



Estudo do envelhecimento de baterias de iões de lítio

Versão final após defesa

Pemba Rita Madeco

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Eletrotécnica e de Computadores
(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof. Doutora Maria do Rosário Alves Calado

julho de 2025

Declaração de Integridade

Eu, Pemba Rita Madeco que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M10584 do Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores da Faculdade Engenharia declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referência de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã, 16/07/2025.

Pemba Rita Madeco

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por me ter dado força e determinação para concluir este trabalho, sem Ele nada disto seria possível.

Agradeço aos meus professores por todo o apoio, pelos conselhos, pela ajuda e pela paciência durante os meus anos na Universidade. Um agradecimento especial à minha orientadora, Professora Maria do Rosário Alves Calado e ao Professor José Pombo, um muito obrigada.

Agradeço também meus familiares e amigos, que estiveram sempre presentes para me apoiar incondicionalmente. Ao colega Hugo Nunes, que gentilmente forneceu os dados essenciais para a realização deste trabalho, deixo o meu sincero agradecimento.

Por fim, agradecer também à Universidade da Beira Interior (UBI) por me acolher durante todos esses anos. Saio com orgulho pois foram anos marcados por dedicação, aprendizagem e crescimento pessoal.

Resumo

As baterias de íons de lítio desempenham um papel fundamental em diversas tecnologias, como dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia renovável. No entanto, o seu processo de envelhecimento durante a utilização afeta o desempenho, a capacidade de armazenamento e a segurança. O envelhecimento pode ser provocado por fatores como a temperatura, profundidade de descarga, taxa de variação da corrente e número de ciclos de carga e descarga, que aceleram a degradação interna, resultando na perda de capacidade e aumento da resistência interna.

Um dos métodos mais utilizados para estimar o seu estado de saúde (SOH) é o método convencional baseado na degradação da capacidade, capaz de prever o SOH com precisão, embora seja um processo lento e demorado.

Este trabalho tem como objetivo principal simular o comportamento da bateria para diferentes estados de carga (SOC). Para isso, foi necessário estimar um modelo de circuito equivalente e analisar os parâmetros de impedância através de gráficos de Nyquist. O método de otimização por enxame de partículas foi aplicado para ajustar os parâmetros do modelo equivalente, com o objetivo de alinhar o modelo estimado aos dados experimentais. Os dados foram analisados com base em gráficos de Nyquist com diferentes SOC's e número de ciclos. Observa-se que, à medida que o número de ciclos aumenta, a resistência interna tende a aumentar, o que poderá estar associado a um comportamento transitório da capacidade.

Palavras-chave

Bateria de íons de lítio; Mecanismos de envelhecimento; Mecanismos de degradação; Espectroscopia de impedância eletroquímica; Modelo de circuito equivalente; Algoritmo de otimização.

Abstract

Lithium-ion batteries play a fundamental role in feed various modern technologies, such as portable electronic devices, electric vehicles, and renewable energy storage systems. However, their ageing process during operation affects its performance, storage capacity, and safety. Ageing can be triggered by factors such as temperature, depth of discharge, current variation rate, and the number of charge/discharge cycles, which accelerate internal degradation, resulting in capacity loss and increased internal resistance.

One of the most commonly used methods to estimate the State of Health (SOH) is the conventional method based on capacity degradation, which can predict the state of health accurately, although it is a slow and time-consuming process.

This study aims to simulate battery behaviour for different States of Charge (SOC). To achieve this, it was necessary to estimate an equivalent circuit model and analyse impedance parameters through Nyquist plots. The Particle Swarm Optimization (PSO) method was applied to adjust the parameters of the equivalent model, with the goal of aligning the estimated model to the experimental data. The data was analysed through Nyquist plots with different SOC's and numbers of cycles. We observed that as the number of cycles increases, internal resistance tends to decrease, which may be linked to a transient behaviour in capacity.

Keywords

Lithium-ion battery; Ageing mechanisms; Degradation mechanisms; Electrochemical impedance spectroscopy; Equivalent circuit model; Optimization algorithm.

Índice

1	Introdução	25
1.1	Enquadramento	25
1.2	Motivação e objetivos	27
1.3	Estrutura do trabalho	27
2	Baterias	29
2.1	Baterias primárias.....	30
2.2	Baterias secundárias	33
2.2.1	Bateria de chumbo-ácido	36
2.2.2	Bateria de níquel-cádmio.....	37
2.2.3	Bateria de sódio-enxofre (NaS)	38
2.2.4	Bateria de metal-ar	39
2.2.5	Bateria de fluxo	39
2.2.6	Baterias de níquel hidreto metálico (NiMH)	40
2.2.7	Bateria de íões de lítio (Li-ion)	41
2.3	Baterias de lítio	44
2.3.1	Óxido de lítio cobalto (LiCoO ₂) – LCO	46
2.3.2	Óxido de lítio manganês (LiMn ₂ O ₂) – LMO	46
2.3.3	Fosfato e lítio (LiFePO ₄) - LFP	46
2.3.4	Óxido de cobalto, manganês, níquel e lítio (LiNiMnCoO ₂) - NMC	47
2.3.5	Óxido de alumínio, cobalto, níquel e lítio (LiNiCoAlO ₂) - NCA	48
2.3.6	Titanato de lítio (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂) - LTO	48
3	Mecanismos de envelhecimento das baterias.....	49
3.1	Envelhecimento de calendário.....	49
3.2	Envelhecimento de ciclo	50
3.3	Mecanismos de degradação	50
3.3.1	Degradação do ânodo	51

3.3.2	Degradação do cátodo	53
4	Caracterização do comportamento das baterias e definição do Estado de Saúde (SOH)	56
4.1	Estado de Saúde	56
4.2	Métodos de estimativa do SOH.....	58
4.3	Técnicas experimentais.....	58
4.3.1	Medição de resistência interna	58
4.3.2	Medição de impedância	59
4.3.3	Ajuste de dados	60
4.3.4	Método probabilístico	60
4.3.5	Contagem de Coulomb.....	61
4.3.6	Algoritmo de regressão por vetores de suporte	61
4.3.7	Método de paridade	62
4.4	Modelos adaptativos	63
4.4.1	Filtro de Kalman (FK)	63
4.4.2	Lógica Fuzzy.....	63
4.4.3	Redes Neurais Artificiais (RNA's).....	64
4.4.4	Mínimos quadrados	65
4.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	65
5	Análise da influência da Temperatura, do SOC e da Corrente	71
5.1	Temperatura.....	71
5.2	Influência da alta temperatura.....	71
5.3	Influência da baixa temperatura.....	72
5.4	Estado de carga (SOC)	73
5.5	Corrente	75
5.6	Modelos de circuito equivalente (ECM).....	77
5.7	Algoritmos de otimização meta-heurísticos	79

5.7.1	Algoritmos de abelhas.....	79
5.7.2	Otimização por enxame de partículas (PSO).....	79
6	Resultados experimentais e estimados.....	81
6.1	Comparação entre Célula 12 e Célula 13.....	85
6.2	Resultados experimentais.....	89
6.3	Resultados obtidos.....	95
7	Conclusões	101
8	Referências bibliográficas	103

Lista de Figuras

Figura 1.1: Consumo de lítio nos Estados Unidos de 1900 a 2007.....	26
Figura 2.1: Esquema Equivalente da bateria. Retirado de [2].....	29
Figura 2.2: Evolução das baterias primárias no século XX. Retirado de [6].	30
Figura 2.3: Influência da temperatura na energia específica das baterias secundárias a uma taxa de descarga de C/5. Retirado de [6].....	34
Figura 2.4: Bateria de chumbo ácido. Retirado de [11].	36
Figura 2.5: Exemplo de bateria de Níquel Cádmio. Retirado de [11].	38
Figura 2.6: Exemplo de bateria de sódio-enxofre. Retirado de [16].....	39
Figura 2.7: Exemplo de uma bateria de níquel hidreto metálico. Retirado de [18].	40
Figura 2.8: Componentes de bateria de íões de lítio. Retirado de [19].	42
Figura 2.9: Processo de carregamento e descarregamento da bateria de íões de lítio. Retirado de [23].	42
Figura 2.10: Comparação de densidades específicas de energia e potência para as diferentes baterias. Retirado de [11].	44
Figura 2.11: Comparação das várias bateiras de lítio; LCO (a), LMO (b), NMC (c), LFP(d), NCA (e), LTO (f). Adaptado de [16].....	45
Figura 2.12: Bateria de Fosfato de Ferro e Lítio. Retirado de [16].	47
Figura 2.13: Baterias de titanato de lítio. Retirado de [5].	48
Figura 3.1: Demonstração esquemática dos mecanismos da degradação: desvanecimento da capacidade e aumento da SEI. Adaptada de [31].....	52
Figura 3.2: Capacidade específica e tensão de materiais ativos em baterias de íões de lítio. Retirado de [28].	53
Figura 3.3: Mecanismos de envelhecimento de materiais catódicos. Retirado [43].	55
Figura 4.1: Modelo Típico de rede neuronal. Retirado de [54]	65
Figura 4.2: Representação da tensão DC e da tensão AC e respectivas relações com a corrente. Retirado de [66].	68
Figura 4.3: Ilustração e equação sobre a relação entre a tensão e a corrente quando se aplica uma tensão CA com a frequência angular ω . Retirado de [66].....	68
Figura 4.4: Gráfico de Nyquist. Retirado de [68].	69
Figura 4.5: Diagrama de Bode.	70

Figura 5.1: Perda de capacidade vs. SOC.	74
Figura 5.2: comparação entre baixa corrente e alta corrente. Retirado de [78].	76
Figura 5.3: Modelo de circuito equivalente:(a) 1º ordem e (b) 2º ordem. Retirado de [80].	78
Figura 5.4: Movimento de partículas em direção ao gbest. Retirado de [84].	81
Figura 6.1: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 20% para diferentes ciclos.	82
Figura 6.2: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 35% para diferentes de ciclos.	83
Figura 6.3: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 50% para diferentes ciclos.	83
Figura 6.4: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 65% para diferentes ciclos.	84
Figura 6.5: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 80% para diferentes ciclos.	84
Figura 6.6: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 100% para diferentes ciclos.	85
Figura 6.7: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 20% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.	85
Figura 6.8: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 35% para diferentes células, Cell 12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.	86
Figura 6.9: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 50% para diferentes células, Cell 12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.	86
Figura 6.10: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 65% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.	86
Figura 6.11: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 80% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.	87
Figura 6.12: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 100% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.	87
Figura 6.13: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 20% e com diferentes números de ciclos.	91
Figura 6.14: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 35% e com diferentes números de ciclos.	92
Figura 6.15: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 50% e com diferentes números de ciclos.	92
Figura 6.16: - Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 65% e com diferentes números de ciclos.	93
Figura 6.17: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 80% e com diferentes números de ciclos.	94

Figura 6.18: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 100% e com diferentes números de ciclos.	94
Figura 6.19: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com 0 ciclo e com diferentes SOC's.	95
Figura 6.20: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com 500 ciclos e com diferentes SOC's.	96
Figura 6.21: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com 1000 ciclos e com diferentes SOC's.	97
Figura 6.22: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com 3300 ciclos e com diferentes SOC's.	98

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Características e aplicações das baterias primárias [6].	32
Tabela 2.2: Características e aplicações das baterias secundárias [6].	35
Tabela 2.3: Dados comparativos das baterias tradicionais. Retirado de [7].	43
Tabela 6.1: Parâmetros estimados da Cello6.....	99

Lista de Acrónimos e Siglas

AC	Alternating Current
BoL	Beginning of Life
BMS	Battery Management Systems
CEI	Cathode Electrolyte Interphase
CL	Loss of Conductivity
DC	Direct Current
DEC	Diethyl Carbonate
DMC	Dimethyl Carbonate
DOD	Depth of Discharge
EC	Ethylene Carbonate
ECM	Equivalent Circuit Model
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EKF	Extended Kalman Filter
EoL	End of Life
ESS	Electrical Impedance Spectroscopy
FK	Kalman Filter
GIES	Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy

HPPT	Hybrid Pulse Power Test
IR	Internal Resistance
LAM	Loss of Active Material
Li-ion	Lithium-Ion
LFP	Lithium Iron Phosphate
LMO	Lithium Manganese Oxide
LLI	Loss of Lithium Inventory
LIB	Lithium-Ion Battery
LTO	Lithium-Titanate-Oxide
NMC	Lithium Nickel Cobalt Oxide
NCA	Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide
PEIS	Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy
PSO	Particle Swarm Optimization
PHEV	Plug-in Hybrid Electric Vehicle
RNA	Artificial Neural Network
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SOC	State of Charge
SOH	State of Health

SVM	Support Vector Machine
SVR	Support Vector Regression
VE	Electric Vehicle
VRB	Vanadium Redox Battery

Capítulo 1

1 Introdução

1.1 Enquadramento

Na última década, as baterias de íons de lítio desenvolveram-se rapidamente para atender ao crescente mercado de veículos elétricos e veículos híbridos, devido à sua alta densidade de energia, e ciclo de vida útil mais longo. O seu desempenho é influenciado pelos materiais do eletrodo. No entanto, o ânodo de grafite comercial apresenta limitações em aplicações de alta potência, devido uma baixa taxa de difusão iónica e ao problema de oxidação sob altas densidades de corrente. Por este motivo, grandes esforços são feitos para explorar novos materiais para o eletrodo de alta potência. O ânodo de espinélio (LTO) tem sido estudado como um ânodo ideal para altas potências da bateria de íons de lítio e para armazenar e libertar rapidamente energia [1].

As preocupações com as emissões de dióxido de carbono das centrais de energia baseadas em hidrocarbonetos têm incentivado o interesse por fontes de energia alternativas na esperança de que futuramente os veículos elétricos ganhem uma maior participação de mercado em relação aos veículos a combustão. Os Estados Unidos têm registado um elevado aumento no consumo de lítio desde 1900 considerando apenas as importações. A Figura 1.1 mostra a evolução da produção mundial de lítio desde os primeiros registos até 2019 [2].



Figura 1.1: Consumo de lítio nos Estados Unidos de 1900 a 2007.

Devido à emissão de dióxido de carbono proveniente dos veículos (ligeiros de passageiros e comerciais), muitos países optaram para reduzir essas emissões, promover metas de eliminação gradual de veículos a combustão até 2050.

A poluição do ar causa cerca de 3 milhões de mortes anuais, o que impulsiona a adoção de veículos elétricos (VE's), que eliminam emissões diretas de gases de escape e reduzem gases de efeito estufa, especialmente quando a eletricidade é gerada por fontes renováveis.

Em 2019, os VE's evitaram o consumo de 600 mil barris de petróleo por dia, com previsões de crescimento até 2030. As vendas de VE's aumentaram significativamente, com 2,1 milhões de unidades vendidas globalmente em 2019, e a China representando quase metade do mercado mundial [3].

Contudo, apesar das inúmeras vantagens, as baterias de íons de lítio enfrentam desafios significativos relacionados com o envelhecimento, um fator que afeta o seu desempenho, segurança e vida útil. O envelhecimento da bateria é um processo complexo que resulta de interações químicas, físicas e térmicas que ocorrem durante o ciclo de vida da bateria, influenciado por uma série de factores, como a temperatura, estado de carga e número de ciclos de carga/descarga. Este processo não só compromete a capacidade de armazenamento e a eficiência energética, como também a segurança, com potenciais riscos de falhas catastróficas, como incêndios ou explosões.

A compreensão dos mecanismos de envelhecimento é essencial para otimizar o desempenho das baterias e garantir a fiabilidade das aplicações em sectores críticos [4].

1.2 Motivação e objetivos

A bateria de íões de lítio tem sido utilizada em VE's e em sistemas de produção de energia renovável, como armazenamento estático com objetivo de reduzir as emissões de carbono. No entanto, a degradação e o envelhecimento das baterias impactam diretamente a sua eficiência, segurança e a vida útil.

O envelhecimento das baterias leva à redução significativa da autonomia dos VE's ao longo do tempo, obrigando os proprietários a enfrentar substituições dispendiosas e aumentando o custo total do veículo. 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, são fatores que influenciam a degradação e o envelhecimento da bateria.

Para este trabalho foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Identificar os principais mecanismos de envelhecimento de baterias;
- Analisar os diversos parâmetros que influenciam a degradação da bateria;
- Criar um modelo/metodologia que qualifique a influência de cada parâmetro;
- Simular o comportamento das baterias para diferentes estados de saúde (SOH);
- Propor soluções para minimizar a degradação das baterias.

1.3 Estrutura do trabalho

A dissertação está organizada em sete capítulos. O Capítulo 1 introduz o trabalho, dividido em três seções: na primeira, apresenta-se um enquadramento da tecnologia de baterias de íões de lítio, abordando sua importância e relevância. Em seguida,

discute-se a motivação para a realização deste estudo, além dos objetivos a serem alcançados. Por fim, descreve-se a estrutura do trabalho.

O Capítulo 2 aborda o estado da arte relativo aos tipos de baterias existentes, tanto primárias quanto secundárias, com ênfase especial nos diferentes tipos de baterias de lítio. É realizada uma análise sobre suas principais características e funcionalidades.

No Capítulo 3, explora-se o estado da arte dos mecanismos de envelhecimento das baterias. Discute-se o envelhecimento de calendário e de ciclo, além de se analisaremos mecanismos de degradação específicos para o cátodo e para o ânodo.

O Capítulo 4 foca-se na caracterização do comportamento das baterias e nas definições que identificam o SOH.

Introduz-se o conceito de SOH e são apresentados alguns métodos e técnicas utilizadas para estimar o estado de saúde da bateria.

No Capítulo 5, analisa-se a influência de variáveis como a temperatura, estado de carga (SOC) e corrente na degradação da bateria. São discutidos os efeitos das altas temperaturas e das baixas temperaturas. Também a aplicação de um modelo de circuito equivalente e um algoritmo de otimização são abordados.

O Capítulo 6 apresenta a discussão dos resultados experimentais e estimados, incluindo a comparação entre três tipos de células de bateria.

Por fim, o Capítulo 7 apresenta as conclusões finais do trabalho.

Capítulo 2

Estado da arte

2 Baterias

Uma bateria é um dispositivo que converte a energia química, contida nos seus materiais ativos, diretamente em energia elétrica, por meio de uma reação eletroquímica de oxidação e redução. Apesar de o termo “bateria” ser frequentemente utilizado, a unidade eletroquímica básica é a “célula”. Uma bateria consiste em uma ou mais dessas células, conectadas em série ou em paralelo, ou ambos, dependendo da tensão e corrente de saída desejadas, Figura 2.1.

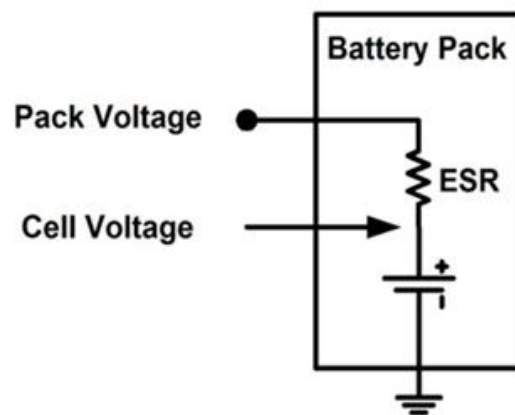


Figura 2.1: Esquema Equivalente da bateria. Retirado de [2].

2.1 Baterias primárias

As baterias primárias são geralmente referidas como células secas. São também conhecidas como baterias não recarregáveis. A célula seca é uma versão modificada da bateria conhecida como de Leclanche, de 1859, de zinco-carbono e molhada, foi introduzida com sucesso em 1888 por Gassner numa versão otimizada.

Esta pilha, de zinco-carbono, também conhecido como carbono-zinco, é uma das mais antigas e das menos caras baterias primárias, fornecendo 1,5 V. Após o desenvolvimento da bateria de Laclanche, as baterias primárias foram evoluindo durante a segunda guerra mundial e o período pós-guerra, com maior desempenho e capacidades dez vezes superior às de zinco-carbono, com o tempo de vida limitado de um ano quando guardadas em locais com temperaturas moderadas.

Atualmente, o período de vida das baterias primárias está entre dois e cinco anos.

A Figura 2.2 apresenta a evolução da utilização de diferentes tipos de baterias primárias ao longo dos últimos anos [6].

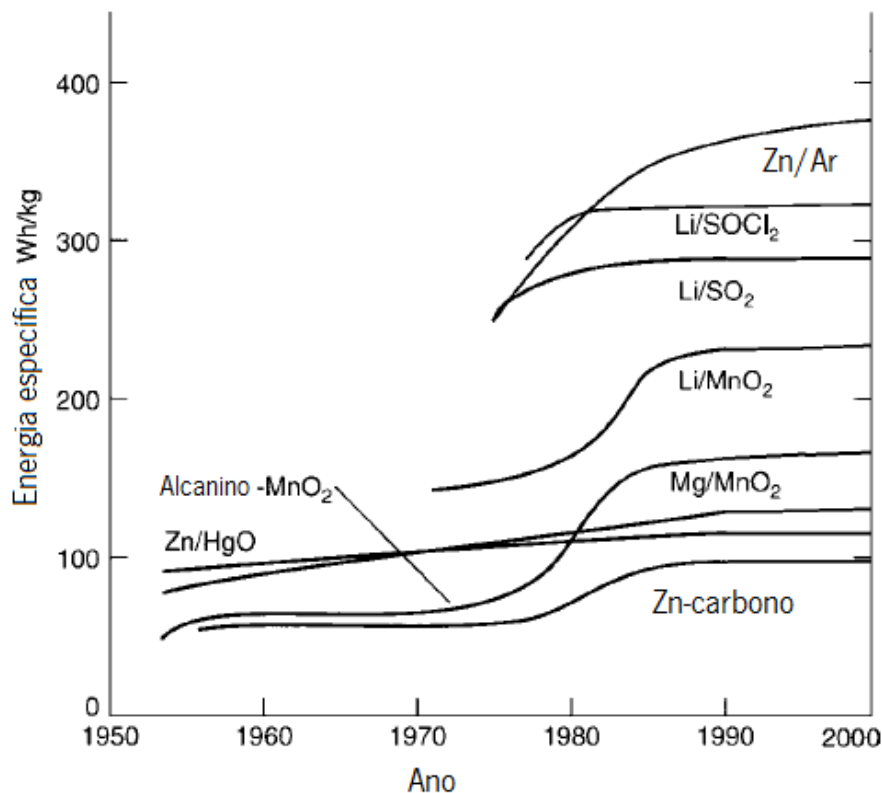


Figura 2.2: Evolução das baterias primárias no século XX. Retirado de [6].

Como podemos observar na Figura 2.2, houve uma série de avanços no armazenamento de energia de baterias primárias até à era do lítio.

Nos anos de 1990, as baterias de íons de lítio primárias foram desenvolvidas, com uma alta densidade energética, maior tensão, maior faixa de operação térmica, maior densidade de potência, maior vida útil e um perfil de curva característica mais plana.

Apesar das baterias de íons de lítio terem muitas vantagens, quando foram lançadas não conquistaram o mercado, devido ao alto custo e riscos. Ao longo dos anos, foram desenvolvidas novas fórmulas, com um padrão mais estável de segurança e com um custo mais reduzido. São apresentados alguns dos principais modelos químicos para as baterias de íons de lítio primárias como: Lítio dióxido de enxofre (LiSO_2), Lítio cloreto de tionila (LiSOCl_2), Lítio cloreto de sulfurila (LiSO_2Cl_2), Lítio dióxido de manganês (LiMnO_2), Lítio dissulfeto ferroso (LiFeS_2) e Lítio óxido de cobre (LiCuO). Além dos modelos comercializados, houve modelos que não foram comercializados, mas contribuíram para aplicações no âmbito militar por terem cátodos solúveis, ou seja, constituídos de líquidos e gases, como o LiSO_2 com uma boa densidade energética e uma tensão nominal de 3,1 V, o LiSOCl_2 com uma tensão nominal aproximada de 3,65 V, maior densidade energética e maior densidade de potência, e o LiSO_2Cl_2 com uma maior segurança e uma baixa densidade energética [7].

A primeira bateria de lítio comercializada com maior segurança foi a LiMnO_2 , que possui uma baixa corrente de descarga, uma boa taxa de capacidade e tensão nominal de 3 V; de seguida as de LiFeS_2 que apresentam uma capacidade de fornecimento de potência maior e um bom desempenho a temperaturas baixas e uma tensão de 1,5 V.

Já a bateria de LiCuO contém uma maior energia específica, e com uma densidade energética e gravimétrica baixa, com uma tensão nominal de 1,5 V.

Tabela 2.1: Características e aplicações das baterias primárias [6].

Bateria	Características	Aplicações
Zinco-Carbono (Zinco/MnO ₂)	Baixo custo, disponível em vários tamanhos	Flashes, rádios portáteis, brinquedos, instrumentos
Magnésio (Mg/MnO ₂)	O tempo de vida longo, e boa capacidade.	Transmissores militares e de aeronaves
Mercúrio (Zn/HgO)	Longo tempo de vida e alta capacidade por volume	Aparelhos auditivos, dispositivos médicos e uso militar.
Mercúrio-Cádmio (Cd/HgO)	Longo tempo de vida e boa performance e baixas e altas temperaturas baixa densidade energética	Aplicações especiais sobre elevadas temperaturas e de longo tempo de vida.
Alcalina (Zn/alcalina/MnO ₂)	Baixo custo, bastante comum e usada e alta performance a baixas temperaturas	Usado na maioria dos equipamentos portáteis a bateria.
Prata/Ar(Zn/O ₂)	Alta capacidade (por peso), cara e longo tempo de vida.	Aparelhos auditivos, relógios, aplicações espaciais e subaquáticas.
Zinco/ Ar (Zn/AgO ₂)	Alta densidade energética, longo tempo de vida e não está dependente das condições ambientais.	Aparelhos militares, aparelhos auditivos, aparelhos médicos e aplicações especiais.
Lítio/cátodo solúvel	Alta densidade energética; longo tempo de vida e boa performance para uma ampla gama de temperaturas.	Máquinas fotográficas digitais.
Lítio/eletrólito sólido	Tempo de vida extremamente longo e bateria de baixa potência.	Aparelhos médicos.

