Baterias Modelagens e suas Aplicações

Agenda

- Introdução
- Modelos Eletroquímicos
- Modelos de Circuitos Equivalentes
- Modelos de Fadiga
- Comentários Finais

Patricio Rodolfo Impinnisi
rodolfo@lactec.com.br

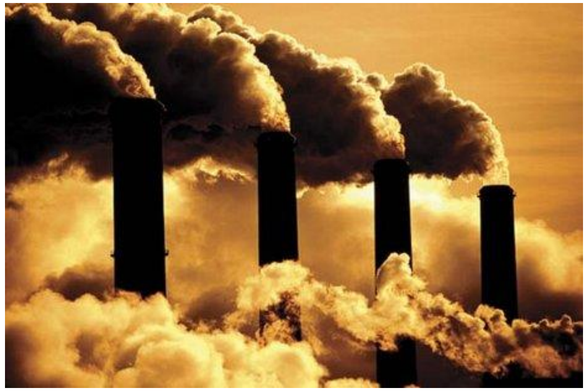
7º FENIBAT – 3º FENILITIO
Londrina – Paraná, 25-27 de maio de 2025

A Questão das Baterias

Eletroeletrônicos

Armazenamento nas redes de energia

Aproveitamento de fontes renováveis



Descarbonização do transporte

A humanidade precisa encontrar um meio sustentável de armazenar

1500 GW em BESS até 2030

Fonte: IEA https://www.pv-magazine.com/2024/04/26/iea-calls-for-sixfold-expansion-of-global-energy-storage-capacity

Por que Modelar Baterias?

Auxiliar na compreensão de fenômenos no desenvolvimento e na operação de células

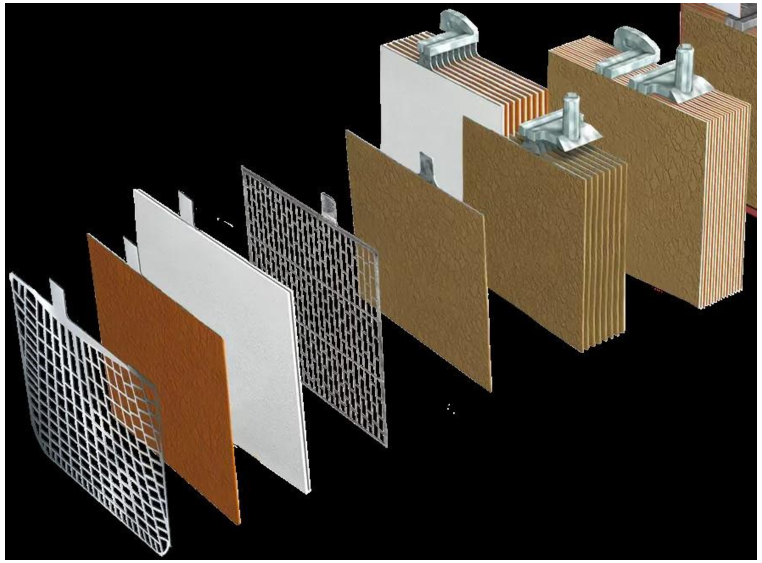
Auxiliar no controle de células para otimização da operação e prolongar sua vida útil

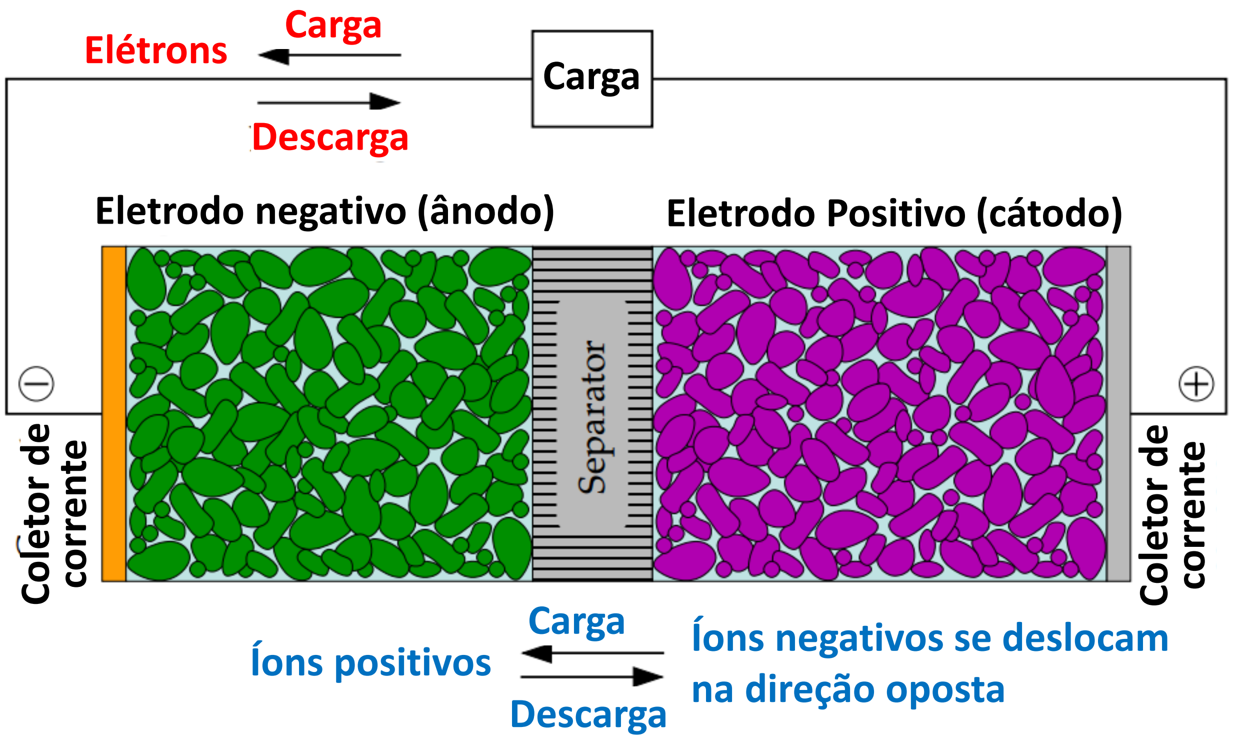
Auxiliar na identificação do impacto de diferentes configurações de arranjos

Estimar dados operacionais como SoH, SoC, SoF e durabilidade

Auxiliar na interpretação dos resultados de técnicas de medidas como a EIS

Como funcionam as baterias ?





Equações químicas

$$PbO_2 + SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$
$$Pb + SO_4^{-2} \leftrightarrow PbSO_4 + 2e^-$$
$$Pb + PbO_2 + 2SO_4^{-2} + 4H^+ \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

$$LiCoO_2 \leftrightarrow Li_{1\text{-}x}CoO_2 + xe^-$$
$$xLi^+ + xe^- + 6C \leftrightarrow Li_xC_6$$
$$LiCoO_2 + C_6 \leftrightarrow Li_{1\text{-}x}CoO_2 + Li_xC_6$$

Fenômenos termodinâmicos

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} ln(Q)$$

Fenômenos de transporte

$$\boldsymbol{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + \boldsymbol{u} c_i$$

Fenômenos cinéticos

$$i = i_0\left(e^{\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta_s} - e^{-\frac{\alpha_c nF}{RT}\eta_s}\right)$$

SISTEMA COMPLEXO

Modelos

Modelos físicos

- **Eletroquímicos (baseados em processos físico-químicos)**
- **Empíricos (extrapolações)**
- **Circuitos equivalentes (CE)**

Governing equations

Mass balance in solid phase (spherical coordinate) (c_s: lithium concentration)

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s\left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_s}{\partial r}\right)$$

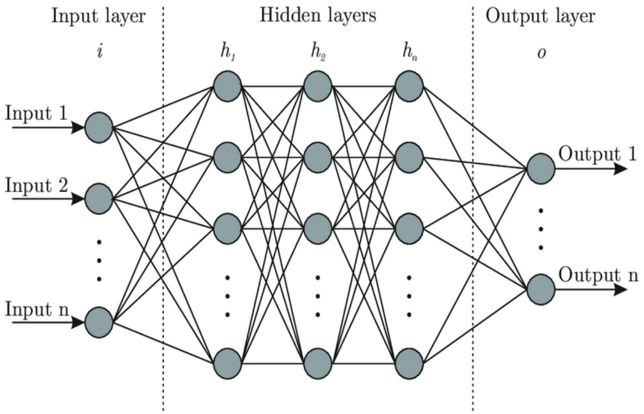
Mass balance in electrolyte phase (c_e: $LiPF_6$ concentration)

$$\frac{\partial(\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_e^{eff}\frac{\partial c_e}{\partial x}\right) + \frac{1-t_+^0}{F}a_s i$$

Charge balance in solid phase (ϕ_s: Solid phase potential)

