também permite o uso de mais do que duas classes. Gerência a incerteza e a complexidade na regressão e na classificação através da Máquina de Vetores de Relevância e na estimativa de estado através do Filtro de Partículas.

### 4.5.2. Modelo de Markov Oculto (HMM)

O Modelo de Markov Oculto é um modelo estocástico duplo, que lida com a aleatoriedade na sequência observada (adquirida a partir de sinais monitorizados) e também na sequência de estados ocultos de saúde do produto. É também um método puramente orientado por dados, o que o torna uma ferramenta forte para aplicação

prática. Dadas as complicadas configurações de parâmetros de simulação de bateria e a precisão do HMM na estimativa de resultados, vários estudos no passado propuseram métodos de estimativa do estado de vida útil da bateria através de um HMM.

#### **4.5.3. Regressão por Processo Gaussiano (GPR)**

O método de Regressão por Processo Gaussiano tem sido aplicado em muitos campos devido às vantagens de ser não paramétrico e probabilístico. É aplicável a problemas de regressão complexos, como alta dimensionalidade, amostra pequena e não linearidade. Comparado com redes neurais e SVM, o GPR tem as vantagens de fácil aplicação. Além disso, uma vez que o GPR é construído no enquadramento Bayesiano, não só avalia a perda de capacidade da bateria, mas também pode expressar a incerteza dos resultados estimados usando o intervalo de confiança com limites superiores e inferiores. Assim, pode ser útil na tomada de decisões. Uma vez que o envelhecimento da bateria é um processo complexo e não linear, o GPR pode ser aplicado para a estimativa do Estado de Saúde das baterias de íons de lítio.

#### **4.5.4. Máquina de Vetores de Relevância (RVM)**

A Máquina de Vetores de Relevância é um algoritmo orientado por dados baseado na teoria Bayesiana usado para estimar a Vida Útil Remanescente (RUL) de uma bateria devido à sua característica esparsa e capacidade de gestão de incerteza. No entanto, alguns dos casos regressivos indicam que o RVM pode obter um melhor desempenho de previsão a curto prazo em vez de previsão a longo prazo. Além disso, o RVM pode ser influenciado facilmente pelo ruído nos dados de treino.

#### **4.5.5. Entropia de Amostra (SE)**

A entropia de amostra é um método eficiente para monitorizar a variação e a complexidade da resposta de tensão da bateria durante o envelhecimento e, portanto, é considerada uma das ferramentas de diagnóstico para monitorizar a capacidade da bateria. Ao medir a consistência numa sequência de dados, também pode analisar a probabilidade de séries temporais, pelo que pode ser usado como indicador para prever o desempenho da saúde da bateria.

Para obter resultados mais precisos, a entropia da amostra deve ser combinada com algum método de aprendizagem automática, onde é empregue como a característica

dos dados de entrada e o Estado de Saúde (normalmente a capacidade) e é o vetor alvo do algoritmo de aprendizagem [2].

#### **4.5.6. Filtro de Partículas (PF)**

Os Filtros de Partículas são classificados como filtros não lineares que combinam técnicas de aprendizagem Bayesiana e amostragem para fornecer um bom desempenho de rastreamento de estado, mantendo a carga computacional sob controlo. São classificados como um método Monte Carlo sequencial, que estima a Função de Distribuição de Probabilidade (PDF) do estado a partir de um conjunto de partículas e dos pesos associados. O uso de pesos ajuda a ajustar a PDF do estado para a sua forma mais provável. No entanto, para o filtro de partículas, a quantidade de amostras definidas tem um efeito importante na velocidade e precisão do cálculo. Assim, uma enorme quantidade de amostras é necessária para aplicação prática. Além disso, a precisão do modelo baseado em filtro de partículas pode ser facilmente afetada pela corrente e temperatura variáveis [2].

#### **4.5.7. Características Brutas Baseadas em Sistema de Gestão de Bateria**

Os chamados recursos brutos (tensão, corrente, etc.), podem ser facilmente adquiridos dos sistemas de gestão de baterias. Características como Tensão, Corrente, Temperatura, Número de ciclos e Tempo de carga também podem ser usadas para estabelecer uma correlação com o estado de saúde das baterias de íões de lítio. Estas características são normalmente adquiridas pelo sistema de gestão de bateria em todas as baterias e, portanto, fáceis de recolher. Uma vez que se espera que estes sinais brutos tenham ruído, algum tipo de filtragem é necessário para atenuar o ruído de medição. Todos os algoritmos para características analíticas (probabilísticas e não probabilísticas) discutidos na secção "Características Analíticas Orientadas por Dados" também podem ser usados para estas características para estabelecer uma correlação entre as características e o Estado de Saúde.

Um quadro básico para a utilização de características brutas baseadas em sistema de gestão de bateria é ilustrado na Figura 4-10. Dados de ciclo completo ou parcial como tensão, corrente ou número de ciclos são adquiridos da bateria através do Sistema de Gestão de Bateria (BMS). Esta base de dados é então pré-processada para eliminar ruídos de medição desnecessários, utilizando técnicas eficientes de filtragem e seguida pela extração de características estatísticas. Estas características são então diretamente

correlacionadas com o Estado de Saúde usando os algoritmos probabilísticos e não probabilísticos discutidos em "Características Analíticas Orientadas por Dados". As características brutas baseadas em sistema de gestão de bateria podem ser interessantes para os leitores do domínio da informática que não têm uma compreensão detalhada do mecanismo de degradação da bateria de íões de lítio.

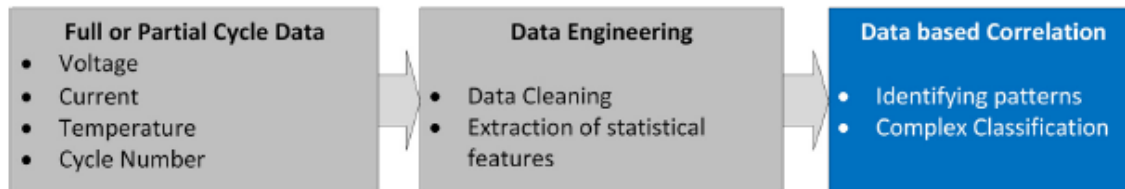


Figura 4-10: Uma estrutura para usar recursos brutos baseados em sistemas de gestão de bateria para prever o estado de saúde (SoH). Retirada de [2].

## 4.6. Modelos não Probabilísticos

Os modelos não probabilísticos para correlacionar características analíticas com o Estado de Saúde são mencionados nesta secção.

### 4.6.1. Lógica Fuzzy (FL):

A lógica fuzzy utiliza um conjunto de regras fuzzy para processar dados medidos de sistemas complexos e não lineares. Em seguida, os dados devem ser divididos em subconjuntos fuzzy. Os subconjuntos são então categorizados de acordo com as incertezas associadas. Os membros dos conjuntos fuzzy pertencem a uma função de pertinência, que determina a precisão da estimativa do Estado de Saúde (SoH). Para aplicar a FL, não é necessário entender o processo do sistema e as equações. No entanto, permite expressar um sistema complexo usando um nível mais elevado de abstração que resulta de testes experimentais e aplicações reais. Sendo um método puramente orientado por dados, este método possui uma precisão mais elevada, mas requer uma quantidade maior de computação.

### 4.6.2. Máquinas de Vetores de Suporte (SVM)

A Máquina de Vetores de Suporte analisa dados e ajuda a reconhecer padrões para sistemas não lineares. As SVMs têm sido amplamente utilizadas para problemas de classificação em vários domínios de reconhecimento de padrões. Além disso, a SVM também pode ser aplicada a problemas de regressão. A SVM usada para regressão

como um estimador não linear é normalmente mais robusta do que um estimador de mínimos quadrados porque é insensível a pequenas alterações. A SVM é amplamente utilizada devido à sua capacidade de lidar com conjuntos de dados de treino pequenos. No entanto, quando o tamanho do conjunto de dados de treino aumenta, o número de vetores de suporte aumenta em conformidade, o que leva a um aumento no custo computacional.

#### **4.6.3. Modelo Autorregressivo (ARMA)**

O Modelo Autorregressivo é um modelo baseado em regressão que é geralmente usado para compreender o padrão subjacente de um sistema a partir de dados de séries temporais e prever os valores futuros próximos. A precisão de um Modelo AR depende da completude dos dados históricos utilizados no treino. Em aplicações práticas, geralmente os dados históricos são incompletos e, portanto, é necessária uma formação e atualização de modelo recursiva para fazer uma estimativa razoável e previsão futura. O modelo AR tem as vantagens de fácil parametrização e baixa complexidade computacional.

No entanto, o modelo AR é linear enquanto o processo de degradação da capacidade da bateria é frequentemente não linear, o que leva a um modelo mal ajustado. Para resolver este problema, pode ser usado um framework Autorregressivo Integrado de Média Móvel (ARIMA) que combina o modelo AR e o método de média móvel. Em vez de usar valores passados da variável de previsão numa regressão, a média móvel utiliza os erros de previsão passados num modelo semelhante à regressão.

#### **4.6.4. Rede Neural Artificial (ANN)**

A Rede Neural Artificial (ANN) é composta por múltiplas unidades de processamento chamadas neurónios, que estão localizados em múltiplas camadas. Assim como o cérebro humano, a ANN precisa de aprender. Utiliza pesos e viés em cada neurónio para aprender. Para aumentar a precisão, a ANN precisa de ter mais neurónios, o que limita a sua implementação em modelos da vida real. Além disso, cada ANN precisa de ser treinada antes de poder ser usada; podem ser necessários numerosos ciclos para a treinar. Por esse motivo, a ANN treinada pode ser usada apenas para uma aplicação específica. Isso torna um pouco difícil usá-la para prever o Estado de Saúde (SoH) das baterias com degradação dinâmica.

#### 4.6.5. Método dos Mínimos Quadrados (LS)

O Método dos Mínimos Quadrados é um procedimento estatístico para encontrar o melhor ajuste para um conjunto de pontos de dados minimizando a soma dos desvios ou resíduos dos pontos da curva obtida. Normalmente é expresso na forma de análise de regressão. O Método dos Mínimos Quadrados tem sido usado para estudar os parâmetros de degradação da bateria de íões de lítio. Também tem sido usado para estimar os parâmetros do modelo elétrico da bateria. Além da aprendizagem de parâmetros do modelo, o LS também pode ser usado como um método puramente orientado por dados para prever a degradação da capacidade [2].

A Figura 4-11 mostra, de uma forma esquemática, os diferentes tipos de algoritmos orientados por dados, probabilísticos e não probabilísticos, para características analiticamente derivadas para estimar o Estado de Saúde (SoH) das baterias. A Figura 4-12 mostra a possibilidade de utilizar recursos analíticos orientados por dados, para estimar o Estado de Saúde (SoH) das baterias.

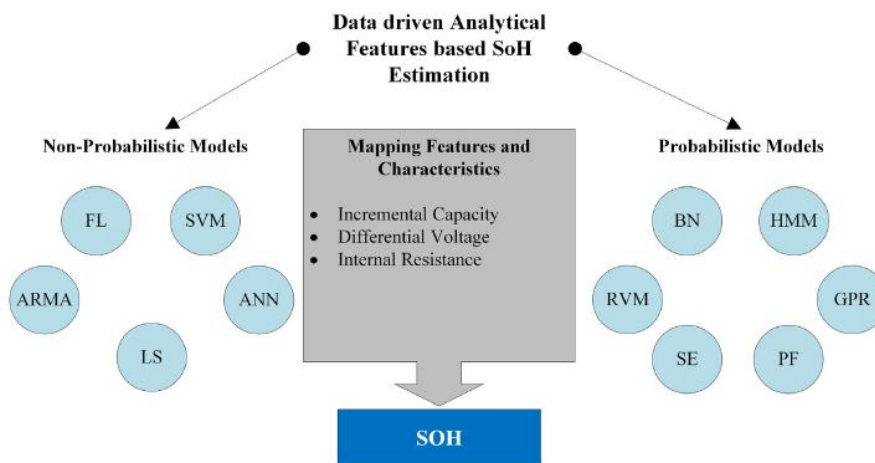


Figura 4-11: Algoritmos orientados por dados, probabilísticos e não probabilísticos, para características analiticamente derivadas para estimar o Estado de Saúde (SoH). Retirada de [2].

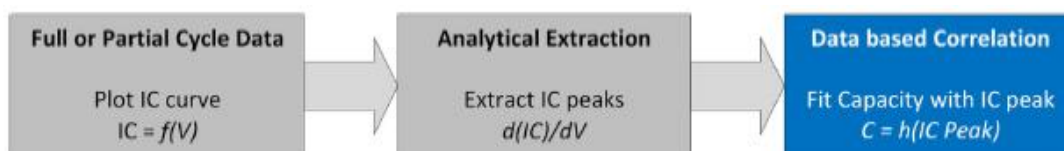


Figura 4-12: Ilustração da modelização do estado de saúde (SoH) baseada em recursos analíticos orientados por dados: uma estrutura para usar análise de capacidade incremental (ICA) para prever SoH. Retirada de [2].

A Figura 4-11 apresenta a abordagem de estimativa do Estado de Saúde (SoH) de baterias a partir de características analíticas derivadas, como capacidade incremental,

tensão diferencial e resistência interna. Os algoritmos orientados por dados classificam-se em dois grupos:

- **Modelos não probabilísticos**, que fornecem um resultado determinístico, como Lógica Fuzzy (FL), Máquinas de Vetores de Suporte (SVM), Redes Neurais Artificiais (ANN), Modelo Autorregressivo (ARMA) e Método dos Mínimos Quadrados (LS).
- **Modelos probabilísticos**, que incorporam a incerteza na previsão, incluindo Redes Bayesianas (BN), Modelos de Markov Oculto (HMM), Regressão por Processo Gaussiano (GPR), Filtro de Partículas (PF), Entropia de Amostra (SE) e Máquina de Vetores de Relevância (RVM).

Essa classificação evidencia as diferentes estratégias para mapear e correlacionar as características das baterias para avaliar o seu estado de saúde com precisão e confiabilidade.

#### **4.6.6. Algoritmos de Aprendizagem Automática**

Os algoritmos de aprendizagem automática (ML) têm-se mostrado uma abordagem eficaz para a estimativa do Estado de Saúde (SoH) de baterias de íons de lítio em veículos elétricos. Estes algoritmos utilizam grandes quantidades de dados recolhidos durante a operação da bateria, como a tensão, corrente, temperatura e ciclos de carga, para criar modelos preditivos que estimam com precisão a condição da bateria. A aprendizagem automática pode lidar com a natureza não-linear e complexa dos sistemas de baterias, superando as limitações dos métodos tradicionais de modelização baseados em física e eletroquímica [54].

Entre os algoritmos mais comuns utilizados para a estimativa de SoH estão as redes neurais artificiais (ANNs), máquinas de vetores de suporte (SVM), florestas aleatórias (RF) e aprendizagem profunda (DL). Estes algoritmos podem ser treinados com dados históricos para aprender padrões e relacionamentos entre as variáveis envolvidas no envelhecimento da bateria. Uma vez treinados, os modelos podem prever o SoH em tempo real, mesmo em condições operacionais variáveis, melhorando a gestão do ciclo de vida das baterias e ajudando na tomada de decisões sobre sua reutilização ou reciclagem [54].

Além disso, os modelos de aprendizagem automática são vantajosos porque não exigem um conhecimento profundo dos processos internos da bateria e podem ser ajustados à medida que novos dados se tornam disponíveis. No entanto, a precisão desses modelos depende da qualidade e da quantidade de dados de treinamento, além de ser necessário um bom equilíbrio entre o custo computacional e a precisão preditiva [55].

O algoritmo de aprendizagem automática é utilizado por computadores para melhorar o seu potencial específico, utilizando padrões biológicos e técnicas estatísticas para projetar esses algoritmos. Ao melhorar a capacidade computacional dos supercomputadores, as aplicações de ML em engenharia, química, biologia, etc., foram sendo aprimorados nos últimos anos. Um sistema de ML envolve três etapas principais (ver Figura 4-13). Os dados de treinamento, ou seja, dados no domínio, são coletados na primeira etapa. Estratégias específicas são usadas para extrair o recurso na segunda etapa.

Na terceira etapa, um algoritmo de aprendizagem é selecionado com base em modelos matemáticos. Cinco terminologias populares de ML são descritas a seguir [56].

## 4.7. Aprendizagem Supervisionada

Na Figura 4-13 mostra-se que a primeira etapa da aprendizagem automática (ML) é a recolha de dados. A aprendizagem supervisionada (SL) aborda problemas em que tanto as entradas como as saídas estão disponíveis desde a primeira fase. Em outras palavras, os dados de treino incluem tanto as entradas como as saídas. Como as entradas e saídas suficientes podem ser acedidas na SL, o desempenho desta abordagem é satisfatório.