2.2 Baterias secundárias

As baterias secundárias são células recarregáveis. Em 1869, um cientista francês, Gatton Planté, desenvolveu a primeira bateria secundária da história, de chumbo-ácido, capaz de ser utilizada comercialmente. A bateria de chumbo-ácido é composta por um ânodo feito de chumbo esponjoso, um cátodo feito de dióxido de chumbo e um eletrólito composto por uma solução de ácido sulfúrico. Esses componentes facilitam a conversão de energia química em energia elétrica e vice-versa, permitindo que a bateria seja recarregada e usada repetidamente. Durante o processo de descarga, ocorrem reações eletroquímicas nos dois eletrodos que geram um fluxo de elétrons através de um circuito externo. As reações são reversíveis, permitindo que a bateria seja recarregada através da aplicação de uma tensão externa aos eletrodos [8].

Apesar de ser antiga, a bateria de chumbo-ácido é amplamente utilizada devido à sua robustez, sendo que melhorias nas técnicas de fabricação tornaram-na mais eficiente e durável. Ela é utilizada em diversas áreas, como em sistemas de emergência, equipamentos industriais, dispositivos portáteis, como ferramentas, brinquedos, etc. Atualmente, as baterias secundárias são desenvolvidas para veículos elétricos e híbridos. Contêm uma densidade energética e energia específica baixas em relação às baterias primárias [6]. Após alguns anos do desenvolvimento da bateria de chumbo-ácido por Planté, o engenheiro e inventor Sueco Waldemar Jungner produziu a bateria de níquel-cádmio (Ni-Cd), em 1899. No entanto, a sua adoção só aumentou em 1961, quando a Sanyo Electric Co. aprimorou a célula de Ni-Cd selada desenvolvida por Neumann em 1946, proporcionando um maior desempenho, com equilíbrio entre sobrecarga e descarga excessiva [7].

A Figura 2.3 mostra a influência da temperatura na energia específica de diferentes baterias. Podemos observar que as baterias de íon de lítio se destacam em comparação com as outras, seguidas pelas de zinco/óxido de prata em termos de energia específica, com a capacidade de armazenar mais energia e terem dimensões mais reduzidas [6].

A Tabela 2.2 mostra as principais características das baterias referidas na Figura 2.3.

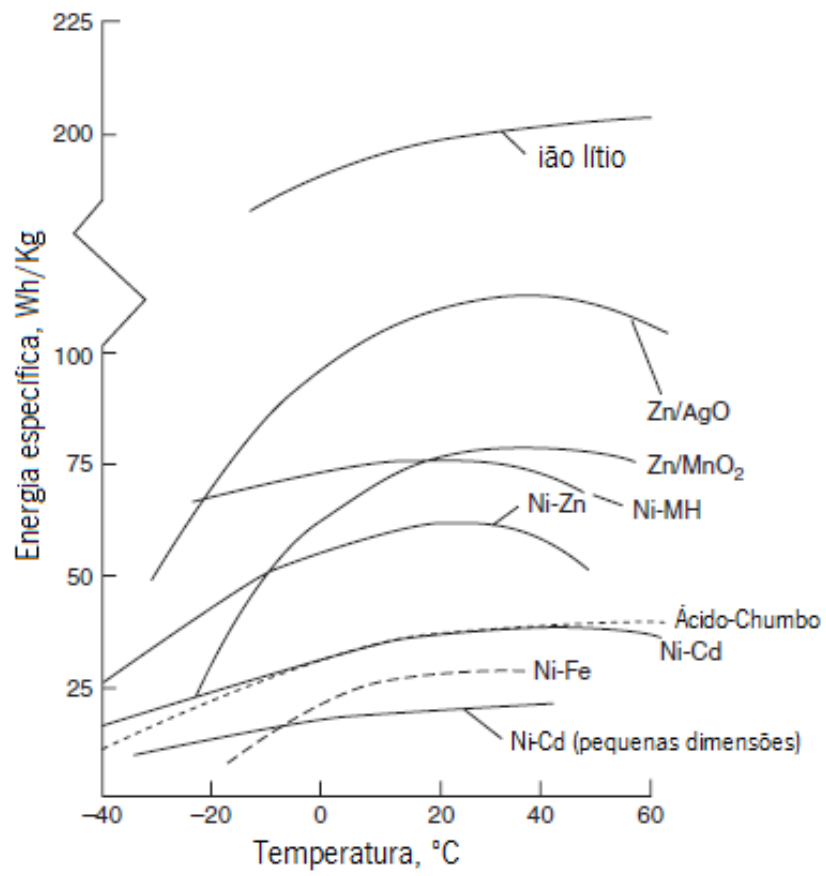


Figura 2.3: Influência da temperatura na energia específica das baterias secundárias a uma taxa de descarga de C/5. Retirado de [6].

Tabela 2.2: Características e aplicações das baterias secundárias [6].

Bateria		Caraterística	Aplicações
Chumbo-Ácido	Automóvel	Popular, baixo custo, baixa energia específica, altas taxas a baixas temperatura.	Carros de golf, tratores, micro veiculos elétricos.
	Tração(energia de movimento)	Desenhadas para funcionarem de 6 a 9h.	Camiões, carros elétricos e híbridos.
	Estacionário	Desenhadas para tempos de vida.	Energia de emergência, UPS, luzes de emergência.
	Portátil	Selado, fácil manutenção, baixo custo, ciclos de vida moderados.	Ferramentas portáteis, pequenos aparelhos e dispositivos eletrônicos portáteis.
Níquel-Cádmio	Portátil	Selado, boa performance a baixas temperaturas, bom ciclo de vida.	Ferramentas portáteis, pequenos eletrodomésticos, equipamento de fotografia.
	Industrial	Excelentes ciclos de vida, boa performance com altas taxas.	Aplicações industriais e de emergência, equipamentos de comunicação.
Níquel-hidreto metálico		Selado, não necessita de manutenção, altas capacidades, alta densidade energética e de potência.	Dispositivos portáteis, veículos híbridos.
Níquel-Ferro		Durável (longa vida), baixa energia específica.	Materiais de mão, aplicações estacionárias, veículos híbridos.
Níquel-Zinco		Alta energia específica, ciclo de vida elevado, alta capacidade.	Bicicletas, scooters.
Prata-Zinco		Alta energia específica, ciclo de vida baixo, alta capacidade, alto custo.	Drones, submarinos, equipamentos militares e espaciais.
Prata-Cádmio		Alta energia específica, boa retenção de carga, alto custo, ciclo de vida moderado.	Aparelhos portáteis leves e com necessidade de baterias de alta capacidade, satélites.
Níquel-hidrogénio		Longo ciclo de vida.	Aplicações aeroespaciais.
Baterias "primárias" recarregáveis à temperatura ambiente		Baixo custo, boa capacidade de retenção, ciclo de vida limitado.	Aplicação em células cilíndricas, aparelhos eletrônicos de consumo a baixas temperaturas.
Ião de lítio		Alta densidade energética e energia específica, longo ciclo de vida, capacidade alta.	Dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e híbridos, aplicações espaciais, armazenamento de energia elétrica.

2.2.1 Bateria de chumbo-ácido

As baterias de chumbo-ácido, inventadas em 1859, são as baterias mais antigas e mais desenvolvidas [8]. Com o crescimento de fontes de energia renováveis, as baterias de chumbo-ácido têm sido utilizadas como fonte de armazenamento de energia. A bateria de chumbo-ácido tem como vantagens: baixo custo (matérias-primas), processo de produção simples, tecnologia de recuperação madura e desempenho estável. Embora a bateria de chumbo-ácido seja amplamente utilizada, ela possui como desvantagem uma vida útil curta. A sua eficiência e a capacidade diminuem com o tempo e o uso [9]. No entanto, têm algumas deficiências críticas, como uma baixa densidade de energia ($30\text{-}45 \text{ Wh kg}^{-1}$) com grande volume, massa e alta toxicidade de chumbo [10].

Uma típica célula de bateria de chumbo-ácido é composta por uma esponja metálica ânodo de chumbo, um cátodo de dióxido de chumbo e um eletrólito de solução de ácido sulfúrico, Figura 2.4.

A única preocupação com este tipo de bateria está na utilização de componentes de metais pesados, tóxicos e perigosos para o ambiente [8].

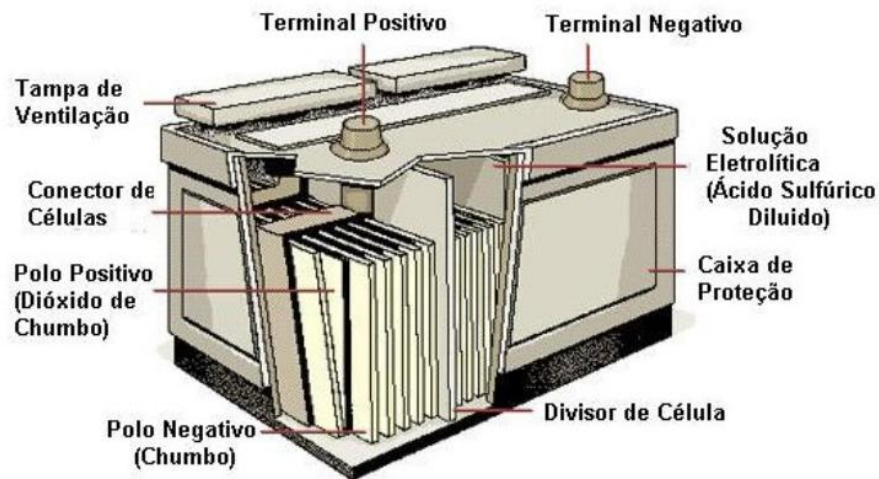


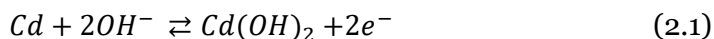
Figura 2.4: Bateria de chumbo ácido. Retirado de [11].

2.2.2 Bateria de níquel-cádmio

A bateria de níquel-cádmio (Ni-Cd) foi primeiramente desenvolvida pelo sueco Waldemar Jungner em 1899. Utilizam um eletrodo positivo de hidróxido de níquel (Ni(OH)_2), um eletrodo negativo de cádmio (Cd) e um eletrólito alcalino, de hidróxido de potássio (KOH) [12]. As baterias de Ni-Cd, quando comparadas com a bateria de chumbo-ácido são mais robustas.

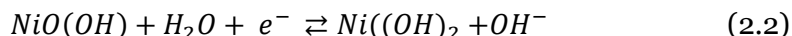
Tem como vantagens: longo ciclo de vida, melhor relação peso-potência, resistentes ao congelamento e a altas temperaturas, podem ser totalmente descarregadas e são menos afetadas por sobrecargas. No entanto, a bateria de níquel-cádmio tem um custo elevado; além disso, a presença de cádmio apresenta um risco para o meio ambiente e para a saúde humana se não for manuseado e descartado adequadamente. A toxicidade do cádmio pode causar danos nos rins, pulmões, ossos e sistema nervoso.

Durante o processo de descarga, ocorre uma reação química no ânodo onde o cádmio metálico é oxidado a hidróxido de cádmio. A sua reação é representada pela equação (2.1), [13][14].

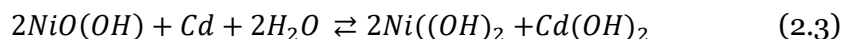


A sua reação no cátodo ocorre quando o hidróxido (óxido) de níquel (III) reduz a hidróxido de níquel (II) hidratado.

A sua reação é representada pela equação (2.2).



A reação global que ocorre durante a descarga é representada na equação química (2.3). Essa reação é responsável pela produção de energia elétrica utilizável pela bateria.



A Figura 2.5 mostra a representação de uma bateria de níquel cádmio.

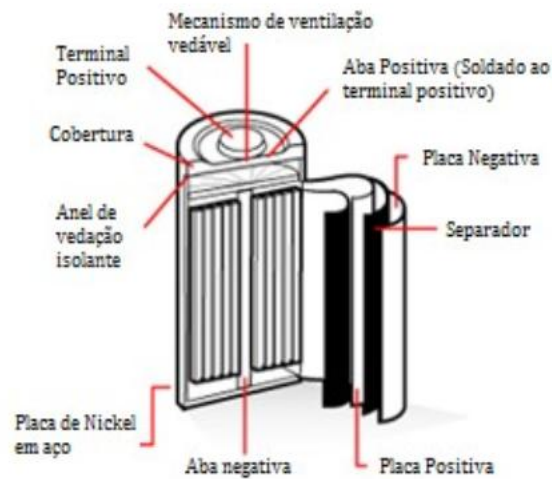


Figura 2.5: Exemplo de bateria de Níquel Cádmio. Retirado de [11].

2.2.3 Bateria de sódio-enxofre (NaS)

A bateria de sódio-enxofre (NaS) é uma bateria de alta temperatura, que funciona a 300° e utiliza um eletrólito sólido, tornando-a única entre as células secundárias comuns, Figura 2.6. Um eletrodo é de sódio fundido e o outro de enxofre fundido [15]. As baterias de NaS têm grandes densidades de energia e de potência, bem como um longo ciclo de vida útil, de até 15 anos. Estas características, tornam estas baterias atrativas como dispositivos de armazenamento em grande escala. Contudo, à exceção do elevado custo, o maior inconveniente é que é necessária uma fonte de calor que utilize a energia armazenada da própria bateria, reduzindo parcialmente o desempenho da bateria [8].

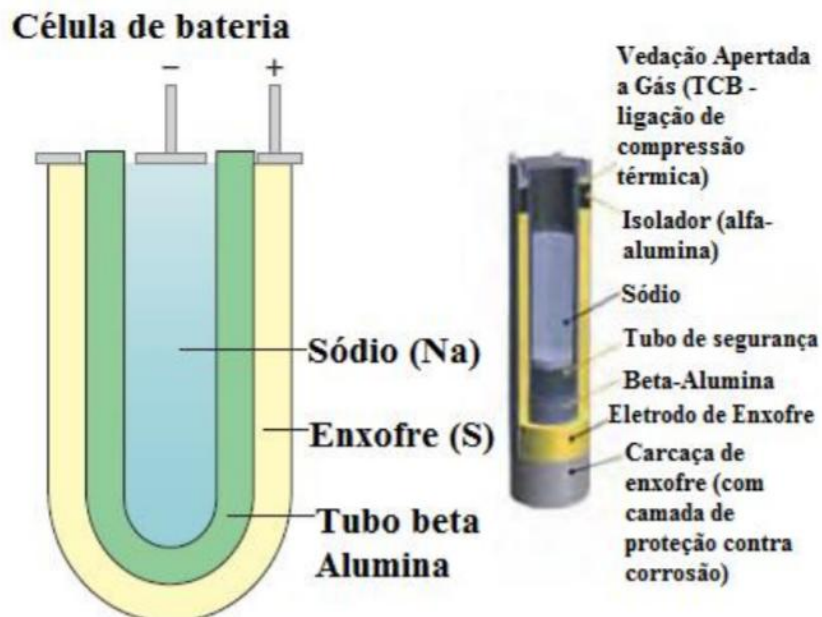


Figura 2.6: Exemplo de bateria de sódio-enxofre. Retirado de [16].

2.2.4 Bateria de metal-ar

As baterias de metal-ar são uma família de células eletroquímicas baseadas na oxidação do metal e redução do oxigênio, apresentando grande vantagem em relação à densidade de energia, que teoricamente é cerca de 3 a 30 vezes maior que a das baterias comerciais de íons de lítio. As baterias de ar de lítio e as baterias de ar de sódio são dois tipos de baterias de metal-ar que têm sido alvo de um maior interesse [17]. A alta densidade de energia e o baixo custo das baterias de metal-ar tornam-nas ideais para muitas aplicações como baterias primárias. No entanto, as baterias recarregáveis metal-ar ainda necessitam de mais desenvolvimento, já que atualmente só podem funcionar durante algumas centenas de ciclos com eficiência inferior a 50% [8].

2.2.5 Bateria de fluxo

A bateria de fluxo, ou de eletrólito de fluxo, é um cruzamento entre uma bateria convencional e uma célula de combustível. Tem eletrodos como uma bateria convencional, onde a reação eletroquímica responsável pela produção ou armazenamento de carga ocorre num eletrólito.

No entanto, os reagentes químicos responsáveis pela reação eletroquímica e o produto dessa reação são armazenados em tanques separados por uma membrana, como ocorre numa célula de combustível [15]. Em comparação com as baterias convencionais, a principal vantagem da bateria de fluxo típico são as redox de vanádio (VRB) e de brometo de zinco ($ZnBr_2$).

As baterias de fluxo têm como principais aplicações as utilizações estacionárias [8].

2.2.6 Baterias de níquel hidreto metálico (NiMH)

As baterias de níquel hidreto metálico surgiram na década de 1970 como uma forma de armazenar o hidrogénio em bateria de hidrogénio-níquel [16]. As baterias de níquel hidreto metálico são consideradas como as sucessoras das baterias de níquel-cádmio. A principal diferença para as baterias de níquel-cádmio está na utilização do hidrogénio absorvido na forma de hidreto metálico como material ativo do ânodo em vez do cádmio, com a vantagem de serem usados metais não tóxicos e de possuírem uma alta densidade de energia, Figura 2.7, [18].

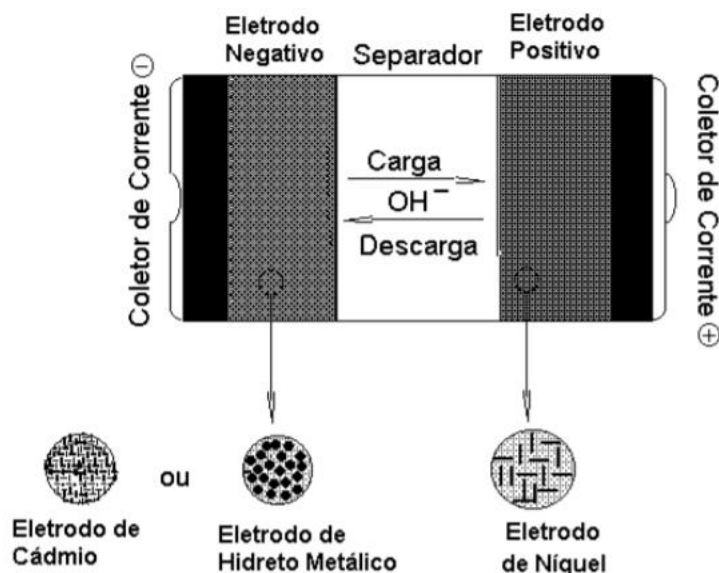


Figura 2.7: Exemplo de uma bateria de níquel hidreto metálico. Retirado de [18].

Nas baterias de níquel hidreto metálico, no estado carregado, o hidrogénio armazenado na forma de hidreto numa liga é o material ativo do eletrodo negativo. Esta liga é capaz de armazenar hidrogénio reversivelmente, absorvendo e

dissolvendo este reagente quando a bateria é carregada ou descarregada, respectivamente [18].

2.2.7 Bateria de íões de lítio (Li-ion)

O lítio é considerado como o metal mais leve de todos. Atualmente, as baterias de lítio fornecem energia a dispositivos médicos, bens de consumo e industriais, além de armazenarem energia gerada pelas centrais elétricas [19].

Uma bateria de íões de lítio é um sistema eletroquímico dinâmico e variável, com comportamento não linear e mecanismos internos relativamente complicados [20]. Em 1912, o físico-químico americano Gilbert Newton Lewis começa a história de baterias de íões de lítio fazendo as primeiras pesquisas com baterias de lítio metálico [19]. Na década de 1970, ocorreu a difusão de alguns produtos eletrônicos de consumo, como relógios eletrônicos, brinquedos e câmaras, que requeriam baterias, capazes de fornecer a energia necessária, de pequeno tamanho e volume e a um preço razoável. As primeiras baterias de íões de lítio comercializadas eram do tipo primárias (não recarregáveis). No entanto, houve um sucesso com as baterias primárias, que estimulou o interesse em desenvolver sistemas de baterias secundárias ou recarregáveis baseadas na mesma tecnologia de íões de lítio [21].

Na década de 1980, o químico americano John B. Goodenough liderou uma equipa de investigação da Sony na produção de uma versão mais estável da bateria de lítio recarregável. Em 1991, a primeira bateria recarregável de lítio baseada com ânodo de Grafite (C) e cátodo de óxido de cobalto de lítio ($LiCoO_2$) foi comercializada pela Sony.

Em 2019, o americano John B. Goodenough, o britânico-americano M. Stanley Whittingham e o japonês Akira Yoshino foram os vencedores do Prémio Nobel de Química por desenvolvimentos nas baterias de íões de lítio. John B. Goodenough, aos 97 anos, tornou-se a pessoa mais velha a ganhar um Nobel [22].

As baterias de íões de lítio consistem de 4 componentes fundamentais: cátodo, ânodo, eletrólito e separador, esquematizados na Figura 2.8. O cátodo é feito de óxido de lítio que atua como material ativo e faz com que o lítio se quebre em íões de lítio e eletrões. A grafite é utilizada no ânodo como uma estrutura estável para armazenar íões de lítio quando a bateria está carregada. O eletrólito é utilizado como um meio de transferência dos íões de um lado para o outro lado internamente, mas

não permite que o eletrão se mova através dele. Para evitar que o cátodo e o ânodo entrem em contacto entre si, um separador é inserido no meio, atuando como uma barreira [23].

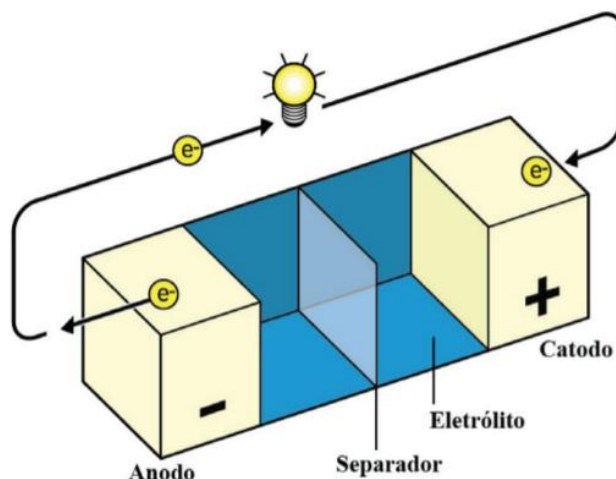
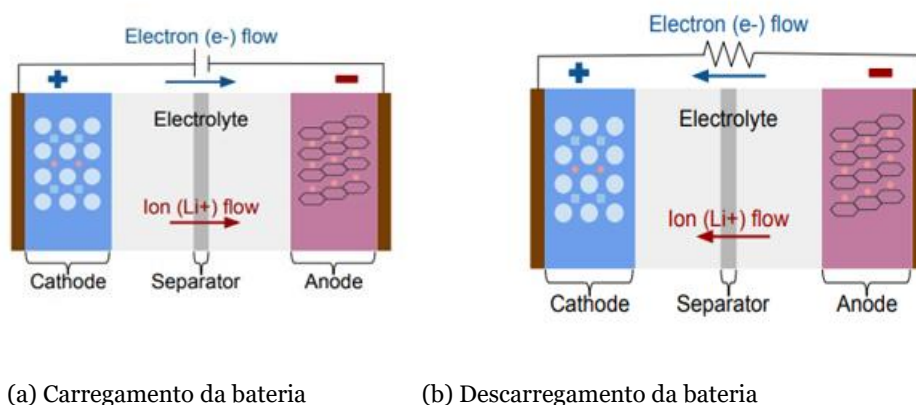


Figura 2.8: Componentes de bateria de íões de lítio. Retirado de [19].

A Figura 2.9 (a) e (b) mostra como os íões de lítio e os eletrões fluem numa bateria de íões de lítio durante os estados de carregamento e de descarregamento, respetivamente.



(a) Carregamento da bateria

(b) Descarregamento da bateria

Figura 2.9: Processo de carregamento e descarregamento da bateria de íões de lítio. Retirado de [23].

As baterias de íões de lítio devido ao seu alto potencial têm despertado interesse para fornecer armazenamento de energia eficiente e sustentabilidade ambiental [24]. As baterias de íões de lítio também são utilizadas para veículos elétricos e híbridos devido à alta densidade energética específica (é de cerca do dobro da densidade

energética da bateria de níquel hidreto metálico ou níquel-cádmio), longa vida útil e baixa autodescarga. [24],[25].

A Tabela 2.3 apresenta uma comparação entre as diferentes tecnologias de baterias.

Tabela 2.3: Dados comparativos das baterias tradicionais. Retirado de [7].

Características	Tecnologia de Bateria			
	Chumbo-ácido	Níquel-Cádmio	Níquel Hidreto Metálico	Iões de Lítio
Densidade de energia (Wh/Kg)	25 – 70	50 -75	75 -150	350 -600
Densidade de potência (W/Kg)	80 – 150	200 – 500	250 – 400	150 -230
Rendimento (%)	70 – 90	70 -90	70 – 90	75 – 90
Capacidade cíclica (nº de ciclos)	2000 – 2500	2000 – 3500	1000 -1500	2500 – 4500
Tempo de vida útil (Anos)	5 -15	10 -15	8 -13	12 - 20

A Figura 2.10 mostra as densidades de energia e de potência para diferentes baterias. As baterias de iões de lítio apresentam as maiores densidades de energia e de potência. É importante lembrar que as baterias de chumbo-ácido, níquel-cádmio e níquel hidreto metálico contribuíram para o desenvolvimento e evolução das baterias nos sistemas de armazenamento de energia.