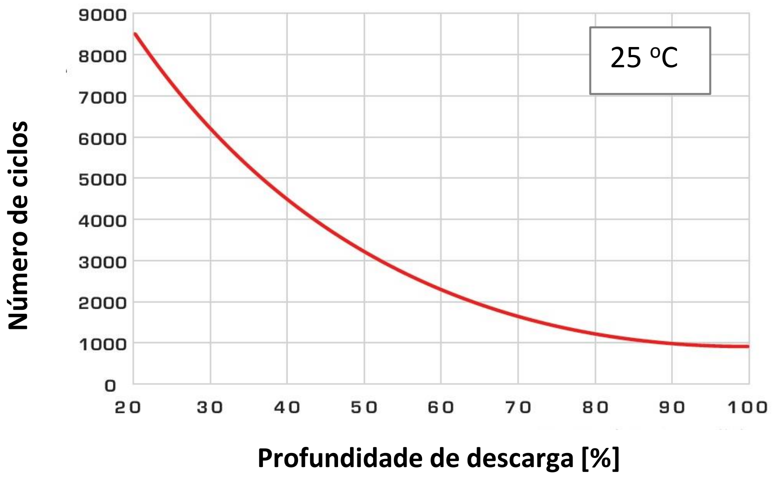
Modelos matemáticos (métodos numéricos)

- **Redes neurais (ANN)**
- **Lógica Fuzzy**
- **Algoritmos adaptativos**
- **...**



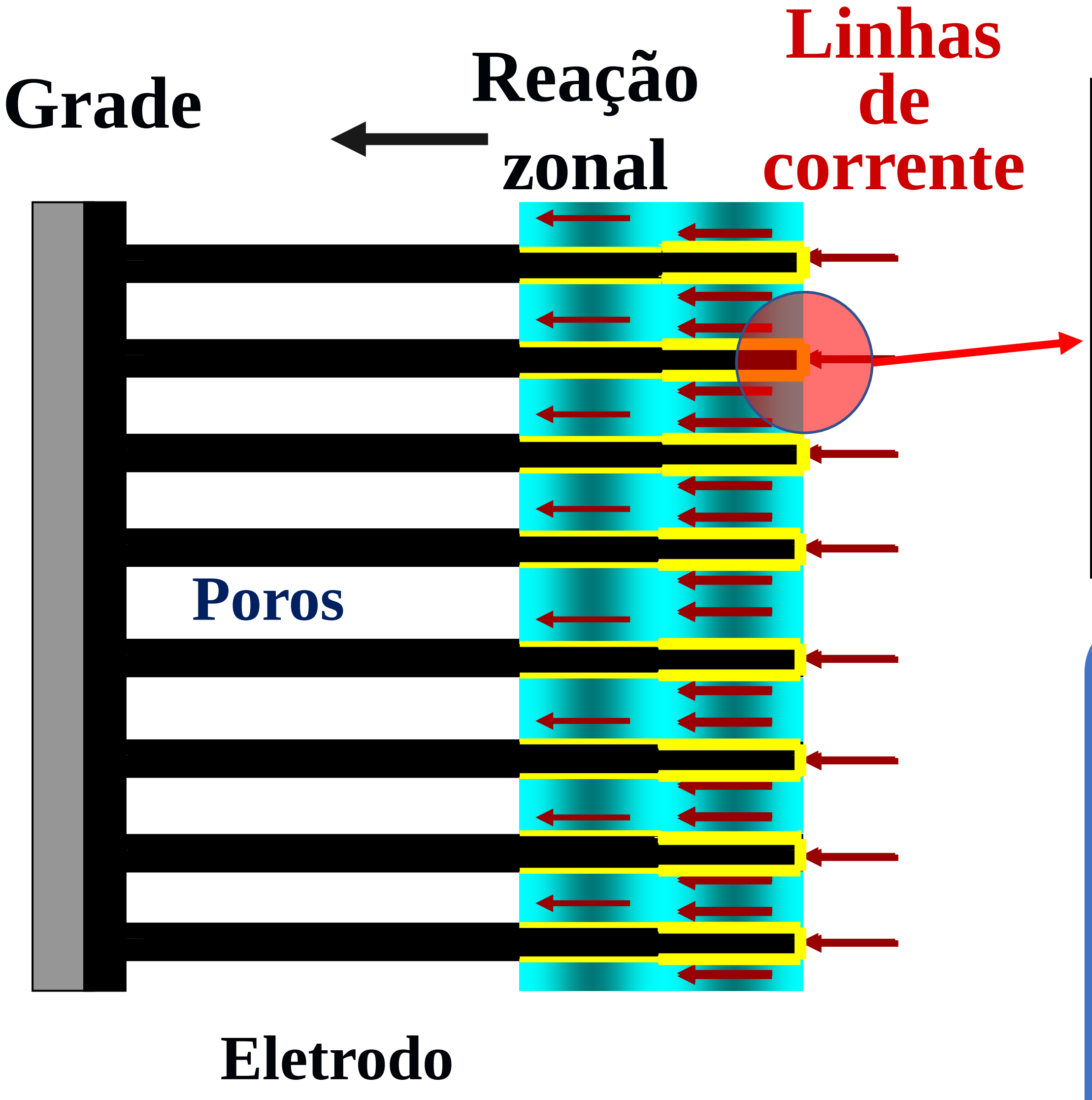
Modelos de fadiga

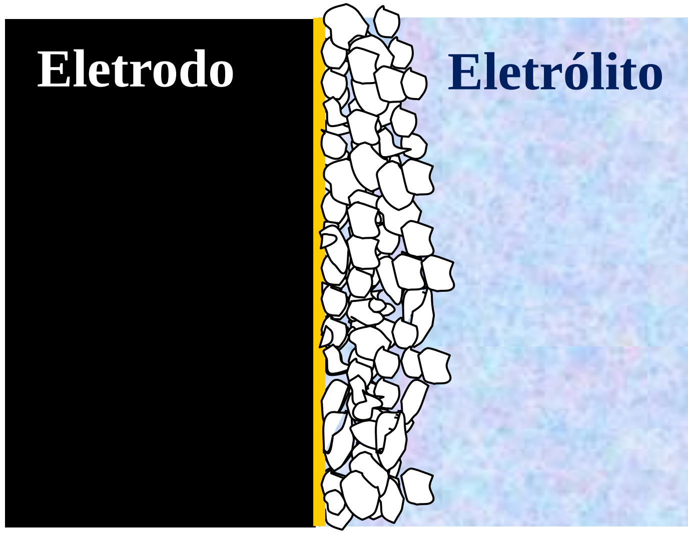
- **Método de Wöhler**
- ***Modelos ponderados de Ah***

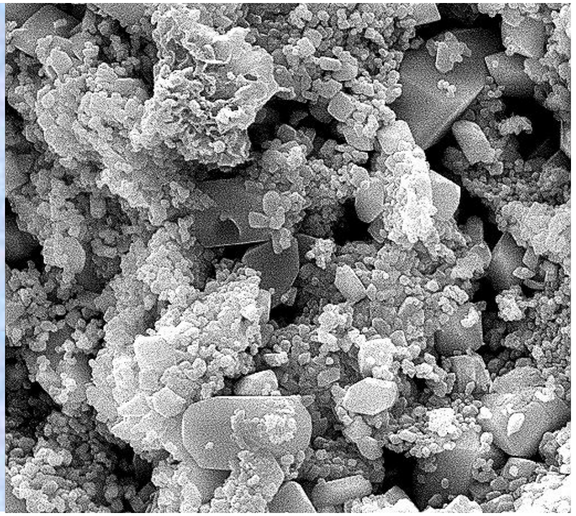


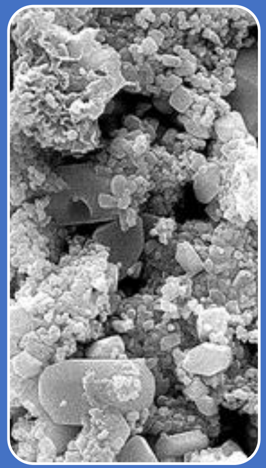
MODELOS FÍSICOS ELETROQUÍMICOS

Modelos Eletroquímicos









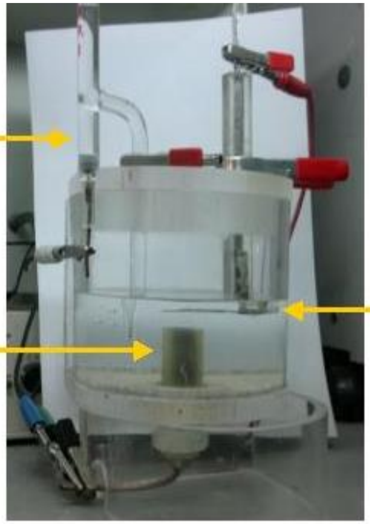
Questões

- Distribuição de linhas de corrente
- Efeitos de bordas
- Evolução da frente de reação
- Distribuição de espessuras de filme de $PbSO_4$
- EIS em eletrodos planos e porosos
- ...