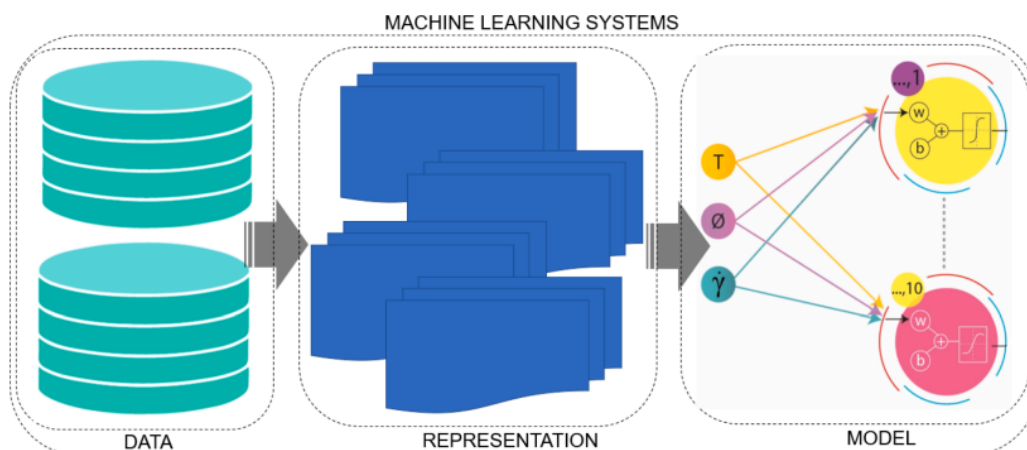


Figura 4-13: Três etapas dos sistemas de ML. Retirado de [54].

A aprendizagem na SL é realizada com dados rotulados; por isso, esta terminologia é utilizada em problemas de classificação e regressão na aprendizagem automática. Os problemas de classificação e de regressão referem-se a problemas com saídas discretas e contínuas, respetivamente. Os algoritmos de regressão incluem regressão linear, regressão polinomial, regressão exponencial e regressão de processo gaussiano (GPR) [54].

As máquinas de vetores de suporte (SVMs) são algoritmos SL baseados em kernel que é amplamente empregue para resolver problemas de classificação, equações (21) e (22). As SVM classificam conjuntos de dados utilizando dois limites paralelos. A Figura 4-14 mostra a estrutura da SVM. A SVM de mínimos quadrados (LS-SVM), a SVM de uma classe e a SVM adaptativa são algumas variações da SVM [54].

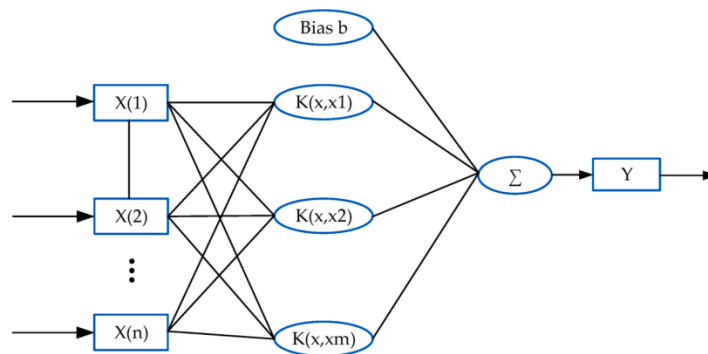


Figura 4-14: Estrutura da máquina de vetores de suporte. Retirada de [54].

$$w^T \varphi(x) + b = 0 \quad (21)$$

$$k(x_i, x_j) = \varphi(x_i)^T \varphi(x_j) \quad (22)$$

Onde:

- $w$  [---] Vetor de peso;
- $b$  [---] Vetor de desvio;
- $m$  [---] Número de amostra;
- $\lambda$  [---] Fatores de regularização;
- $\varphi$  [---] Função de mapeamento.

## 4.8. Aprendizagem não Supervisionada

A aprendizagem não supervisionada (USL) aborda problemas em que apenas os dados de entrada estão disponíveis na fase inicial. Uma boa USL deve ser capaz de reconhecer entradas semelhantes utilizando as informações fornecidas pelos dados de entrada. Duas entradas são consideradas semelhantes quando produzem saídas com rótulos semelhantes. O reconhecimento de entradas semelhantes ocorre mesmo quando os rótulos de saída não estão acessíveis.

Na USL, a aprendizagem é feita com base em dados não rotulados, sendo essa terminologia frequentemente utilizada em problemas de agrupamento, como o algoritmo K-means, a abordagem de mistura gaussiana e o algoritmo de deslocamento de média.

O algoritmo K-means agrupa os dados num número K de clusters, de forma que os pontos de dados em cada cluster sejam semelhantes entre si. Este algoritmo é iterativo e separa os pontos de dados em K grupos com base nas suas dissimilaridades, minimizando as diferenças dentro de cada cluster, ou seja, a inércia. A inércia,  $J(C)$ , pode ser calculada através das expressões (23) e (24):

$$J(C) = \sum_{i=0}^N \min ||x^{(i)} - \mu_j||^2 \quad (23)$$

$$J(C) = \sum_{k=1}^K \sum_{i=0}^N ||x^{(ic)} - \mu_j||^2 \quad (24)$$

## 4.9. Aprendizagem Semi-supervisionada

A aprendizagem supervisionada (SL) e a não supervisionada (USL) utilizam dados rotulados e não rotulados, respetivamente. A aprendizagem semi-supervisionada (SSL) emprega uma grande quantidade de dados não rotulados e uma pequena quantidade de dados rotulados. A SSL tem uma maior precisão em comparação com a USL, devido à utilização de uma quantidade limitada de dados rotulados.

### 4.9.1. Deep Learning

A aprendizagem profunda (DL), que é uma categoria da aprendizagem automática (ML), baseia-se em redes neurais artificiais (ANNs). A DL, que pode ser uma subárea da SL ou USL, utiliza funções de ativação não lineares, como a sigmoid, tanh e ReLU (ver Tabela 4-1), para estabelecer uma correlação entre a entrada e a saída. Cada neurónio nas ANNs tem várias entradas,  $x_1, x_2, \dots, x_m$ . Os pesos  $w_1, w_2, \dots, w_m$ , e um desvio (bias)  $b$  são usados para calcular a soma ponderada das entradas. Em seguida, são aplicadas funções de ativação não lineares para gerar a saída  $y$  (Figura 4-15).

Tabela 4-1: Algumas funções de ativação empregadas em Deep Learning. Retirada de [54].

| Função  | Fórmula   |
|---------|---|
| Sigmoid | $\phi(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)}$                        |
| Tanh    | $\phi(x) = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)}$ |
| ReLU    | $\phi(x) = \max(0, x)$                                    |

Do ponto de vista conceptual, as redes neurais convolucionais (CNNs) são semelhantes às ANNs. As CNNs incluem quatro camadas: convolucional, de max-pooling, totalmente conectada e de perda. A camada convolucional contém neurónios com pesos ajustáveis e vetores de desvio que recebem apenas uma parte da entrada. A camada de max-pooling reduz a informação, e a camada totalmente conectada combina os dados refinados e envia-os para a saída [54].

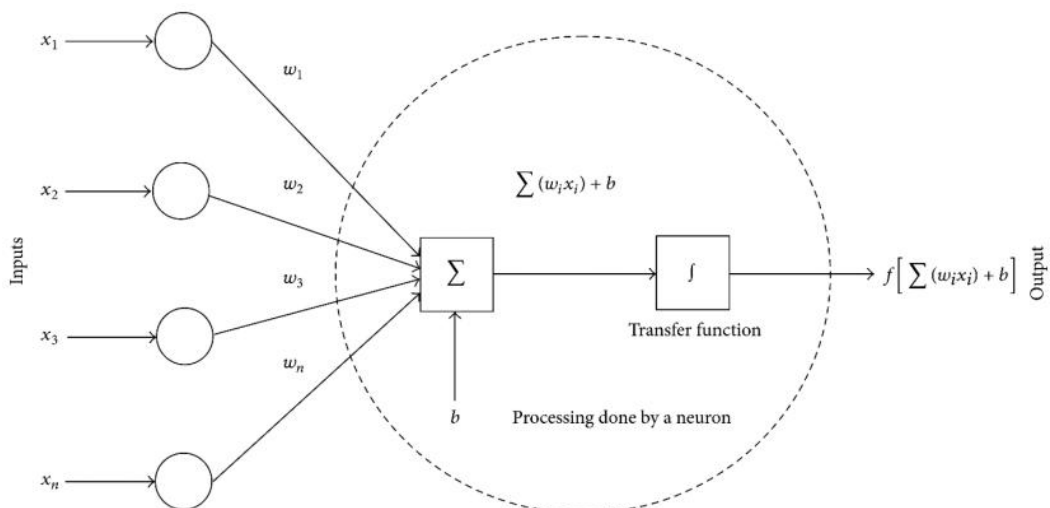


Figura 4-15: Um modelo matemático de um neurónio numa RNA. Retirada [54].

## **4.10. Aprendizagem por Reforço**

A aprendizagem por reforço (RL) é uma abordagem de tentativa e erro que visa obter recompensas máximas durante a interação do agente RL com o ambiente. Em outras palavras, o RL envolve um agente e um ambiente. O agente RL regula o estado do ambiente e aprende ações, levando a um novo estado. O meio ambiente envia uma recompensa para modificar o comportamento adicional do agente [54].

### **4.10.1. Análise de Dados**

Este método baseia-se na recolha e análise de grandes volumes de dados operacionais das baterias, como tensão, corrente, temperatura e ciclos de carga e descarga. Através da aplicação de técnicas estatísticas e algoritmos de machine learning, o método de análise de dados permite identificar padrões e tendências de envelhecimento da bateria, possibilitando uma estimativa precisa do SoH ao longo do tempo [58].

As abordagens mais comuns incluem a análise de parâmetros diretamente medidos (como a capacidade e a resistência interna) e a extração de características relevantes para a degradação da bateria. Algoritmos como a regressão linear, as redes neurais artificiais (ANNs) e as máquinas de vetores de suporte (SVM) são frequentemente utilizados para construir modelos preditivos com base nesses dados. Este método oferece a vantagem de não exigir um conhecimento profundo dos processos internos da bateria, mas depende fortemente da qualidade e quantidade dos dados recolhidos [59].

A análise de dados para estimativa do SoH permite monitorizar as baterias em tempo real e prever com maior precisão o momento em que estas precisam de ser substituídas ou reutilizadas, contribuindo para uma gestão mais eficiente no contexto da economia circular [60].

### **4.10.2. Características Baseadas em Modelos**

Esses recursos e características técnicas requerem modelo matemático ou físico que representa fielmente as diferentes funcionalidades. Características como Tensão em Circuito Aberto, Impedância, Capacitância de Difusão e Tempo de Polarização podem de facto fornecer uma visão muito boa sobre o Estado de Saúde da bateria usando apenas algumas equações empíricas. Apesar de serem bastante eficientes, estas características ainda não são amplamente utilizadas em aplicações práticas para

estimar o Estado de Saúde (SoH) [2]. A razão por trás disso é a necessidade de ter modelos complexos baseados em física para a obtenção destas características. Estes modelos, nomeadamente o modelo de Circuito Elétrico, modelo Eletroquímico, modelo Cinético/Térmico ou modelo de difusão, consideram fenômenos físicos, químicos, elétricos ou térmicos em baterias. Os parâmetros destes modelos são aprendidos através de experiências sobre o comportamento de degradação ou aquisição de dados laboratoriais, o que é um processo árduo e apresenta uma quantidade substancial de complexidade. Além disso, o que acrescenta mais dificuldade é que o modelo não é genérico e tende a ser diferente para diferentes tipos de baterias [2].

A seleção do modelo requer uma especialização num domínio específico e também depende da escolha da característica. Por exemplo, se quisermos usar a Impedância como característica, então será necessária uma melhor compreensão do modelo Eletroquímico da bateria. Além disso, os parâmetros do modelo escolhido têm de ser estimados, o que depende de dados históricos ou experiências laboratoriais. Uma vez que o modelo tenha sido atualizado, é estabelecida uma correlação empírica para acompanhar o Estado de Saúde. Os algoritmos ou métodos de estimativa de SoH são descritos abaixo [2].

#### **4.10.3. Tensão em Circuito Aberto (OCV)**

Quando uma bateria está a ser carregada ou descarregada, a sua tensão geralmente aumenta ou diminui, respetivamente. Para uma bateria com maior capacidade, o descarregamento ou carregamento leva a uma menor alteração de tensão em comparação com a bateria com menor capacidade. Assim, esta relação entre ampères-hora carregados ou descarregados da bateria e a diferença de tensão antes e depois do respetivo carregamento e descarregamento pode ser usada para a estimativa da capacidade.

No entanto, são necessárias experiências laboratoriais para modelar a relação entre o SoH e a OCV. Além disso, é necessário um modelo de bateria muito preciso, com parâmetros adaptáveis ao estado de envelhecimento, para uma estimativa eficiente da OCV a partir da tensão da bateria medida sob carga [2].

#### 4.10.4. Filtro de Kalman e suas Extensões (KF)

O filtro de Kalman utiliza uma série de medidas ao longo do tempo e estima a variável de saída que tende a ser mais precisa. A principal suposição no filtro de Kalman é que o ruído de medição e o ruído de processo são gaussianos, independentes entre si e têm uma média de zero. É um método de dois passos.

- **Fase de Previsão:** O filtro de Kalman estima a variável de saída atual.
- **Fase de Atualização:** O filtro de Kalman atualiza as variáveis de estado estimadas minimizando a diferença entre as variáveis de estado estimadas e observadas.

No entanto, para usar o filtro de Kalman, o modelo de degradação do sistema deve estar disponível. O filtro de Kalman foi inicialmente destinado ao uso em sistemas lineares. No caso das baterias, o modelo de degradação é suficientemente complexo e, portanto, não linear. Para sistemas não lineares, como os usados para a estimativa do Estado de Saúde (SoH) da bateria, podem ser usadas versões estendidas do filtro de Kalman.

O filtro de Kalman Estendido (EKF) utiliza a expansão da série de Taylor com a função de prever e atualizar estimativas das variáveis de estado atuais. Além disso, quando o KF é aplicado a sistemas lineares, pode ser mostrado analiticamente que o estimador de estado resultante é estável. No entanto, o EKF é uma extensão heurística do KF, a estabilidade não pode ser analisada. Ainda assim, o EKF é amplamente utilizado para desenvolver modelos usando o Estado de Carga (SoC) como estado interno do modelo não linear.

O filtro de Kalman Não-Sensorial adapta-se perfeitamente à não-linearidade das características da célula da bateria. Utiliza uma série de observações ao longo do tempo para obter o resultado mais preciso. Além disso, estima o resultado a partir de variáveis desconhecidas diferentes daquelas baseadas numa única medição para torná-lo mais preciso. No entanto, o esforço computacional excessivo torna difícil a implementação em aplicações da vida real [2].

#### **4.10.5. Contagem de Coulomb (CC)**

É um método de contabilidade onde a carga transferida através da bateria durante o processo de carga-descarga completa é contada monitorizando continuamente a corrente de entrada e saída. Assim, a quantidade transferida de ampères-hora é rastreada e, conseqüentemente, a capacidade restante é conhecida.

Como este método precisa continuamente de acompanhar a transferência de carga, é um processo demorado e requer uma alta capacidade de armazenamento. Além disso, se o valor inicial do ampère-hora for fornecido incorretamente, então todas as estimativas tendem a ser incorretas. Assim, calibrações frequentes são frequentemente necessárias para evitar erros acumulados na integração de carga. Assim, mesmo que a Contagem de Coulomb seja um método simples, geralmente são necessários outros métodos para atualizar o parâmetro e eliminar possíveis erros.

#### **4.10.6. Algoritmo Genético (GA)**

Frequentemente, o Algoritmo Genético é usado para estimar os parâmetros do modelo não linear em todos os domínios da física. O GA também pode funcionar como um bom algoritmo de previsão se os dados brutos do BMS, como a tensão, forem usados como uma característica. No entanto, ele usa uma grande quantidade de dados para aprender os valores dos parâmetros e é difícil de implementar online devido ao alto poder computacional [2].

#### **4.10.7. Características Analíticas Orientadas a Dados**

Esses recursos são derivados analiticamente de dados parciais ou completos do ciclo de carga/descarga da bateria de íons de lítio. Características como Capacidade Incremental (IC), Tensão Diferencial (DV) ou Resistência Interna (IR) são derivadas analiticamente a partir de dados parciais ou completos de ciclos de carga/descarga de bateria de íons de lítio (Li). Não só captura alguma física sobre degradação, mas também elimina a necessidade de modelos físicos para a aquisição destas características. Estas características podem ser correlacionadas com o Estado de Saúde (SoH) usando um grande número de algoritmos probabilísticos e não probabilísticos. Estas características funcionam bastante bem com a implementação online de SoH, considerando que haverá sempre um compromisso entre a eficiência do algoritmo e a complexidade computacional.