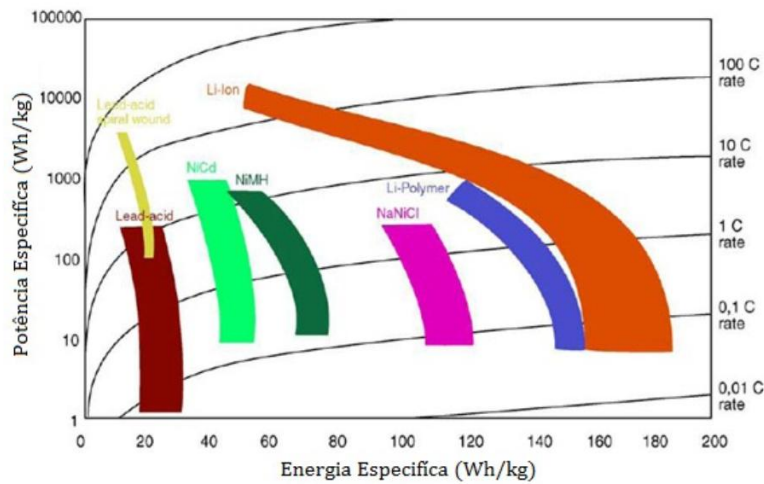


Figura 2.10: Comparação de densidades específicas de energia e potência para as diferentes baterias. Retirado de [11].

2.3 Baterias de lítio

Existem diferentes tipos de baterias de lítio. Ião de lítio é o nome genérico para os materiais ativos dessas baterias. Para se referir aos diversos tipos de baterias de ião de lítio usam-se os símbolos dos elementos químicos ou então abreviaturas mnemônicas.

Na Figura 2.13 são mostrados gráficos comparativos com algumas características das diferentes tecnologias de baterias de lítio, sendo que uma maior área colorida representa uma melhor combinação de características de cada tecnologia. São comparados os parâmetros Capacidade, Potência, Segurança, Desempenho, Vida útil e Custo, considerados como os principais fatores distintivos nas baterias de lítio [16].

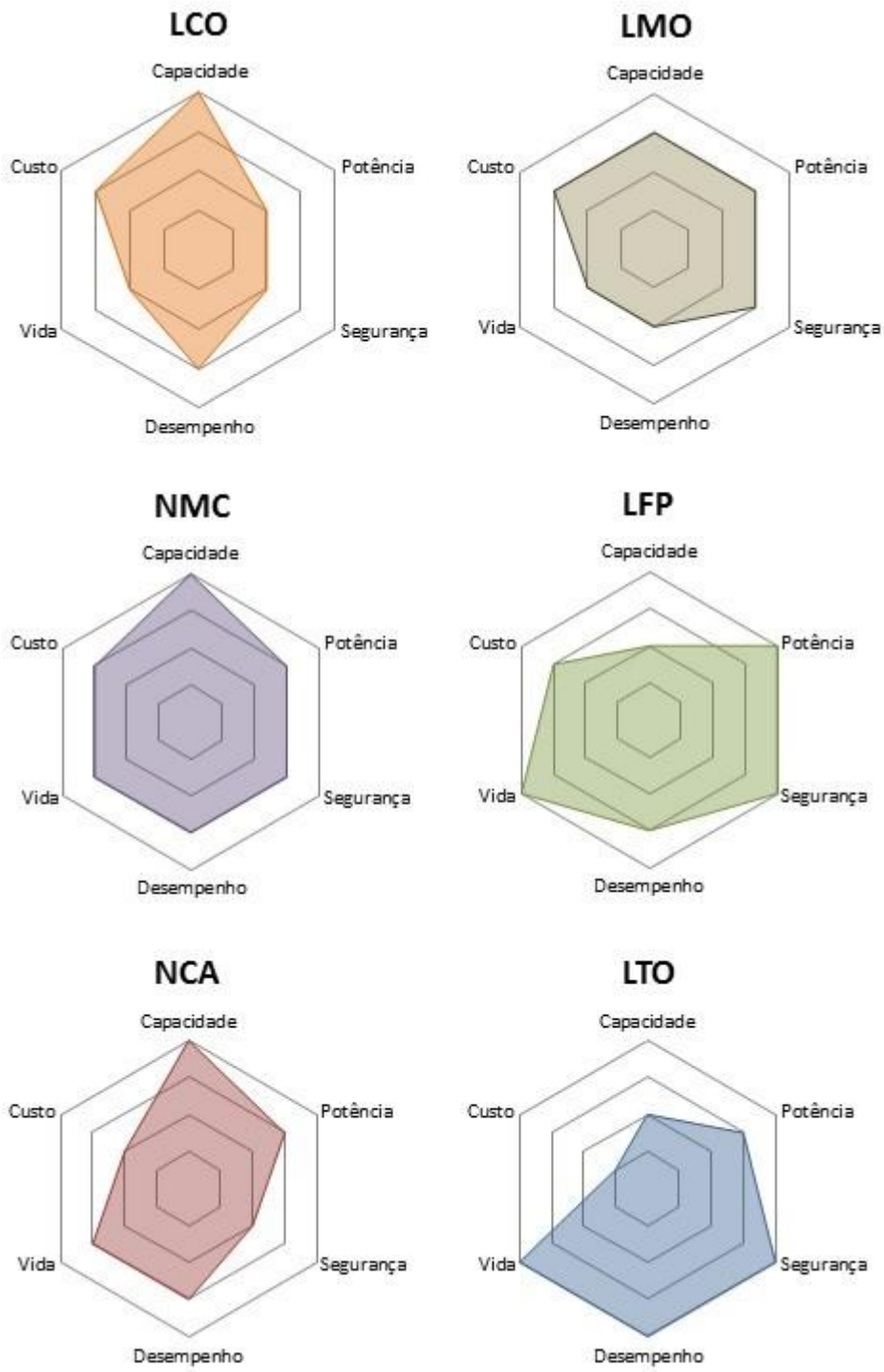


Figura 2.11: Comparação das várias baterias de lítio; LCO (a), LMO (b), NMC (c), LFP(d), NCA (e), LTO (f). Adaptado de [16].

2.3.1 Óxido de lítio cobalto (LiCoO₂) – LCO

Óxido de cobalto e lítio destaca-se pela sua alta densidade energética e simplicidade de produção, sendo utilizado em aparelhos móveis como telemóveis, tablets, laptops e câmaras. Esta bateria é composta por um cátodo de óxido e lítio e um ânodo de carbono grafítico. No entanto, o seu custo elevado, devido a baixa disponibilidade do cobalto, restringe a sua aplicação em veículos elétricos. Entre as suas desvantagens estão tempo de vida relativamente curto, baixa estabilidade térmica e capacidade de carga limitada (potencia específica) [70].

2.3.2 Óxido de lítio manganês (LiMn₂O₂) – LMO

Óxido de lítio manganês apresenta uma estrutura spinélio em tridimensional que reduz a resistência interna, permitindo correntes de carga e descarga mais altas em comparação com outras baterias. Além disso, a sua estrutura (espinélio) proporciona alta estabilidade térmica e segurança. No entanto, apresenta como desvantagens uma menor capacidade durante a descarga e um tempo de vida útil mais curto [70].

2.3.3 Fosfato e lítio (LiFePO₄) - LFP

Em 1996, uma equipa da Universidade do Texas descobriu que o fosfato de ferro e lítio poderia ser utilizado como material catódico para as baterias recarregáveis de íons de lítio, Figura 2.11. Atualmente estas baterias estão disponíveis no mercado com tensão nominal de 3.2 V. Têm como benefícios uma alta corrente nominal e longa vida útil, além de boa estabilidade térmica, elevada segurança e maior tolerância a operações em condições acima das especificações [5]. Os fosfatos apresentam uma temperatura de operação de -30°C a + 60°C e uma capacidade teórica de 120-140 mAh/g [16].

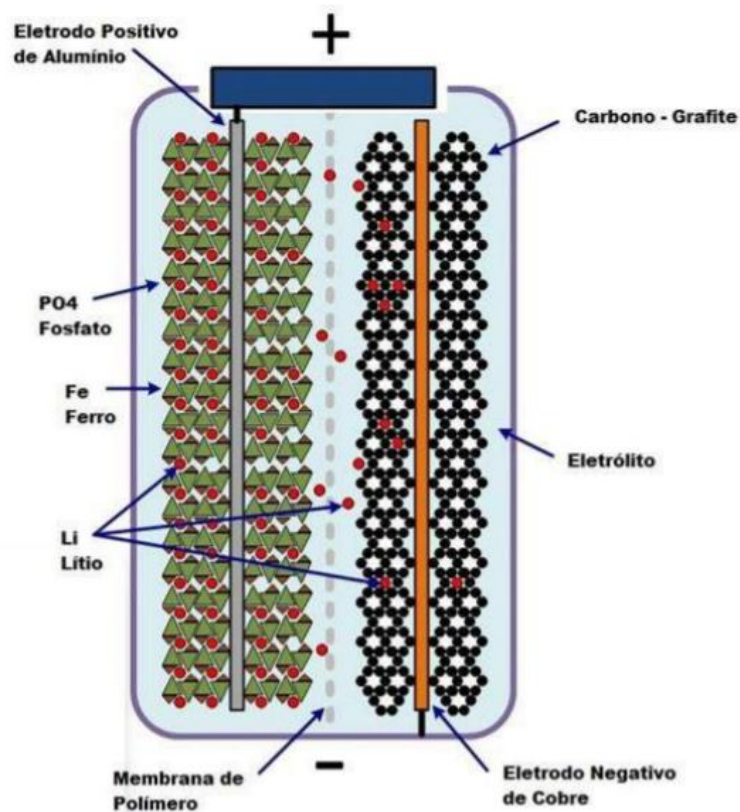


Figura 2.12: Bateria de Fosfato de Ferro e Lítio. Retirado de [16].

2.3.4 Óxido de cobalto, manganês, níquel e lítio (LiNiMnCoO_2) - NMC

Nestas baterias, os cátodos são produzidos a partir da mistura de óxidos de cobalto, manganês, níquel e lítio (NMC). As especificações da bateria NMC são definidas pela combinação de níquel e manganês, o níquel é conhecido por sua já que o primeiro é alta energia específica, embora apresenta baixa estabilidade, enquanto o manganês contribui com uma estrutura que proporciona baixa resistência interna [16].

O ânodo à base de silício permitirá atingir os 4.000mAh, mas com capacidade de carga reduzida e ciclo de vida mais curto. O silício adicionado ao grafite tem a desvantagem de tornar a célula mecanicamente instável [1].

A combinação de níquel e manganês aprimora os pontos fortes um do outro, tornando a bateria NMC a mais bem-sucedida e adequada para veículos elétricos dentro da família das baterias de íons de lítio, com alta energia específica e excelentes características térmicas.

2.3.5 Óxido de alumínio, cobalto, níquel e lítio (LiNiCoAlO_2) - NCA

A bateria de óxido de alumínio-níquel-cobalto e lítio (NCA), surgiu em 1999 para aplicações especiais. Partilha com a bateria NMC algumas características, como uma alta energia específica, uma potência específica razoavelmente boa e uma longa vida útil. Como desvantagens, há a referir a segurança e o custo.

A adição de alumínio promove a estabilidade térmica da bateria NCA [5], [16].

2.3.6 Titanato de lítio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) - LTO

A utilização das baterias com ânodo de titanato de lítio (LTO), Figura 2.12, surgiu por volta de 1980. O cátodo pode ser óxido de manganês de lítio ou NMC. Estas baterias apresentam valores de tensão nominal de célula de 2.40V, podendo ser carregadas rapidamente e fornecem altas correntes de descarga, com um elevado número de ciclos de vida e grande estabilidade térmica, sendo, porém, uma tecnologia dispendiosa [1].



Figura 2.13: Baterias de titanato de lítio. Retirado de [5].

Capítulo 3

3 Mecanismos de envelhecimento das baterias

A principal preocupação em torno da utilização da bateria de íons de lítio (LIB) está no seu mecanismo de envelhecimento e degradação. Há diversa literatura que estuda as razões destes processos, sendo que a reação química interna é uma das razões apontadas, de explicação complexa. O envelhecimento da bateria é causado por fatores ambientais externos e fatores internos [26]. Os fatores externos referem-se em ambiente que a bateria está em operação, sendo a temperatura um dos mais relevantes. A taxa de carga e descarga, profundidade de descarga (DOD), e a tensão de corte de carregamento [27] são ainda outros dos fatores operacionais que influenciam o envelhecimento e a degradação da bateria. Os fatores internos são influenciados por três mecanismos: a perda de inventário de íons de lítio (LLI), a perda de ânodo/cátodo de material ativo (LAM) e a perda de condutividade (CL).

O LLI inclui a formação de filmes de interface SEI (interface eletrolítica sólida) e de espessamento contínuo, formação de CEI (interface eletrolítica catódica), autodescarga da bateria, etc [28].

O LAM abrange a decomposição do material do ânodo, a decomposição do material do cátodo e a decomposição do material do eletrólito [26].

O CL define-se como o aumento da resistência ôhmica devido a degradação no contato do eletrodo ou na condução do eletrólito [29].

O desempenho das LIB's tende a degradar-se com o tempo e com o uso. Existe dois tipos de envelhecimento das LIB's: envelhecimento de calendário e envelhecimento de ciclo.

3.1 Envelhecimento de calendário

O envelhecimento de calendário refere-se à degradação da bateria por causa da sua idade, sendo a proporção irreversível da capacidade perdida durante a vida da bateria, independentemente de esta estar a ser usada ou não. Em outros termos, é a capacidade perdida durante o armazenamento devido à autodescarga [4], [30].

Este fenômeno é influenciado pela temperatura e pelo SOC (State of Charge) durante o armazenamento [31].

Temperaturas altas favorecem reações químicas indesejáveis, que pode levar à perda de lítio, o que diminui a capacidade da bateria. Já temperaturas baixas podem fazer alterar a química da bateria.

3.2 Envelhecimento de ciclo

Quanto mais ciclos de carga e descarga a bateria executa mais ela perde a sua capacidade e mais se degrada. Este tipo de envelhecimento tem a ver com o maior ou menor número de ciclos de descarga e carga que uma bateria pode sofrer até a um estado de saúde aceitável. O envelhecimento é uma consequência direta do modo de utilização, das condições de temperatura e das solicitações da bateria. Todos os fatores descritos anteriormente relativamente ao envelhecimento da bateria pela idade também exercem influência neste contexto. Um dos fatores determinantes de número de ciclos alcançados é a temperatura. Neste tipo de degradação, o envelhecimento é função do número de ciclos e não do tempo, normalmente o número de ciclos crítico é avaliado quando a célula perde 20% da sua capacidade inicial [31], [32]. Outros fatores são a tensão de carga/descarga e os picos de corrente.

3.3 Mecanismos de degradação

Como foi mencionado anteriormente, a bateria degrada-se ao longo do tempo (envelhecimento de calendário) reduzindo continuamente o seu desempenho, e com o uso (envelhecimento de ciclo).

A degradação é um fenômeno químico que não só reduz a capacidade da bateria, mas também aumenta a resistência da bateria e a impedância, o que pode levar a temperaturas de funcionamento maiores e correntes de saída mais baixas [23], [32].

3.3.1 Degradação do ânodo

Atualmente, a maioria dos elétrodos negativos são compostos de grafite, carbono, titanato ou silicone. A maioria das baterias de íons de lítio comerciais utilizam ânodos carbonáceos, materiais à base de grafite, conforme apresentado na Figura 3.1. O material do grafite contribui para as características do envelhecimento e na segurança de uma bateria. O ânodo de grafite da bateria de íons de lítio é teoricamente instável, pois a tensão de trabalho de ânodo de grafite é de cerca de 0,05V, que opera fora da janela de tensão de eletroquímica estabilizada do eletrólito orgânico líquido convencional, que é cerca de 1V-4,5V, conforme mostrado na Figura 3.2 [28], [31].

O principal fator de envelhecimento do eletrodo negativo de grafite é a formação da SEI, expansão do volume do ânodo, metalização do lítio, perda de contato e redução de íons de metais de transição. A interfase é criada naturalmente durante o primeiro carregamento, especificamente durante o primeiro ciclo provocando a rápida degradação da capacidade da bateria, e 10% da capacidade original é consumida na formação da SEI irreversível [33]. A SEI é formada a partir da redução com lítio do eletrólito (L_iPF_6) e os seus solventes (Carbonato de Etileno -EC, Carbonato de Dietileno - DEC, Carbonato de Dimetilo - DMC) [30], ou seja, a SEI resulta da reação do ânodo com o eletrólito durante a fase de formação [32]. Nos primeiros ciclos da bateria a formação da SEI no ânodo é importante, pois o seu papel é proteger o eletrodo negativo de possíveis corrosões e o eletrólito de reduções, ou seja, evitar a decomposição excessiva do eletrólito no futuro, permitindo ainda a passagem de íons de lítio [31], [34]. A SEI, além de exercer um papel protetor, também consome a carga de forma irreversível [35], não sendo estável devido à tensão de bateria de íons de lítio que opera fora da janela de estabilidade de eletrólitos. Durante o processo de carregamento e descarregamento haverá crescimento da SEI, causando uma perda de lítio e, posteriormente, uma perda de capacidade e uma decomposição do eletrólito, e essa perda é considerada como a principal fonte de envelhecimento no eletrodo negativo durante o armazenamento [31], [34].

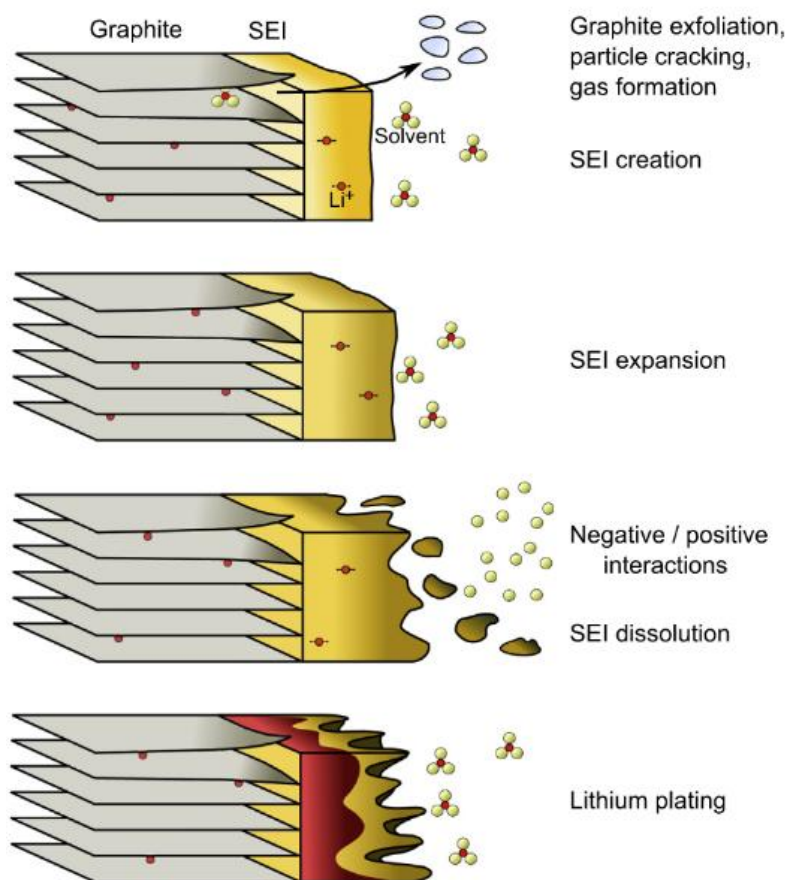


Figura 3.1: Demonstração esquemática dos mecanismos da degradação: desvanecimento da capacidade e aumento da SEI. Adaptada de [31].

A SEI é transmeável com os íões de lítio, e alguns elementos carregados como aniões, eletrões e elementos neutros (solventes). Após a sua difusão, haverá uma interação do solvente com o grafite que levarão a uma esfoliação do grafite, o que, durante o período de armazenamento e com uma elevada tensão, pode levar à criação de gás que pode rasgar a SEI. Este fenómeno acontece quando a SEI é degradado, o que levará a uma redução contínua da capacidade disponível da bateria e a um aumento da resistência interna da bateria [31], [30]. A formação da camada SEI acontece tanto no cátodo quanto no ânodo [28], [34].

Os fenómenos que ocorrem durante a utilização ou armazenamento da bateria e que degradam a SEI são devidos à temperatura, e aos elevados SOC (State of Charge > 80%).

Além disso, uma elevada temperatura pode influenciar a camada a dissolver-se e criar sais de lítio, aumentando a impedância negativa do eletrodo, enquanto baixas temperaturas levarão a uma diminuição de lítio dentro da camada e da grafite.

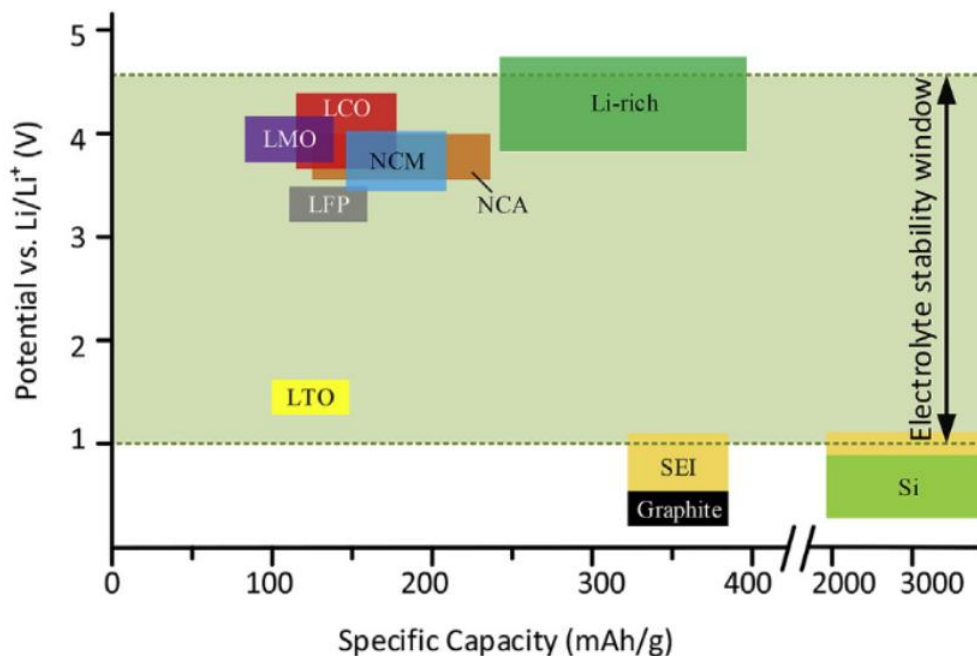


Figura 3.2: Capacidade específica e tensão de materiais ativos em baterias de íons de lítio. Retirado de [28].

É importante notar que o crescimento da SEI é contínuo ao longo de toda a vida da bateria porque não exerce adequadamente o seu papel protetor, a reação da redução do eletrodo continua a ocorrer implicando novas perdas de lítio durante os ciclos [31], [36].

3.3.2 Degradação do cátodo

Atualmente, os LMO, LFP, NCM são usados na maior parte das baterias de íons de lítio de alta energia e alta potência para substituição do LCO como material catódico, interessantes em termos de custo, abundância e desempenho. Os principais mecanismos de envelhecimento que afetam o LMO são a perda do material ativo por dissolução do manganês e a deformação estrutural causada pela distorção de Janh-Taller [30], [37].

Em comparação com o LCO, o LFP, devido à sua estrutura olivina e composição química, os seus elétrodos têm uma alta estabilidade térmica e uma baixa toxicidade, o que aumenta a segurança das baterias de íões de lítio.

Por essas razões, o LFP é utilizado atualmente em veículos comerciais, devido ao longo ciclo de vida, longa vida útil de armazenamento, baixo preço e elevada segurança. O mecanismo que mais impacta na perda da capacidade do eletrodo LFP é o isolamento de partículas que é causado pela formação de filmes altamente resistentes de fluoreto de lítio (LiF) à sua superfície [30], [39].

O cátodo NCM dispõe uma alta densidade de energia e baixo preço, e atualmente é um dos materiais promissores para baterias de íões de lítio utilizadas em veículos de passageiros. Os seus principais mecanismos resumem-se a: mudança de volume durante o ciclo de carga e descarga, dissolução de íões de metais de transição e geração de filme SEI por reação lateral entre materiais catódicos e o eletrólito [28]. Em comparação com o material de carbono negativo, o envelhecimento do material positivo é catalisado por temperaturas altas, alto SOC, altas taxas de carga e descargas, etc [40].

A Figura 3.3 mostra uma visão geral dos principais mecanismos de degradação para materiais catódicos.

Análises feitas no eletrodo positivo, mostraram que não há nenhuma alteração evidente da sua morfologia após o envelhecimento para todos os níveis de utilização da bateria (isso indica que não há degradação maciça do material positivo numa escala observável) [31], [41].

No entanto, um par de mudanças nos materiais catódicos pode afetar o desempenho, bem como o ciclo e a vida útil das células de íões de lítio, tais como [42]:

- Envelhecimento do material ativo.
- Degradação ou alteração dos componentes do eletrodo como agentes condutores, aglutinantes, corrosão do coletor de corrente.
- Decomposição e formação de filme de eletrólitos.
- Interação de produtos de envelhecimento com o eletrodo negativo.

Os efeitos citados acima não ocorrem separadamente e não são discutidos independentemente uns dos outros.

Eles são sensíveis e dependem da química da célula individual do eletrodo e do design da célula, bem como as condições de ciclo e de armazenamento [43].

O desvanecimento da capacidade do material ativo positivo pode ser resumido em três princípios básicos [43]:

- Mudanças estruturais durante o ciclo.
- Reação de decomposição/dissolução química.
- Modificação da superfície.