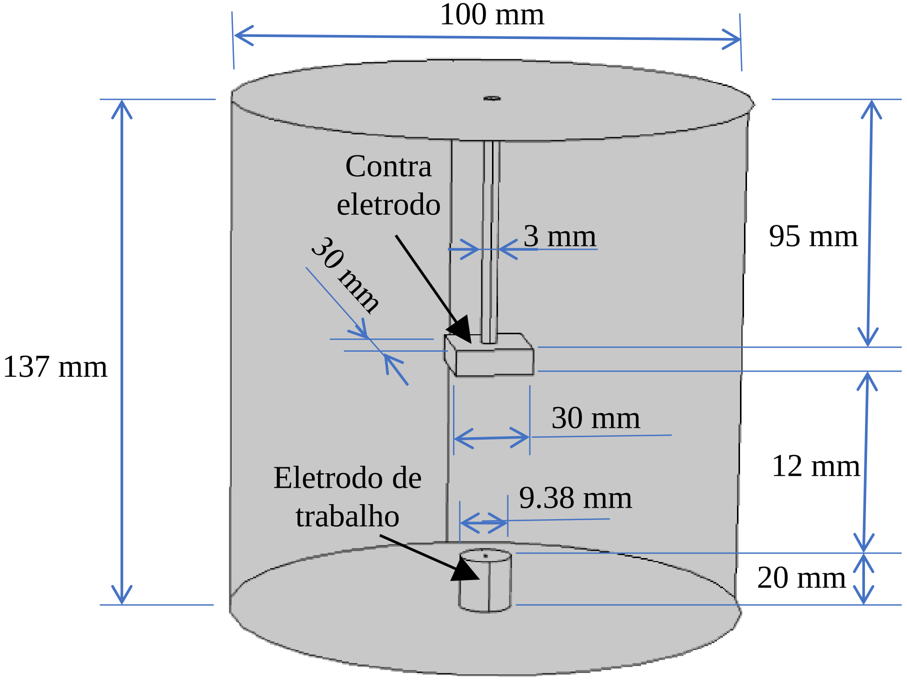
Modelos Eletroquímicos

Eletrodo de referência

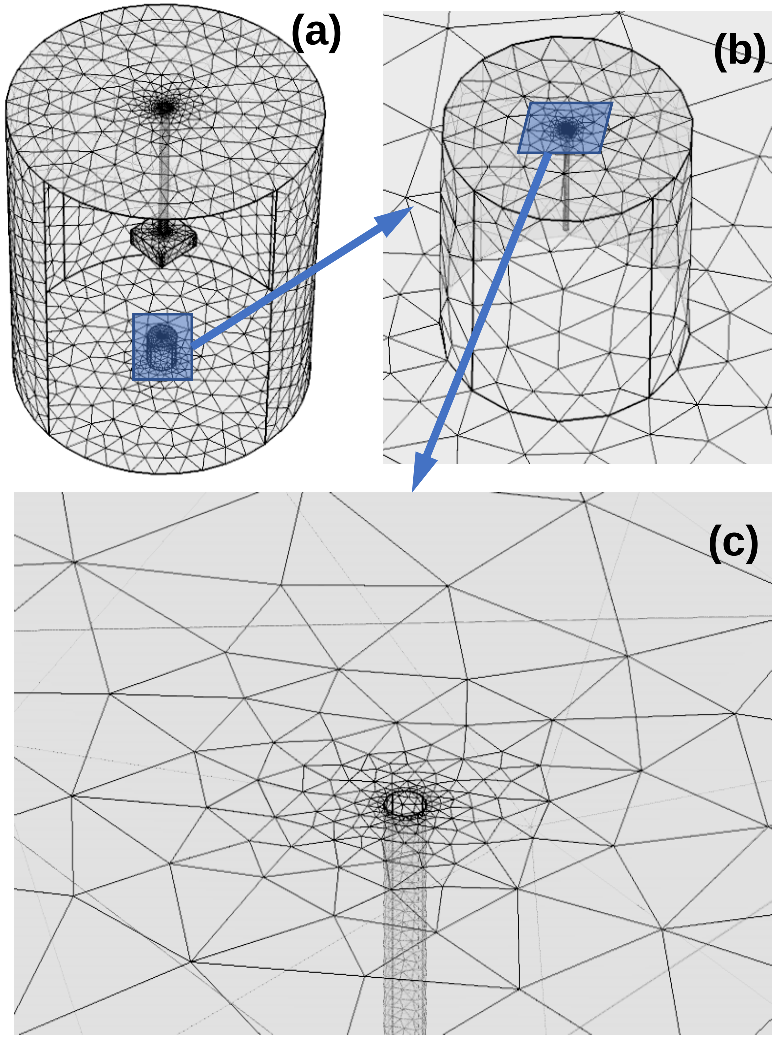
Eletrodo de trabalho



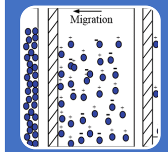
Contra eletrodo



Malha 3D Tetraédrica

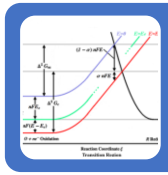


Transporte



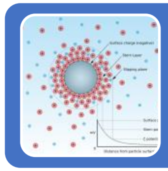
- Migração
- Difusão
- Convecção

Cinética



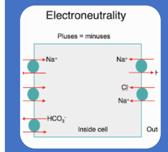
- Tafel
- Butler-Volmer

Termodinâmica



- Nernst

Outros



- Eletroneutralidade
- Condições de contorno
- Leis da conservação

Muitas físicas atuando de forma acoplada

Modelos Eletroquímicos

Transporte

$$\boldsymbol{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + \boldsymbol{u} c_i$$

Densidade de corrente

$$\boldsymbol{i}_l = F \sum_i z_i \left(-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + \boldsymbol{u} c_i\right)$$

Conservação da massa

$$\nabla \cdot \left(-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l\right) + \boldsymbol{u} \cdot \nabla c_i = R_{i,SRC}$$

Conservação da carga

$$\nabla \cdot \boldsymbol{i}_l = F \sum_i z_i R_{1,src} + Q_l$$

Eletroneutralidade

$$\sum_i z_i c_i = 0$$

Butler-Volmer

$$i = i_0\left(e^{\frac{\alpha_a n F}{RT}\eta_s} - e^{-\frac{\alpha_c n F}{RT}\eta_s}\right)$$

Condição de contorno

$$i_l = -\sigma_l \left.\frac{\partial \phi_l}{\partial y}\right|_{y=0} = f(\eta_s) \qquad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{i}_l = 0 \qquad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{i}_s = 0 \qquad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{N}_i = 0$$

Equações particulares

$$\eta_s = \phi_{s,ext} - \Delta\phi_{s,filme} - \phi_l - E_{eq} \qquad \Delta\phi_{s,filme} = i_{tot} R_{filme}$$

$$R_{filme} = \frac{S_0 + \Delta S}{\sigma_{filme}}$$

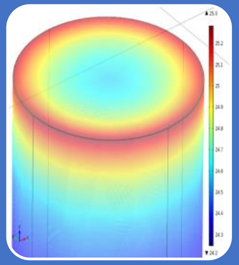
$$Pb + HSO_4^- \leftrightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$$

H_2SO_4 4,6 M

Distribuição de corrente e potencial: Terciária

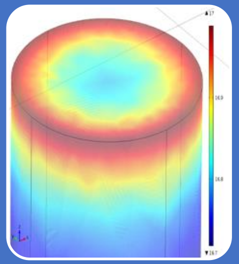
Modelos Eletroquímicos

Efeitos de Borda



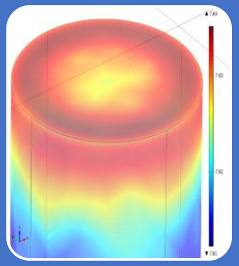
Tempo: 0 segundos

- Concentração de linhas de corrente preferencialmente nas bordas



Tempo: 60 segundos

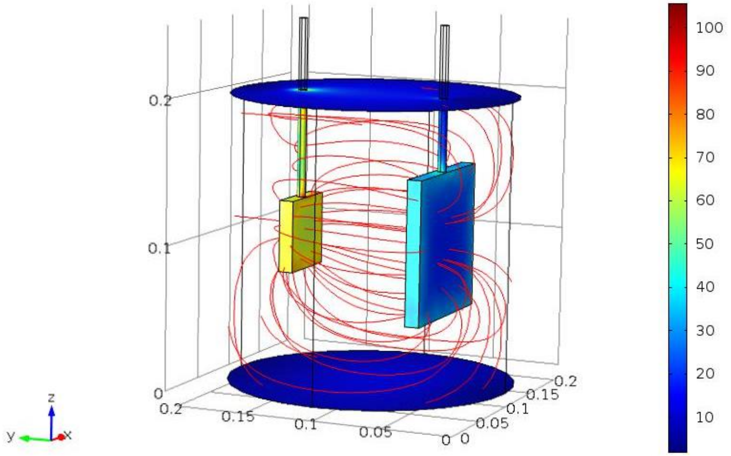
- Formação de filme de $PbSO_4$
- Crescimento do filme