A Figura 4-11 descreve os modelos probabilísticos e não probabilísticos que podem ser usados para correlacionar as características ou características de mapeamento com o Estado de Saúde. As características analíticas mais utilizadas são Capacidade Incremental (IC), Voltagem Diferencial (DV) e Resistência Interna (IR).

Um quadro básico para a utilização da Capacidade Incremental [2] como característica analítica é ilustrado na Figura 4-12. Dados de ciclo completo ou parcial são adquiridos da bateria através do Sistema de Gestão de Bateria (BMS). Esta base de dados é então pré-processada para eliminar ruídos de medição desnecessários. Além disso, são feitas extrações analíticas de picos de Capacidade Incremental que podem ser correlacionados com o Estado de Saúde usando os algoritmos probabilísticos e não probabilísticos já ilustrados na Figura 4-11.

Os algoritmos ou modelos para correlacionar características analíticas com o Estado de Saúde são mencionados na Tabela 4-2[2].

Tabela 4-2: Categorias de estimativa do Estado de Saúde (SoH). Retirada de [2].

| <b>Categoria de estimativa SoH</b>                              | <b>Vantagens</b>  | <b>Desvantagens</b>  |
|---|---|--|
| <b>Recursos baseados em modelo para estimativa de SoH</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Muito eficiente para análise laboratorial da bateria;</li> <li>• O desempenho dinâmico da bateria pode ser cuidado.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A identificação dos parâmetros do modelo é computacionalmente dispendiosa para aplicações online;</li> <li>• A atualização automática dos parâmetros do modelo é difícil;</li> <li>• Não é possível medir a incerteza na previsão.</li> </ul> |
| <b>Recursos analíticos baseados em dados para estimativa de</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• É necessário um pequeno número de características de entrada para o treinamento do modelo;</li> <li>• Baixo esforço computacional;</li> <li>• Uma vasta gama de algoritmos pode ser</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A especialização no domínio da física é necessária;</li> <li>• Métodos destrutivos danificarão permanentemente a bateria;</li> <li>• Alguns dos recursos podem ser difíceis de obter durante a operação</li> </ul>                            |

|   |   |  |
|---|---|--|
| <b>SoH</b>  | <p>usada.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A compreensão da física da bateria pode ser evitada;</li> <li>• Pode considerar a incerteza na previsão;</li> <li>• Adequado para aplicação online.</li> </ul>                       | <p>devido à capacidade limitada do SGB;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Condição de carregamento ou descarregamento deve ser uniforme;</li> <li>• Requer filtragem eficiente, pois a derivação analítica dos recursos amplifica o ruído de medição;</li> <li>• A complexidade no algoritmo aumenta ao considerar condições operacionais dinâmicas.</li> </ul> |
| <b>Sistema de gestão de bateria baseado em recursos brutos para estimativa de SoH</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Os dados são fáceis de obter;</li> <li>• Não é necessário entender a física da bateria;</li> <li>• Pode-se considerar a incerteza na previsão;</li> <li>• Menos pré-testes necessários.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A correlação entre o recurso e o estado de saúde exige uma carga computacional mais elevada, aumentando assim o custo;</li> <li>• A precisão da estimativa é altamente sensível à qualidade e quantidade dos dados de treino;</li> <li>• Alta exigência em eficiência e portabilidade do algoritmo.</li> </ul>                    |

#### **4.11. Desafios na Estimativa do Estado de Saúde para Baterias de Iões de Lítio**

O desempenho da bateria degrada-se ao longo do tempo devido a vários fatores interligados, o que torna o estudo do mecanismo de degradação bastante complexo. O mecanismo de degradação complexo e a sensibilidade às condições de operação ainda é uma barreira na estimativa do SoH da bateria [2]. Além disso, existem outros fatores como a heterogeneidade técnica (a disponibilidade de produtos do mesmo tipo fabricados por diferentes empresas no mercado), o que torna a previsão difícil.

Nesta secção, iremos discutir brevemente estes desafios. Os desafios ao prever o SoH da bateria de iões de lítio podem ser classificados em desafios internos e externos.

#### **4.11.1. Desafios Internos**

Os desafios decorrentes da estrutura interna da bateria de iões de lítio foram identificados como desafios internos. Estes são os desafios relacionados com os diferentes tipos de materiais utilizados na fabricação das baterias.

Mecanismo de degradação complexo: O mecanismo de degradação da bateria de iões de lítio é um fenómeno muito complexo que muitas vezes se manifesta pela perda de capacidade e de potência. A razão para esta complexidade é a natureza da interdependência de várias causas internas e externas que levam a esta degradação [2]. Os efeitos mensuráveis destes mecanismos de degradação na bateria podem ser concisos na forma de três modos de degradação, nomeadamente perda de inventário de lítio, perda de material ativo do eletrodo positivo e perda de material ativo do eletrodo negativo. Cada um destes modos de degradação é assumido ter efeitos únicos e mensuráveis na saúde das células de iões de lítio. A natureza presumível e a extensão destes efeitos muitas vezes baseiam-se em argumentos lógicos em vez de provas experimentais. Isto torna o estudo do mecanismo de degradação e, conseqüentemente, a estimativa do estado de saúde desafiadores [2].

Heterogeneidade técnica: No século XXI, já estamos a assistir a um círculo virtuoso de desenvolvimento industrial: criação de rendimento, diversificação da procura e massificação do consumo. Isso levou a um aumento súbito das indústrias que trabalham no mesmo tipo de produto. Existem várias empresas que fabricam baterias de iões de lítio de tipo semelhante, mas usam diferentes subprodutos ou matérias-primas. Assim, mesmo que a composição química de uma bateria de iões de lítio do mesmo tipo seja idêntica, estas baterias são estrutural e fisicamente diferentes. Isso leva a uma aberração nos padrões de degradação das baterias de iões de lítio fabricadas por diferentes empresas. Um único modelo de estimativa para estimar o Estado de Saúde (SoH) com tal robustez é bastante incompreensível.

#### **4.11.2. Desafios Externos**

Os desafios colocados por fatores ambientais externos na estimativa do Estado de Saúde (SoH) foram identificados como desafios externos. O ambiente físico, onde o

veículo está a ser utilizado, e o comportamento do utilizador (padrão de condução, frequência de condução) adicionam heterogeneidade ao mecanismo de degradação das baterias de iões de lítio, limitando conseqüentemente a robustez durante a previsão do SoH [2].

**Condição operacional dinâmica:** Os fatores ambientais, principalmente temperatura e humidade, impactam significativamente no desempenho das baterias de iões de lítio e também limitam a aplicação destas baterias. O aumento da temperatura de operação aumenta as taxas de degradação de todos os componentes na bateria de iões de lítio, que incluem a capacidade máxima de armazenamento de carga e a eficácia do eletrodo no armazenamento de iões de Li. Além disso, diferentes condições de operação resultam em diferentes efeitos adversos. Modelar um método baseado em física ou dados que funcione com precisão numa ampla gama de temperaturas tem sido uma preocupação principal no domínio do prognóstico da saúde da bateria [2].

**Padrão de condução variado:** No caso de um Veículo Elétrico (VE), os perfis de carga da bateria diferem bastante dos procedimentos de teste laboratoriais padrão, que geralmente aplicam correntes constantes para descarga. Devido à aceleração e desaceleração do veículo, a carga da bateria é altamente dinâmica e, além disso, a condução não é um processo puro de descarga porque a travagem regenerativa leva a períodos de recarga recorrentes. Para ter uma classificação mais global, os padrões de condução podem ser classificados de acordo com diferentes regiões geográficas. No entanto, a inclusão destes padrões de condução para diferentes regiões geográficas aumentará ainda mais o esforço computacional e a complexidade do modelo de estimativa e, portanto, é muito desafiante [2].

## Capítulo 5

### 5. Desenvolvimento do Sistema para Estimativa do Estado de Saúde da Bateria de Iões de Lítio

Para a obtenção dos resultados experimentais, os quais compreendem a análise do estado de saúde de bateria de íões de lítio, e também a verificação do efeito dos níveis de SOC nas baterias, foi necessário passar por diversas fases intermédias.

Apresenta-se agora aqui todo o processo de desenvolvimento da instalação experimental, justificando as opções tomadas.

No âmbito dos estudos sobre a estimativa do estado de saúde das baterias de íões de lítio têm sido desenvolvidas várias técnicas para estimar o SOH. Este trabalho envolve um estudo paramétrico, com vista a compreender a metodologia de estimativa por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Estes trabalhos ainda se encontram em desenvolvimento por parte de investigadores e empresas.

Tendo em vista o desenvolvimento do ensaio experimental foi utilizada uma das várias técnicas EIS existentes, consistindo na utilização do equipamento BK PRECISOIN BA8100 EIS Battery Analyzer (Figura 5-1), que fornece informações sobre as propriedades eletroquímicas e elétricas de uma bateria. Utilizando um método de varrimento (EIS), o equipamento traça a resposta da bateria para cada frequência, dando informação da impedância interna da bateria. Os resultados são apresentados sob a forma de gráficos de Nyquist.



Figura 5-1: BK PRECISION BA8100 EIS Battery Analyzer.

O equipamento BK PRECISION BA8100 estimula o DUT (Dispositivo sob Teste) utilizando um sinal de corrente alternada de pequena amplitude e temporizado com precisão. A unidade compara o sinal de referência com o sinal de resposta. Ao medir o sinal de corrente e de tensão em várias frequências, é obtido um espectro da impedância interna.

A unidade utiliza 4 ligações: "Input" (positivo e negativo) e "Sense" (positivo e negativo). Os cabos de teste Kelvin fornecidos são codificados por cores para simplificar as ligações. A ligação "Input" transporta a corrente de teste.

O "Input" é composto pelo par inferior de conectores, que se distinguem pelos anéis cinzentos. Os anéis cinzentos indicam que é aí que devem ser ligados os conectores banana com proteção cinzenta.

O "Sense" é composto pelo par superior de conectores e tem a função de detetar o sinal no ponto de ligação. Estes não transportam corrente, o que ajuda a eliminar a influência dos cabos nos valores de medição.

## 5.1. Calibração dos Cabos de Teste

A calibração do equipamento de teste BK PRECISION foi feita através de uma fonte de alimentação DC externa (DP832A Programmable DC Power Supply), ligando os cabos a partir do painel frontal ao TLC81. A alimentação do TLC81 é de uma fonte de 5 V e 3 A.

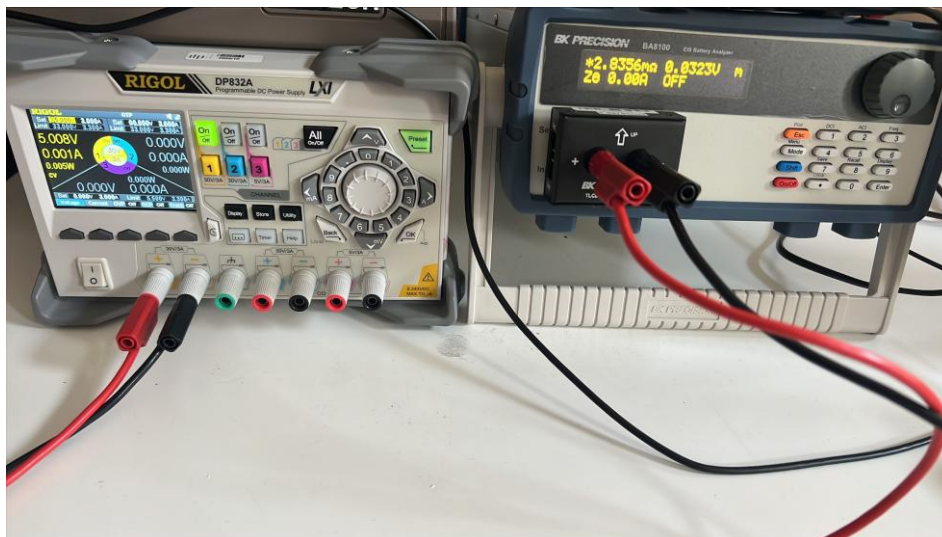


Figura 5-2: Equipamento de calibração para analisadores de baterias DP832A.



Figura 5-3: TLC81 Acessório de Teste BK Precision BA8100.

## 5.2. Software de Operação e Configuração da Interface

O FRA8000 Control Panel constitui o software de interface gráfica para operar em conjunto com o BK PRECISION BA8100, tendo como principal finalidade a facilitação da aquisição, controlo e análise de dados no domínio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O procedimento de calibração do utilizador, consiste na definição dos parâmetros DC(A), AC (A) e da frequência para configuração completa.

A Figura 5-3 apresenta os parâmetros de teste definidos através do software FRA8000; neste software existem três parâmetros principais de teste:

**DCI:** Define a amplitude do sinal DC a aplicar à bateria. O seu objetivo é estabelecer um ponto de operação específico (polarização DC) e simular condições reais de funcionamento, com uma corrente máxima de 3 A.

**ACI:** Define a amplitude (em RMS) do sinal de perturbação AC que será usado para medir/calcular a impedância. A senoide do sinal é gerada pelo FRA interno e pelo sinal DC inicial, de forma que o sinal resultante aplicado seja um sinal AC sobreposto ao sinal DC, com amplitude total igual à definição original do DCI. Pode-se definir o ACI para 16% de 3 A, mas o equipamento está classificado apenas para um ACI de 200 mA, ou seja, 10% de 3 A.

**Frequência:** Este é o parâmetro da frequência para o sinal AC. Para ver todo o espectro de impedância, é necessário executar um varrimento.

**Seg/Ciclo:** Este parâmetro define o tempo de permanência de cada etapa. Neste ensaio usou-se a opção “Auto” que definiu automaticamente o tempo de aquisição com base no tempo necessário para que sejam adquiridos os dados.

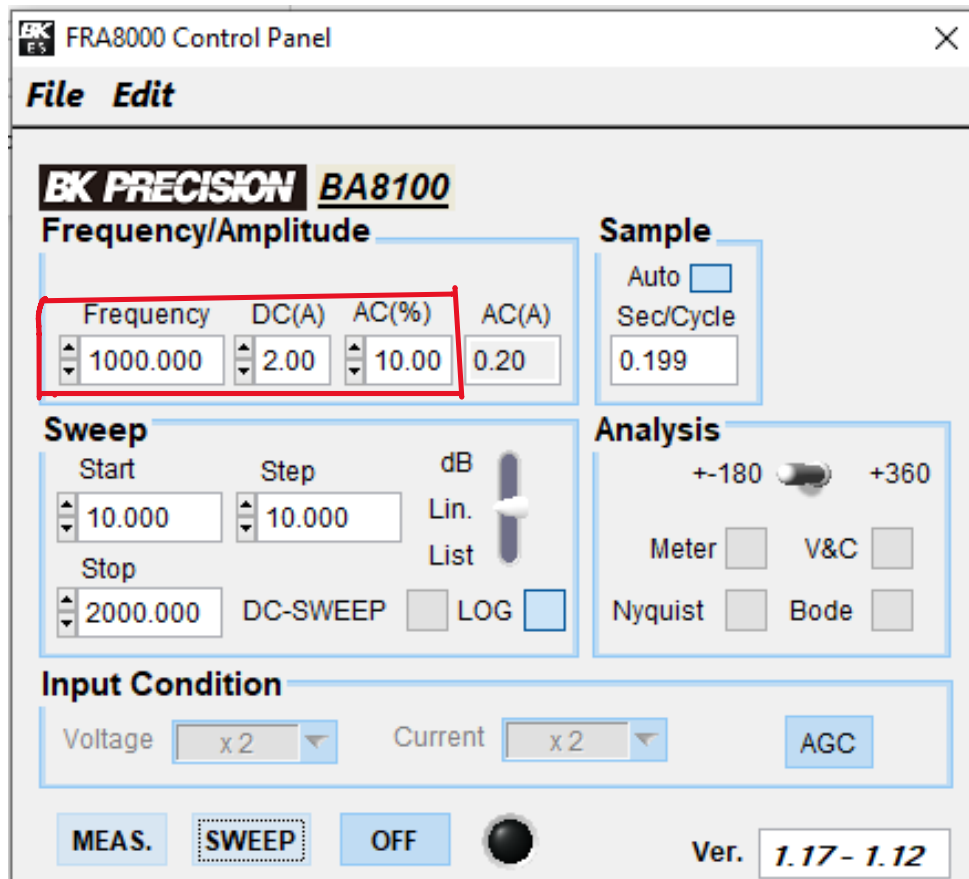


Figura 5-4: Software de interface e controle ao dispositivo BK PRECISION BA8100.