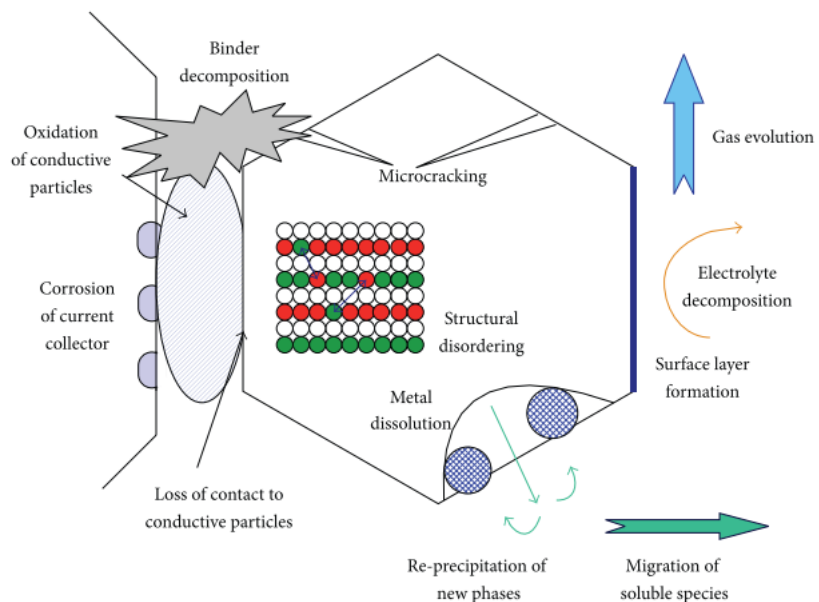


Figura 3.3: Mecanismos de envelhecimento de materiais catódicos. Retirado [43].

Capítulo 4

4 Caracterização do comportamento das baterias e definição do Estado de Saúde (SOH)

4.1 Estado de Saúde

O estado de saúde é uma grandeza que quantifica as perdas de desempenho devidas à degradação da bateria [44]. O SOH é o indicador mais utilizado na literatura, e é quantificado pela razão entre o valor do estado atual e o valor inicial da capacidade ou da resistência, ou seja, é a razão entre a capacidade total atual comparando com a capacidade máxima obtida da mesma bateria quando era nova, equação (4.1) [45]. O SOH pode ainda ser calculado através da comparação das resistências internas da bateria nova e da bateria num estado atual, equação (4.2) [36].

$$SOH(\%) = \frac{C_t}{C_{nom}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$SOH(\%) = \frac{R_{EOL} - R_{cur}}{R_{EOL} - R_{new}} \times 100 \quad (4.2)$$

onde:

- C_t é a capacidade da bateria no estado atual medida no instante de tempo t .
- C_{nom} é a capacidade inicial da bateria nova dada pelo fabricante, ou seja, a capacidade nominal, ou no início da sua segunda vida.
- R_{cur} é a resistência interna atual durante os ciclos de carga e descarga.
- R_{new} é a resistência interna ôhmica de uma bateria nova.
- R_{EOL} é resistência interna ôhmica de uma bateria no fim da vida útil.

O estado de saúde expressa-se em percentagem, sendo que 100% representa um estado de saúde plena, ou seja, uma bateria nova no início de vida (BoL, Beginning

of Life), enquanto 0% indica que a bateria está degradada e chegou ao fim da sua vida útil (EoL, End of Life) [30],[46]. Segundo [30], há dois tipos de indicadores de SOH, SOH_C e SOH_R , baseados na perda de capacidade (C) e no aumento da impedância (ΔR). Temos por exemplo no caso dos VE's, o critério de EoL que ocorre quando a perda de capacidade atinge 30% ou a impedância aumenta 100%. O SOH_C e SOH_R podem assim ser calculados também através das Equações (4.3) e (4.4).

$$SOH_C = 100 \left(1 - \frac{C_a}{C(EoL)} \right) \quad (4.3)$$

$$SOH_R = 100 \left(1 - \frac{\Delta R}{\Delta R(EoL)} \right) \quad (4.4)$$

onde:

- C_a é a variação de capacidade da bateria no estado atual.
- $C(EoL)$ é a capacidade da bateria no fim de vida.
- ΔR é a variação ocorrida na resistência interna da bateria no estado atual.
- $\Delta R(EoL)$ é a variação ocorrida na resistência interna no fim de vida.

com:

$$C_a = C(BoL) - C \quad (4.5)$$

e

$$\Delta R = R - R(BoL) \quad (4.6)$$

onde:

- C é a capacidade da bateria no estado atual.
- $C(BoL)$ é a capacidade da bateria no início de vida dada pelo fabricante.
- R é a resistência interna no estado atual.
- $R(BoL)$ é a resistência interna da bateria no início de vida dada pelo fabricante.

4.2 Métodos de estimativa do SOH

O conhecimento do SOH de uma bateria garante a confiabilidade e a segurança do sistema de armazenamento de energia. Além disso, contribui para reduzir os custos de manutenção, identificar degradações contínuas ou repentinas e prevenir possíveis falhas nos sistemas alimentados pela bateria. A estimativa do SOH pode ser determinada por dois tipos de métodos: métodos experimentais e métodos adaptativos.

Os métodos experimentais baseiam-se no armazenamento do histórico de dados relativos aos ciclos da bateria, enquanto os métodos adaptativos determinam o SOH através do cálculo de parâmetros sensíveis à degradação da célula da bateria.

Portanto, para determinar o estado de saúde das células da bateria são investigados alguns métodos, através da determinação da capacidade e da resistência interna [47].

4.3 Técnicas experimentais

Os métodos experimentais para determinação do SOH são considerados os mais simples e eficazes para monitorizar o comportamento da bateria através da medição da tensão, corrente e temperatura da bateria.

Estas técnicas experimentais podem ser classificadas em duas medições: Medições diretas e Modelos baseados em medições [47].

Medições diretas

As medições diretas conhecidas para diagnosticar e prognosticar a falha da bateria, baseiam-se no conhecimento dos valores da impedância ou da resistência da bateria, através da espectroscopia de impedância eletroquímica e da observação dos pulsos de corrente, respetivamente.

4.3.1 Medição de resistência interna

A vida útil de uma bateria é determinada pela sua perda de capacidade e pelo aumento da resistência interna. Devido a esta razão, diversos autores investigaram

técnicas para medir essa resistência interna e avaliar a degradação da bateria ao longo do tempo.

A resistência interna é considerada como um indicador do SOH, e refere-se à queda da tensão quando uma corrente é aplicada. Para a medir, utiliza-se o método de pulso de corrente. Este método é baseado na lei de Ohm, onde a resistência é representada pela equação (4.7) [48],[49];

$$R_i = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (4.7)$$

onde ΔV é a queda de tensão e ΔI é o pulso de corrente aplicado.

Diversos autores utilizam a metodologia de pulsos para estimar a resistência interna da bateria, com a duração dos pulsos de corrente variando de: 10 ms, 2 s e 30 s para acompanhar a crescimento da resistência ao longo do tempo.

Ao longo dos estudos, considerou-se que o SOC não afeta significativamente a resistência, ou seja, não influencia o aumento da resistência. Enquanto a temperatura afeta o aumento da resistência e a vida útil da bateria.

Além da metodologia dos pulsos de corrente, outra técnica utilizada para medir a resistência da bateria é baseada no efeito de Joule que envolve as perdas de energia que provocam mudanças na temperatura da célula. Para o acompanhamento da evolução, é necessário utilizar um calorímetro, que mede as variações de temperatura causadas pelo efeito de Joule.

O método hybrid power pulse tests (HPPT) é uma metodologia usada para determinar as características dinâmicas de desempenho de uma bateria. Este teste determina a capacidade de energia da bateria na faixa de tensão utilizável da célula. Incorpora pulsos de descarga e carga que ocorrem para vários estados de carga e que podem ser realizados a diferentes temperaturas e correntes de carga.

Modelos baseados em medições

4.3.2 Medição de impedância

A impedância real medida com o envelhecimento da bateria permite estimar o estado de saúde da bateria. À medida que a bateria se degrada, a impedância muda sob diferentes frequências. Para estimar o valor real da impedância é utilizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que é uma técnica utilizada para

separar as reações eletroquímicas e monitorizar as variações de desempenho sob diferentes estados de saúde de uma bateria de maneira não destrutiva.

A combinar espectroscopia de impedância eletroquímica e dados de teste característico de potência de HPPT, pode obter-se um modelo de impedância de ordem fracionária [48].

4.3.3 Ajuste de dados

O ajuste de dados para baterias de íões de lítio serve para avaliar a resistência interna (IR) e a impedância, e prever o estado de saúde da bateria.

Para se ter um ajuste detalhado da resistência interna, um mapa característico é proposto para calcular o IR em cada estado de carga e para cada temperatura.

O ajuste de dados é importante para realizar previsões de longo prazo. Além disso, leva algum tempo para fornecer um valor confiável de IR.

A principal desvantagem é que requer parametrização de cada célula, exigindo uma coleta extensiva de dados. O método baseia-se no conceito de mapa de severidade para as análises da temperatura e profundidade de descarga (DOD), enquanto propõe um modelo de desvanecimento de capacidade com três fatores: perda de capacidade, aumento de resistência interna e efeito de difusão [48].

4.3.4 Método probabilístico

O método probabilístico é uma técnica baseada em probabilidades, que é usado para estimar a capacidade e o SOH analisando dados de carga e descarga de baterias de armazenamento. A sua teoria baseia-se na probabilidade de medir a mesma tensão em baterias novas e antigas para identificar picos que refletem o envelhecimento, permitindo ao algoritmo estimar a capacidade com base na carga ou descarga parcial, economizando tempo. Este método é fácil de implementar no desenvolvimento de sistemas de gestão de baterias (BMS) [47]. O método probabilístico analisa a distribuição estatística da temperatura ambiente para estimar a taxa de envelhecimento da bateria, considerando as flutuações de temperatura e mantendo a precisão.

Os métodos probabilísticos também podem gerir as variações nos dados de entrada, como vento e irradiação solar, superando os métodos determinísticos. No entanto,

têm limitações na avaliação do desempenho dinâmico e requerem cálculos complexos, muitas vezes necessitando de linearização [50].

4.3.5 Contagem de Coulomb

O método de Coulomb é utilizado para monitorizar a corrente de entrada e saída e para medir a capacidade ou degradação da bateria. O cálculo do SOH é feito dividindo a capacidade medida da bateria pela sua capacidade nominal após descarregá-la completamente [51].

O método embora seja simples, apresenta desvantagens não sendo adequado para estimar o SOC online porque requer um valor inicial de SOC e é propenso a uma grande acumulação de erros, ou seja, se o valor inicial de ampere-hora fornecido for errado, todas as estimativas tendem a ser incorretas. Logo, as calibrações frequentes são exigidas para evitar erros acumulados na integração de carga[52], [53]. É a base de muitos algoritmos de estimação e atualmente é o método mais usado pelos investigadores. É um método com precisão elevada [54].

4.3.6 Algoritmo de regressão por vetores de suporte

O algoritmo de Regressão por vetores de suporte (SVR) é uma aplicação do método da Máquina por vetores de suporte (SVM) para casos de regressão. O SVM é uma técnica de classificação que maximiza a margem entre classes de dados.

O SVR é uma generalização não linear que analisa dados e reconhece padrões. Em caso de problema de regressão, o modelo retorna uma saída de valor contínuo em vez de um conjunto de valores discretos [55].

No caso específico de baterias, o SVR faz uma comparação dos parâmetros de corrente e tensão medidos com estimativas, gerando um resíduo de diagnóstico que permite avaliar o SOH da bateria. Este processo tem mostrado resultados bem-sucedidos em muitas aplicações em vários campos de estudo. Tem sido usado para previsão de séries temporais, negócios, geologia, gestão de recursos híbridos, processamento de imagem, engenharia química, etc. [47],[56].

4.3.7 Método de paridade

O método de paridade é uma técnica usada para monitorizar e diagnosticar o estado de saúde de baterias. O método estuda e compara o desempenho atual de uma bateria, integrando informações sobre a resistência e a perda de tensão da bateria para melhorar o desempenho diagnóstico e prognóstico.

Inicialmente, foi desenvolvido um modelo da bateria com base em dados reais obtidos de veículos, permitindo a análise do comportamento óhmico e da perda da tensão durante o arranque de motores alimentados por ela. Em seguida, foi implementando um método de monitoramento de SOH, utilizando uma bordagem baseada em relação de paridade para avaliar o desempenho da bateria. A relação de paridade é utilizada para caracterizar o comportamento de baterias em bom estado durante o arranque de motores. Os resultados de avaliação extensivos usando dados reais de arranques de veículos confirmaram a eficiência deste método, que oferece melhor desempenho diagnóstico do que os métodos convencionais baseados na resistência.

No entanto, sua aplicação exige um desenvolvimento de um modelo específico para cada tipo de bateria ou célula devido ao facto de os desempenhos serem diferentes de bateria para bateria [47], [57].

Este processo de diagnóstico de SOH consiste em:

- 1 Pré processamento de sinal, onde os sinais de tensão e corrente da bateria durante o arranque do veículo são pré processados para extrair a parte dos sinais correspondentes ao curto período de arranque.
- 2 Estimativa de tensão, onde um modelo da relação de paridade calibrado, que é caracterizado pela dinâmica da bateria em bom estado durante o arranque, é usado para gerar uma estimativa da tensão da bateria com base no sinal de corrente medido.
- 3 Geração residual, que corresponde à diferença entre a medição real da tensão e a sua estimativa fornecida pelo modelo de relação de paridade.
- 4 Avaliação residual, que compara o residual de diagnóstico com um limite predefinido para determinar o SOH da bateria. Além disso, durante o procedimento de calibração e avaliação residual, o SOC e a temperatura da bateria são considerados para garantir uma estimativa mais precisa.

4.4 Modelos adaptativos

As técnicas de estimativa de parâmetros baseadas em modelos de circuitos equivalentes são usadas para avaliar a degradação e o SOH de baterias de íons de lítio. Esses métodos são muito usados em aplicações industriais utilizando técnicas de estimativa de resistência interna a bordo.

Uma das maneiras de realizar essa estimativa, é a utilização do Filtro de Kalman, capaz de estimar a perda de capacidade das baterias.

4.4.1 Filtro de Kalman (FK)

O KF é utilizado em sistema lineares com ruído gaussiano para prever a capacidade das baterias.

Em 1958, Rudolf Emil Kálmán iniciou atividades de investigação em estimação e controle, que foram financiadas pelo Air Force Office of Scientific Research (AFOSR). Durante a pesquisa surgiu a ideia de aplicar o conceito de variável de estado ao filtro de Wiener-Kolmogorov. Esta ideia, juntamente com a aplicação de conceitos de probabilidade e previsões, foi crucial para a derivação do filtro de Kalman. A primeira aplicação prática do KF foi feita por Schmidt no projeto Apollo, para estimar trajetórias e resolver problemas de controle. Durante a execução do projeto, Schmidt desenvolveu o filtro de Kalman estendido (EKF), que é utilizado em diversas aplicações não lineares [58], [59].

4.4.2 Lógica Fuzzy

A lógica Fuzzy foi introduzida em 1930 pelo filósofo polaco Jan Lukasiewicz, ao estudar termos como alto, velho e quente. Em 1937, o filósofo Max Black sugeriu que a continuidade descrevia graus, tendo definido o primeiro sistema fuzzy e esboçou ideias básicas de operações com conjuntos fuzzy. Em 1965, Lofti Zadeh realizou uma aplicação de Fuzzy Sets num artigo científico, tendo marcado a origem da moderna Lógica Fuzzy [60].

A lógica Fuzzy é uma ferramenta de tomada de decisão e de classificação, que simula o processo do pensamento humano, permitindo a geração de decisões complexas a

partir de um conjunto de informações. Ela tem sido utilizada, por exemplo, em análise sensorial para derivar conclusões sobre a aceitação do consumidor, classificar produtos alimentares e identificar fatores importantes para a discriminação.

Em resumo, a lógica Fuzzy é uma lógica baseada em probabilidade onde há uma falta de valores definidos ou absolutos na série de dados, ao contrário da lógica clássica, que considera zero (0) como falso e um (1) como verdadeiro [52], [61].

4.4.3 Redes Neurais Artificiais (RNA's)

As RNA's foram propostas na década de 1940 como modelos simplificados do cérebro humano. No entanto, em 2006 após a publicação do artigo de Hinton *et al.* a propor as redes neurais profundas, essa pesquisa expandiu rapidamente. Matematicamente, as RNA's podem ser consideradas como um modelo de regressão não linear pela equação: $f(x) = \phi(\omega, x)$ [62]. Onde ω é um vetor de parâmetros, x é a entrada e ϕ é uma função de modelo não linear.

As RNA's usam dados de treinamento para estimar o estado de carga sem conhecer a estrutura interna da bateria ou o SOC inicial. A RNA é formada por três camadas: uma camada de entrada, uma camada de saída e uma ou mais camadas ocultas conforme mostrado na Figura 4.1. Esta é uma técnica poderosa orientada a dados, pois é simples, robusta, precisa e contém uma capacidade de processamento paralelo. Os nós chamados de neurónios conectam os parâmetros independentes e dependentes dentro do processo para gerar os dados de saída [54],[63].

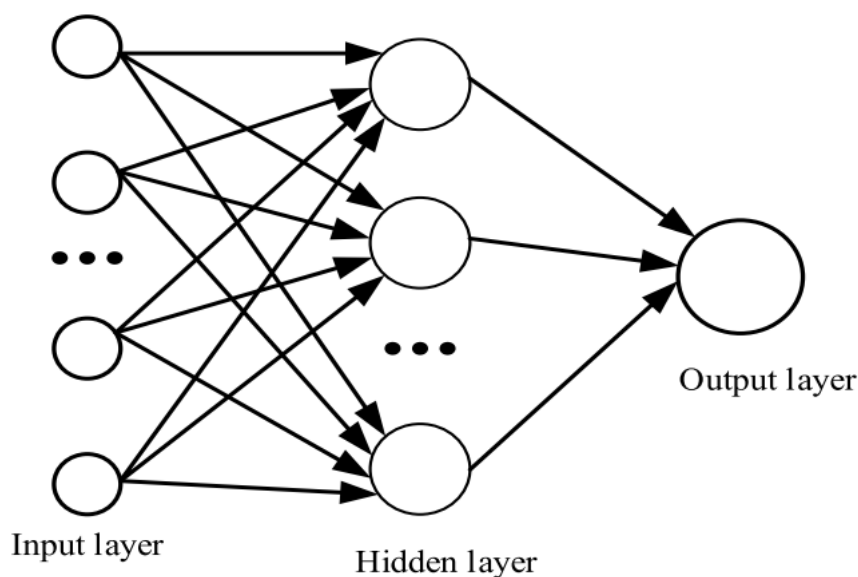


Figura 4.1: Modelo Típico de rede neuronal. Retirado de [54]

4.4.4 Mínimos quadrados

O método dos mínimos quadrados é um procedimento estatístico usado para encontrar o melhor ajuste para um conjunto de pontos de dados, minimizando a soma dos quadrados dos deslocamentos ou resíduos de pontos em relação à curva ajustada. Quando aplicado no estudo do SOH de baterias, ele também se baseia num modelo eletroquímico que depende da resistência da célula e do tempo de difusão na fase sólida, usando um algoritmo de mínimos quadrados lineares offline para identificar os coeficientes dos parâmetros do modelo a partir das medições de tensão. Fornece diretrizes gerais de uso para minimizar o envelhecimento da bateria, prever o fim de vida e o SOH da bateria, além disso também pode fornecer diretrizes de uso para aplicações em veículos elétricos e híbridos [47], [52].

4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica muito utilizada devido à sua conveniência, rapidez, precisão e baixo custo [44]. A EIS consiste na medição da resistência (R), da capacitância (C), e da indutância (L) através da aplicação de uma corrente ou uma tensão sinusoidal de pequena

amplitude a um dispositivo, medindo-se a resposta em tensão (ou corrente) correspondente.

A EIS pode ser aplicada por dois modos principais: o GIES (Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy ou Modo Galvanostático) e o PEIS (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy ou Modo Potenciostático). O primeiro método consiste na medição de tensão aos terminais da célula quando esta é submetida a uma série de perfis sinusoidais de corrente, a diferentes frequências, normalmente na faixa dos kHz a mHz [30]. O segundo método baseia-se na aplicação de uma tensão, medindo-se a corrente resultante. O EIS fornece informação sobre o estado de saúde da bateria em diferentes condições de teste SOC, temperatura T e corrente I [64], [65].

A relação entre R, I e V satisfaz a lei de Ohm quando a tensão DC (Corrente Contínua) é aplicada.

Nesse caso, a resistência é definida como a razão entre a tensão e a corrente, Figura 4.2 [56],[66].

Já para circuitos AC (Corrente Alternada), a relação entre a tensão e a corrente é dada pelo valor da impedância do circuito Z , Figura 4.3. Os valores V_m e I_m são os valores máximos da tensão e da corrente $V(t)$ e $I(t)$, respetivamente.

Num determinado instante de tempo, a tensão e a corrente são dadas pelas equações (4.8).

$$\begin{cases} V(t) = V_m \sin(\omega t) \\ I(t) = I_m \sin(\omega t + \varnothing) \end{cases} \quad (4.8)$$

onde:

- $V(t)$ é a tensão no instante de tempo t .
- $I(t)$ é a corrente no instante de tempo t .
- V_m corresponde à amplitude da tensão.
- I_m corresponde à amplitude da corrente.
- ω é a frequência angular.
- \varnothing é o desfasamento da corrente relativamente à tensão.

A relação entre a frequência angular $\omega \left(\frac{\text{rad}}{\text{s}}\right)$ e a frequência f (Hz) é dada pela expressão da equação (4.9), [67].

$$\omega = 2\pi f \quad (4.9)$$

Conforme mencionado acima, $V(t)$ e $I(t)$ satisfazem a lei de Ohm, logo a impedância Z é dada pela expressão (4.10).

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (4.10)$$

onde:

- Z corresponde à impedância do sistema.
- Z_0 é o módulo da impedância do sistema.

Usando a fórmula de Euler ($e^{j\phi} = \cos(\omega t) + j\sin(\omega t)$), a equação (4.10) resulta na equação (4.11).

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = \frac{V_m e^{j\omega t}}{I_m e^{j(\omega t - \phi)}} = Z_0 e^{j\phi} \quad (4.11)$$

Resultando para a impedância, a representação se acordo com a equação (4.12), [54].

$$Z(\omega) = Z_0(\cos \phi) + Z_0(\sin \phi)j \quad (4.12)$$

Se a impedância complexa for representada em termos das suas partes real e imaginária, obtém-se a equação (4.13).

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (4.13)$$

onde:

- $Z'(\omega) = Z_0(\cos \phi)$: parte real (Resistência)
- $Z''(\omega) = Z_0(\sin \phi)$: parte imaginária (Capacitância e Indutância).

O módulo da impedância calcula-se através da equação (4.14).

$$|Z| = Z_0 = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.14)$$

O ângulo de fase da impedância calcula-se através da Equação (4.15).

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (4.15)$$

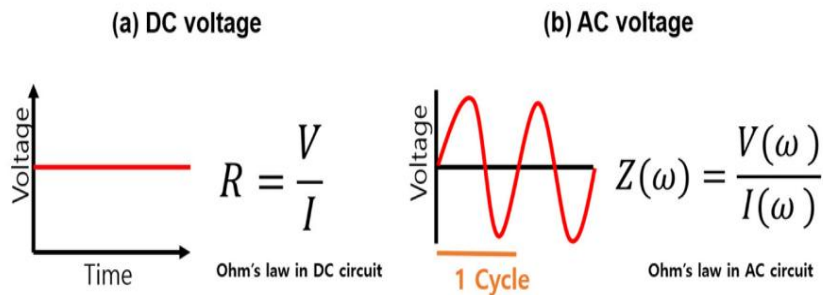


Figura 4.2: Representação da tensão DC e da tensão AC e respectivas relações com a corrente. Retirado de [66].

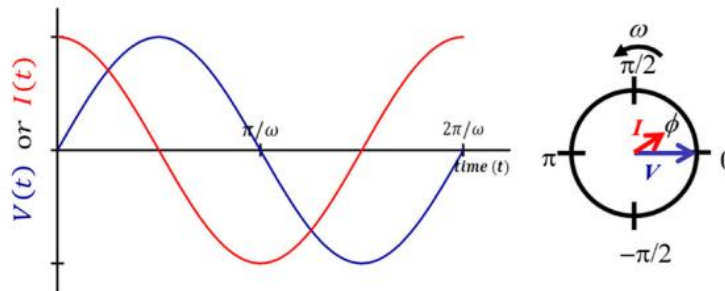


Figura 4.3: Ilustração e equação sobre a relação entre a tensão e a corrente quando se aplica uma tensão CA com a frequência angular ω . Retirado de [66].

Devido o comportamento não linear das baterias de lítio, são criados modelos equivalentes para estimar ou prever o comportamento da bateria. Além disso, é usual considerar um modelo simples que possa fornecer dados durante uma simulação ou estudo da bateria.

Existem duas formas de representar o espectro de impedância:

- Com base no Diagrama de Bode, que mostra a variação da fase e das amplitudes nas gamas de frequências consideradas.
- Com base no Diagrama de Nyquist que representa as partes reais e imaginárias de $Z(\omega)$ usando coordenadas cartesianas.

A Figura 4.4 mostra um exemplo de um diagrama de Nyquist com os diferentes valores das partes real e imaginária da impedância equivalente da célula para diferentes frequências. Associadas a diferentes regiões do gráfico, estão os diferentes comportamentos da célula, ou seja, estão identificados os diferentes parâmetros da impedância da célula [68].