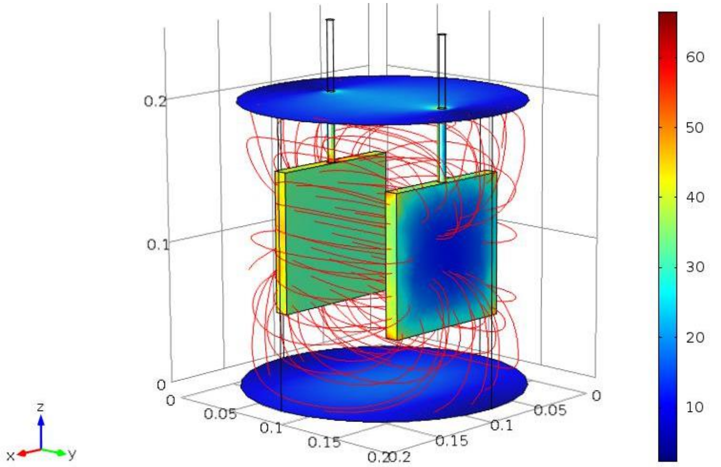


Tempo: 600 segundos

- Uniformização das linhas de corrente
- Distribuição de espessuras do filme

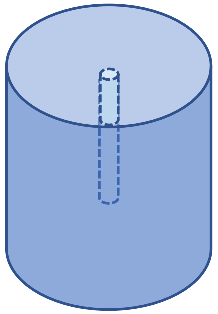
Linhas de Corrente

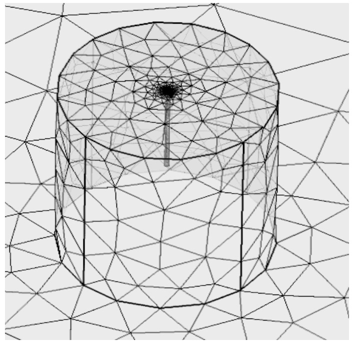


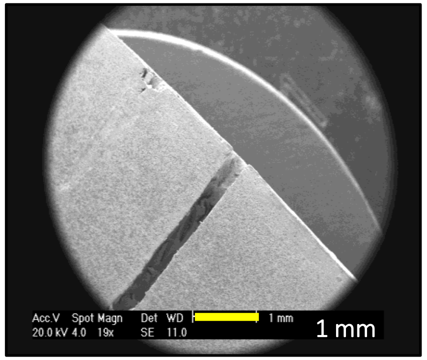


Modelos Eletroquímicos

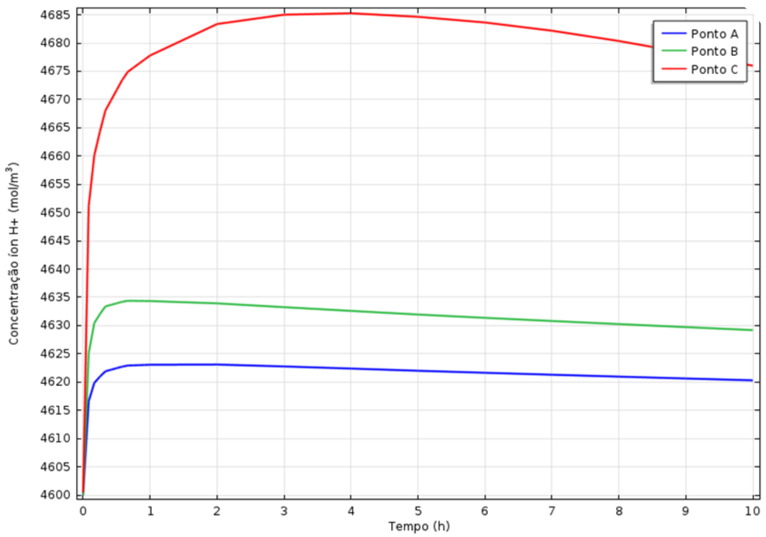
Eletrodo com 1 poro



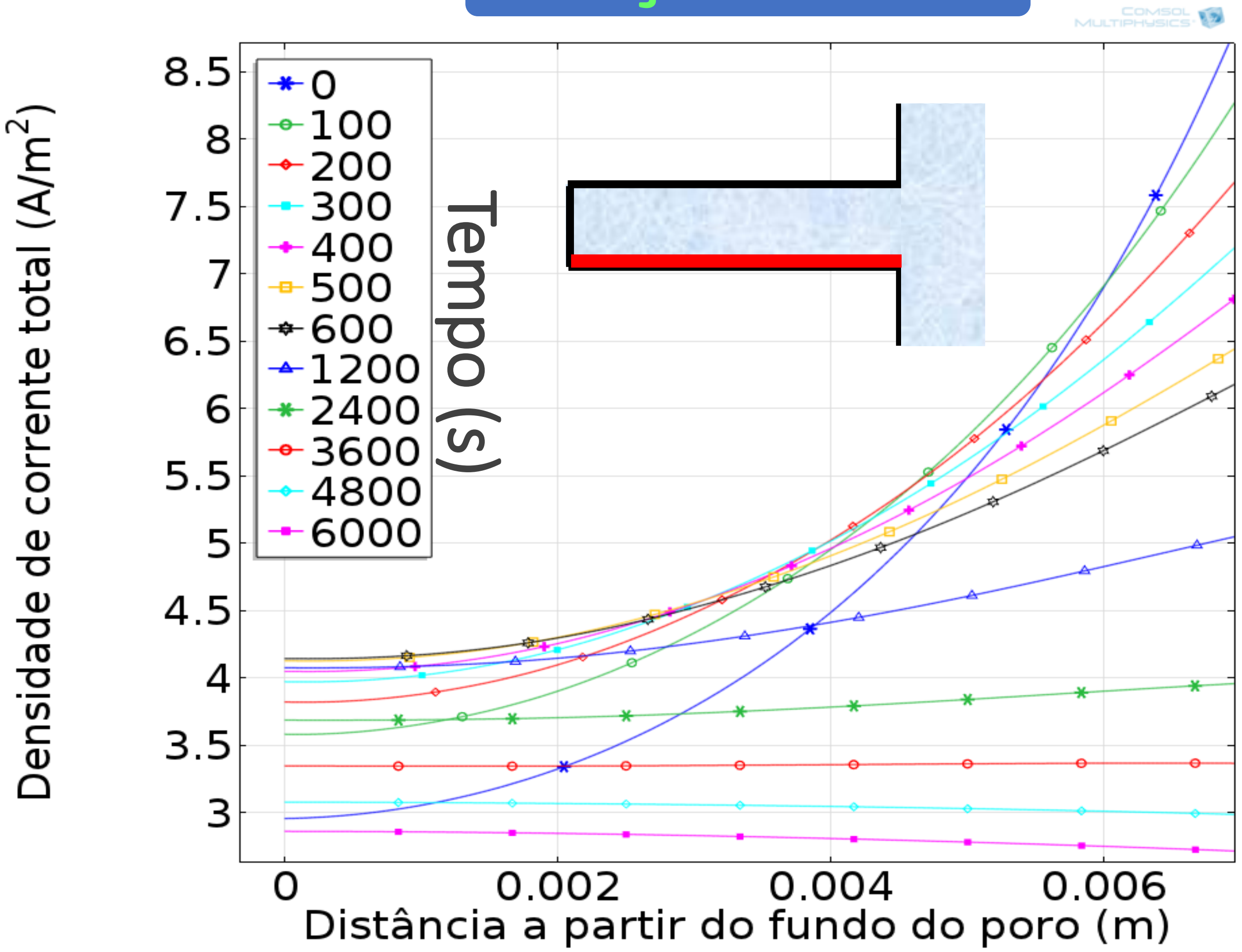




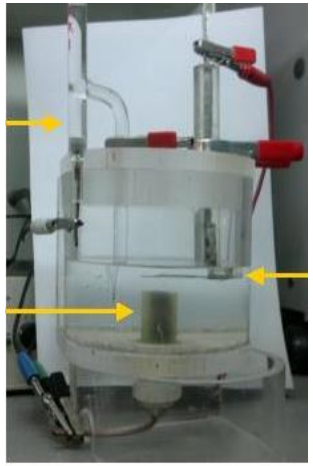