### 5.3. Esquema da Instalação

O diagrama esquemático da configuração experimental é apresentado na Figura 5-5. Nela encontram-se representados as ligações mais relevantes entre os equipamentos utilizados no ensaio.

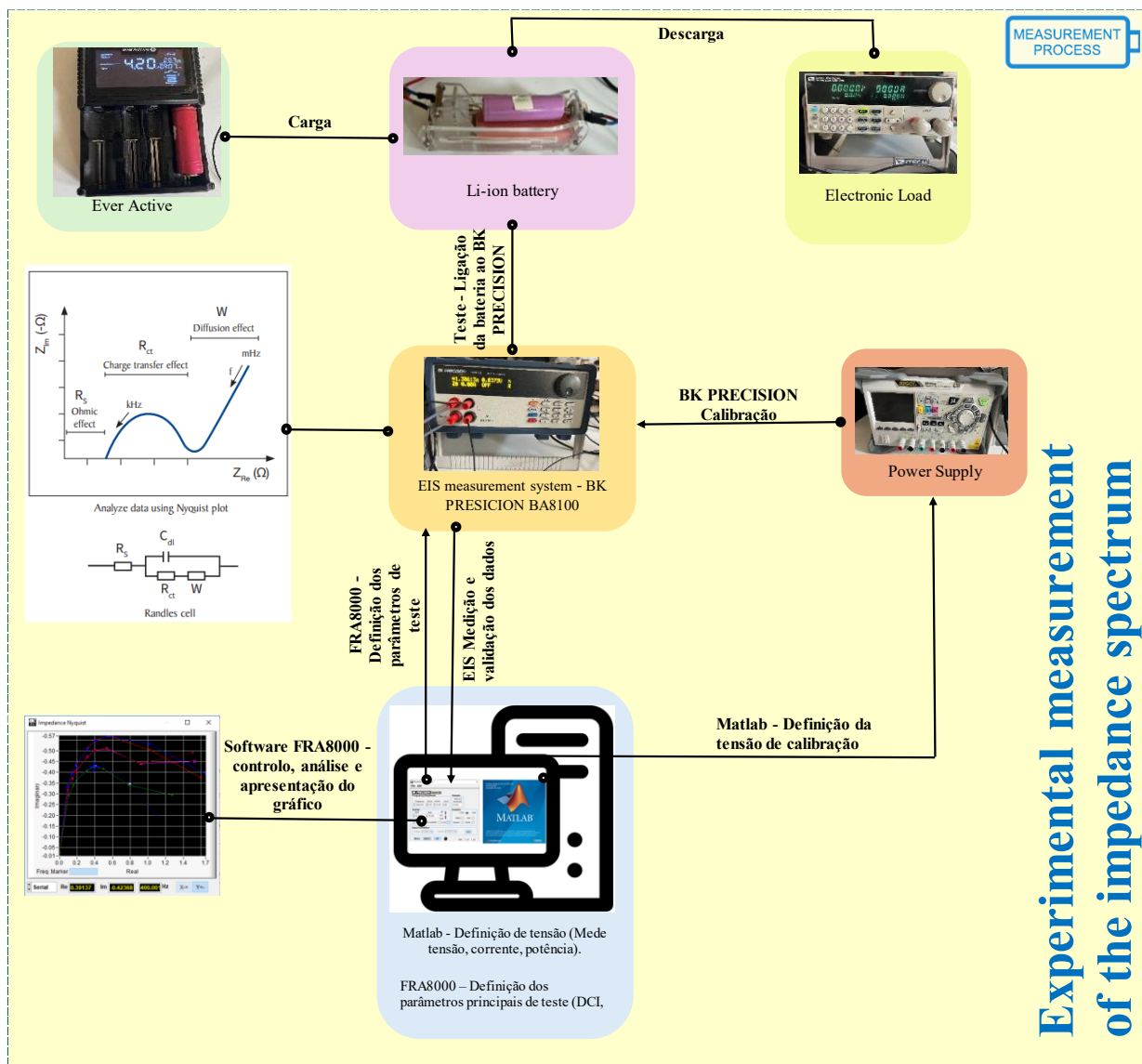


Figura 5-5: Esquema da instalação experimental com as ligações entre os vários equipamentos utilizados nos ensaios.

## 5.4. Procedimento e Medição Experimental

Para obter o espectro de impedância utilizando a técnica EIS, que caracteriza as baterias de íões de lítio em estudo, foi necessário definir e seguir um procedimento experimental adequado, o bloco “PROCESSO DE MEDIÇÃO”. A Figura 5-6 apresenta o sistema experimental desenvolvido para estimar o estado de saúde das baterias de íões de lítio, onde se mostram os diferentes equipamentos utilizados, incluindo uma fonte de alimentação Rigol DP832A para definição da tensão e corrente de calibração do BK PRECISION. A bateria foi totalmente carregada com o equipamento VEER ACTIVE de carga CC, para atingir o SOC de 100%, sendo aplicada uma corrente constante através do equipamento ITECH IT8512G+ DC Electronic Load. Além disso, a configuração

experimental inclui um sistema EIS integrada no equipamento de alta precisão BK PRECISION adequado para aplicações em tempo real.

O controlo e processamento dos dados medidos foi assegurado através do software de interface ao BK PRECISION que recai sobre o “FRA8000 control Panel”, e a comunicação entre o equipamento BK PRECISION e o FRA8000 é feita através do Standard Recomendado 232 (RS-232). No que diz respeito às baterias, foram consideradas baterias comerciais de iões de lítio. Foram utilizadas três baterias com diferentes estados: bateria nova, bateria usada e bateria degradada, para diferentes níveis de SOC (100%, 80%, 60% e 40%), de forma a obter os espectros de impedância dos vários estados de carga considerados em cada ciclo de envelhecimento analisado.

No procedimento experimental, a aplicação da técnica EIS utilizou uma gama de frequências entre 10 Hz e 2000 Hz, e envolveu três fases: Carga, descarga e teste EIS.

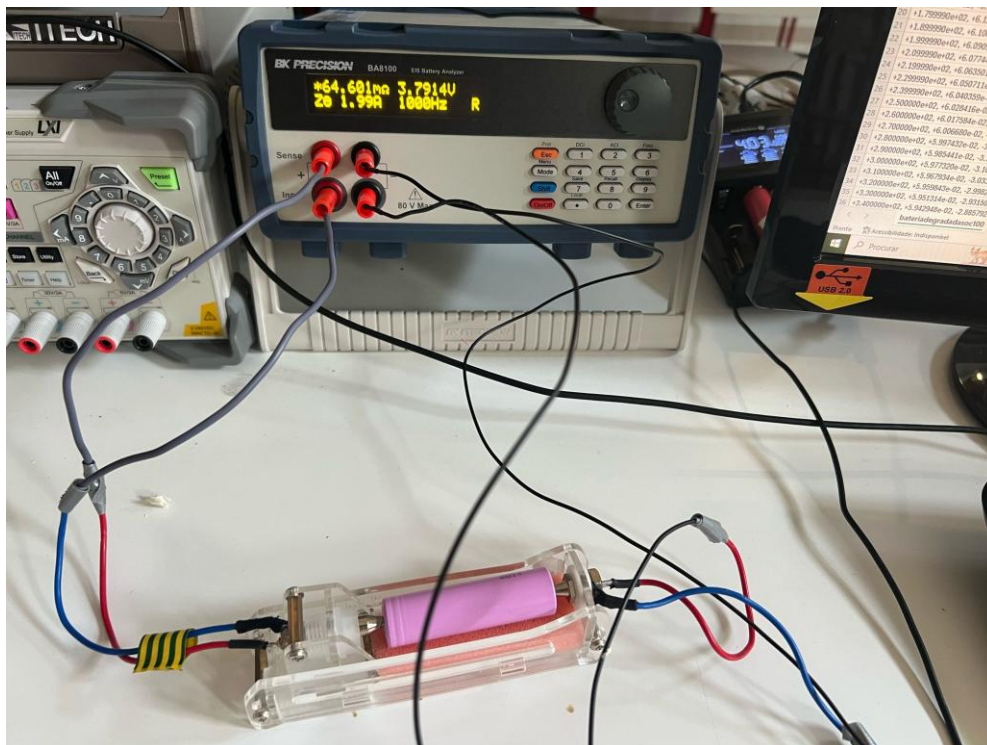


Figura 5-6: Montagem experimental para a estimativa do estado de saúde de baterias de iões de lítio do tipo ICR 18650 26H, utilizando um analisador de baterias BK PRECISION BA8100.

O principal objetivo deste ensaio consiste na medição de parâmetros relevantes, como a resistência interna e a resistência de transferência de carga das baterias (nova, usada e degradada), sob condições controladas.

Na Figura 5-7 demonstra-se as baterias de íões de lítio do tipo cilíndrico (formato ICR 18650- 26H) utilizadas no ensaio experimental. As baterias em análise, apresentam três diferentes estados de envelhecimento: Bateria degradada (direita), bateria usada (centro) e bateria nova (esquerda), e foram acondicionadas num suporte apropriado, o qual assegura um contacto elétrico fiável e protege contra eventuais curto-circuitos. Este tipo de baterias é amplamente utilizado em testes, pelo facto de serem recarregáveis para aplicações diversas, incluindo eletrónica.



Figura 5-7: Baterias de íões de lítio do tipo cilíndrico utilizados nos ensaios experimentais (1- Bateria nova, 2- Bateria usada e 3- Bateria degradada).

# Capítulo 6

## 6. Resultados Experimentais e Estimados

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos diferentes ensaios experimentais.

É ainda feita uma discussão desses resultados. Deste modo, apresentam-se e discutem-se os valores da medição do estado de saúde das baterias de íões de lítio, os testes usando o método EIS através do equipamento BK PRECISION BA8100, e ainda os resultados apresentados pelos gráficos de Nyquist. Utilizou-se o equipamento BK PRECISION BA8100 para estimar o estado de saúde das baterias de íões de lítio para os diferentes estados de carga, conforme se pode verificar na Tabela 6-1.

Tabela 6-1: Definição dos parâmetros utilizados para os ensaios experimentais através do software de controlo FRA8000.

| Bateria (Li-Ion) | SOC [%]              | DCI [A] | AC [mA] | Frequência [Hz] |
|------------------|----------------------|---------|---------|-----------------|
| Nova             | 100%, 80%, 60% e 40% | 2       | 0.2     | 2000            |
| Usada            | 100%, 80%, 60% e 40% | 2       | 0.2     | 2000            |
| Degradada        | 100%, 80%, 60% e 40% | 2       | 0.2     | 2000            |

### 6.1. Análise de Espectro de Impedância da Bateria Nova

As Figura 6-1 a Figura 6-4 mostram os gráficos de Nyquist, com a variação da impedância interna das baterias, para diferentes frequências, e correspondem, respetivamente a ensaios com bateria nova, e SOCs de 100%, 80%, 60% e 40%.

Esses gráficos representam a componente imaginária da impedância em função da componente real, evidenciando baixa resistência interna (Re) e baixa reatância (Im) características típicas de uma bateria em bom estado eletroquímico. O principal objetivo desta análise foi avaliar o impacto do envelhecimento da “bateria nova” sobre os seus parâmetros internos. Os dados foram recolhidos com recurso ao equipamento BK PRECISION BA8100 e ao software de controlo FRA8000.

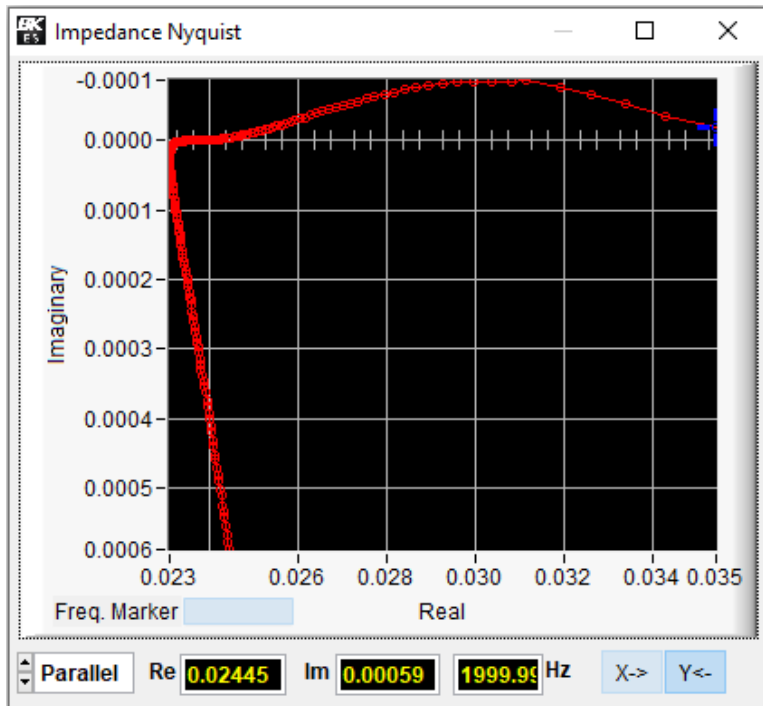


Figura 6-1: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 100%.

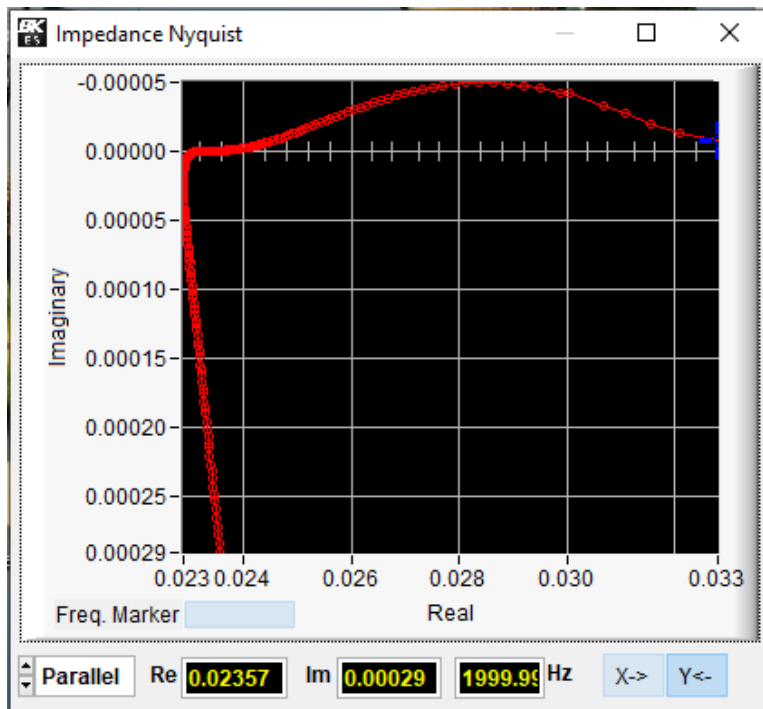


Figura 6-2: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 80%.

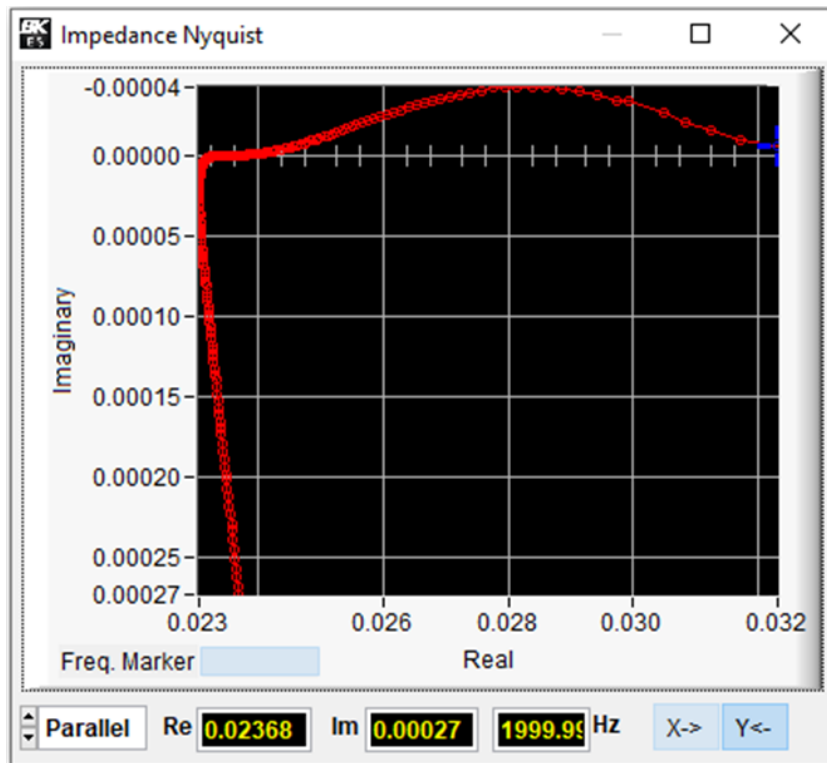


Figura 6-3: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 60%.