O diagrama de Nyquist tem a vantagem de proporcionar uma maior facilidade de visualização dos efeitos da resistência ôhmica ou do eletrólito da bateria. Além disso, não há variação na sua forma da curva (semicírculo) quando a resistência ôhmica muda e, também, a curva mostra os componentes de um circuito em série. Como desvantagens na omissão dos valores da frequência, a capacitância só se calcula com o valor da frequência conhecida; na determinação dos componentes em série, a sua escala tende a dificultar o processo [69].

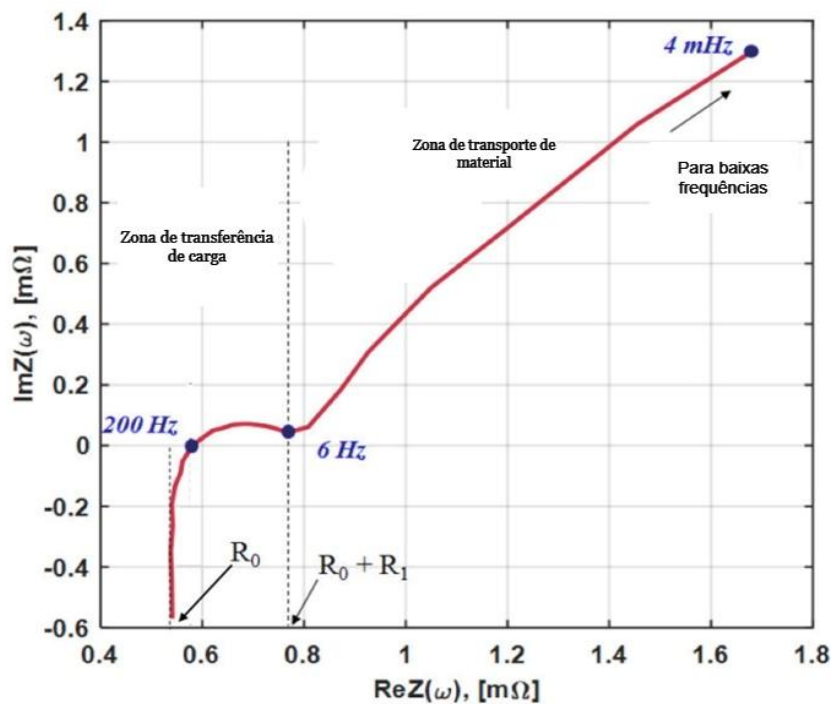


Figura 4.4: Gráfico de Nyquist. Retirado de [68].

A zona de transferência de cargas é considerada como uma zona de maior frequência corresponde aos fenômenos indutivos, onde estes são predominantes. Trata-se do comportamento indutivo causado pela reactância proveniente da utilização de cabos de ligação e dos próprios elementos da bateria. O valor da resistência R_0 corresponde ao mínimo da parte real da impedância e a sua leitura é feita diretamente na abcissa [68], [70].

O diagrama de Bode permite a obtenção de informação a respeito da frequência. Ele apresenta a impedância ($|Z| = Z_0$) e a fase em função do logaritmo da frequência. Diferente do diagrama de Nyquist, o diagrama de Bode mostra informações mais detalhadas sobre a resposta em diferentes frequências.

A Figura 4.5 mostra a representação de um diagrama de bode [71].

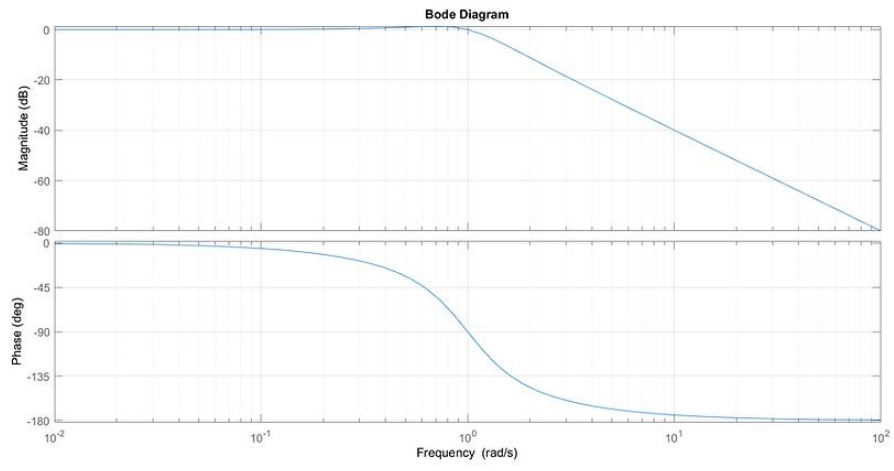


Figura 4.5: Diagrama de Bode.

Capítulo 5

5 Análise da influência da Temperatura, do SOC e da Corrente

5.1 Temperatura

A temperatura tem um grande impacto na vida útil das baterias de íons de lítio e também influencia nas características internas da célula, acelerando o envelhecimento. De acordo com [46], a temperatura ideal para utilização varia entre [10°C – 35°C]. Uma temperatura fria contribui para o aumento da impedância da célula, retardando a transferência de íons, e a temperatura abaixo de –20°C faz com que o eletrólito congele provocando a redução da capacidade e do desempenho. Com temperatura acima de 60°C há uma instabilidade da química, envelhecendo prematuramente a bateria, o que cria um descontrole térmico, ou seja, a temperatura não pára de aumentar, podendo causar condições catastróficas [72]. A gama ideal de temperaturas de funcionamento das baterias de íons de lítio situa-se geralmente entre –20°C e 60°C [73],[74].

5.2 Influência da alta temperatura

Durante a utilização, a temperatura da bateria tende a aumentar consideravelmente. Este fenômeno ocorre devido às perdas de calor que permanecem dentro da bateria, aumentando a sua temperatura. Uma temperatura elevada pode afetar significativamente o desempenho e a segurança da bateria, reduzindo a sua vida útil de ciclo. Além disso, a alta temperatura pode facilmente levar a problemas de segurança da bateria, como incêndios e explosões [75].

Para escrever os efeitos de altas temperaturas nas LIB's é importante entender a geração de calor na bateria. O calor gerado dentro das LIB's está relacionado com a transferência da carga e reações químicas durante a carga e descarga.

Além disso, nas baterias, o calor é gerido em dois processos principais: o processo reversível, conhecido como calor entrópico, e o processo irreversível inclui processo de polarização ativa (resultado do sobrepotencial entre o potencial de operação e o potencial de circuito aberto das baterias), processo de aquecimento ôhmico (acontece tanto no eletrodo como no eletrólito devido à resistência dos eletrodos e eletrólitos que dificulta o transporte de cargas), aquecimento por mistura e mudança de entalpia.

Além do processo irreversível citado acima, existe outro processo irreversível de geração de calor que é a mudança de entalpia, que acontece devido à mudança de fase nos cátodos, que se deve principalmente à difusão de íons de lítio [73].

5.3 Influência da baixa temperatura

O fraco desempenho de baixa temperatura dos LIB's nas regiões mais frias, como norte da China, Europa e Estados Unidos, onde geralmente durante o inverno as temperaturas médias registadas são abaixo de 0°C, tem dificultado o seu desenvolvimento. As baixas temperaturas nos LIB's tem os seguintes efeitos: redução significativa da capacidade, aumento da resistência interna, deterioração do desempenho da carga/descarga e tendência a formar dentritos [76].

Alguns investigadores demonstraram que, em baixa temperatura, os ânodos de grafite têm uma influência negativa no desempenho de LIB's comparando com os cátodos de grafite [77]. Em outro diagnóstico, o SOC de uma LIB é definido como a razão entre a capacidade residual atual e a capacidade total disponível. Observou-se que durante a variação da temperatura, o SOC reduziu a cerca de 23% em relação ao seu valor inicial máximo (100%) quando a temperatura operacional diminuiu de 25°C para -15°C. O aumento da resistência à transferência de carga é um dos fatores que contribui para a degradação da LIB em baixa temperatura, afetando a cinética das baterias. Além disso, o SOC do eletrólito afeta a resistência à transferência de carga, de modo que carregar uma bateria em baixa temperatura é mais difícil do que descarregá-la. Num estudo feito em [27], mostrou-se que quanto menor for a temperatura maior é a resistência à transferência de carga ou seja, a resistência à transferência de carga aumenta quando a temperatura diminui. Quando a bateria está descarregada, a sua resistência à transferência de carga é muito maior do que numa bateria carregada. Em outras pesquisas os autores confirmaram que a

principal causa do baixo desempenho da célula de íons de lítio em baixa temperatura está na difusão de Li^+ no ânodo carbono, não no eletrólito [73], [74].

5.4 Estado de carga (SOC)

A determinação de SOC é muito importante para a obtenção da capacidade disponível nas baterias e a estimativa precisa da energia da bateria pode evitar a interrupção imprevista do sistema, evitando que as baterias sejam sobrecarregadas e descarregadas, o que pode levar a danos permanentes na estrutura interna das baterias. Ele é definido pela equação (5.1).

$$SOC(t) = \frac{C_r}{C_m} \times 100\% \quad (5.1)$$

onde

- C_r representa a capacidade restante e que pode alimentar dispositivos elétricos
- C_m é a capacidade máxima disponível que a célula pode armazenar e define-se pelas características eletroquímicas da bateria.

Portanto, devido à relação entre a corrente de carga/descarga e a capacidade da bateria, o SOC pode ser definido pela equação (5.2), com o algoritmo convencional de contagem de Coulomb (CC) [45].

$$SOC(t) = SOC(t_0) - \int_{t_0}^t \frac{I(t)\eta}{C_m} dt \quad (5.2)$$

onde:

- $SOC(t_0)$ e $SOC(t)$ definem o SOC no momento inicial t_0 e no instante de tempo t .
- η é o rendimento e representa a relação entre a capacidade de descarga da bateria e a capacidade de carga durante o mesmo ciclo, ou seja, a eficiência de carga com a qual os elétrons são transferidos nas baterias.
- $I(t)$ apresenta a variação da corrente com o tempo, sendo que se considera negativo no estado de carga e positivo no estado de descarga.

O valor do SOC varia de 0% a 100%, onde 0% indica que a bateria está completamente descarregada e 100% que a bateria está completamente carregada [30], [32]. Existe uma dependência entre o SOC da bateria e a tensão da bateria. A tensão da bateria pode ser derivada através do SOC e da corrente da bateria; esta relação pode ser caracterizada pelo modelo da bateria. A Figura 5.1 mostra a perda de capacidade ao longo do tempo para diferentes SOC's [28].

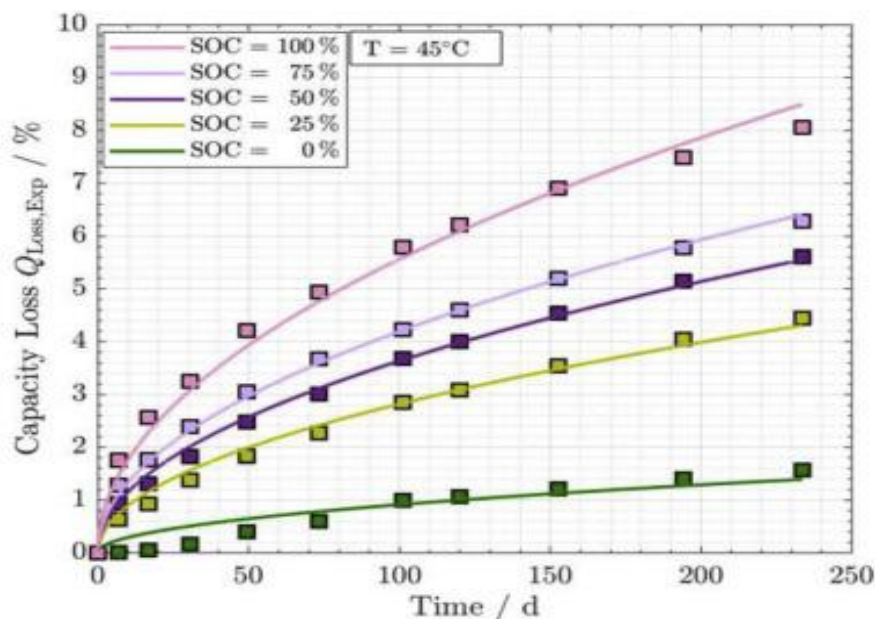


Figura 5.1: Perda de capacidade vs. SOC.

Portanto, um elevado SOC no geral significa uma tensão terminal mais elevada, o que gera menor potencial anódico e maior potencial catódico, enquanto um SOC mais baixo indica maior potencial de ânodo e menor potencial de cátodo. Além disso, o desempenho de segurança em baixo SOC é melhor que em SOC mais alto.

Além disso, durante o armazenamento da bateria, um estado de SOC baixo, à volta de 20%, é favorável para a vida útil da bateria [28].

Em [78] apresentam-se algumas análises feitas pelos seguintes autores:

Zhang *et al.* demonstram que uma bateria de *laptop* armazenada a 25°C e 100% de SOC, a cada ano perde 20% da sua capacidade.

Amiri *et al.* concluem que, durante os ciclos, mudanças menores no SOC podem aumentar a vida útil da bateria.

Millner especifica que para Veículos Elétricos Híbridos Plug-in (PHEV's), a vida útil da bateria pode ser mantida numa faixa aceitável evitando ciclos profundos

(> 60%) DOD, altas temperaturas (> 35°C) e um SOC médio elevado (> 60%).

Marano e Madelha mostram que para os veículos PHEV's atingirem uma vida útil de 10 anos, deve-se evitar sobrecarga e operação acima de 95% de SOC.

5.5 Corrente

Na descrição das baterias, as correntes de descarga ou de carga expressam-se em função da taxa de descarga (Taxa C), que desempenha um papel importante no controle dessas taxas. A Taxa C é uma medida que indica a velocidade com que a bateria carregada ou descarregada em relação à sua capacidade máxima. Em outras palavras, define um valor de corrente normalizado em relação à capacidade da bateria. Ela pode ser expressa como na equação [36]:

$$\text{Taxa } C = \frac{I}{C_{tot,t}} \quad (5.3)$$

onde I representa a corrente em Ampère e $C_{tot,t}$ em Ampère hora.

Por exemplo, para uma bateria de capacidade de 100 Ah, isto equivale a uma descarga de uma corrente de 100 A, ou seja, a taxa de descarga 1C (100A) será completamente descarregada numa hora. Uma taxa de 0.5C (50A) descarregará a célula em 2 horas [32].

A corrente da bateria tem um impacto na vida útil da bateria. A corrente afeta a temperatura produzindo calor por efeito de Joule; além disso, as altas taxas de carga e descarga podem aumentar a temperatura afetando a vida útil da bateria, ou seja, uma taxa de corrente mais altas levaram a uma temperatura interna mais elevada, estimulando reações colaterais que também por sua vez aumentaram a perda de material ativo reduzindo também a vida útil. Numa pesquisa feita por Mussa *et al.*, mostrou-se que o carregamento de 3C resultou num revestimento adicional de lítio, enquanto um carregamento de 4c resultou em esfoliação de grafite e aumento de gás. Por fim, concluiu-se que os mecanismos de degradação dominantes podem também depender das taxas C [78]. A Figura 5.2 faz uma comparação entre uma

baixa corrente de carregamento/descarregamento e uma alta corrente de carregamento/descarregamento.

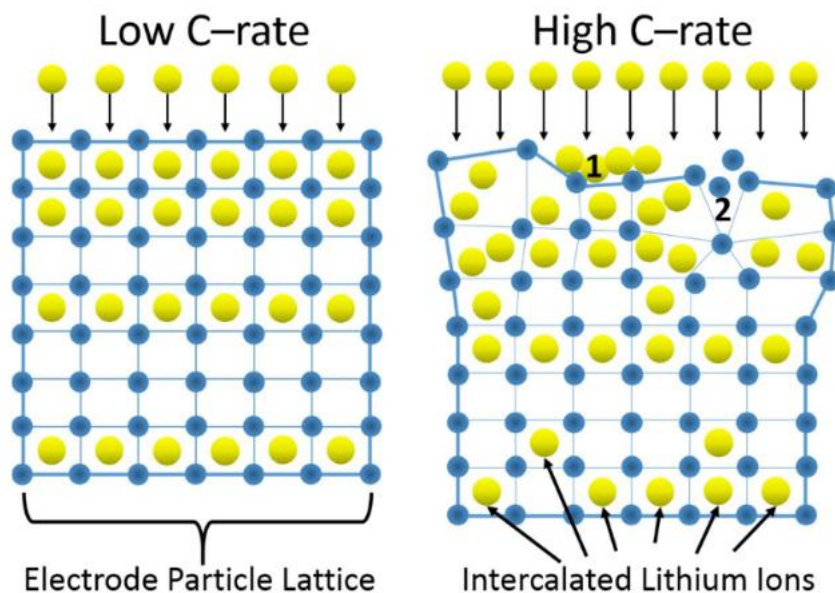


Figura 5.2: comparação entre baixa corrente de carregamento/descarregamento e alta corrente de carregamento/descarregamento. Retirado de [78].

Resumindo, na Figura 5.2 mostra-se uma difusão homogênea de íons de lítio em toda rede de elétrodos em baixa corrente, e quanto menor for a corrente nas baterias, maior será a vida útil da bateria. Com uma elevada corrente de carga, a taxa de difusão de íons de lítio levará a uma distribuição não homogênea de íons em toda rede.

Portanto, isso pode causar um revestimento de lítio nas superfícies do elétrodo e rachaduras induzidas por tensão e perda de material ativo [28], [78].

5.6 Modelos de circuito equivalente (ECM)

Os modelos de circuito equivalente (ECM) usam um circuito que consiste numa fonte de tensão, resistência e capacitância para simular as características das baterias. Neste trabalho, são apresentados dois modelos, o modelo RC de primeira ordem e o modelo RC de segunda ordem. Esses modelos são utilizados na modelação da bateria de íões de lítio, Figura 5.3 [79].

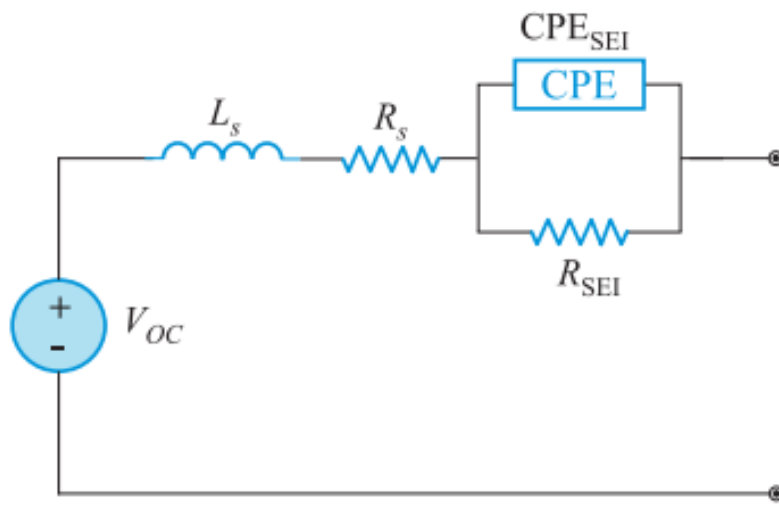
Para o presente trabalho, foi simulado o modelo de circuito equivalente de 2º ordem para simular o comportamento eletroquímico da bateria e ajustar a curva de Nyquist experimentalmente ao modelo teórico, através do PSO (Particle Swarm Optimization). O ECM é composto por uma fonte de tensão, um indutor, uma resistência e um elemento Z_{ARC} . A impedância é apresentada na equação (5.4), [80]:

$$Z = Z_L + Z_R + Z_{ARC} = Z_L + Z_R // R_{SEI} = j\omega L_S + R_S + \frac{R_{SEI}}{(R_{SEI}Q(j\omega)^\alpha)+1} \quad (5.4)$$

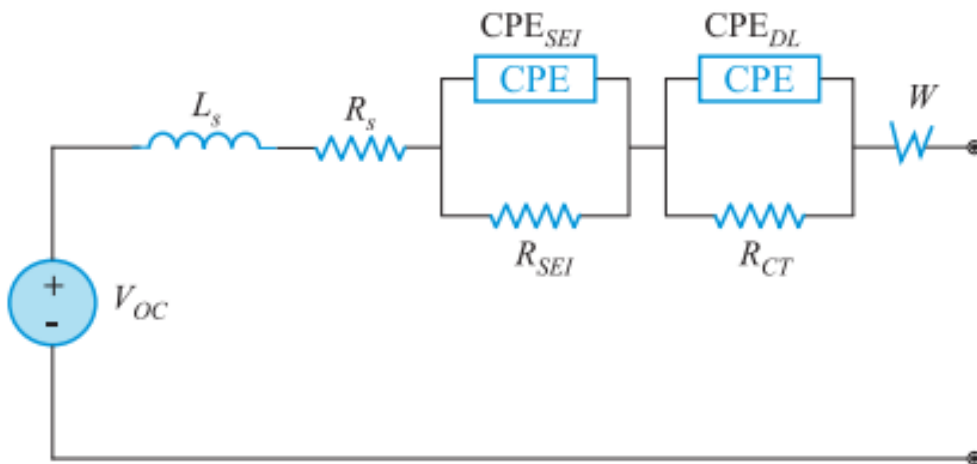
Foi utilizado um modelo com maior número de parâmetros, incluindo a impedância de Warburg, que representa a difusão de eletrões. Foi adicionado um segundo elemento Z_{ARC} , que representa dois semicírculos na caracterização da impedância, para dados estimados para diferentes SOC's e números de ciclos.

Considerando o ECM da Figura 5.3 (b), a impedância é dada pela equação (5.5).

$$Z = j\omega L_S + R_S + \frac{R_{SEI}}{(R_{SEI}Q_2(j\omega)^{\alpha_1})+1} + \frac{R_{CT}}{(R_{CT}Q_2(j\omega)^{\alpha_2})+1} + \frac{1}{Q_W \times (j\omega)^\beta} \quad (5.5)$$



(a)



(b)

Figura 5.3: Modelo de circuito equivalente:(a) 1º ordem e (b) 2º ordem. Retirado de [80].

5.7 Algoritmos de otimização meta-heurísticos

5.7.1 Algoritmos de abelhas

São algoritmos inspirados pelo comportamento natural das abelhas, principalmente no seu processo de procura de alimento e comunicação dentro da colónia.

Elas comunicam entre si em duas formas: por dança do balançar, quando uma abelha encontra uma fonte confiável de alimento e vai comunicar a sua localização através da dança para indicar a direção e a distância da fonte de alimento; e por feromonas, que as abelhas usam para alertar as outras abelhas para perigos.

O processo de procura de alimento envolve a busca de novas fontes, recrutamento de abelhas e abandono de fontes velhas. Ao longo do tempo, foram desenvolvidas diferentes variantes [81], [82]:

- Colónia artificial de abelhas: cada abelha tem o seu papel, ou seja, há uma divisão de trabalho entre abelhas.
- Algoritmo de abelhas: baseia-se no processo de busca de alimentos, onde há exploração das melhores fontes e abandono das antigas fontes.
- Algoritmo de abelhas virtuais: resolução do problema continuamente, utilizando a versão virtual das abelhas para explorar o espaço de soluções.
- Algoritmo de acasalamento de abelhas: baseado no processo de acasalamento natural das abelhas.

5.7.2 Otimização por enxame de partículas (PSO)

A otimização por enxame de partículas é uma técnica estocástica de otimização. Foi desenvolvida por um psicólogo social James Kennedy e pelo engenheiro eletricitista Russell Eberhart em 1995. E foi inspirada através do comportamento sociais de bandos de pássaros e cardumes de peixes [83]. O termo "partícula" significa indivíduo de um enxame ou população. Cada partícula é uma possível solução para o problema. Essas partículas movem-se individualmente no espaço de busca, guiadas pela melhor solução encontrada até ao momento pela própria partícula 'xpbest (melhor indivíduo)' e pela melhor solução encontrada por qualquer enxame 'xgbest (melhor global)'. A Figura 5.4 apresenta o movimento das partículas em direção ao melhor global [84].

Cada partícula é composta por: posição no espaço de busca em D dimensões.