Gradientes de Concentração

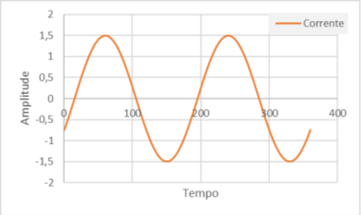


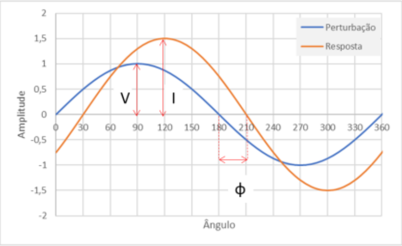
Reação Zonal

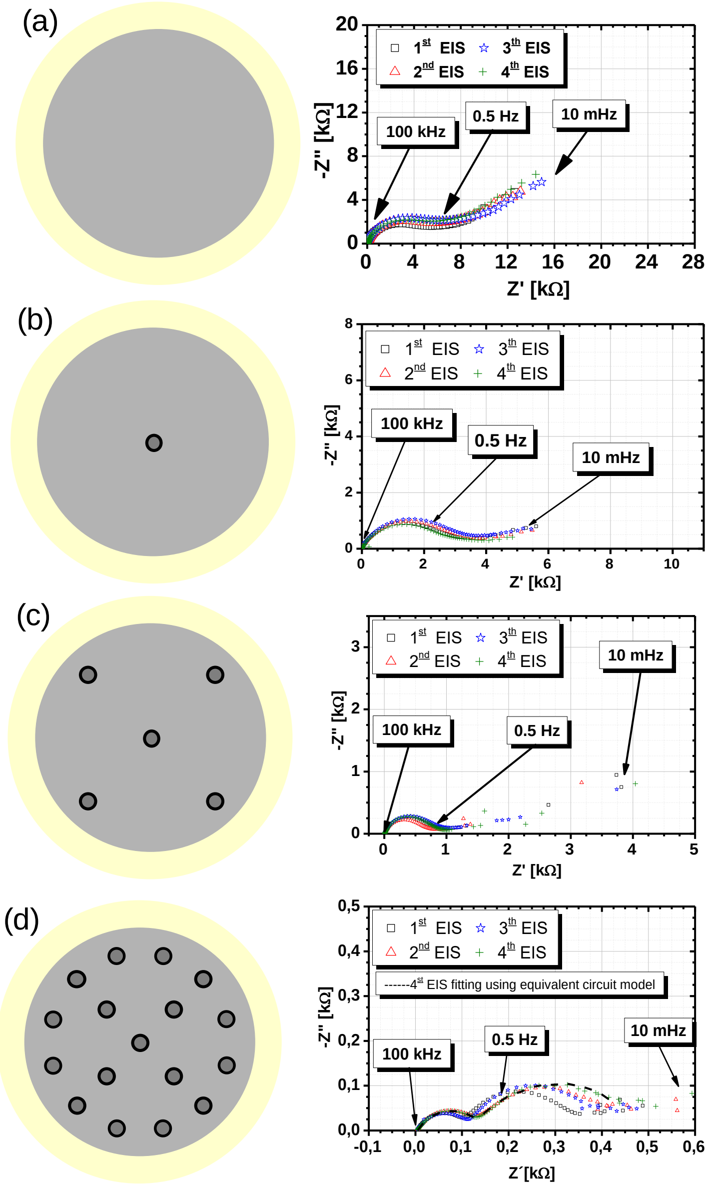


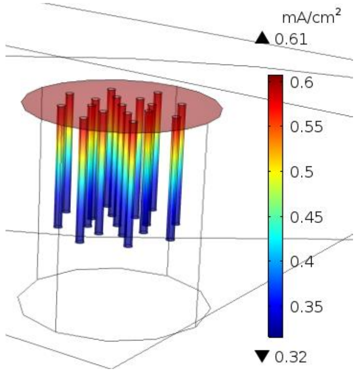
Modelos Eletroquímicos



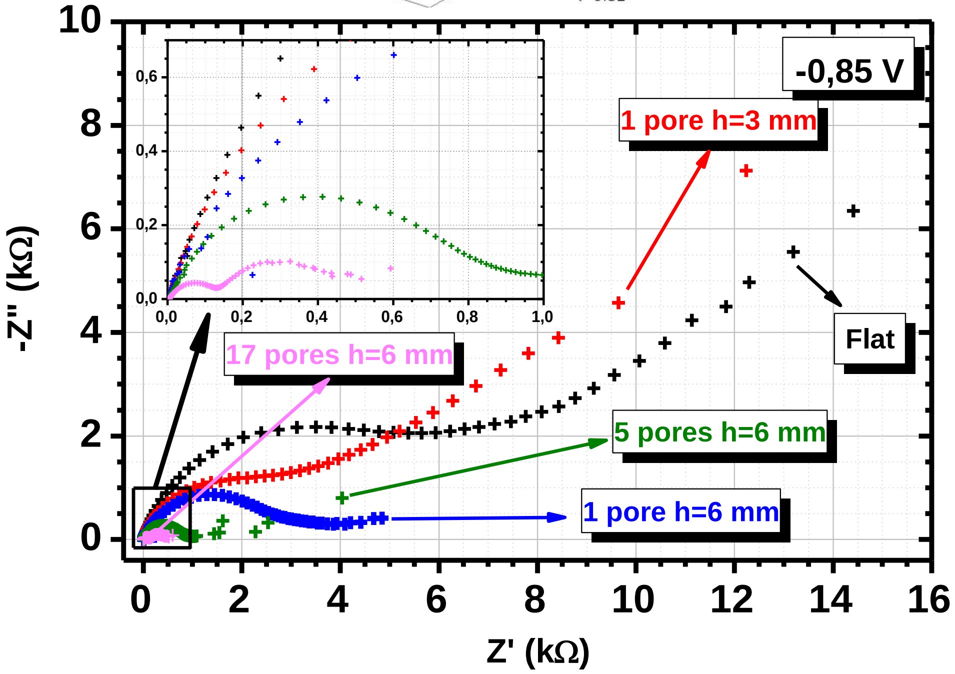




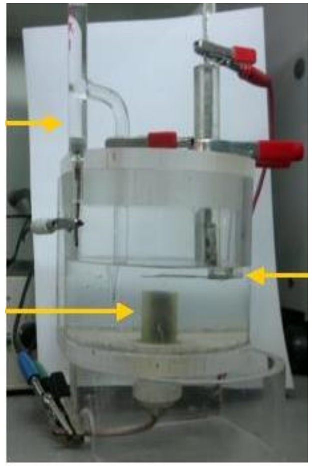


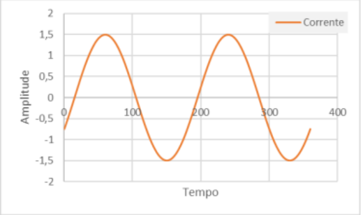


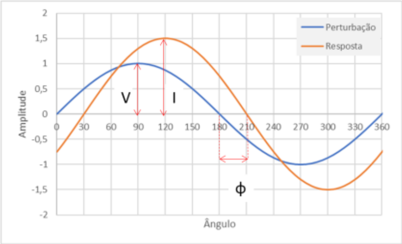
simulações