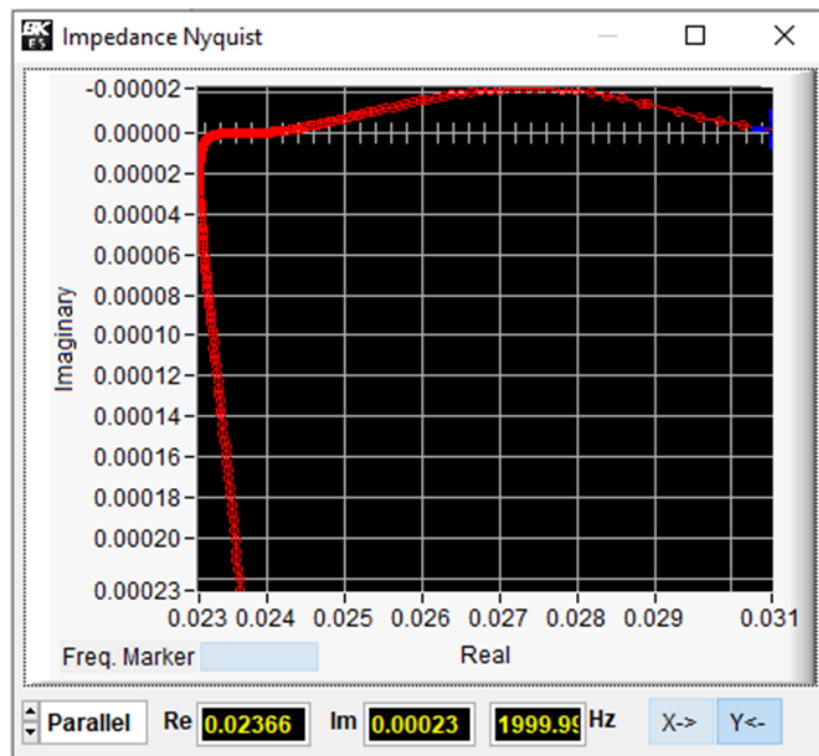


Figura 6-4: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio nova com SOC de 40%.

A Figura 6-5 compara as curvas de Nyquist para os quatro estados de carga estudados (100%, 80%, 60% e 40%), respectivamente. Permitindo uma avaliação clara da Evolução da impedância com a variação do SOC. A curva representada a vermelho corresponde ao SOC de 100%, com uma tensão de 4,24 V. Este resultado evidencia um comportamento altamente eficiente da célula. O gráfico de Nyquist obtido revela uma resistência ôhmica ( $R_s$ ) de aproximadamente  $0,024 \Omega$ , bem como uma semicircunferência extremamente achatada, indicativa de uma resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) muito reduzida. Estes parâmetros justificam o perfil observado, marcado pela ausência de uma cauda inclinada em baixa frequência, o que demonstra que o efeito de difusão (Warburg) é praticamente negligenciável nas condições experimentais testadas. Este tipo de resposta é característico de células com elevada eficiência em estado de plena carga.

Para SOC de 80%, a resistência ôhmica ( $R_s$ ), identificada pela interseção da curva com o eixo real, apresenta um valor aproximado de  $0,0235 \Omega$ , indicativo de uma boa condutividade interna e contactos elétricos adequados. A semicircunferência, ainda que pouco pronunciada, reflete uma baixa resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ), comum em estados de carga mais elevados, onde a interação dos iões de lítio com o eléctrodo é mais eficiente. Neste SOC a zona de difusão (W) apresenta uma inclinação quase nula, sugerindo efeitos difusivos mínimos e, portanto, um processo dominado pela cinética de carga.

A zona ôhmica para SOC 60% apresenta um valor ligeiramente superior, aproximadamente  $0,0236 \Omega$ , mas ainda muito próximo do valor registado para 80%, o que demonstra uma boa estabilidade da resistência intrínseca da célula. O aumento da semicircunferência indica uma maior resistência de transferência de carga, surgindo com maior visibilidade a inclinação da impedância de difusão, demonstrando que este fenómeno começa a ter um papel relevante com a diminuição do SOC.

Na Figura 6-5 observa-se uma confirmação da estabilidade da resistência ôhmica ao longo dos diferentes estados de carga, para SOC de 40% estima-se um valor aproximado de  $0,02366 \Omega$ . A semicircunferência torna-se mais visível e acentuada, refletindo um aumento expressivo da resistência à transferência de carga, fenómeno associado à menor disponibilidade de lítio intercalável e possível crescimento camadas passivantes (como a SEI – Solid Electrolyte Interphase), bem como uma zona de

difusão claramente definida e com maior inclinação, indicando significativas limitações no transporte iônico, especialmente em baixas frequências.

Conforme as análises realizadas anteriormente, conclui-se que, para níveis de SOC mais baixos, a bateria tende a degradar-se mais rapidamente, enquanto em estados de carga mais elevados a resistência interna é inferior e o processo de degradação ocorre de forma mais lenta. Assim, torna-se fundamental efetuar uma monitorização contínua das condições de operação, de modo a otimizar tanto o desempenho como a durabilidade da bateria ao longo do seu ciclo de vida.

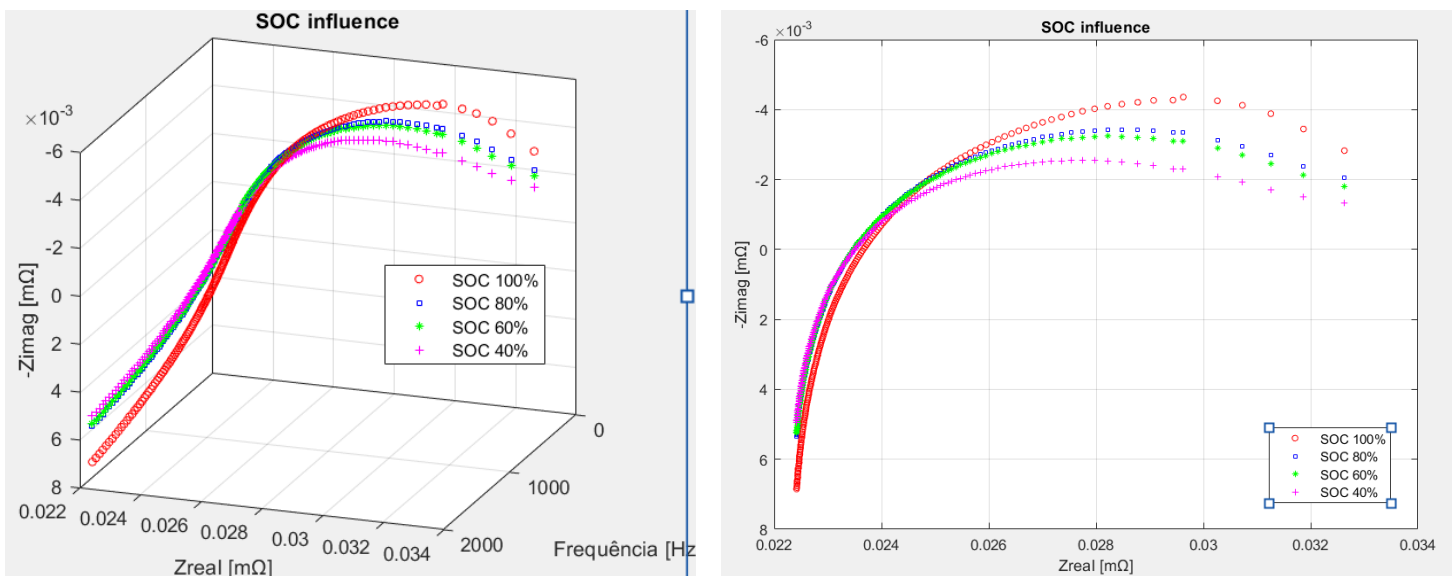


Figura 6-5: Espectro de impedância eletroquímica (EIS) de uma bateria nova para diferentes níveis de estado de carga (SOC).

## 6.2. Análise de Espectro de Impedância da Bateria Usada

As Figura 6-6 a Figura 6-9 apresentam os gráficos de Nyquist que evidenciam a variação da impedância interna das baterias em diferentes frequências. Esses gráficos correspondem, respectivamente, aos ensaios realizados com bateria usada e com estados de carga de 100%, 80%, 60% e 40%.

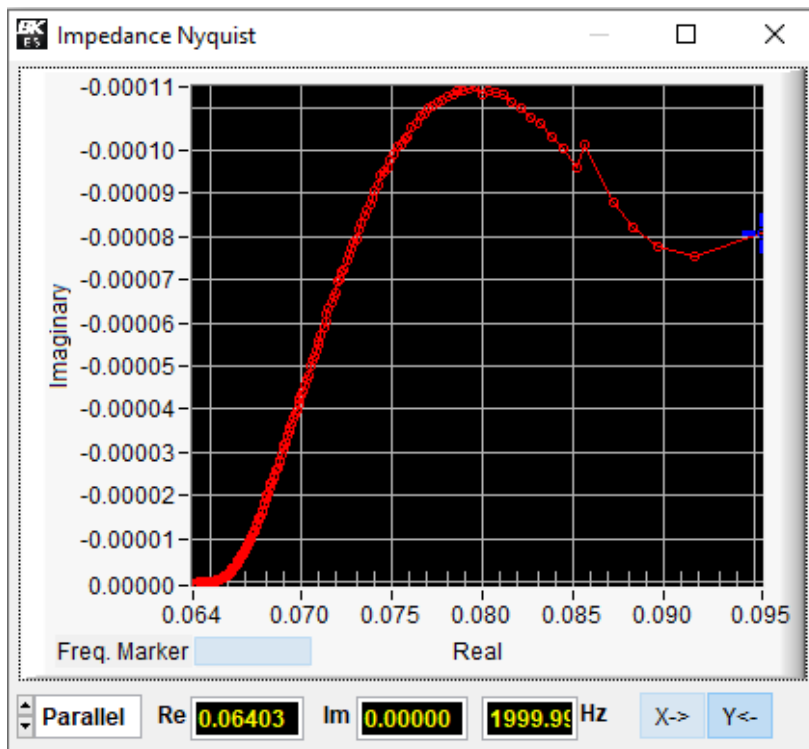


Figura 6-6: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio usada com SOC de 100%.

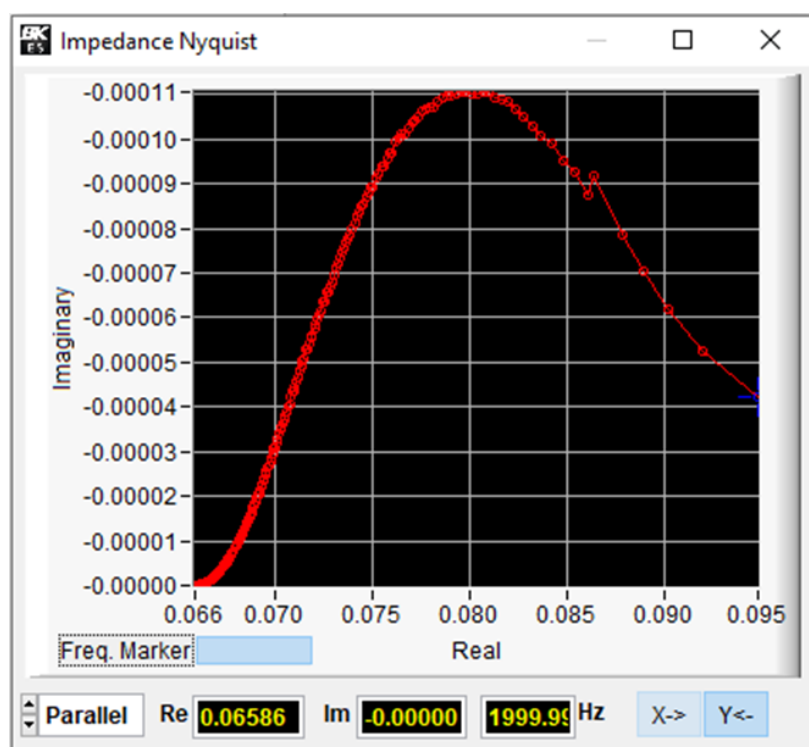


Figura 6-7: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio usada com SOC de 80%.

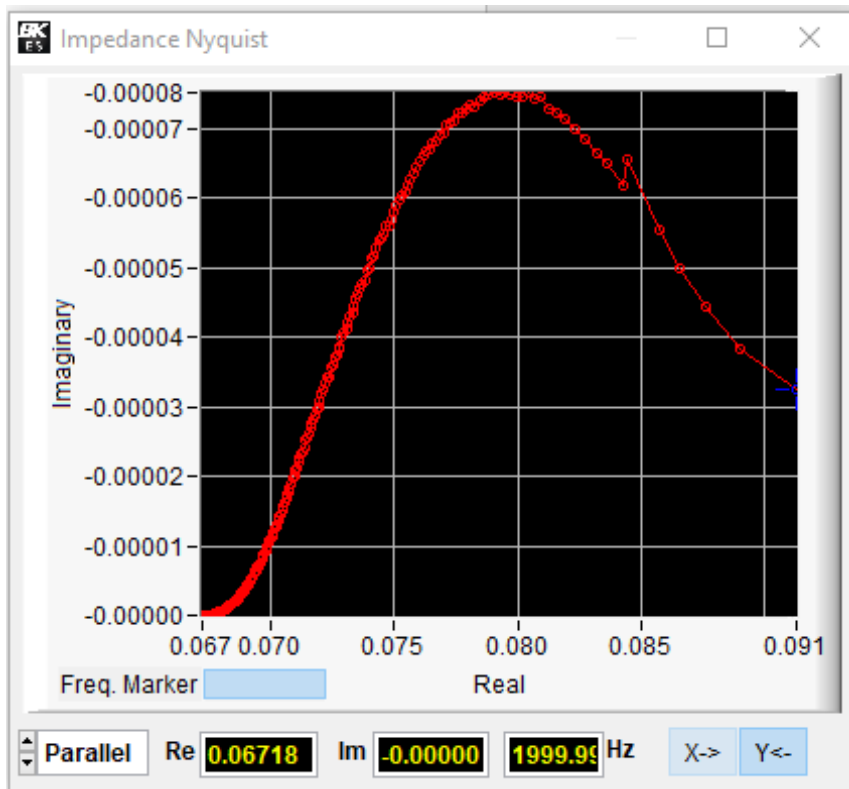


Figura 6-8: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íons de lítio usada com SOC de 60%.

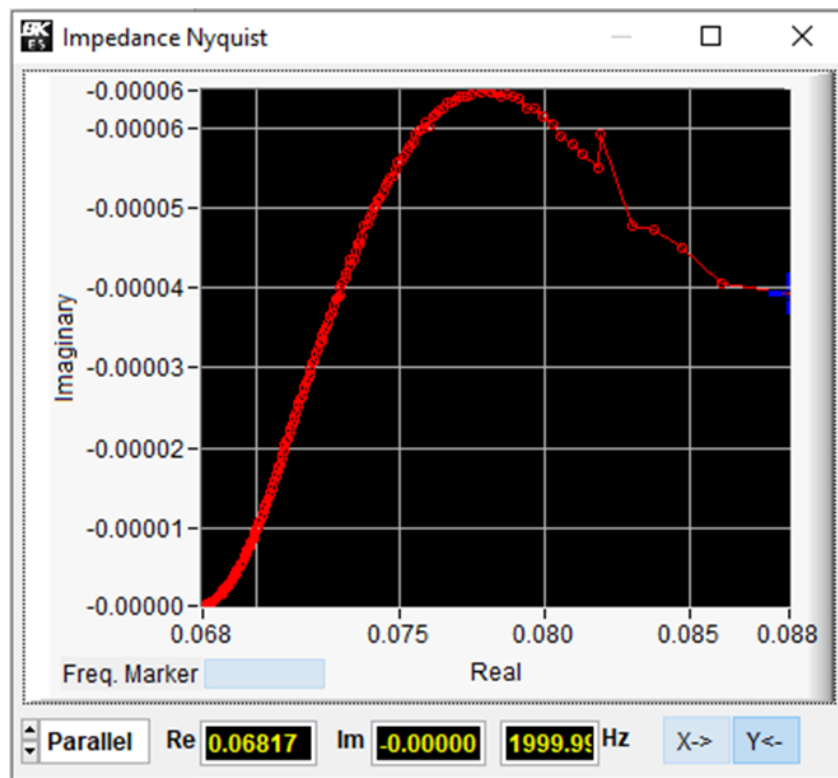


Figura 6-9: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íons de lítio usada com SOC de 40%.