$x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD})^T$ denote a posição atual da i-ésima partícula, onde $x_{id} \in [l_d, u_d], d \in [1, D], l_d$ e u_d são os limites inferior e superior para a d-ésima dimensão, respectivamente, e $i = 1, 2, \dots, N$, onde N é o número total de partículas na população. A melhor posição já visitada pela i-ésima partícula $p_i = (p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{iD})^T$; velocidade atual da partícula $v = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iD})^T$ e a melhor localização global que a população alcançou $p_g = (p_{g1}, p_{g2}, \dots, p_{gD})^T$. As atualizações da velocidade e da posição das partículas são dadas nas equações (5.6) e (5.7), [82],[84].

$$v_{id}(t + 1) = w \cdot v_{id}(t) + c_1 \cdot r_1(p_{id}(t) - x_{id}(t)) + c_2 \cdot r_2(p_{gd}(t) - x_{id}(t)) \quad (5.6)$$

$$x_{id}(t + 1) = x_{id}(t) + v_{id}(t + 1) \quad (5.7)$$

onde:

- w representa fator de inércia e velocidade inercial da partícula
- v_{id} representa a velocidade
- p_{gd} é a posição em que foi encontrado o melhor valor de fitness entre todas as partículas do enxame até ao momento
- p_{id} melhor posição encontrada até ao momento, ou seja, a posição onde foi encontrado o melhor valor entre todas as partículas do enxame
- x_{id} apresenta a melhor posição global da posição até o momento
- c_1 e c_2 são as constantes cognitiva e social
- r_1 e r_2 são números aleatórios entre [0,1]
- t denota a i-ésima iteração

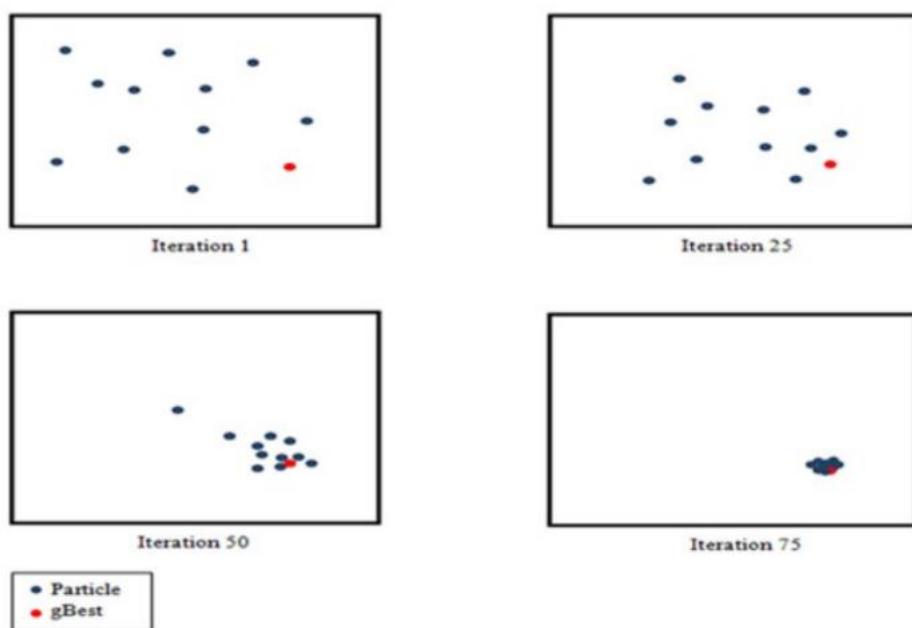


Figura 5.4: Movimento de partículas em direção ao gbest. Retirado de [84].

Capítulo 6

6 Resultados experimentais e estimados

As figuras mostradas abaixo foram criadas com base nos resultados obtidos experimentalmente através do modelo de Nyquist para diferente SOC's e ciclos. Cada curva apresenta um número de ciclo (0 a 3300). Os gráficos apresentam uma evolução da impedância eletroquímica à medida que os ciclos aumentam.

As Figuras 6.1 e 6.2 mostram os gráficos de Nyquist da impedância para um SOC de 20% e de SOC 35%, respectivamente. Podemos observar a evolução do semicírculo, que cresce ligeiramente à medida que o número de ciclos aumenta. Com SOC's baixos, isto pode indicar uma baixa quantidade de lítio disponível causando aumento da resistência interna e acelerando a degradação. Já a Figura 6.3 mostra o Gráfico de Nyquist da impedância para um SOC 50%.

As Figuras 6.4, 6.5 e 6.6 mostram os gráficos de Nyquist da impedância para um SOC de 65%, 80% e 100%, respectivamente.

Verifica-se um aumento da resistência de transferência de carga e da resistência interna com o número de ciclos, que pode atenuar a degradação contínua na bateria. Em relação à variação da impedância com o nível de carregamento da bateria, verifica-se que a área do semicírculo é pouco influenciada pelo SOC, traduzindo uma variação insignificante da SEI. A resistência puramente ôhmica, R_s , mostra uma ligeira variação. Ao contrário da temperatura, a influência dos diferentes SOC's, levaram variação da amplitude da impedância que não foi significativa para baixas frequências, sendo mais significativo para altas frequências. A reatância indutiva é influenciada pelo SOC, nomeadamente para baixos níveis de SOC.

Conforme as análises realizadas acima, podemos concluir que em SOC's mais baixos, a bateria se degrada mais rápido, enquanto em SOC's mais altas a resistência interna é menor e a sua degradação torna-se mais lenta. Dado que o número de ciclos afeta o desempenho da bateria, é necessário fazer uma monitorização contínua para otimizar o uso da bateria ao longo de sua vida útil.

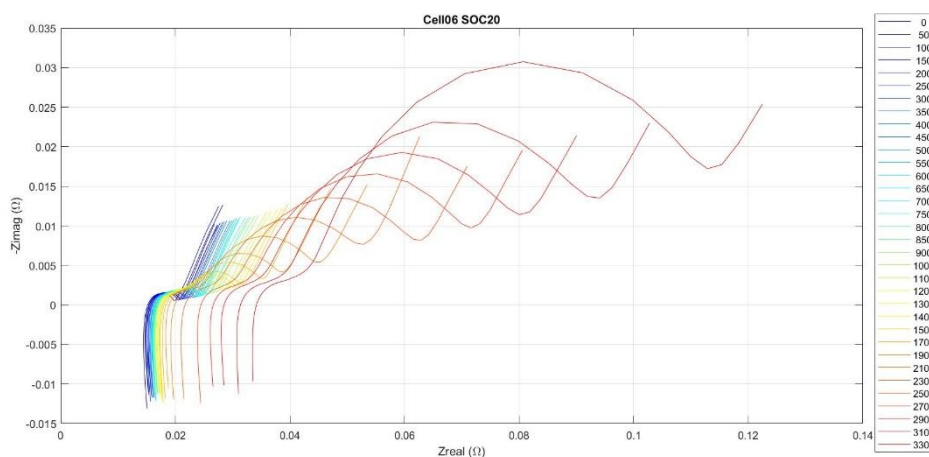


Figura 6.1: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 20% para diferentes ciclos.

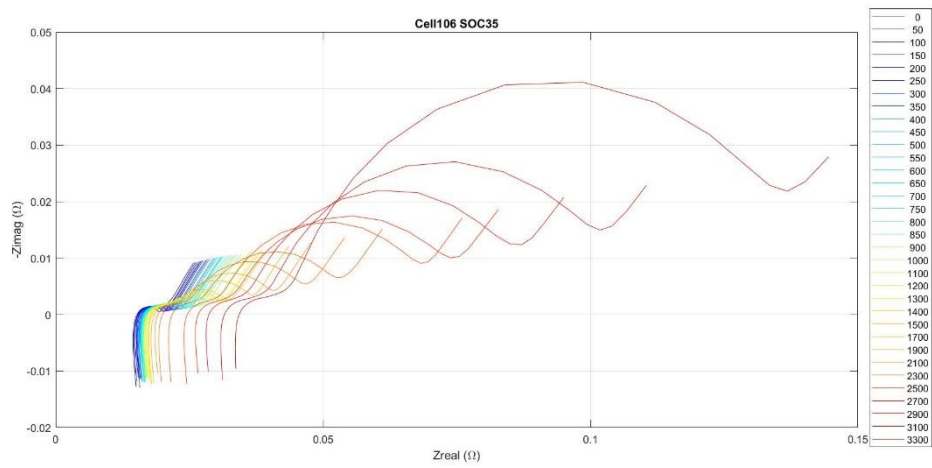


Figura 6.2: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 35% para diferentes de ciclos.

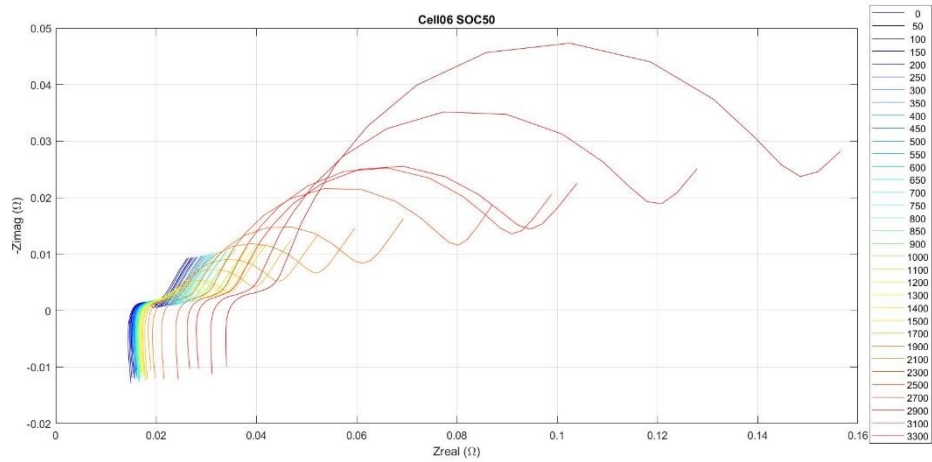


Figura 6.3: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 50% para diferentes ciclos.

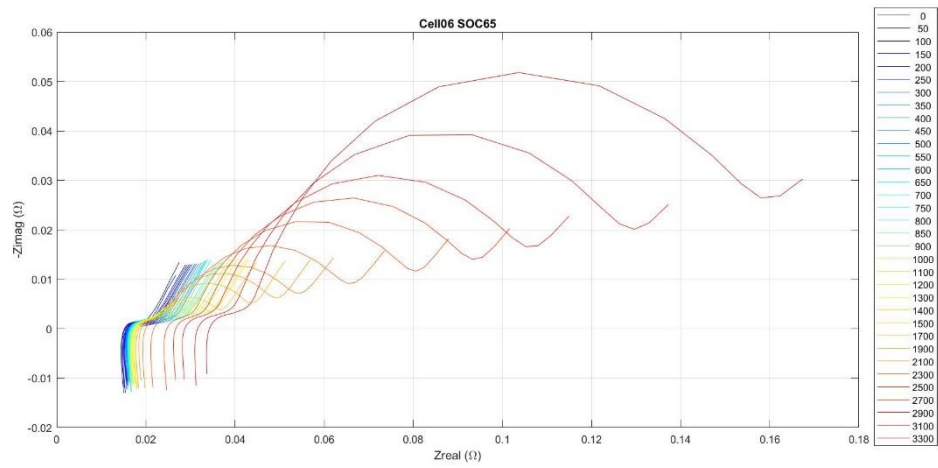


Figura 6.4: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 65% para diferentes ciclos.

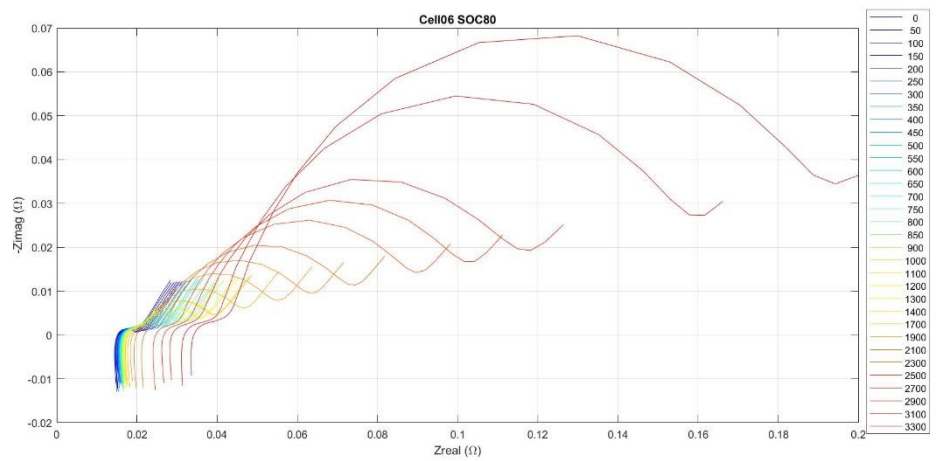


Figura 6.5: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 80% para diferentes ciclos.

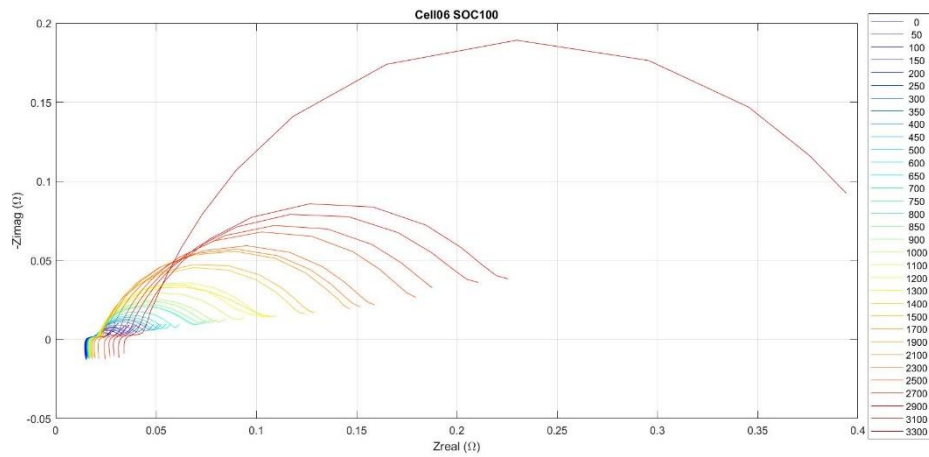


Figura 6.6: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 100% para diferentes ciclos.

6.1 Comparação entre Célula 12 e Célula 13

As figuras abaixo, resultantes da análise por espectroscopia de impedância eletroquímica apresentam os gráficos para duas células diferentes célula 12 e célula 13 (Cell12 e Cell13), obtidas através do modelo elétrico equivalente com PSO, para as baterias com diferentes SOC's (20%, 35%, 50%, 65%, 80% e 100%) e diferentes números de ciclos (0, 100, 500, 1000, 1500, 2500 e 3300). As Figuras 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12 correspondem, respetivamente, aos SOC's de 20%, 35%, 50%, 65%, 80% e 100%.

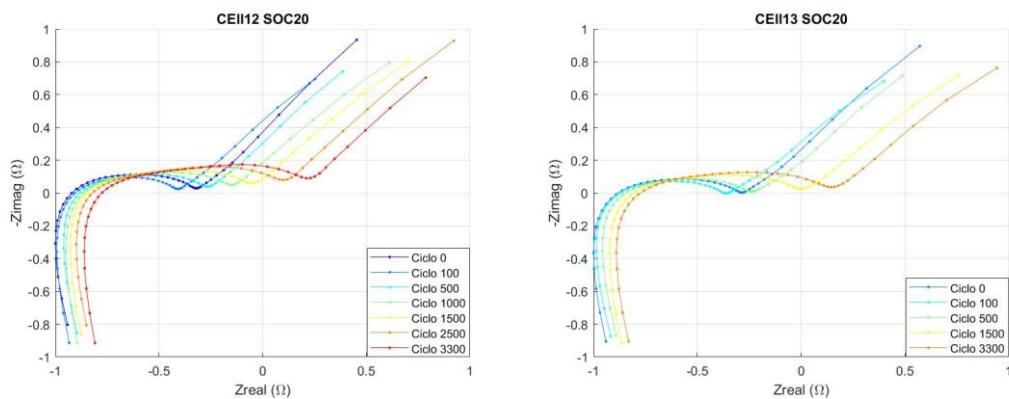


Figura 6.7: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 20% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.

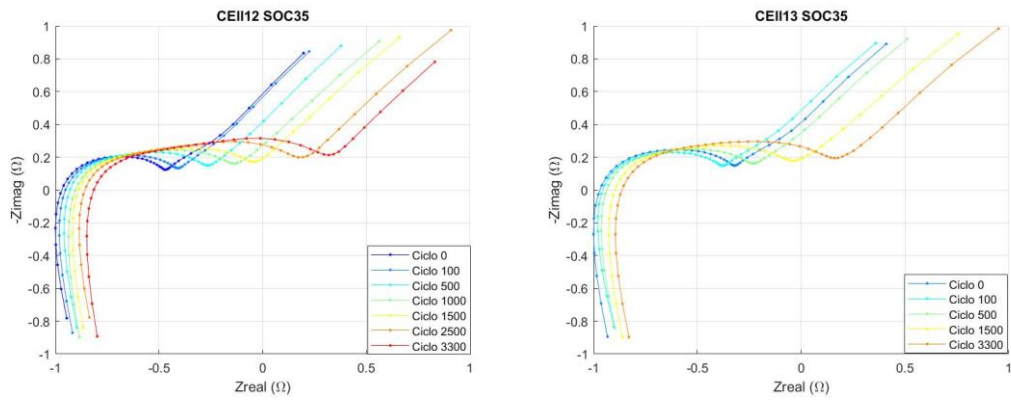


Figura 6.8: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 35% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.

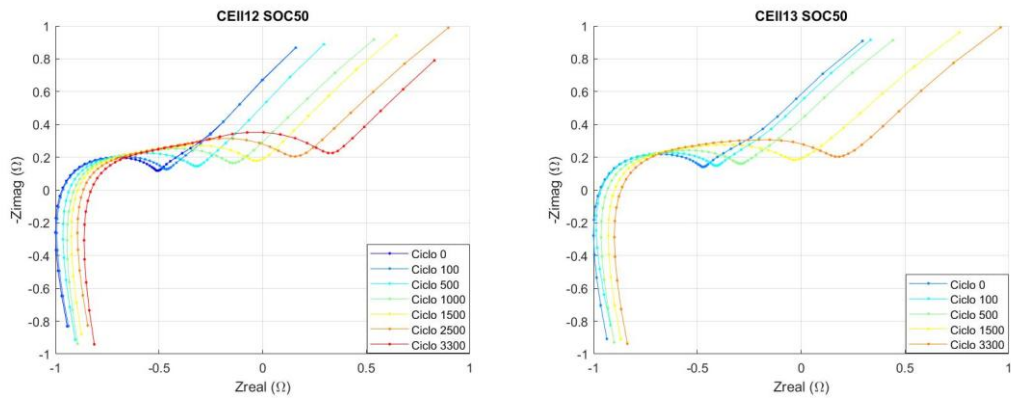


Figura 6.9: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 50% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.

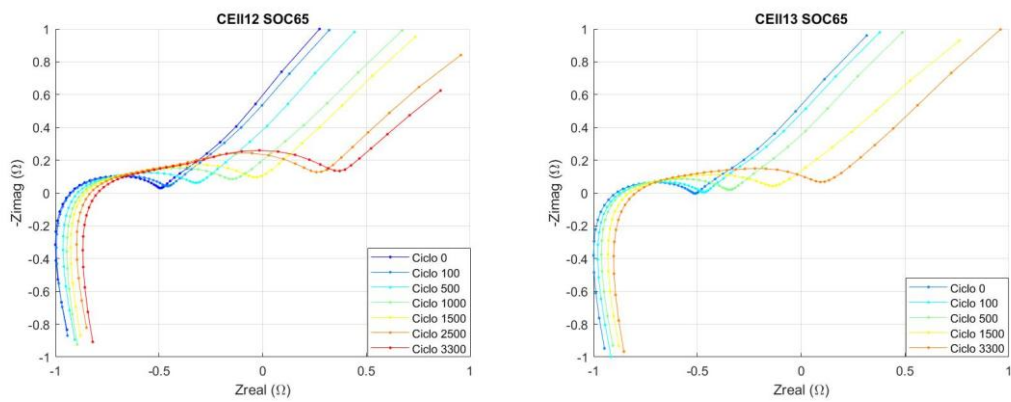


Figura 6.10: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 65% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.

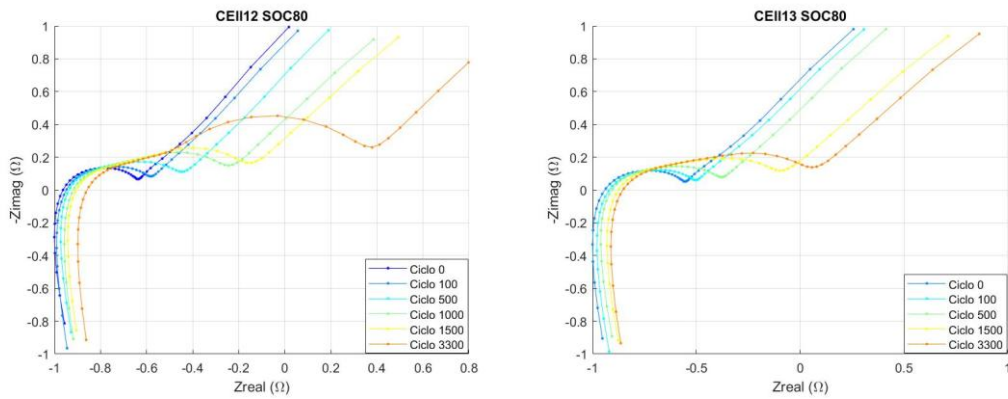


Figura 6.11: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 80% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.

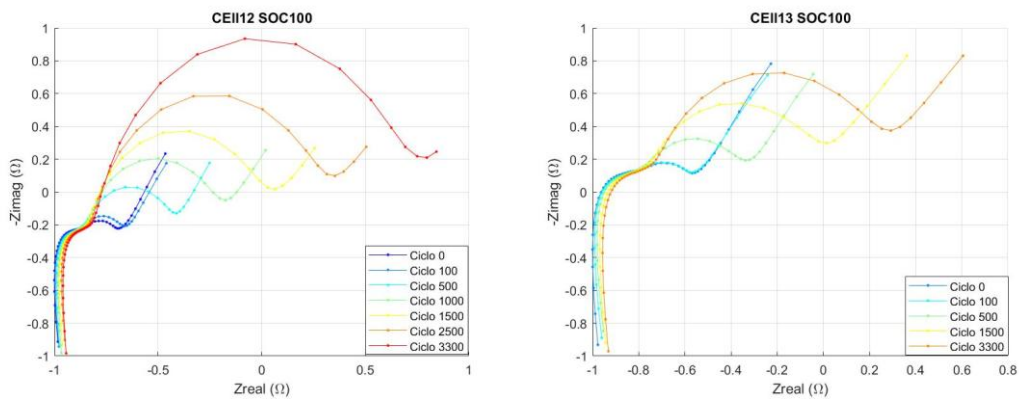


Figura 6.12: Gráficos de Nysquist obtidos com SOC de 100% para diferentes células, Cell12 e Cell13 e com diferentes números de ciclos.

Podemos observar nas figuras a evolução da impedância à medida que o número de ciclos aumenta. Para o SOC de 20% nas Cell12 e Cell13, verifica-se um crescimento da impedância à medida que o número de ciclos aumenta, o que pode indicar uma leve degradação, sendo mais evidente para números superiores de 1500 ciclos.

Para o SOC de 35% conforme o número de ciclos aumenta, a impedância destaca-se mais, indicando um aumento da resistência interna, sendo mais evidente para a Cell12; para a Cell13, também há um aumento da impedância, mas as suas curvas são menos pronunciadas.

Para o SOC de 50%, nota-se um comportamento similar ao do SOC de 35%, para a Cell12, sendo que podemos observar uma maior degradação à medida que o número de ciclos aumenta. Já para Cell13, a impedância aumenta à medida que o número de ciclos aumenta, mantendo boas características eletroquímicas ao longo da vida útil.

Para o SOC de 65%, tanto a Cell12 como a Cell13, verificam-se uma menor resistência para baixos número de ciclos. Já com aumento dos ciclos a Cell13 mostra um

deslocamento maior nas curvas de Nyquist comparando com a Cell12. Isso provoca uma rápida degradação com o envelhecimento, em comparação com a Cell13.

Para um SOC de 80%, a Cell12 numa fase inicial com menores números de ciclos, apresenta uma estabilidade nas suas curvas, já para maiores números de ciclos a sua resistência interna aumenta. A sua degradação é menor ao longo dos ciclos. Enquanto a Cell13, mostra uma maior resistência logo nas primeiras curvas, isso pode levar a uma degradação mais rápida e vida útil mais curta ao longo do tempo em relação à Cell12.

Para o SOC de 100% da Cell12, observa-se uma curva mais definida nos primeiros ciclos, com uma resistência baixa. À medida que as curvas se deslocam, verifica-se uma degradação. Já a Cell13, apresenta uma resistência interna mais alta. A medida que os números de ciclos aumentam, a sua degradação acelera mais, indicando o maior envelhecimento.

De uma maneira geral, analisando o comportamento de cada figura de diferentes células (Cell12 e Cell13) podemos concluir que a Cell12 teve um comportamento mais estável em todos os estados de carga (SOC). Comparando com a Cell13, a Cell12 teve um crescimento de resistência mais progressiva e teve uma baixa variação nas curvas ao longo dos ciclos. Enquanto a Cell13 mostrou uma degradação mais rápida e uma resistência interna mais elevada em cada estado de carga (SOC) nos números de ciclos mais elevados, causando um envelhecimento mais acelerado e reduzido a sua vida útil.

6.2 Resultados experimentais

Neste trabalho, adotou-se um modelo elétrico equivalente para a bateria (Cello6) e implementou-se um PSO para ajustar um conjunto de parâmetros que descrevem o comportamento eletroquímico da bateria, com base nas medições de impedância. O PSO tem como objetivo otimizar os parâmetros do modelo equivalente que minimizam o erro entre a impedância experimental e a impedância estimada. Enquanto o modelo elétrico equivalente usa o circuito elétrico com resistência, capacitância, e indutância para simular o comportamento da bateria. O modelo elétrico equivalente é composto por uma fonte de tensão, um indutor, uma resistência e um elemento Z_{ARC} .

Onde:

- L_s representa a parte indutiva
- R_s representa a resistência puramente ôhmica
- Z_{ARC} traduz o processo de transferência de carga, correspondente ao semicírculo no gráfico de Nyquist.

Com base nos gráficos de impedância eletroquímica abaixo, podemos observar que, em todos SOC's com zero número de ciclos (bateria nova), a impedância é mais baixa nos primeiros ciclos, o que indica uma boa condutividade e baixa resistência interna da bateria. À medida que o número de ciclos aumenta (por exemplo 1500 e 3300), há um aumento visível na impedância que reflete ao envelhecimento dos materiais ativos, aumento da resistência interna e a perda de eficiência ao longo do tempo.