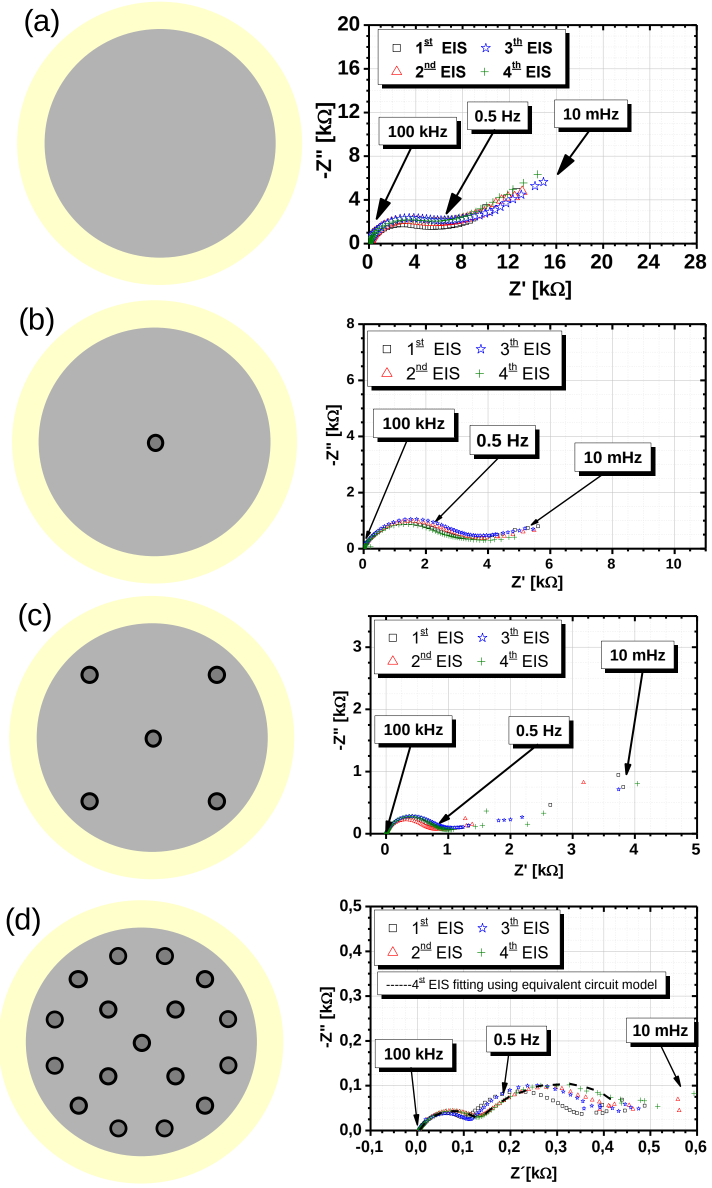


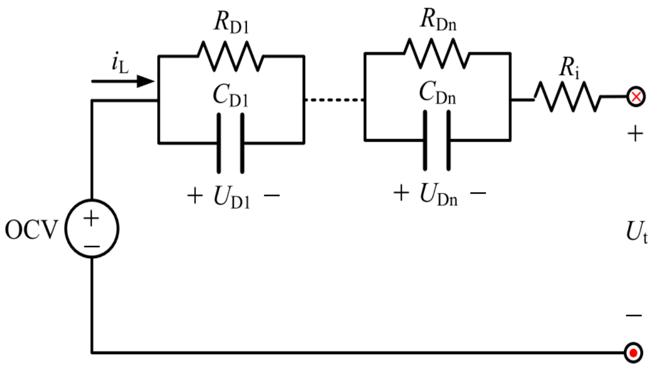
Circuitos Equivalentes

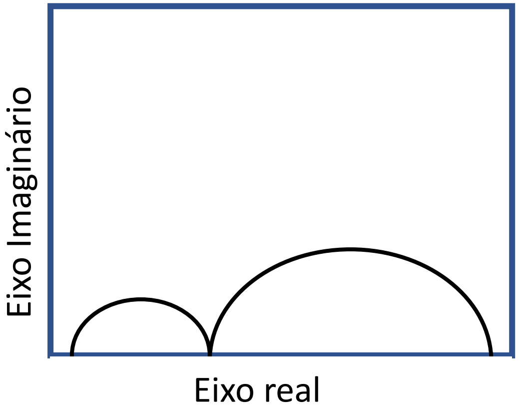


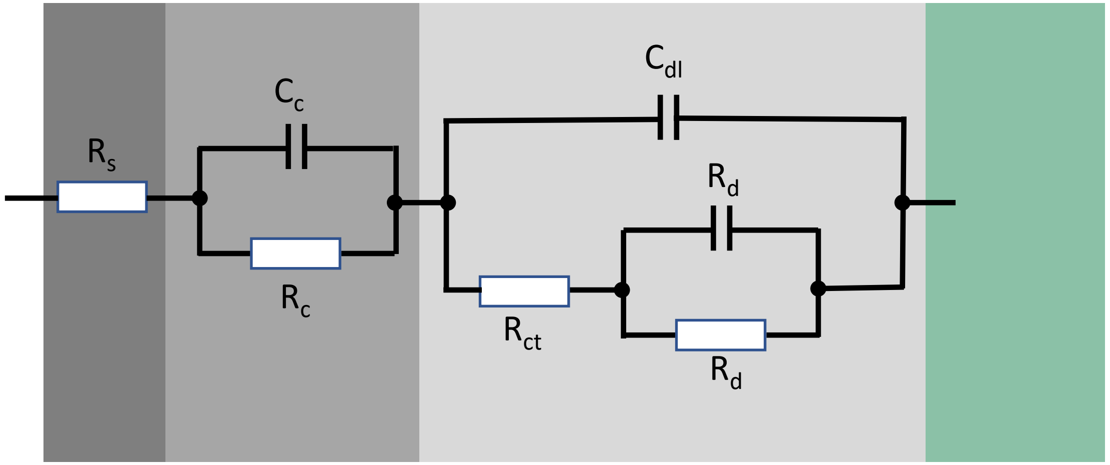








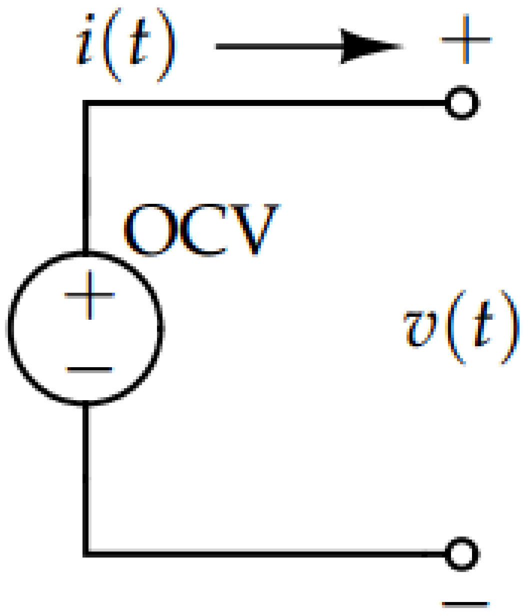




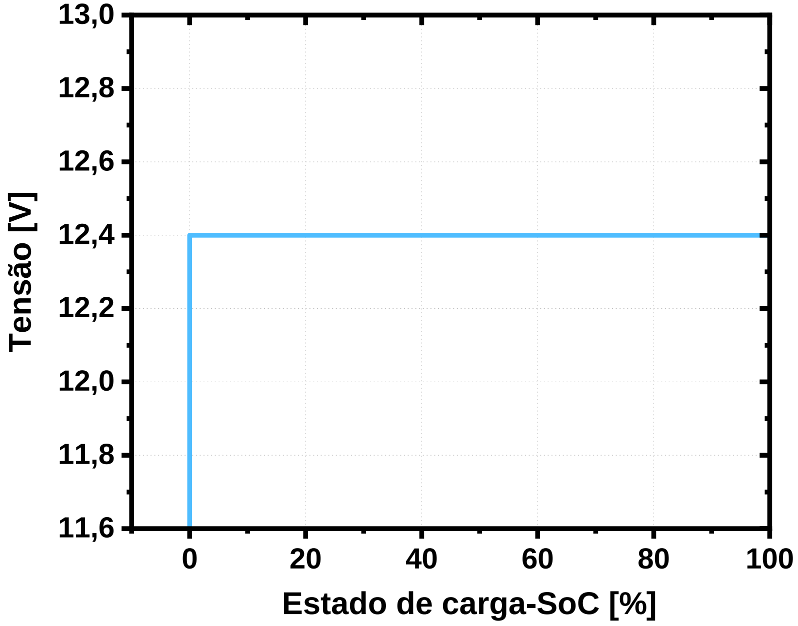
MODELOS FÍSICOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES

Circuitos Equivalentes

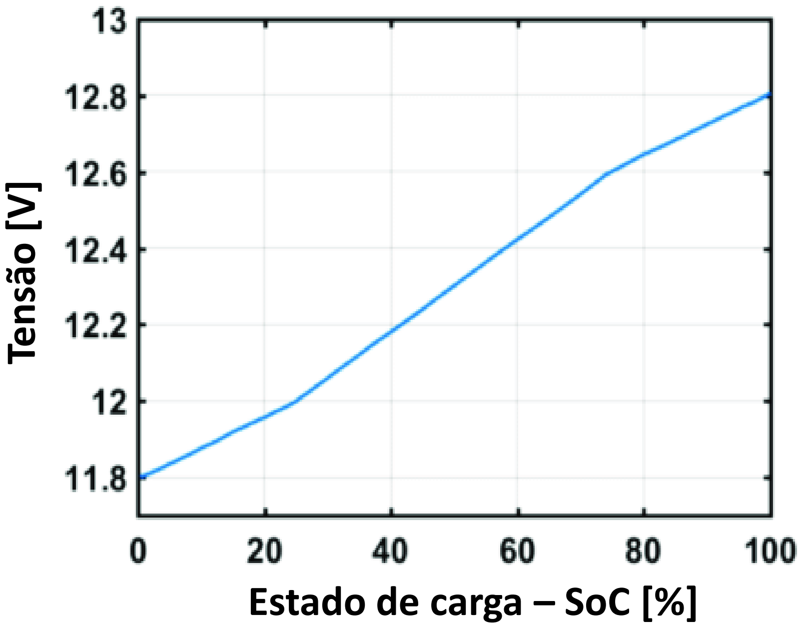
1º Modelo: Fonte ideal de tensão (V=constante)