Figura 6-10 compara as curvas de Nyquist para os quatro estados de carga estudados (100%, 80%, 60% e 40%), respectivamente. Para um estado de carga (SOC) de 100%, observa-se uma resistência ôhmica ( $R_s$ ) de aproximadamente  $0,06403 \Omega$ , valor significativamente superior ao registrado na bateria nova. A presença de uma semicircunferência bem definida no gráfico de Nyquist, associada à resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), indica uma impedância interna elevada, apesar da bateria se encontrar totalmente carregada. Adicionalmente, a inclinação observada nas baixas frequências revela uma componente difusiva considerável, sugerindo limitações no transporte de íons de lítio no interior da bateria.

Com o SOC a 80%, a resistência ôhmica aumenta para cerca de  $0,06586 \Omega$  e a  $R_{ct}$  apresenta um acréscimo substancial, evidenciando a progressão da degradação nas interfaces electrodos. A componente difusiva (associada à zona de Warburg) torna-se mais proeminente, o que revela uma redução na eficiência do transporte iónico através da estrutura ativa do eléctrodo.

Para um SOC de 60%, a  $R_s$  eleva-se para  $0,06718 \Omega$ . Nesta condição, o comportamento electroquímico da bateria reflete sinais de envelhecimento avançado. A semicircunferência no gráfico é mais larga, indicando um aumento da resistência de carga, enquanto a componente difusiva se torna claramente dominante.

Por fim, a 40% de SOC, regista-se o valor mais elevado de resistência ôhmica ( $0,06817 \Omega$ ). A semicircunferência assume uma dimensão bastante alargada, sinal de uma elevada  $R_{ct}$ . A presença de uma cauda inclinada acentuada nas baixas frequências é indicativa de um processo difusional severamente limitado. Este comportamento poderá estar relacionado com o espessamento da camada SEI (Solid Electrolyte Interphase), ou com a acumulação de subprodutos resultantes da degradação electroquímica, ambos fatores típicos de baterias com envelhecimento acentuado.

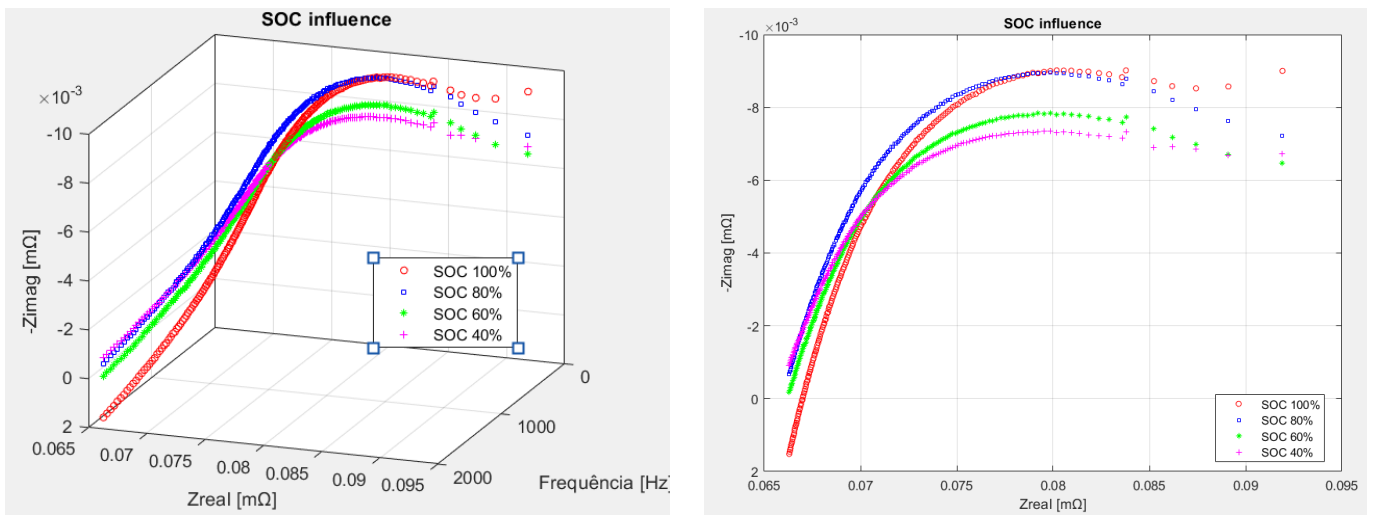


Figura 6-10: Espectro de impedância eletroquímica (EIS) de uma bateria usada para diferentes níveis de estado de carga (SOC).

### 6.3. Análise de Espectro de Impedância da Bateria Degradada

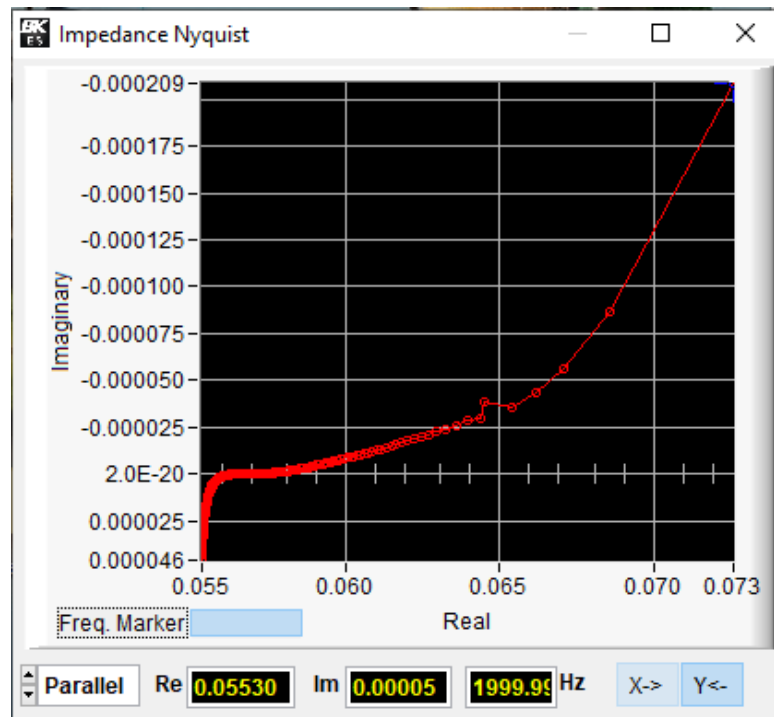


Figura 6-11: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio degradada com SOC de 100%.

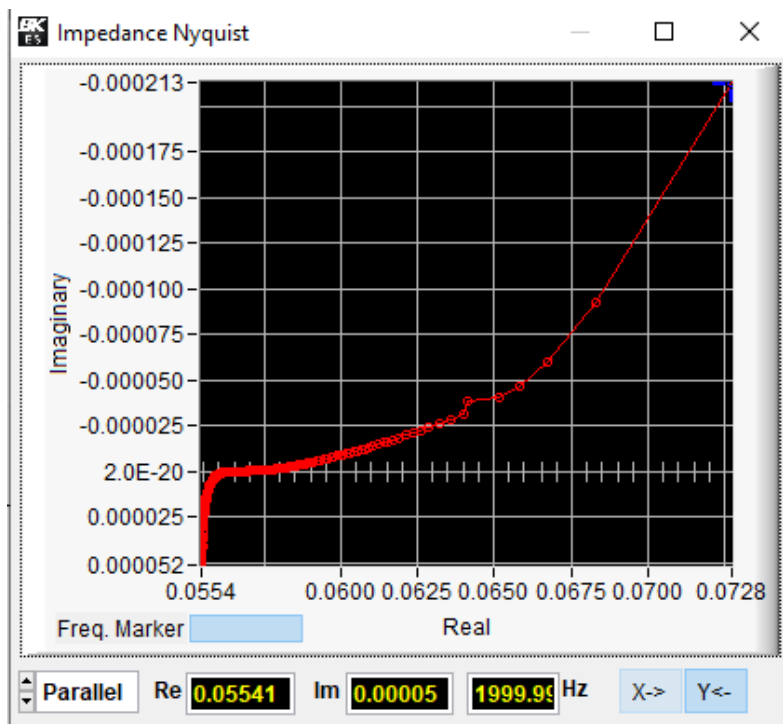


Figura 6-12: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio degradada com SOC de 80%.

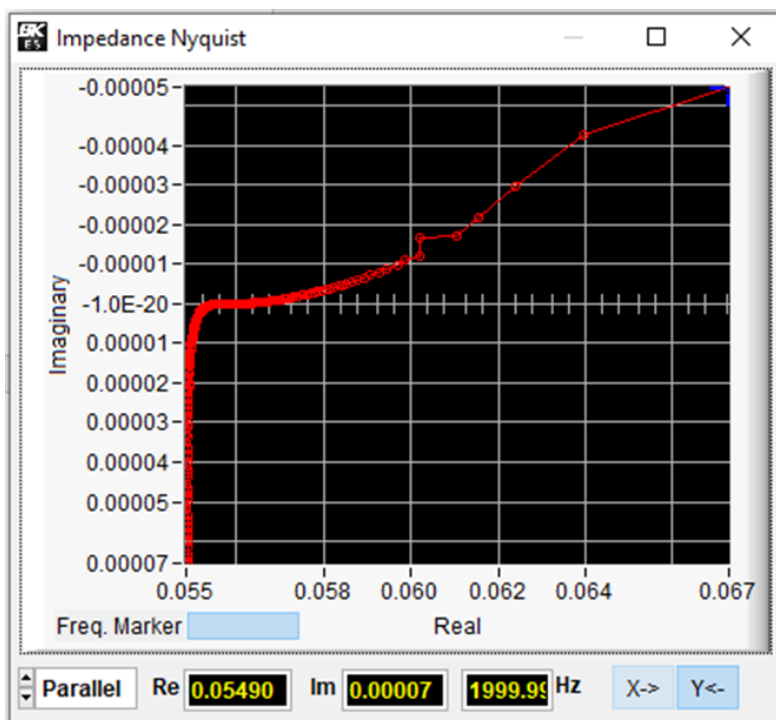


Figura 6-13: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íões de lítio degradada com SOC de 60%.

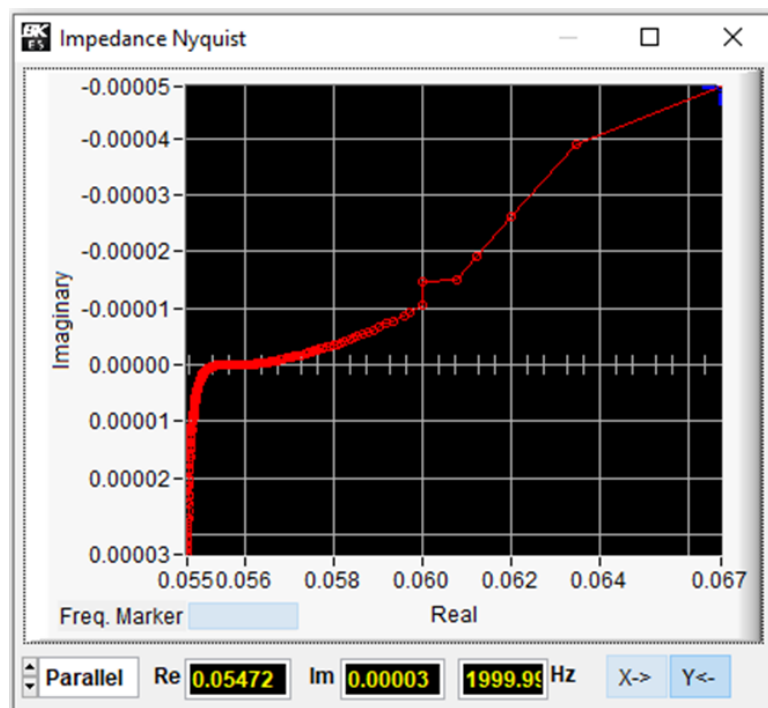


Figura 6-14: Gráfico de Nyquist obtido na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para uma bateria de íons de lítio degradada com SOC de 40%.

A Figura 6-15 compara as curvas de Nyquist para os quatro estados de carga estudados (100%, 80%, 60% e 40%), respectivamente.

Nesta análise feita numa bateria degradada, para um estado de carga (SOC) de 100%, verifica-se uma resistência ôhmica ( $R_s$ ) de  $0,0553 \Omega$ . A resposta na zona de transferência de carga evidencia uma subida progressiva na impedância, contudo sem formação clara de uma semicircunferência, o que poderá indicar que a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) se encontra dispersa ou sobreposta ao efeito de Warburg. Adicionalmente, a forte inclinação da curva nas baixas frequências revela um comportamento predominantemente difusivo, mesmo com a célula em plena carga, sinal de um processo de degradação já existente.

No caso de 80% de SOC, o valor de  $R_s$  é ligeiramente superior, atingindo  $0,0554 \Omega$ . A parte inicial da curva mantém características semelhantes à do SOC de 100%, com um ligeiro aumento da impedância na componente real. A região associada ao efeito de Warburg apresenta-se bem definida, com inclinação acentuada, sugerindo um aumento da resistência difusiva, possivelmente relacionado com obstruções nos canais iónicos ou com o espessamento da camada SEI (Solid Electrolyte Interphase), resultado do envelhecimento eletroquímico.

Para um SOC de 60%, observa-se uma  $R_s$  de  $0,0549 \Omega$ . A curva de Nyquist apresenta uma inclinação mais acentuada, acompanhada de uma leve depressão na componente

imaginária da impedância. Este comportamento poderá representar um estado transitório entre a resposta capacitiva (domínio da transferência de carga) e a resposta difusiva (zona de Warburg), indicando que a eficiência eletroquímica da bateria se encontra comprometida tanto ao nível da transferência de carga como da difusão iónica especialmente em regimes de carga parcial.

A 40% de SOC, a resistência ôhmica diminui ligeiramente para  $0,0547 \Omega$ , o menor valor registado entre os quatro estados analisados, embora ainda claramente acima dos valores típicos da bateria nova (entre  $0,023$  e  $0,024 \Omega$ , ver figura da bateria nova). O formato da curva torna-se ainda mais inclinado nas baixas frequências, com uma presença dominante da componente difusiva. Esta forte manifestação do ramo de Warburg Evidencia uma impedância difusiva considerável, característica de bateria em estado avançado de degradação e com limitações severas no transporte de massa.

De forma geral, mesmo com pequenas variações nos valores de  $R_s$ , a Evolução do perfil das curvas de Nyquist Evidencia uma crescente limitação tanto na transferência de carga como na difusão iónica à medida que o SOC diminui, refletindo a ação cumulativa de processos de envelhecimento interno da bateria.

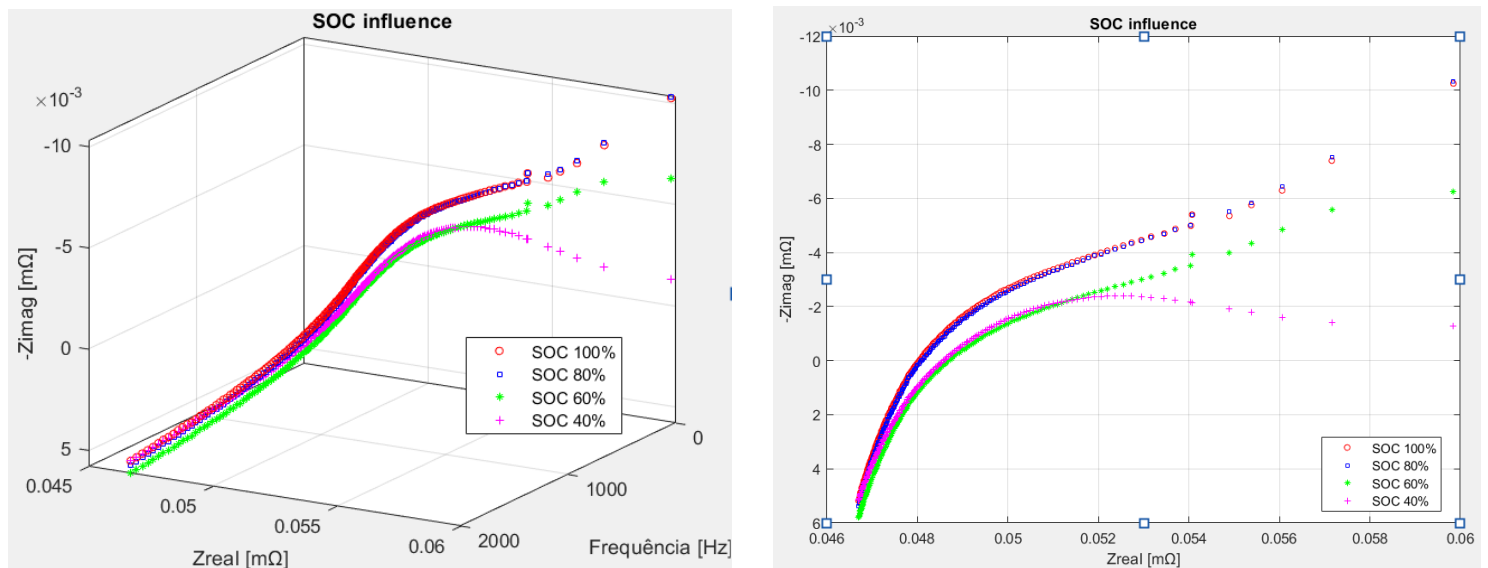


Figura 6-15: Espectro de impedância eletroquímica (EIS) de uma bateria degradada para diferentes níveis de estado de carga (SOC).