As Figuras 6.13, 6.14 e 6.15 mostram os resultados obtidos para os SOC's de 20%, 35% e 50%, respectivamente. Podemos observar que há uma grande diferença para o que se obteve para os números de ciclos entre 0 e 100 e entre 1500 e 3300. Nos ciclos iniciais, a impedância é baixa, mostrando que a bateria está com uma boa eficiência, e com uma impedância real baixa, o que sugere baixa resistência interna e boa transferência de carga entre os eletrodos e eletrólito. Já para os ciclos avançados, a curva mostra um aumento substancial da resistência interna, que dificulta os movimentos dos íons e a sua eficiência eletroquímica.

As Figuras 6.16 e 6.17 mostram os resultados obtidos para os SOC's de 65% e 80%, respectivamente.

Observamos que a bateria apresenta um comportamento semelhante ao dos SOC's anteriormente descritos, verificando-se um aumento da impedância com o aumento do número de ciclos. Já com o maior número de ciclos, 3300, há um aumento da impedância real de forma significativa, que reflete o impacto da degradação com o aumento dos ciclos.

A Figura 6.18 mostra os resultados obtidos para o SOC de 100%, onde se verifica o aumento significativo na impedância real, sendo que os arcos se tornaram mais amplos e menos definidos para número de ciclos maiores. Isso pode ser causado por SEI ou por degradação do eletrodo/eletrolito.

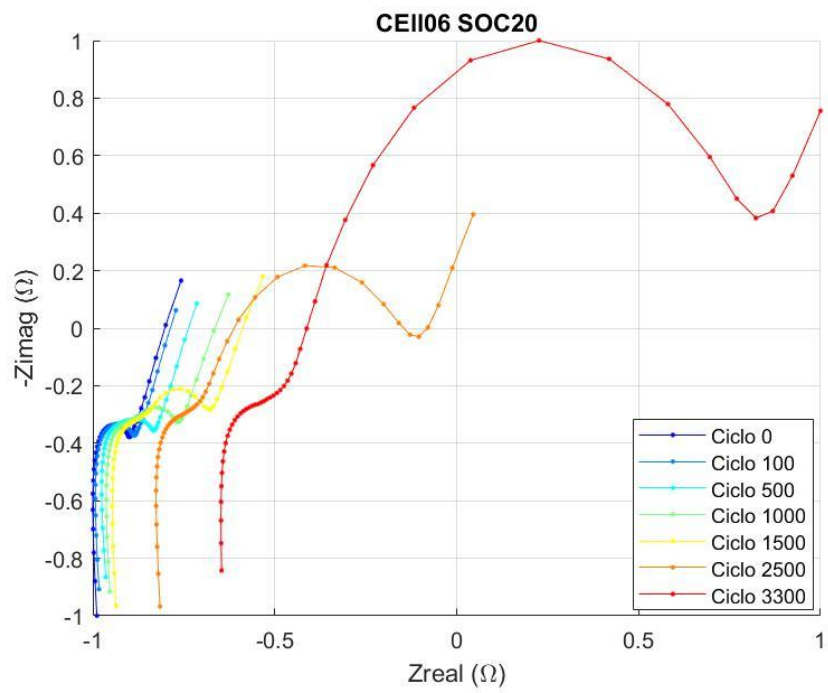


Figura 6.13: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 20% e com diferentes números de ciclos.

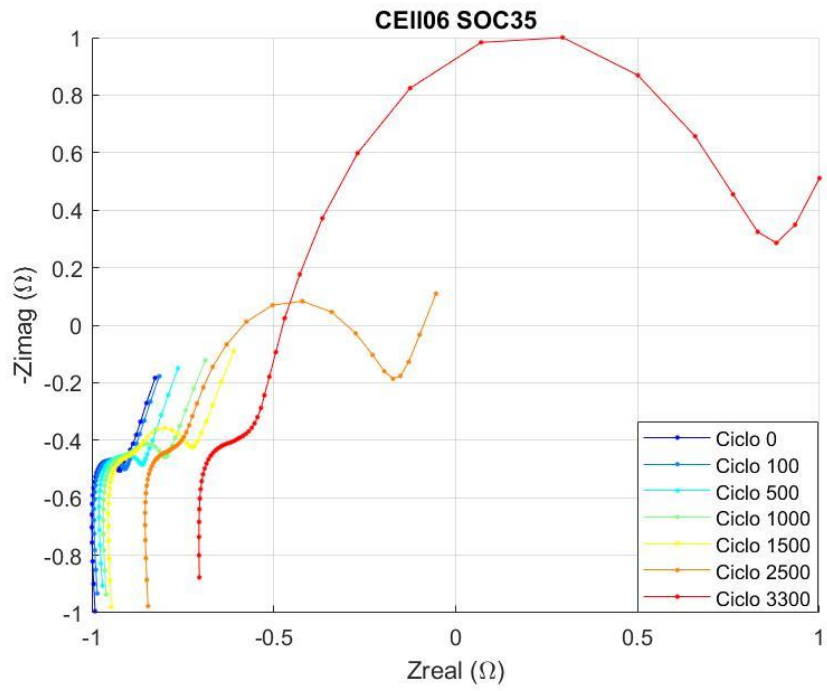


Figura 6.14: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 35% e com diferentes números de ciclos.

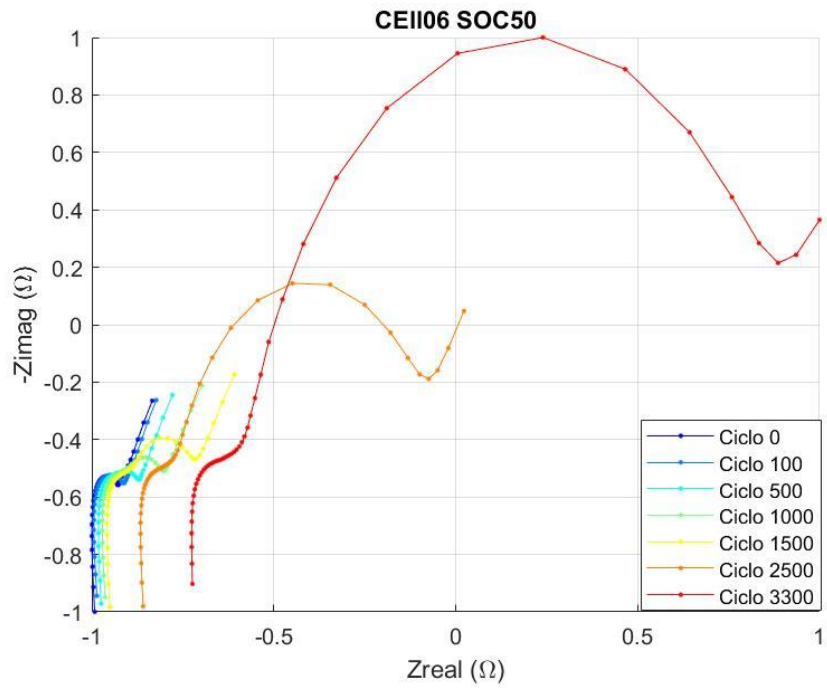


Figura 6.15: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 50% e com diferentes números de ciclos.

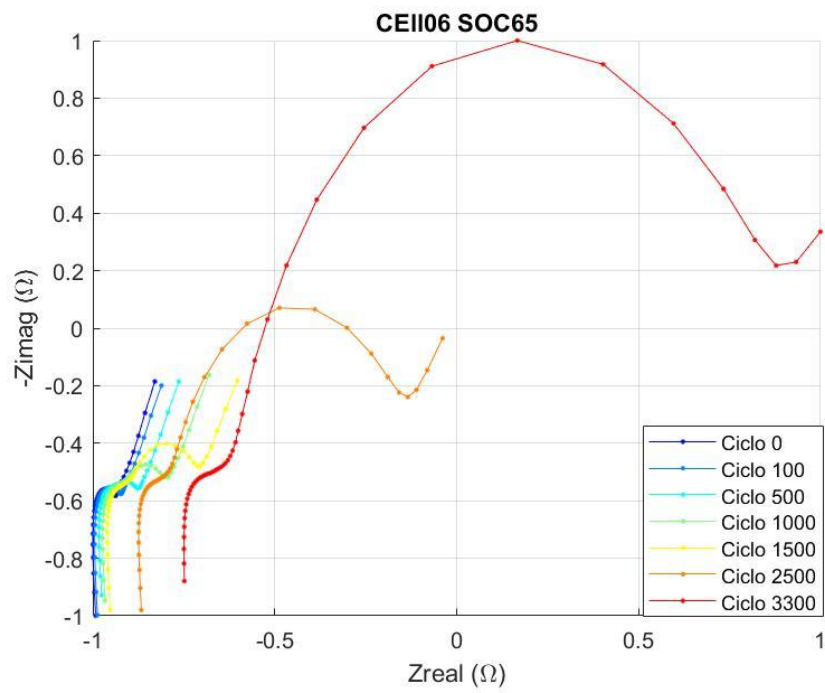


Figura 6.16: - Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 65% e com diferentes números de ciclos.

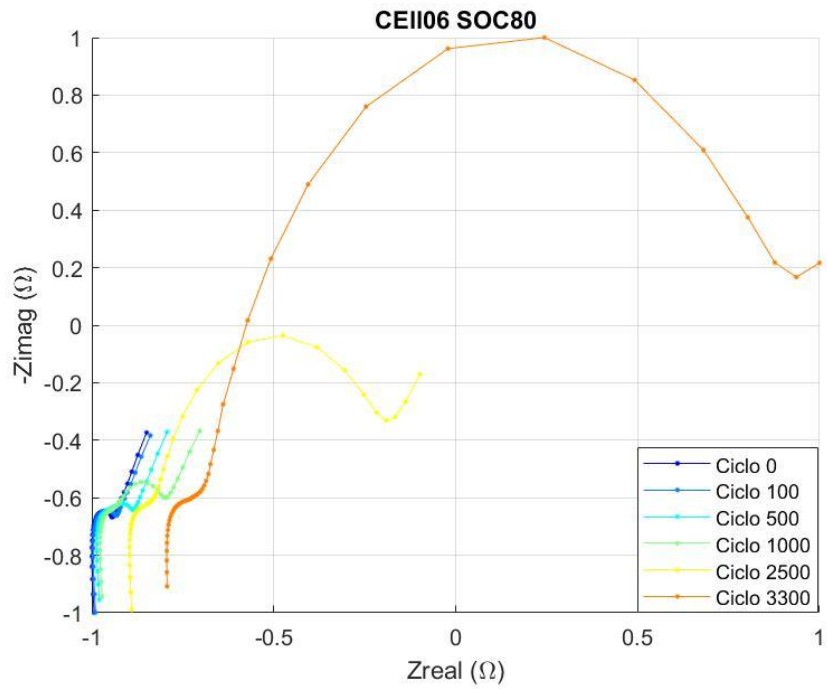


Figura 6.17: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 80% e com diferentes números de ciclos.

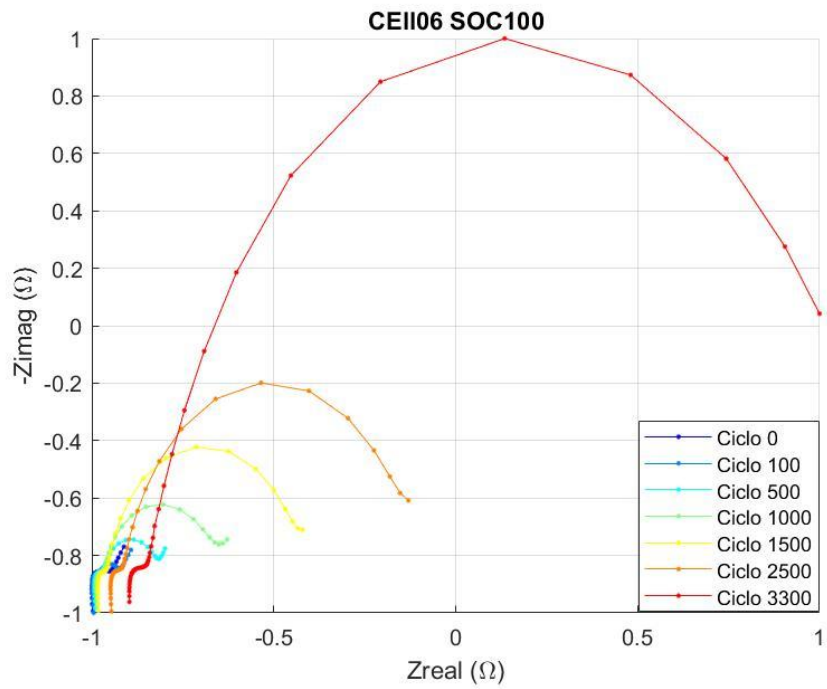


Figura 6.18: Gráficos de Nysquist obtidos para a Cello6, com SOC de 100% e com diferentes números de ciclos.

6.3 Resultados obtidos

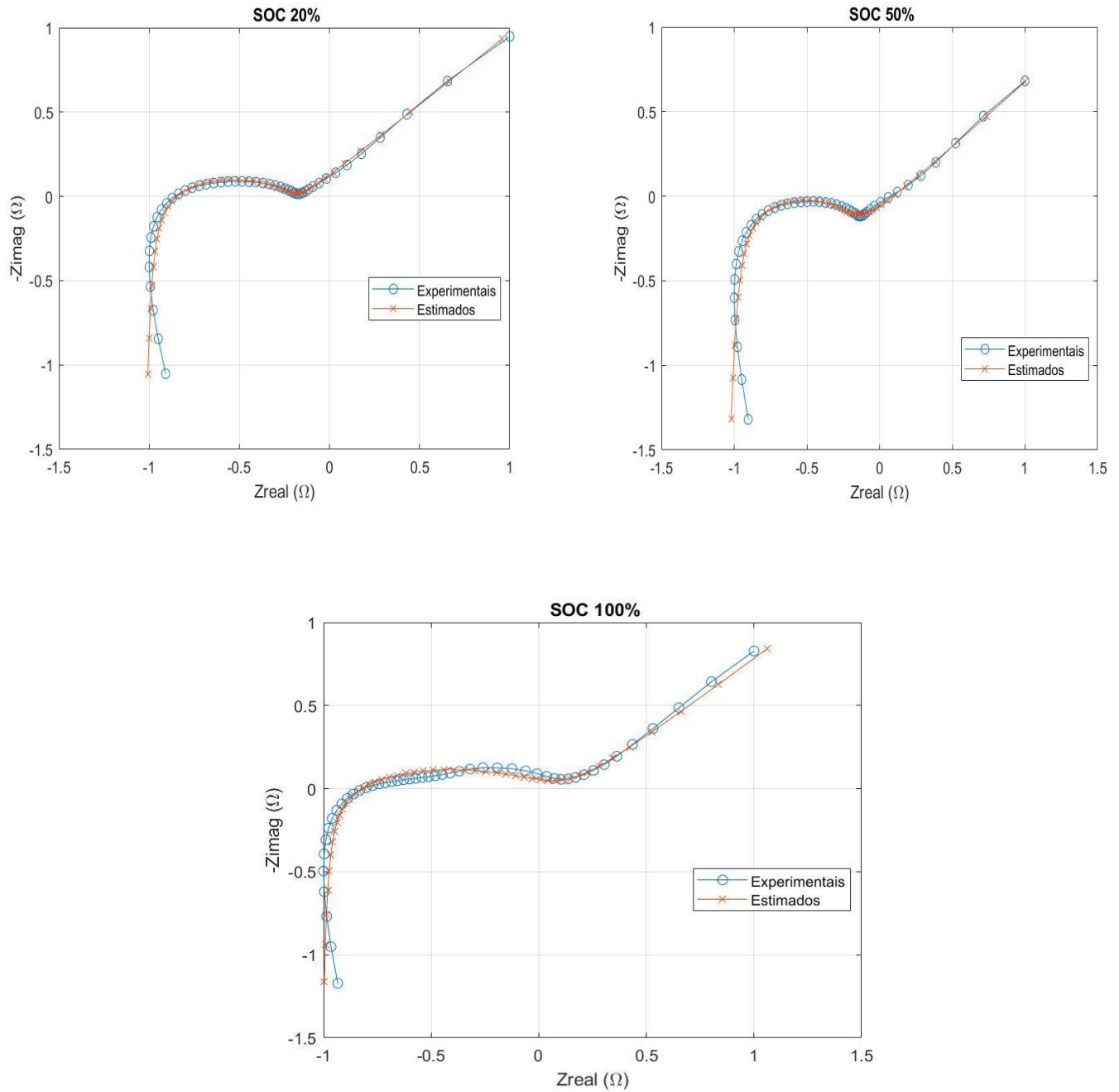


Figura 6.19: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com o ciclo e com diferentes SOC's.

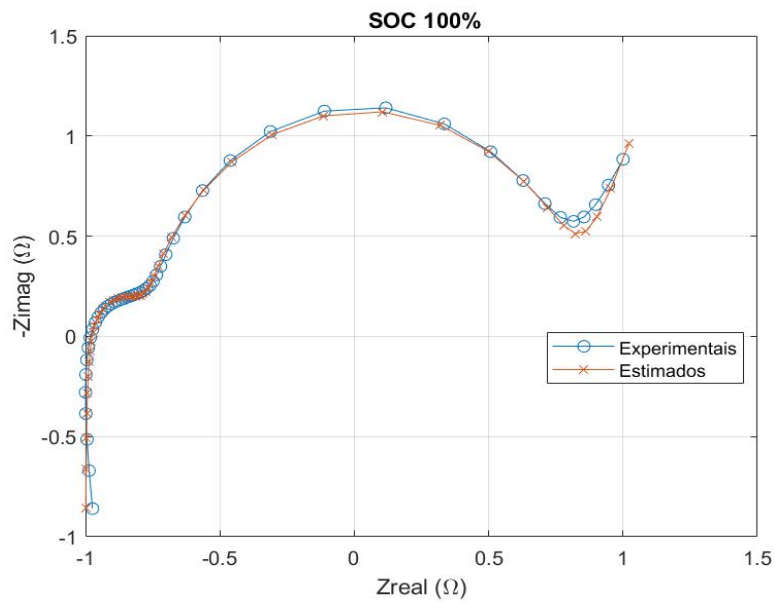
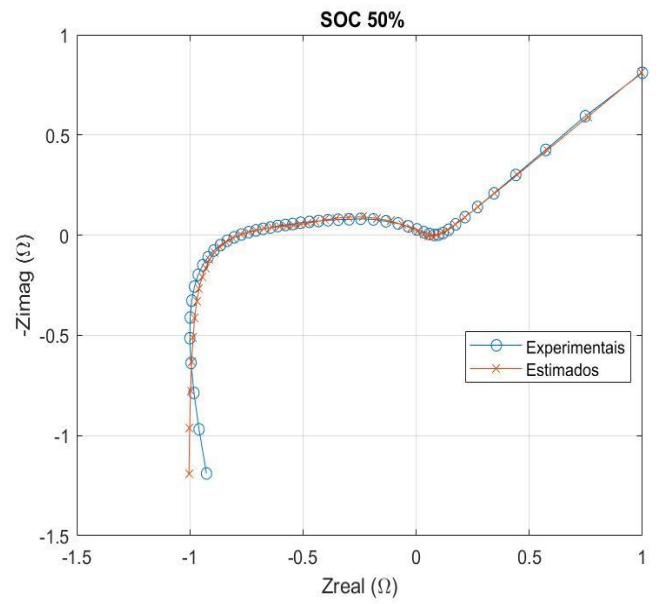
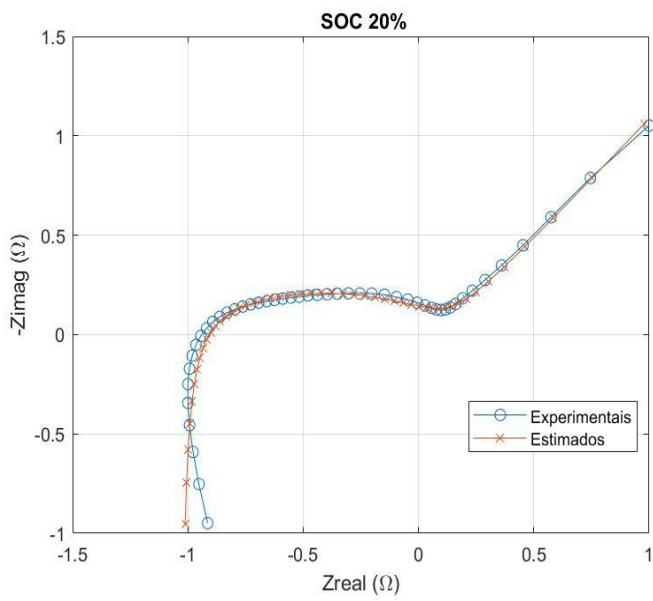


Figura 6.20: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com 500 ciclos e com diferentes SOC's.

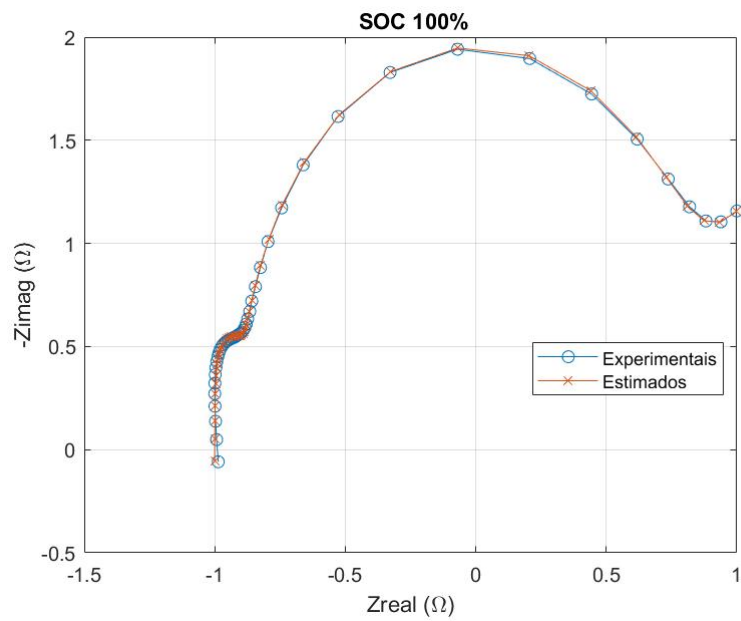
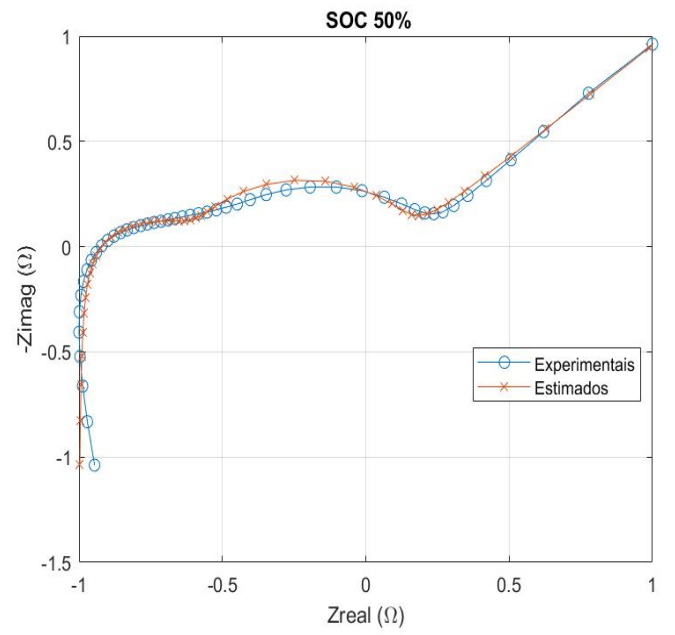
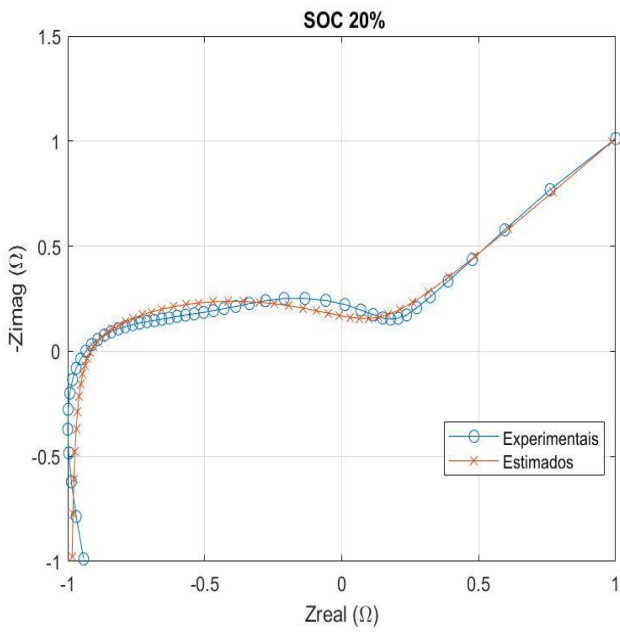


Figura 6.21: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com 1000 ciclos e com diferentes SOC's.