OCV Simulada

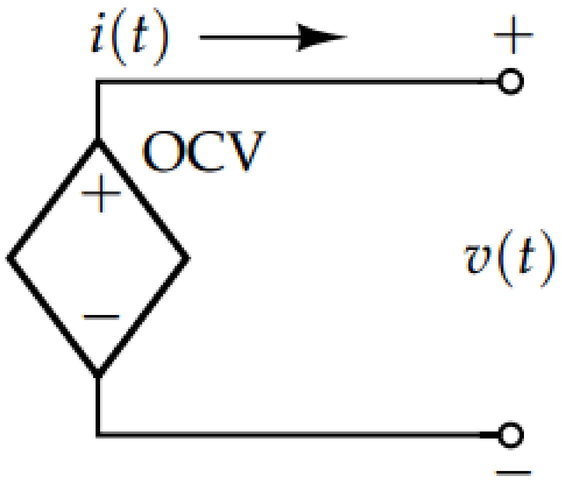


OCV Real



Circuitos Equivalentes

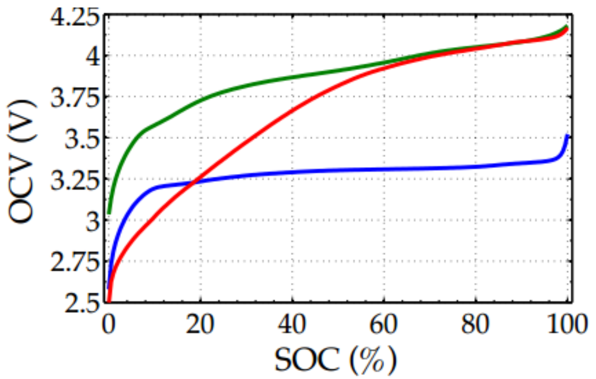
2º Modelo: OCV em função do SoC



$$\frac{d(SoC)}{dt} = \eta(t)\frac{i(t)}{Q} \qquad SoC(t) = SoC(t_0) + \frac{1}{Q}\int_{t_0}^{t}\eta(\tau)i(\tau)d\tau$$

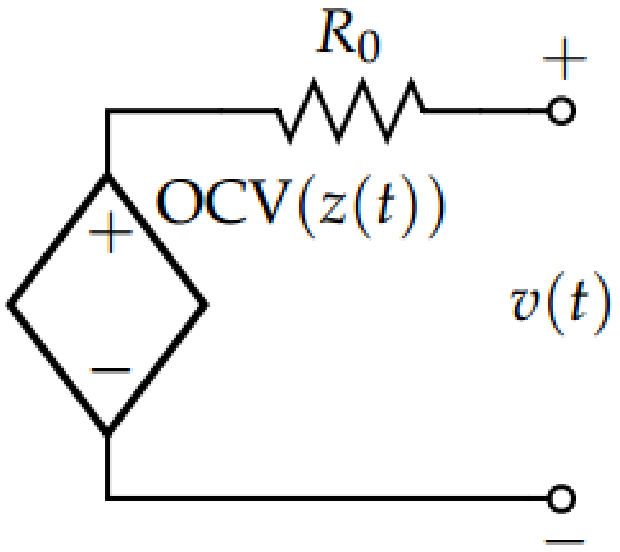
em que:

SoC	**–**	**Estado de carga (adimensional)**
η	**–**	**Eficiências (adimensional)**
i	**–**	**Corrente (A)**
t	**–**	**Tempo (h)**
Q	**–**	**Capacidade máxima da célula (Ah)**



Todas as curvas se comportam da mesma forma independentemente da intensidade da corrente.
Não há queda ôhmica devido á passagem de corrente

3º Modelo : OCV com uma resistência equivalente R_0 em série



$$\frac{d(SoC)}{dt} = \eta\,(t)\,\frac{i(t)}{Q}$$

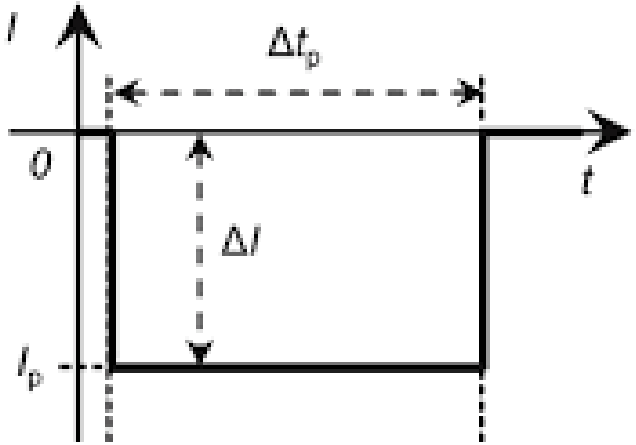
$$SoC[k+1] = SoC[k] + \frac{\Delta t}{Q}\eta[k]i[k]$$

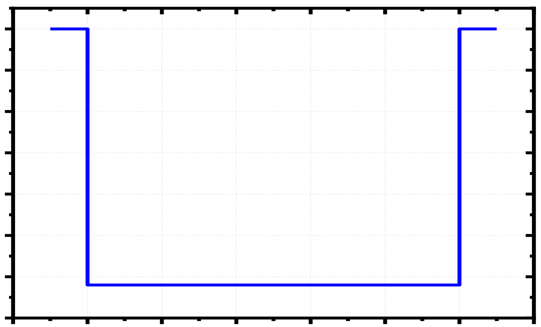
$$v(t) = \mathrm{OCV}(\mathrm{SoC}(t)) + i(t)R_0$$

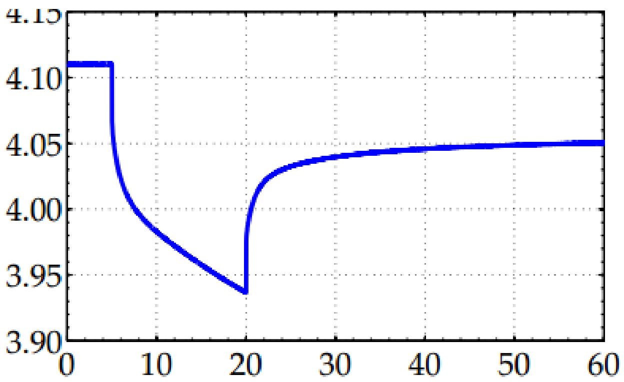
$$v[k] = \mathrm{OCV}(\mathrm{SoC}[k]) + i[k]R_0$$

Comentários:

1. Agora energia é dissipada em R_0 ($R_0 i^2$) e há aquecimento além de perda de eficiência
2. R_0 não é constante, ela é função do SoC e da T.

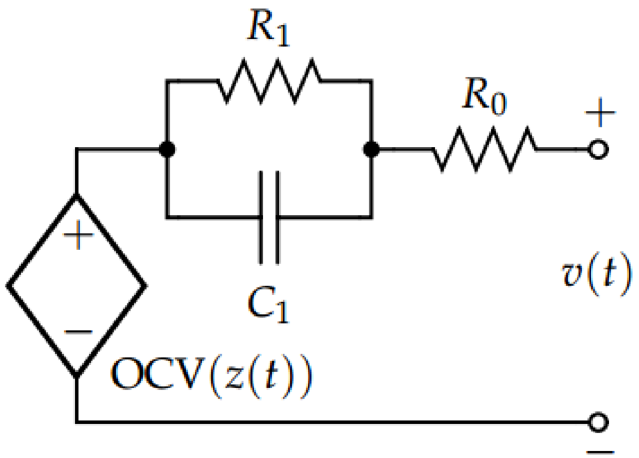






Circuitos Equivalentes

4º Modelo : OCV com R_0 e um RC paralelo



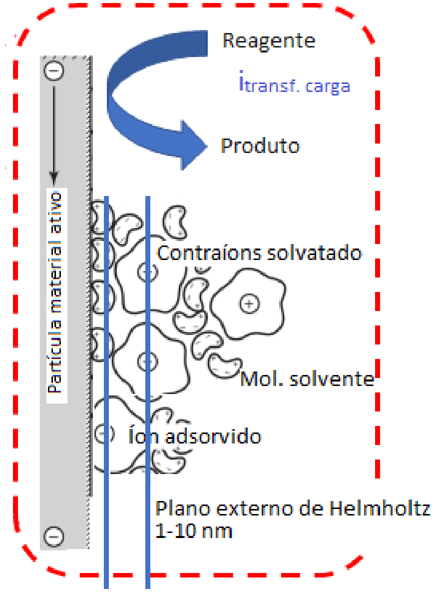
$$v(t) = \mathrm{OCV}(\mathrm{SoC}(t)) + v_{C_1}(t) + v_{R_0}(t)$$