O Gráfico tridimensional mostra a variação conjunta das componentes real ( $Z_{real}$ ) e imaginária ( $Z_{imag}$ ) da impedância em função da frequência, para uma faixa de  $2000\text{Hz}$  a  $0\text{Hz}$ . Observa-se que a redução do SOC provoca alterações na amplitude da impedância, refletindo o impacto do estado de carga no comportamento interno da bateria.

# Capítulo 7

## 7. Conclusões e Trabalhos Futuros

No presente capítulo apresentam-se as conclusões retiradas com a realização deste trabalho e fazem-se ainda sugestões para possíveis trabalhos futuros de otimização ou aplicações a realizar como continuação deste trabalho.

### 7.1. Evolução Temporal do Trabalho

O desenvolvimento deste trabalho decorreu de forma faseada, seguindo um planeamento que articulou os momentos de pesquisa teórica, preparação experimental, execução prática e análise crítica dos resultados obtidos. Cada etapa foi cuidadosamente estruturada para assegurar uma progressão lógica do estudo e o cumprimento rigoroso dos objetivos inicialmente definidos.

Numa fase inicial, realizou-se uma revisão bibliográfica sobre baterias de íões de lítio, abordando as suas características eletroquímicas, mecanismos de envelhecimento e métodos de diagnóstico do estado de saúde (State of Health, SOH). Esta base teórica revelou-se essencial para a compreensão das variáveis envolvidas na degradação das baterias, bem como para a aplicação correta da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

Seguiu-se a fase de preparação experimental, que incluiu a definição dos parâmetros de ensaio, a familiarização com o equipamento BK Precision BA8100 e a seleção das baterias a testar, contemplando diferentes níveis de envelhecimento (nova, usada e degradada).

Na fase experimental, foram efetuadas medições em quatro estados de carga (SOC de 100%, 80%, 60% e 40%) para cada uma das baterias. As curvas de Nyquist obtidas foram organizadas, interpretadas e comparadas com base em parâmetros como a resistência óhmica ( $R_s$ ), a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e o comportamento difusivo (Warburg).

Por fim, a etapa de análise e interpretação dos dados permitiu integrar os resultados num quadro coerente e conclusivo, sustentado tanto na literatura como na experiência laboratorial adquirida. Esta abordagem cumulativa possibilitou não apenas validar os

objetivos traçados, mas também aprofundar a compreensão dos fenômenos associados à degradação eletroquímica das baterias.

## **7.2. Apreciação do Trabalho Desenvolvido Face aos Objetivos Previamente Definidos**

O presente trabalho teve como objetivo principal analisar o impacto da degradação no desempenho eletroquímico de baterias de íons de lítio, com especial enfoque na estimativa do estado de saúde (State of Health, SOH) através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os objetivos inicialmente definidos foram plenamente alcançados, com resultados consistentes e em consonância com o enquadramento teórico estabelecido.

A caracterização de três baterias com diferentes níveis de envelhecimento, nova, usada e degradada, permitiu identificar, de forma clara, a Evolução dos parâmetros internos. A análise das curvas de Nyquist revelou tendências expectáveis: aumento da resistência interna ( $R_s$ ), agravamento da resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e uma crescente predominância dos efeitos de difusão nos casos mais críticos. A conjugação destes indicadores possibilitou uma estimativa qualitativa eficaz do SOH.

Adicionalmente, a metodologia experimental demonstrou ser reprodutível, não destrutiva e particularmente sensível às alterações microestruturais das células. Esta abordagem validou no ponto de vista do ensaio a EIS como uma ferramenta de diagnóstico avançada, com forte potencial de aplicação prática em sistemas de monitorização de baterias, tanto em contextos de mobilidade elétrica, como de armazenamento estacionário ou aplicações industriais.

Neste sentido, considera-se que o trabalho atingiu plenamente os seus objetivos, tanto a nível técnico como científico. A investigação desenvolvida contribui para o aprofundamento do conhecimento sobre o envelhecimento de baterias

## **7.3. Conclusões**

A dissertação enquadrou-se no âmbito do trabalho experimental referente à estimativa do estado de saúde de baterias de íons de lítio. Como parte das tarefas desse trabalho foi caracterizado o estado de saúde de três baterias com diferentes níveis de carga, analisou-se ainda o benefício da aplicação do método EIS para estimar o SoH,

designadamente verificando se estes permitem o seu reaproveitamento para outros fins após a sua vida útil.

As baterias de íões de lítio são elementos-chave no desenvolvimento do armazenamento de energia elétrica. No entanto, devido às condições cíclicas, ambientais e operacionais, a capacidade da bateria tende a degradar com o tempo. A diminuição da capacidade é um indicador comum do estado de saúde da bateria (SoH) porque é uma indicação de como a capacidade foi degradada. Contudo, a capacidade da bateria não pode ser medida diretamente e, portanto, há uma necessidade urgente de desenvolver métodos para estimar a capacidade das baterias em tempo real.

Neste trabalho, a análise experimental permitiu avaliar o comportamento eletroquímico interno de três baterias de íões de lítio em diferentes estados de envelhecimento (Nova, Usada e Degradada) com base nos valores de impedância para uma gama alargada de frequências.

Os resultados obtidos mostraram que, a bateria nova apresentou baixa resistência ôhmica (aproximadamente  $0,023 \Omega$ ), com perfil no diagrama de Nyquist de uma semicircunferência reduzida (baixa  $R_{ct}$ ) e comportamento difusível mínimo, refletindo um estado de saúde (SOH) praticamente intacto.

Na bateria usada, assistiu-se a aumentos notórios de  $R_s$  ( $0,064$  a  $0,068 \Omega$ ) e  $R_{ct}$ , bem como o aparecimento de efeitos difusivos em SOC's mais baixos, indicando um SOH intermédio, estimado entre 65% e 75%, permitindo a reutilização das baterias para outros fins.

A bateria degradada apresentou elevadas impedâncias em todos os domínios ( $R_s$ ,  $R_{ct}$  e  $W_{asburg}$ ), mesmo em SOC elevado, com curvas de Nyquist dominadas por comportamento difusivo, apontando para um SoH inferior a 50% e perda acentuada de capacidade funcional.

Conclui-se, assim, que a técnica de EIS demonstrou ser eficaz na identificação do grau de degradação das baterias, permitindo distinguir com clareza os diferentes estágios de envelhecimento e contribuindo para uma estimativa qualitativa do seu estado de saúde.

## 7.4. Melhorias e Perspetivas de Trabalho Futuro

Numa perspetiva de prosseguir com este trabalho, nomeadamente no que diz respeito à estimativa do estado de saúde, seria útil estudar novas soluções que permitam uma eficaz análise do SOH considerando outros parâmetros que influenciem na degradação da bateria. Para além disso, seria de todo o interesse estudar a influência do ciclo de carga/descarga que são aplicados à bateria, bem como a temperatura a que operam. Neste sentido, identificam-se várias oportunidades de aprofundamento, tanto a nível experimental como analítico.

### Melhorias Metodológicas

- Integração de Modelos de Circuito Elétrico Equivalente (CEE): A aplicação sistemática de modelos equivalentes ajustados às curvas de Nyquist permitiria quantificar com maior rigor os parâmetros  $R_s$ ,  $R_{ct}$  e Warburg, possibilitando comparações mais robustas entre diferentes estados de carga e envelhecimento.
- Ensaio em Temperaturas Controladas: A realização de medições a diferentes temperaturas permitiria isolar os efeitos térmicos e avaliar a estabilidade térmica das impedâncias, bem como a robustez da camada SEI sob diversas condições operacionais.
- Automatização da Aquisição e Análise de Dados: O desenvolvimento de scripts ou ferramentas de software para processamento automático dos espectros EIS aumentaria a eficiência da análise em grandes volumes de dados e facilitaria a identificação de padrões de degradação.

### Extensão da Abordagem Experimental

- Avaliação de outros perfis de envelhecimento: Ensaio baterias sujeitas a diferentes tipos de stress (ex.: ciclos rápidos, temperaturas extremas) permitiria uma caracterização mais abrangente dos impactos específicos de cada mecanismo de degradação.
- Ampliação da amostra experimental: A inclusão de um número mais elevado de baterias por categoria (nova, usada, degradada) contribuiria para uma maior robustez estatística dos resultados, reduzindo a variabilidade e aumentando a fiabilidade das conclusões.
- Análise pós-morte (post-mortem): Complementar a EIS com observações físicas e químicas (ex.: microscopia, análise do eletrólito, espectrometria de massa)

permitiria estabelecer correlações diretas entre os fenómenos elétricos observados e alterações estruturais internas da bateria.

#### Aplicações Futuras

- Desenvolvimento de algoritmos para estimativa automatizada do SOH: Com base nos dados obtidos por EIS, é possível treinar algoritmos de machine learning para prever o estado de saúde em tempo real, contribuindo para sistemas inteligentes de gestão de baterias (Battery Management Systems – BMS).
- Aplicação em sistemas reais de mobilidade elétrica ou armazenamento estacionário: A integração desta metodologia em baterias em utilização real permitiria validar a sua eficácia em contexto prático e apoiar decisões de manutenção preventiva e fim de vida útil.

Em síntese, o trabalho futuro poderá centrar-se na validação empírica da metodologia em condições reais de operação, na quantificação mais precisa dos parâmetros eletroquímicos e no desenvolvimento de ferramentas digitais que traduzam a impedância em métricas operacionais de valor. Estes avanços poderão consolidar a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica como uma tecnologia-chave na gestão inteligente de baterias, com aplicação efetiva no presente e no futuro.

## 8. Referências Bibliográficas

- [1] J. de la Vega, J. Riba and J. Ortega-Redondo, “Real-Time Lithium Battery Aging Prediction Based on Capacity Estimation and Deep Learning Methods,” *Batteries*, MDPI, n° 10.3390, 2024.
- [2] A. Basia, Z. Simeu-Abazi, E. Gascard, P. Zwolinski, “Review on State of Health estimation methodologies for lithium-ion batteries in the context of circular economy,” *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, pp. 517-528, 2021.
- [3] H. Iqbal, S. Sarwar, D. Kirli, J. Shek & A. Kiprakis, “A survey of second-life batteries based on techno-economic perspective and applications-based analysis,” *Carbon Neutrality*, pp. 2-8, 2023.
- [4] Y. Zheng, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, “Understanding aging mechanisms in lithium-ion battery packs: From cell capacity loss to pack capacity Evolution,” *Journal of Power Sources*, pp. 287-295, 2015.
- [5] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, M. Ouyang, “A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle,” *transportation*, vol. 1, 2019.
- [6] J. L. d. S. Neto, “Desenvolvimento de um Sistema de Gestão de Baterias para Veículos Elétricos,” Trabalho de Projeto para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Eletrotécnica, Especialização em Automação e Comunicações em Sistemas Industriais, Instituto Politécnico de Coimbra, 2023.
- [7] J. C. d. S. Sousa, “Desenvolvimento de uma estação de carregamento de baterias de carros elétricos,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores, Major Energia, Faculdade de Engenharia do Porto, Universidade do Porto, 2023.
- [8] J. Arambarri, J. Hayden, M. Elkurdy, B. Meyers, Z. Hamatteh, B. Abbassi, W. Omar, “Lithium ion car batteries: Present analysis and future predictions,” *Environmental Engineering Research*, vol. 4, n° 699-710, p. 24, 2019.
- [9] N. Vangapally, T. Penk, Y. Elias, S. Muduli, S. Maddukuri, S. Luski, D. Aurbach, S. Martha, “Lead-acid batteries and lead-carbon hybrid systems: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 579, n° 233312, 30 Setembro 2023.
- [10] S. Jiang, Z. Song, “A review on the state of health estimation methods of lead-acid batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 517, 01 Janeiro 2022.
- [11] J. Nei, M. Wang, “Hydrogen storage alloy development for wide operating temperature nickel-metal hydride battery applications,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 49, pp. 19-38, 02 Janeiro 2024.
- [12] A. Fleischer, “Nickel systems | Nickel-cadmium batteries: Sealed Cells,” Proceedings of the Thirteenth Annual Power Sources Conference, 1959. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96022-9.00153-5>. [Acedido em 18 Fevereiro 2024].

- [13] S. Afroze, M. Reza, K. Kuterbekov, A. KabyshVE, M. Kubenova, K. Bekmyrza and A. Azad, "Emerging and Recycling of Li-Ion Batteries to Aid in Energy," *Recycling*, vol. 8, p. 48, 2023.
- [14] A. Zanoletti, E. Carena, C. Ferrara and E. Bontempi, "A Review of Lithium-Ion Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues," *Batteries*, vol. 10, n<sup>o</sup> 38, pp. 1-30, 2024.
- [15] F. Mohammadi, M. Saif, "A comprehensive overview of electric vehicle batteries market," *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, vol. 3, n<sup>o</sup> 100127, 2023.
- [16] J. P. M. L. Fidalgo, "Controlo e Gestão do Carregamento de Sistemas de Armazenamento de Energia em Veículos Elétricos, Efetuado com Recurso a Conversores DC-DC," Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores, Universidade da Beira Interior, 2017.
- [17] C. Delmas, S. Brèthes and M. Ménétrier, "w-LixV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—A New Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries," *Journal Power Source*, n<sup>o</sup> 34, pp. 113-118, 1991.
- [18] Reiner Korthauer, "Lithium-ion batteries: Basics and applications," *Springer*, 2018.
- [19] W. Zhang, P. Ramadas, B. Haran & R. E. White, "Cycle life analysis of lithium-ion batteries.," *Journal of Power Source*, vol. 207, pp. 173-180, 2012.
- [20] R. E. White, P. Ramadas, A. Ashok & B. T. Reddy, "A Reviews of current state of research on the aging lithium-ion batteries and its possible solution," *Journal of Power Sources*, vol. 324, pp. 555-565, 2016.
- [21] T. Liu, T. Placke, K. Chau, "Overview of batteries and battery management for electric vehicles," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 4058-4084, 2022.
- [22] J. Dunn, L. Gaines, J. Sullivan, M. Wang, "Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries.," *Environmental Science & Technology*, vol. 46(22), pp. 12704-12410, 2012.
- [23] G. Gaust & E. Olivetti, "Emerging trends in lithium recycling: From electric vehicle batteries to consumer electronics," *MRS Energy & Sustainability*, vol. E7, p. 5, 2018.
- [24] J. Li & X. Zhang, "A review of recycling technologies for lithium-ion batteries.," *Journal of Power Sources*, vol. 367, pp. 114-127, 2017.
- [25] L. Li, X. Zhang, M. Li, R. Chen, F. Wu, K. Amine & J. Lu, "Recycling of spent lithium-ion batteries: A review of current processes and technologies.," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1660, pp. 12-4, 2020.
- [26] X. Hu, L. Xu, X. Lin, M. Pecht, "Battery Lifetime Prognostics," *Joule*, vol. 4, n<sup>o</sup> 2, pp. 310-346, 2020.
- [27] H. Sun, Bo Jiang, H. You, B. Yang, X. Wang, X. Wei, H. Dai, "Quantitative Analysis of Degradation Modes of Lithium-Ion Battery under Different Operating Conditions," *Energies*, vol. 2, n<sup>o</sup> 14, p. 350, 2021.