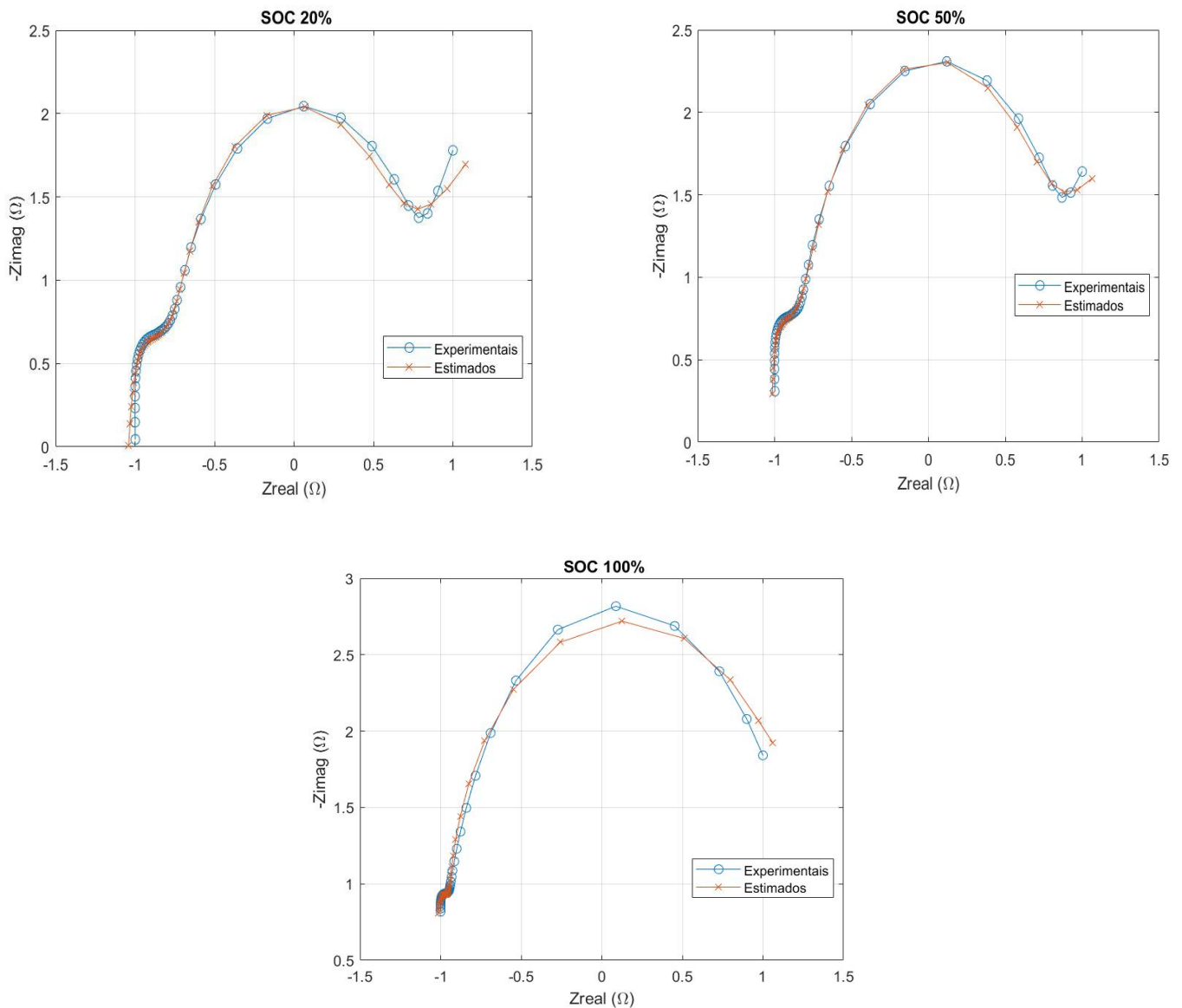


Figura 6.22: Comparação dos resultados experimentais e estimados, com 3300 ciclos e com diferentes SOC's.

Após a análise das figuras, conclui-se que o algoritmo implementado para estimar a impedância da bateria conseguiu representar os dados experimentais com boa precisão em diferentes estados de carga e ciclos.

Para um SOC de 20% e 50%, podemos observar que os dados estimados ajustaram-se bem aos dados experimentais, com umas pequenas discrepâncias nas regiões de baixa frequência.

Já para um SOC de 100% e ciclo 3300, podemos observar o desvio entre os valores experimentais e estimados, o que pode estar relacionado ao envelhecimento da bateria.

Com base nas curvas de Nyquist obtidas, ajustaram-se os parâmetros da célula 06 para diferentes SOC, Tabela 6.1.

Através do modelo estimado, podemos observar que ao longo dos ciclos surge uma degradação eletroquímica nítida. No entanto, o aumento da resistência nas curvas indica a perda da eficiência com o tempo, com o carregamento ou descarregamento, causando a perda da capacidade e aumento de perdas energéticas.

Tabela 6.1: Parâmetros estimados da Célula 06

Parâmetro	SoC 20%	SOC 35%	SOC 50%	SOC 65%	SOC 80%	SOC 100%
R_0	0,2005	0,2009	0,2075	0,2002	0,2005	0,4
α_1	0,3643	0,2156	0,3633	0,2	0,2006	0,2
R_1	0,2008	0,2001	0,2009	0,6	0,2003	0,6
C_1	0,3857	0,4	0,392	0,3884	0,2	0,3996
L	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
α_2	0,2	0,2753	0,2022	0,3943	0,398	0,3916
R_2	0,2	0,2003	0,2039	0,2	0,2018	0,2001
C_2	0,5988	0,5729	0,6	0,5654	0,5998	0,5982
W	0,6	0,6	0,5999	0,5996	0,6	0,5992
β	0,5942	0,2737	0,5641	0,2273	0,5975	0,2997

A Tabela 6.1 apresenta os parâmetros ajustados da célula 06 para diferentes SOC onde:

- R_0 representa a resistência interna da bateria. Neste parâmetro, podemos ver que o seu valor aumenta significativamente para SOC de 100% comparando com SOC's mais baixos.
- R_1 e R_2 representam as resistências de transferência de carga. Para R_1 , não há muitas variações em SOC's baixos, enquanto para SOC 65% e SOC 100%, há um elevado aumento dos valores. Isso pode ser causado por vários fatores, por exemplo a formação e crescimento da camada SEI. Os valores do R_2 permanecem estáveis para todos os SOC's.

- C_1 e C_2 representam as capacitâncias associadas à dupla camada e ao processo de camada de armazenamento de carga nos eletrodos.

Os valores do C_1 em diferente SOC's mantêm-se estáveis, enquanto para o SOC de 80%, o valor desce, o que pode indicar que houve uma perda significativa de capacidade. Para C_2 , os seus valores não variam ao longo de diferentes SOC's.

- α_1 e α_2 são fatores de Warburg, relacionados com a difusão de íons e com a impedância de Warburg. Os valores de α_1 aumentam nos SOC de 20% e 50%; neste caso estes valores indicam uma melhor difusão de íons no estado de carga. Já o α_2 apresenta somente um aumento para os SOC's de 65% e 80%, tornando a difusão de íons mais difícil.
- β é o parâmetro relacionado com a impedância dispersiva. Os seus valores variam ao longo da evolução do SOC. Valores maiores em SOC de 20% e 80%, e menores com SOC's de 35% e 65% causando uma maior dispersão da impedância.
- L é a indutância. Os valores manêm-se estáveis ao longo dos SOC's. Isto indica que em diferente SOC's a natureza indutiva da bateria não sofreu alterações significativas.
- W é o elemento de Warburg. Os valores são praticamente estáveis ao longo de todos os SOC's. Isso indica que a difusão iônica não está afetada pelos SOC's e pelo ciclo de vida da bateria.

Esta análise permitiu avaliar o comportamento da resistência e da capacidade ao longo dos ciclos de carga e descarga em diferentes SOC's. Quanto maior for a resistência, maior é a perda de eficiência, o que reduz a vida útil de uma bateria.

Capítulo 7

7 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi compreender o envelhecimento de baterias de íons de lítio, analisando fatores internos, como a temperatura, taxa de carga e descarga, profundidade de descarga, que influenciam diretamente a sua degradação ao longo do tempo. As baterias de íons de lítio podem sofrer perda de desempenho tanto devido ao envelhecimento natural como ao número de ciclos de carga e descarga, resultando numa diminuição progressiva da sua capacidade com o passar do tempo.

Os dados analisados abrangeram diferentes estados de carga (SOC) de 20%, 35%, 50%, 65%, 80% e 100%, assim como vários números de ciclos, variando de 0 a 3300. Para cada SOC, foi simulado o comportamento da bateria ao longo dos ciclos, utilizando um modelo de circuito equivalente de segunda ordem. Este modelo, constituído por uma fonte de tensão, um indutor, uma resistência e um elemento Z_{ARC} , foi escolhido para representar com precisão o comportamento dinâmico da bateria, possibilitando a análise da sua degradação ao longo do tempo.

Com o propósito de reduzir o erro entre as impedâncias medidas experimentalmente e as estimadas pelo modelo, foi utilizada a PSO para ajustar os parâmetros do modelo. A análise dos diagramas de Nyquist revelou uma degradação progressiva ao longo dos ciclos, evidenciada pelo aumento da resistência e da impedância.

Embora a degradação das baterias seja um processo natural e inevitável, que resulta na perda gradual de capacidade e eficiência ao longo do tempo. Existem algumas práticas que podem ajudar para prolongar a vida útil da bateria. Uma das principais é evitar ciclos completos de carga e descarga completos, já que isso causa stress na bateria e acelera a degradação. É recomendado manter a bateria em um estado de carga entre 20% e 80%, evitando o carregamento até 100% e descarregamento até 0%. Além disso, a temperatura é um dos fatores mais importante que devemos levar em consideração.

As temperaturas devem ser mantidas entre 20°C e 30°C. uma vez que tanto temperaturas altas quanto as baixas afetam negativamente os componentes internos.

Capítulo 8

8 Referências bibliográficas

- [1] Z. Yao *et al.*, “Smart Construction of Integrated CNTs/Li₄Ti₅O₁₂ Core/Shell Arrays with Superior High-Rate Performance for Application in Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 3, 2018, doi: 10.1002/advs.201700786.
- [2] T. G. Goonan, “Lithium Use in Batteries [Circular 1371],” *U.S. Geol. Surv.*, p. 22, 2012, [Online]. Available: https://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371_508.pdf.
- [3] I. M. Magdalon, “Valorização das Baterias de Iões Lítio em Fim de Vida de Veículos Elétricos,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Automóvel, Instituto Politécnico de Leiria, pp. 1–98, 2021.
- [4] F. Mocera, A. Soma, and D. Clerici, “Study of aging mechanisms in lithium-ion batteries for working vehicle applications,” *2020 15th Int. Conf. Ecol. Veh. Renew. Energies, EVER 2020*, 2020, doi: 10.1109/EVER48776.2020.9243079.
- [5] A. Michelini, “Baterias de Lítio,” *www.sta-eletronica.com.br*, 2020.
- [6] João Pedro Cruz Serra, “Avaliação de polímeros uorinados para o desenvolvimento de separadores de baterias de ião lítio”, Dissertação de Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente Área de especialização em Energia, Universidade do Minho, 2019.
- [7] P. S. Milagre, “Um Protótipo para o Carregamento Simultâneo de Duas Células de Li-Íon,” Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

- [8] J. Meng, “Battery fault diagnosis and energy management for embedded applications,” These de doctorat de l’universite Paris-Saclay, Specialite: Genie electrique, Paris-Saclay, 2020.
- [9] Yi Tao Hu; Jie Cai LI; Asad Ali; Pei Kang Shen, “Using silkworm excrement and spent lead paste to prepare additives for improving the cycle life of lead-acid batteries,” *J. Energy Storage*, vol. 41, p. 8, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102785>.
- [10] Z. Zhao *et al.*, “Comparative study of intrinsically safe zinc-nickel batteries and lead-acid batteries for energy storage,” *J. Power Sources*, vol. 510, no. June, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230393.
- [11] F. J. dos S. Lopes, “Utilização de Baterias de Iões de Lítio em Sistemas de Armazenamento de Energia,” Dissertação de mestrado para obtenção do grau de mestre em Engenharia Electrotécnica, Ramo Energia, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2016.
- [12] Guilherme Pereira Távora, “Análise da Evolução Tecnológica na Área das Baterias Elétricas,” Tese de mestrado integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2016.
- [13] Y. Dianti, “Previsão da autonomia de baterias de chumbo-ácido aplicadas a sistemas híbridos de geração de energia utilizando o método KiBaM,” *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952., pp. 5–24, 2017, [Online]. Available: <http://repo.iain-tulungagung.ac.id/5510/5/BAB 2.pdf>.
- [14] N. Bocchi, L. C. Ferracin, and S. R. Biaggio, “Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental,” *Quim. Nov. Esc.*, vol. 11, no. May 2000, pp. 3–9, 2000.
- [15] P. Breeze, “Power System Energy Storage Technologies,” *Power Gener. Technol.*, pp. 219–249, 2019, doi: 10.1016/b978-0-08-102631-1.00010-9.
- [16] SILVA, Marcelo Henrique Carvalho e , “Estado da arte da utilização de baterias em veículos elétricos.”, Monografia (Graduação em Engenharia

Elétrica) - Curso de Engenharia Elétrica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

- [17] H. F. Wang and Q. Xu, “Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries,” *Matter*, vol. 1, no. 3. pp. 565–595, 2019, doi: 10.1016/j.matt.2019.05.008.
- [18] R. C. Ambrosio and E. A. Ticianelli, “Nickel-metal hydride batteries, an alternative for the nickel-cadmium batteries,” *Quim. Nova*, vol. 24, no. 2, pp. 243–246, 2001, doi: 10.1590/s0100-40422001000200015.
- [19] Aranha, Wesley Monteiro, “Caracterização de bateria recarregável de lítio de veículos híbridos visando sua reciclagem,” Trabalho de conclusão de graduação, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- [20] X. Hu, L. Xu, X. Lin, and M. Pecht, “Battery Lifetime Prognostics,” *Joule*, vol. 4, no. 2. pp. 310–346, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2019.11.018.
- [21] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1623–1630, 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [22] M. Stanley, “Prêmio Nobel de Química de 2019 Láurea pelo Desenvolvimento das Baterias de Íons Lítio,” vol. 41, pp. 320–326, 2019.
- [23] P. CHANCHAIPOL and L. SIRIKUL, “EV battery degradation forecasting based on high dimensional data,” Chalmers University of Technology and University of Gothenburg, 2020.
- [24] Y. Chen *et al.*, “A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59. pp. 83–99, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.017.
- [25] B. Huang, Z. Pan, X. Su, and L. An, “Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives,” *Journal of Power Sources*, vol. 399. pp. 274–286, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.116.

- [26] H. Tian, P. Qin, K. Li, and Z. Zhao, "A review of the state of health for lithium-ion batteries: Research status and suggestions," *Journal of Cleaner Production*, vol. 261. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120813.
- [27] Y. Gao, J. Jiang, C. Zhang, W. Zhang, Z. Ma, and Y. Jiang, "Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses," *Journal of Power Sources*, vol. 356. pp. 103–114, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.084.
- [28] X. Han *et al.*, "A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle," *eTransportation*, vol. 1. 2019, doi: 10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [29] H. Sun *et al.*, "Quantitative analysis of degradation modes of lithium-ion battery under different operating conditions," *Energies*, vol. 14, no. 2, pp. 1–19, 2021, doi: 10.3390/en14020350.
- [30] R. I. Eduardo, "Étude Du Vieillissement Des Batteries Lithium-Ion Dans Les Applications " Véhicule Électrique ": Combinaison Des Effets De Vieillissement Calendaire Et De Cyclage," pp. 1–212, 2017, [Online]. Available:<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01668529><https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01668529><https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01668529/document>.
- [31] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, "A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications," *Journal of Power Sources*, vol. 241. pp. 680–689, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [32] Jagemont, Joris, "Gestion thermique d'un pack de batteries lithium-ion en conditions hivernales incluant le vieillissement", Thèse, Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 2015.
- [33] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood, "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling," *Carbon*, vol. 105.

pp. 52–76, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.

- [34] S. Pelletier, O. Jabali, G. Laporte, and M. Veneroni, “Battery degradation and behaviour for electric vehicles: Review and numerical analyses of several models,” *Transportation Research Part B: Methodological*, vol. 103. pp. 158–187, 2017, doi: 10.1016/j.trb.2017.01.020.
- [35] “Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 8–9, p. 30, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.031>.
- [36] E. Coron, “Diagnostic d ’ état de santé des batteries au lithium utilisées dans les véhicules électriques et destinées à des applications stationnaires en seconde vie .,” Thèse pour obtenir le grade de Docteur de L’Université Grenoble Alpes, Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie 2021.
- [37] K. Y. Chung and K.-B. Kim, “Investigations into capacity fading as a result of a Jahn–Teller distortion in 4V LiMn₂O₄ thin film electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 20, pp. 3327–3337, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.071.
- [38] W. J. Zhang, “Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6. pp. 2962–2970, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [39] K. Zaghbi *et al.*, “Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 8. pp. 3949–3954, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.
- [40] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang, and C. Wang, “Aging mechanisms of electrode materials in lithium-ion batteries for electric vehicles,” *J. Chem.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/104673.
- [41] S. Bourlot, P. Blanchard, and S. Robert, “Investigation of aging mechanisms of high power Li-ion cells used for hybrid electric vehicles,” *Journal of Power*

Sources, vol. 196, no. 16. pp. 6841–6846, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.103.

- [42] M. M. K. and D. E. Demirocak, “Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review,” *ENERGY Res.*, p. 24, 2017, doi: 10.1002/er.
- [43] J. G. M Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, “Aging mechanisms of lithium cathode materials,” *Power Sources*, vol. 127, no. 1–2, pp. 58–64, 2004, [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303009376>.
- [44] A. Eddahech, “Modélisation du vieillissement et détermination de l’état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride,” Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013.
- [45] Y. Mellek and A. Kaya, “A review on online state of charge and state of health estimation for lithium-ion batteries in electric vehicles,” *Energy Reports*, vol. 7, pp. 5141–5161, 2021, [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213138823004502>.
- [46] P. Messier, “Algorithme d’estimation d’état de charge pour système de gestion de batterie avancée,” Mémoire de Maîtrise, Spécialité : Génie Électrique, - Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec), Canada, 2019.
- [47] M. Berecibar, I. Gandiaga, I. Villarreal, N. Omar, J. Van Mierlo, and P. Van Den Bossche, “Critical review of state of health estimation methods of Li-ion batteries for real applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 572–587, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.11.042.
- [48] H. Hemi, N. K. M’sirdi, and A. Naamane, “A new proposed shepherd model of a li-ion open circuit battery based on data fitting,” *Int. Conf. Integr. Model. Anal. Appl. Control Autom.*, pp. 83–92, 2019.
- [49] N. Noura, L. Boulon, and S. Jemeï, “A review of battery state of health estimation methods: Hybrid electric vehicle challenges,” *World Electr. Veh. J.*, vol. 11, no. 4, pp. 1–20, 2020, doi: 10.3390/wevj11040066.

- [50] R. J. Mahfoud, N. F. Alkayem, Y. Zhang, Y. Zheng, Y. Sun, and H. H. Alhelou, “Optimal operation of pumped hydro storage-based energy systems: A compendium of current challenges and future perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 178, no. August 2022, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113267.
- [51] S. B. Sarmah *et al.*, “A Review of State of Health Estimation of Energy Storage Systems: Challenges and Possible Solutions for Futuristic Applications of Li-Ion Battery Packs in Electric Vehicles,” *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, vol. 16, no. 4, 2019, doi: 10.1115/1.4042987.
- [52] A. Basia, Z. Simeu-Abazi, E. Gascard, and P. Zwolinski, “Review on State of Health estimation methodologies for lithium-ion batteries in the context of circular economy,” *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 517–528, 2021, doi: 10.1016/j.cirpj.2021.02.004.
- [53] P. Shrivastava, P. A. Naidu, S. Sharma, B. K. Panigrahi, and A. Garg, “Review on technological advancement of lithium-ion battery states estimation methods for electric vehicle applications,” *J. Energy Storage*, vol. 64, no. August 2022, 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107159.
- [54] W. Zhou, Y. Zheng, Z. Pan, and Q. Lu, “Review on the battery model and SOC estimation method,” *Processes*, vol. 9, no. 9, 2021, doi: 10.3390/pr9091685.
- [55] G. Ord, “Chaos, Solitons and Fractals: Foreword,” *Chaos, Solitons and Fractals*, vol. 25, no. 4, p. 765, 2005, doi: 10.1016/j.chaos.2004.11.030.
- [56] Gramy Instruments Inc., “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Impedance Values,” *Appl. Note Rev. 2.0*, no. 215, pp. 1–28, 2014.
- [57] X. Zhang, R. Grube, K. K. Shin, M. Salman, and R. S. Conell, “Parity-relation-based state-of-health monitoring of lead acid batteries for automotive applications,” *Control Eng. Pract.*, vol. 19, no. 6, pp. 555–563, 2011, doi: 10.1016/j.conengprac.2010.05.014.
- [58] Rafael Martins, “Modelo Eletrotérmico de Baterias de íões de Lítio,” Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Eletrotécnica e de

Computadores, Universidade do Porto, 2016.

- [59] Y. Wang *et al.*, “A comprehensive review of battery modeling and state estimation approaches for advanced battery management systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 131, no. March, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110015.
- [60] A. A. Marro, A. Matheus, and D. C. Souza, “Lógica Fuzzy: Conceitos e aplicações”. [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/slideshow/logica-fuzzy-conceitos-e-aplicaes/29337902>.
- [61] P. Yu, M. Y. Low, and W. Zhou, “Design of experiments and regression modelling in food flavour and sensory analysis: A review,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 71, no. August 2017, pp. 202–215, 2018, doi: 10.1016/j.tifs.2017.11.013.
- [62] “Artificial intelligence for forecasting and diagnosing COVID-19 pandemic_ A focused review.pdf,” *The Palgrave Handbook of Urban Development Planning in Africa*. 2022.
- [63] E. Almaita, S. Alshkoor, E. Abdelsalam, and F. Almomani, “State of charge estimation for a group of lithium-ion batteries using long short-term memory neural network,” *J. Energy Storage*, vol. 52, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.104761.
- [64] N. Meddings *et al.*, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 480. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [65] A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon, and P. Jennings, “A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1038/s41598-017-18424-5.
- [66] W. Choi, H. C. Shin, J. M. Kim, J. Y. Choi, and W. S. Yoon, “Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (Eis) for lithium-ion

- batteries,” *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–13, 2020, doi: 10.33961/jecst.2019.00528.
- [67] V. A. dos S. Ribeiro, A. F. Oliveira, V. C. dos Santos, L. R. R. da Silva, R. G. Torres, and M. H. B. de Souza, “Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto com resíduo de pneu e Metacaulim e investigação da sua microestrutura,” *Res. Soc. Dev.*, vol. 11, no. 7, p. e18011729826, 2022, doi: 10.33448/rsd-v11i7.29826.
- [68] D. Allart, “Gestion et Modélisation électrothermique des batteries Lithium-Ion,” *PhD thesis, l’Université Caen Normandie*, 2017.
- [69] Marques, G. C., “Aplicação da Epectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) na Investigação da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Dendê, Dissertação,” Universidade Federal do Pará, 2011.
- [70] J. M. Martinho, “Algoritmo para estimação dos parâmetros equivalentes de modelos elétricos de baterias de iões de lítio,” Dissertação de mestrado em Engenharia Eletromecânica, Universidade da Beira Interior, 2021.
- [71] Manhadosco, Taíse Matte, Santos, Adélia Moreira Marques dos, “Estudo da resistência à corrosão de filmes de carbono amorfo hidrogenado GLCH (Graphite-like) depositados sobre a liga Ti6Al4V.,” Dissertação, 2013.
- [72] Charles-Victor Hémerly, “Etudes des phénomènes thermiques dans les batteries Li-ion.,” Thèse pour obtenir le grade de Docteur, Spécialité: Mécanique des fluides, procédés et énergétique, L’Université de Grenoble, 2014.
- [73] S. Ma *et al.*, “Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 28, no. 6, pp. 653–666, 2018, doi: 10.1016/j.pnsc.2018.11.002.
- [74] J. Jaguemont, L. Boulon, and Y. Dubé, “A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures,”

- Applied Energy*, vol. 164. pp. 99–114, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.11.034.
- [75] L. Zhang *et al.*, “Unraveling the effect of short-term high-temperature storage on the performance and thermal stability of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/graphite battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 459. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227842.
- [76] F. Cai, H. Chang, Z. Yang, C. Duan, and Z. Tu, “A rapid self-heating strategy of lithium-ion battery at low temperatures based on bidirectional pulse current without external power,” *Journal of Power Sources*, vol. 549. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232138.
- [77] X. J. Dan Zhanga, ChaoTanaTing Ou, aShengrui Zhanga Le Li, “Constructing advanced electrode materials for low-temperature lithium-ion batteries: A review,” *Energy Rep.*, vol. 8, pp. 4525–4534, 2022.
- [78] M. Woody, M. Arbabzadeh, G. M. Lewis, G. A. Keoleian, and A. Stefanopoulou, “Strategies to limit degradation and maximize Li-ion battery service lifetime - Critical review and guidance for stakeholders,” *Journal of Energy Storage*, vol. 28. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101231.
- [79] L. Zhang, H. Peng, Z. Ning, Z. Mu, and C. Sun, “Comparative research on RC equivalent circuit models for lithium-ion batteries of electric vehicles,” *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 10, 2017, doi: 10.3390/app7101002.
- [80] H. Nunes, J. Martinho, J. Fermeiro, J. Pombo, S. Mariano, and M. Do Rosario Calado, “Impedance Analysis and Parameter Estimation of Lithium-Ion Batteries Using the EIS Technique,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 60, no. 3, pp. 5048–5060, 2024, doi: 10.1109/TIA.2024.3365451.
- [81] G. R. Duarte, “Um algoritmo inspirado em colônias de abelhas para otimização numérica com restrições,” Dissertação de Mestrado em Modelagem Computacional, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.
- [82] F. A. P. de Paiva, “Otimização por Enxame de Partículas,” Instituto Federal

Rio Grande do Norte, 2018.

- [83] G. Pessin and F. Osório, “Otimização por Enxame de Partículas aplicado à formação e atuação de grupos robóticos,” *Scientia*, vol. 20, no. 2, pp. 94–106, 2009, doi: 10.4013/sct.2009.20.2.03.
- [84] R. Aggeu Medeiros, “Aplicações do Algoritmo de Otimização por Enxame de Partículas para problemas com restrições,” Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Sistemas de Informação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2024.