- [28] K. Goodenough & K. Park, "The Li-ion rechargeable battery: a perspective," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135(4), pp. 1167-1176, 2013.
- [29] B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries: status, prospects and future," *Journal of Power Sources*, vol. 195(5), pp. 2419-2430, 2010.
- [30] Y. Chao, "Influence of Voltage profiles on the aging of lithium-ion batteries: An experimental study," *Journal of Power*, n° 303, pp. 81-89, 2016.
- [31] P. Arora & Z. Zhang, "Battery Separatos," *Chemical Review*, vol. 10, n° 104, pp. 4419-4462, 2004.
- [32] P. Bruce, S. Freunberger, L. Hardwick & J. Tarascon, "Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage," *Nature Materials*, vol. 10, n° 1, pp. 19-29, 2012.
- [33] B. Scrosati & J. Garche, "Lithium batteries: status, prospects and future," *Journal of Power Sources*, vol. 9, n° 195, pp. 2419-2430, 2010.
- [34] J. Tarascon & M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, n° 6861, pp. 359-367, 2001.
- [35] E. Commission, "EU Circular Economy Action Plan," 2020.
- [36] "The Circular Economy Action Agenda: A Transformational Approach to Climate Change.," W. E. Forum, 2020.
- [37] A. Velenturf, S. Archer, H. Gomes, B. Christgen, A. Lag-Brotons, P. Purnell, "Circular economy and the matter of integrated resources.," *Science of The Total Environment*, n° 686, pp. 693-696, 2019.
- [38] M. Hassini, E. Redondo-Iglesias, P. Venet, "Battery Passports for Second-Life Batteries: An Experimental Assessment of Suitability for Mobile Applications," *Batteries*, vol. 10, n° 153, p. 5, 2024.
- [39] "Benefícios da reciclagem das baterias de lítio," Lorene - The Urban Mining Company, 18 agosto 2023. [Online]. Available: <https://www.lorene.com.br/beneficios-economicos-e-sustentaveis-da-reciclagem-das-baterias-de-litio/>. [Acedido em 22 Abril 2024].
- [40] M. Ge, Y. Liu, X. Jiang, J. Liu, "A review on state of health estimations and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries," *Measurement*, p. 174, 2021.
- [41] J. L. d. S. Neto, "Desenvolvimento de um Sistema de Gestão de," Instituto Superior de Engenharia Politécnico de Coimbra-DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELETROTÉCNICA, Coimbra, 2023.
- [42] K. Chen, J. Li, K. Liu, C. Bai J. Zhu, G. Gao, G. Wu, S. Laghrouche, "State of health estimation for lithium-ion battery based on particle swarm optimization algorithm and extreme learning machine," *Green Energy and Intelligent Transportation*, vol. 3, n° 100151, 2024.
- [43] W. Zhang, H. He, T. Li, J. Yuan, Y. Xie, Z. Long, "Lithium-ion battery state of health prognostication employing multi-model fusion approach based on image coding of charging voltage and temperature data," *Energy*, vol. 296, n° 131095, 2024.

- [44] B. e. al., “Abordagens Experimentais para a Avaliação do Estado de Saúde em Baterias de Íons de Lítio na Perspetiva da Economia Circular,” *Jornal de Ciência Ambiental*, vol. 15, nº 2, pp. 112-128, 2023.
- [45] A. e. al., “Metodologias Avançadas para a Estimativa do Estado de Saúde em Baterias de Íons de Lítio,” *Revista de Tecnologia e Sustentabilidade*, vol. 10, nº 3, 2022.
- [46] X. Carolina, A. Chacón, S. Laureti, M. Ricci, G. Cappuccino, “A Review of Non-Destructive Techniques for Lithium-Ion Battery Performance Analysis,” *World Electric Vehicle Journal*, vol. 14, nº 305, 2023.
- [47] J. Smith & A. Jones, “Advances in Battery Health Monitoring Techniques,” *Journal of Energy Storage*, vol. 15, nº 101525, 2020.
- [48] H. Liu, L. Hu & X. Chen, “Battery Health Prognosis and Remaining Useful Life Prediction Based on Data-Driven Approaches,” *A Review Energies*, vol. 11, nº 2717, p. 10, 2018.
- [49] Q. Li, D. Yi, G. Dang, H. Zhao, T. Lu, Q. Wang, C. Lai, J., “Electrochemical Impedance Spectrum (EIS) Variation of Lithium-Ion Batteries Due to Resting Times in the Charging Processes,” *World Electric Vehicle Journal*, vol. 14, nº 321, p. 12, 2023.
- [50] H. Nunes, J. Martinho, J. Fermeiro, J. Pombo, S. Mariano, M. Calado, “Impedance analysis of a lithium-ion battery using the electrochemical impedance spectroscopy,” *Proc IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe IEEEIC / I&CPS Europe*, p. 7, 2022.
- [51] H. Nunes, J. Martinho, J. Fermeiro, J. Pombo, S. Mariano, M. d. R. Calado, “Impedance Analysis and Parameter Estimation of Lithium-Ion Batteries Using the EIS Technique,” p. 13, 2024.
- [52] W. Lu, X. Ma & L. Wang, “Infrared spectroscopy-based investigation of lithium-ion battery aging mechanisms,” *Journal of Power Sources*, nº 227848, p. 453, 2020.
- [53] J. Zhu, S. Zhang & D. Yang, “Application of Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy in the study of lithium-ion battery degradation,” *Electrochimica Acta*, nº 851-858, p. 297, 2019.
- [54] H. Althues, T. Knoche & C. Spengler, “In situ infrared spectroscopy as a tool for analyzing aging processes in lithium-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, nº 1087-1093, p. 247, 2017.
- [55] “Microscopia Eletrônica para Análise de Baterias,” *Tennessine Instrumentação Analítica*, 12 Setembro 2023. [Online]. Available: <https://blog.tennessine.com.br/2023/09/12/microscopia-eletronica-para-analise-de-baterias/>. [Acedido em 14 setembro 2024].
- [56] H. H. Ferreira, “Importância do estudo em Microscopia Eletrônica de Varrimento de amostras incluídas em parafina para fins de diagnóstico,” *Mestrado Bolonha em Tecnologias Biomédicas*, Instituto Superior Técnico, novembro 2016. [Online]. Available: [https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1407770020545553/MTBiom\\_HHF.pdf](https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1407770020545553/MTBiom_HHF.pdf).

[Acedido em 14 setembro 2024].

- [57] Z. Chen, W. Zhang & D. Wang, “Deep learning based state-of-health estimation for lithium-ion batteries using attention mechanism and long short-term memory,” *Journal of Energy Storage*, n° 101094, p. 27, 2020.
- [58] F. Feng, Y. Qi, X. Han & Y. Li, “State of health estimation for lithium-ion batteries using a machine learning model based on support vector machine,” *Journal of Energy Storage*, vol. 9, n° 14, p. 2867, 2019.
- [59] Z. Wei, S. Zhang & S. Shen, “Machine learning based approaches for battery health monitoring and prognostics,” *Electrochimica Acta*, n° 268, pp. 343-352, 2018.
- [60] G. C. Liyuan Zhang, “The machine learning in lithium-ion batteries: A review,” *Engineering Analysis with Boundary Elements*, n° 141, pp. 1-16, 2022.
- [61] X. Zhang, J. Sun & T. Wang, “Data-driven battery health monitoring and prediction using machine learning,” *IEEE Access*, vol. 8, n° 195384-195396, 2020.
- [62] F. Sun, K. Zhang, X. Hu, “Data-driven methods for battery health monitoring and remaining useful life prediction: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 109254, p. 113, 2019.
- [63] X. Xia, X. Wei & C. Zhang, “Battery state of health estimation based on data-driven techniques for electric vehicle applications,” *Energy Procedia*, n° 2486-2492, p. 142, 2017.
- [64] C. Li, L. Zhang, Y. Wang, “A Review on Battery Health Monitoring and Remaining Useful Life Prediction,” *Energies*, vol. 12, n° 3263, p. 17, 2019.
- [65] L. Shamseer et al, “Preferred reporting items for systematic review and meta-analysis protocols, Prisma Executives (prisma-p),” 02 Janeiro 2015. [Online]. Available: 10.1136/bmj.g7647. [Acedido em 12 dezembro 2024].
- [66] E. ZdravVESki, P. Lameski, V. Trajkovik, I. ChorbVE, R. GolVEa, N. Pombo, “Enhanced Living Environments,” *Automation in Systematic, Scoping and Rapid Reviews by an NLP Toolkit: A Case Study in Enhanced Living Environments. collection-title: Lecture Notes in Computer Science*, vol. 11369, p. 1–18, 2019.

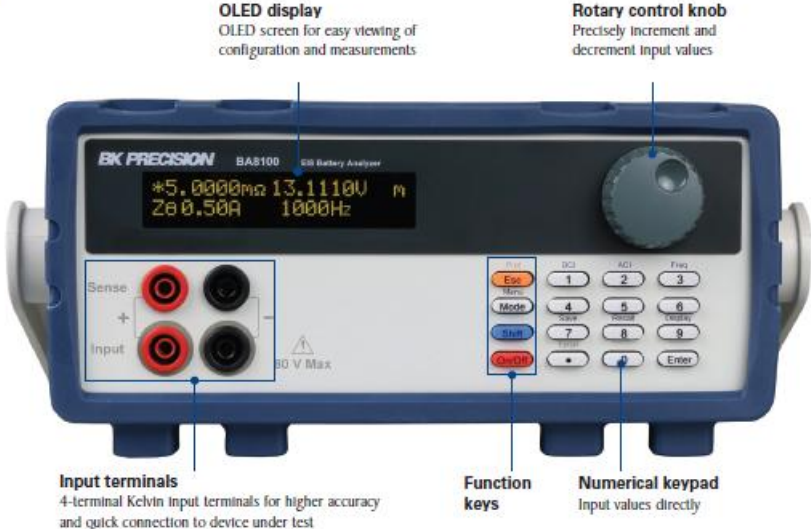
## 9. Anexos

### Anexo A – Especificações do equipamento de teste (BK Precision BA8100)

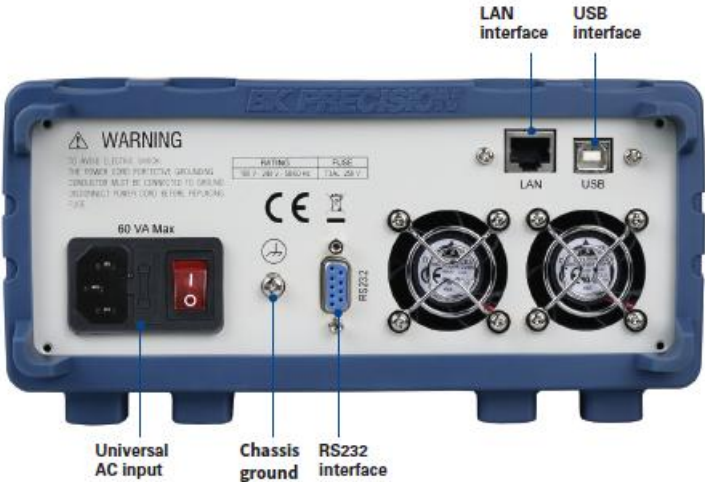
| BA8100  |                                   |   |
|---|-----------------------------------|---|
| <b>Input</b>  |                                   |   |
| Voltage   |                                   | 0.5 V to 80 V   |
| Power   |                                   | 200 W maximum (dissipated by internal load)   |
| <b>Settings</b>   |                                   |   |
| Current   | DC                                | 0.5 A to 3 A (dissipated by internal load)  |
|   | Modulating AC Current             | 50 mArms to 300 mArms (10% of DCA typical)  |
| Modulating Frequency  | Range                             | 0.05 Hz to 10 kHz   |
|   | Resolution (Auto)                 | 0.001 Hz to 0.1 Hz  |
|   | Accuracy                          | 0.01% of setting  |
| <b>Displayed Parameters</b>   |                                   |   |
| Primary   |                                   | X, Z, V, I, Freq.   |
| Secondary   |                                   | Rs, Rp, Xs, Xp, Cs, Cp, Ls, Lp, Q, D, and $\theta$  |
| <b>Measurements</b>   |                                   |   |
| Voltage 4-wire  | Range                             | 0 V to 80 V   |
|   | Resolution                        | 0.1 mV  |
|   | Accuracy (ACI = 0) <sup>(1)</sup> | 0.05% of reading + 0.05% of full scale  |
| DC Sink Current   | Range                             | 0 A to 3 A  |
|   | Resolution                        | 0.1 mA  |
|   | Accuracy (ACI = 0) <sup>(1)</sup> | 0.5% of reading + 0.1% of full scale  |
| Resistance R<br>Auto sampling interval (8 to 10 cycles)<br>and auto range enabled | Displayed Digits                  | 5 digits including sign   |
|   | Resolution                        | 1 $\mu\Omega$   |
|   | Accuracy (10 Hz to 10 kHz)        | $\pm(0.5\%$ of reading + 5 $\mu\Omega$ )  |
| Impedance Z<br>Auto sampling interval (8 to 10 cycles)<br>and auto range enabled  | Displayed Digits                  | 5 digits including sign   |
|   | Resolution                        | 1 $\mu\Omega$   |
|   | Accuracy (10 Hz to 10 kHz)        | $\pm(0.5\%$ of reading + 5 $\mu\Omega$ )  |
| Phase Angle $\theta$  | Range                             | -180° to 180°   |
|   | Resolution                        | 0.01°   |
|   | Accuracy                          | $\pm 0.3^\circ$   |
| <b>General</b>  |                                   |   |
| AC Input  |                                   | 100 VAC to 240 VAC, 50/60 Hz  |
| UUT Connector   |                                   | 4-terminal banana jack  |
| I/O Interfaces  |                                   | LAN, USB (Virtual COM), RS232   |
| Operating Temperature   |                                   | 32° F to 104° F (0° C to 40° C)   |
| Storage Temperature   |                                   | 14° F to 122° F (-10° C to 50° C)   |
| Dimension (W x H x D)   |                                   | 8.5" x 3.5" x 14.6" (215 x 90 x 370 mm)   |
| Weight  |                                   | 9.9 lbs (4.5 kg)  |
| Software  |                                   | Bundled software for fixed or frequency sweep, Nyquist and Bode plots                         |
| Warranty  |                                   | 3 Years   |
| Standard Accessories  |                                   | Power cord, kelvin clip test leads, calibration certificate, calibration test fixture (TIC81) |

**Anexo B** - Vista frontal e traseira do analisador de baterias BK Precision BA6010, destacando os principais elementos: na parte frontal, display OLED, botão de controle rotativo, teclas de função, teclado numérico e terminais de entrada de 4 fios; na parte traseira, entradas de alimentação CA, aterramento, interface RS232, interface LAN e porta USB.

**Front panel**



**Rear panel**



## Anexo C – Definição dos parâmetros de calibração e medição da Tensão, corrente e potência (BK Precision BA8100)

```
codigo_principal1 (1).m
1  clear all
2  clc
3  close all
4
5  dp832 = visa('ni', 'USB0::0x1AB1::0x0E11::DP8B222100836::INSTR'); % Create VISA object
6  fopen(dp832); % Open the VISA object
7
8  while true
9      mode = input('Escolha o modo: 1 - Manual, 2 - Automático (1 a 10 V), 0 - Sair: ');
10
11     if mode == 01
12         disp('Encerrar o programa...');
13         break
14     end
15
16     switch mode
17     case 1 % Modo manual
18         V = input('Digite o valor da tensão (1 a 10 V): ');
19         if V < 1 || V > 10
20             disp('Tensão fora do intervalo permitido (1 a 10 V). Tente novamente.');
```

```
21             continue % Volta para o início do loop para nova escolha
22         end
23
24         fprintf(dp832, [':VOLT ' num2str(V)]); % Define tensão
25         pause(0.5); % Pequena pausa para estabilização
26
27         % Medir tensão, corrente e potência
28         fprintf(dp832, ':MEAS:VOLT? CH1');
29         voltage = fscanf(dp832);
30
31         fprintf(dp832, ':MEAS:CURRE? CH1');
32         current = fscanf(dp832);
33
34         fprintf(dp832, ':MEAS:POWE? CH1');
35         power = fscanf(dp832);
36
37         % Mostrar resultados
38         fprintf('Modo Manual - Configurado para %.2f V\n', V);
39         fprintf('Tensão (V): %s\n', voltage);
40         fprintf('Corrente (A): %s\n', current);
41         fprintf('Potência (W): %s\n', power);
42
43     case 2 % Modo automático
44         for V = 1:10
45             fprintf(dp832, [':VOLT ' num2str(V)]); % Ajusta tensão
46             pause(1); % Espera 1 segundo
47
48             % Medir tensão, corrente e potência
49             fprintf(dp832, ':MEAS:VOLT? CH1');
50             voltage = fscanf(dp832);
51
52             fprintf(dp832, ':MEAS:CURRE? CH1');
53             current = fscanf(dp832);
54
55             fprintf(dp832, ':MEAS:POWE? CH1');
56             power = fscanf(dp832);
57
58             % Mostrar resultados
59             fprintf('Modo Automático - Tensão ajustada para %d V\n', V);
60             fprintf('Tensão (V): %s\n', voltage);
61             fprintf('Corrente (A): %s\n', current);
62             fprintf('Potência (W): %s\n', power);
63         end
64
65     otherwise
66         disp('Modo inválido! Escolha 1, 2 ou 0 para sair.');
```

```
67     end
68 end
69
70 fclose(dp832); % Fecha o VISA object
```