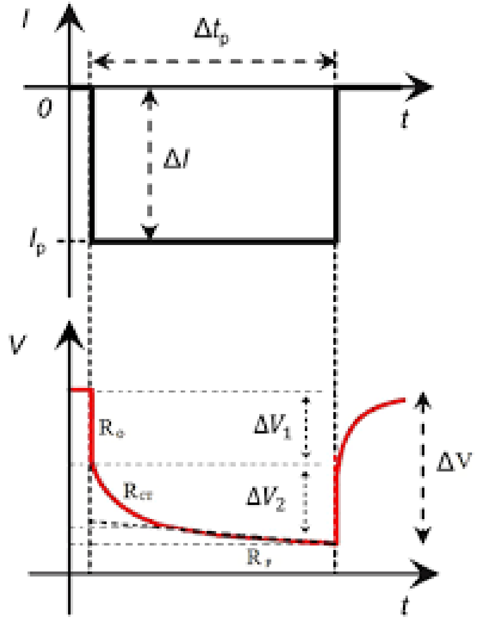
$$v[k] = \mathrm{OCV}(SoC[k]) + v_{C_1}[k] + v_{R_0}[k]$$

Fenômenos difusionais

$$v(t) = \mathrm{OCV}(SoC(t)) + R_1 i_{R_1}(t) + R_0 i(t)$$

$$v[k] = \mathrm{OCV}(SoC[k]) + R_1 i_{R_1}[k] + R_0 i[k]$$

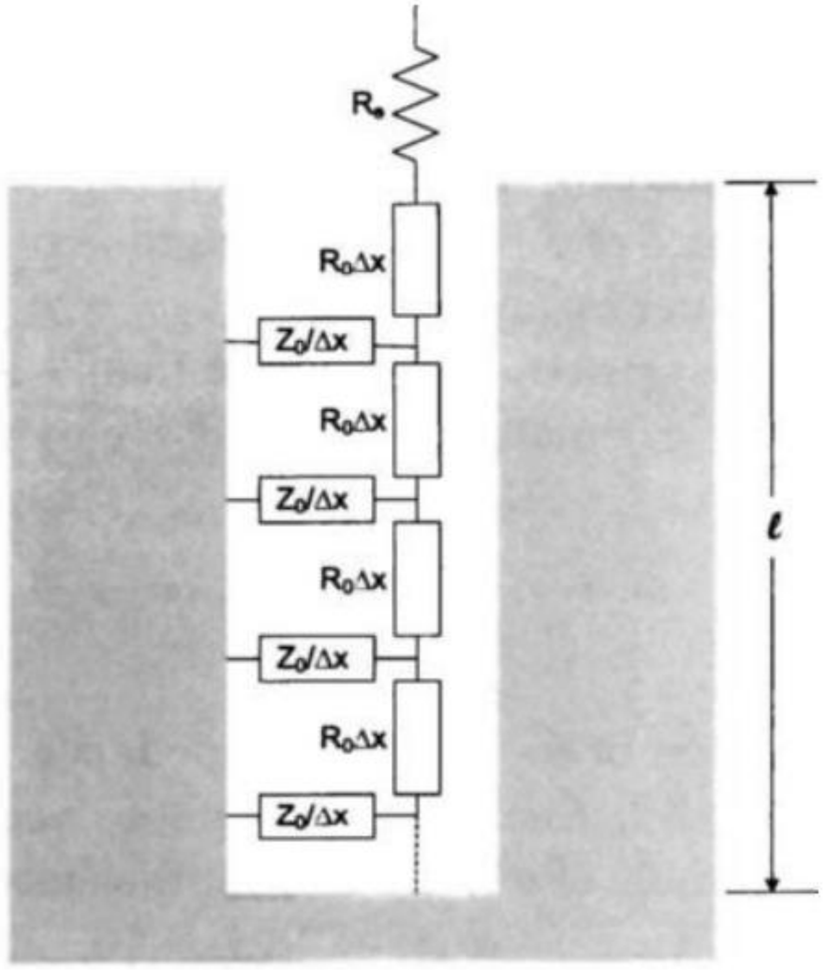




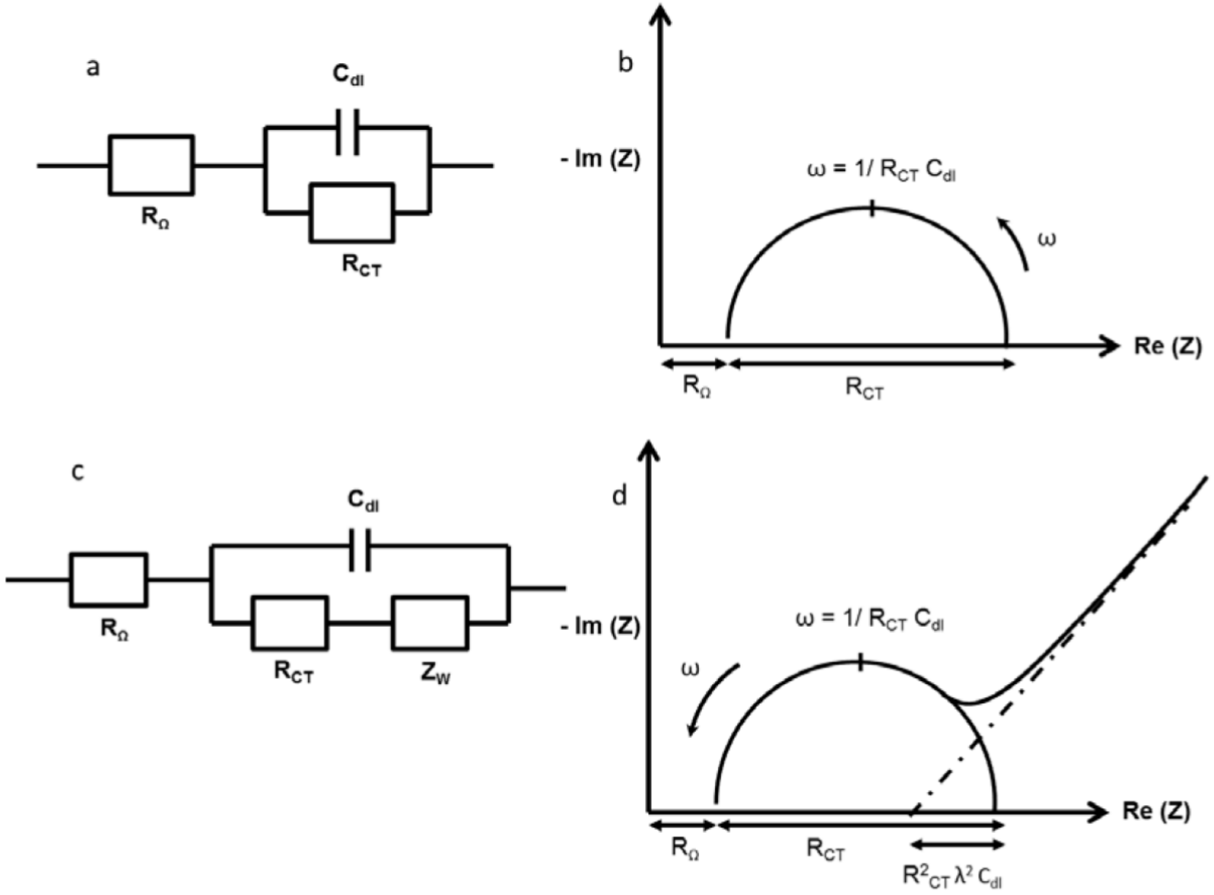
Modelo Básico
Circuito tipo Randles

Circuitos Equivalentes

5º Modelo : adicionando efeitos da porosidade



Warburg

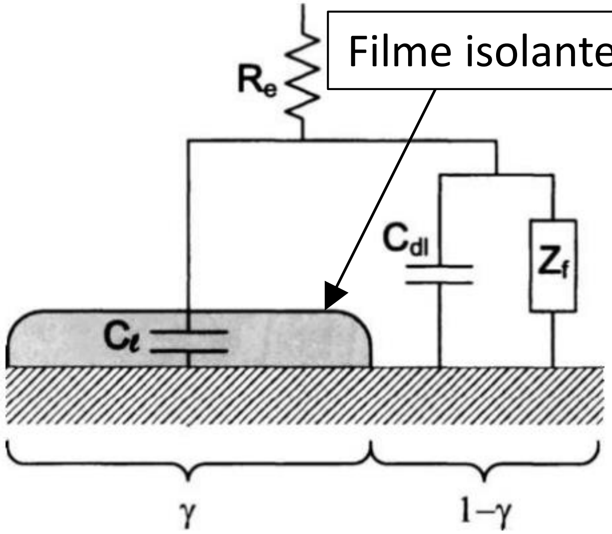


Circuitos Equivalentes

6º Modelo : adicionando filmes isolantes...

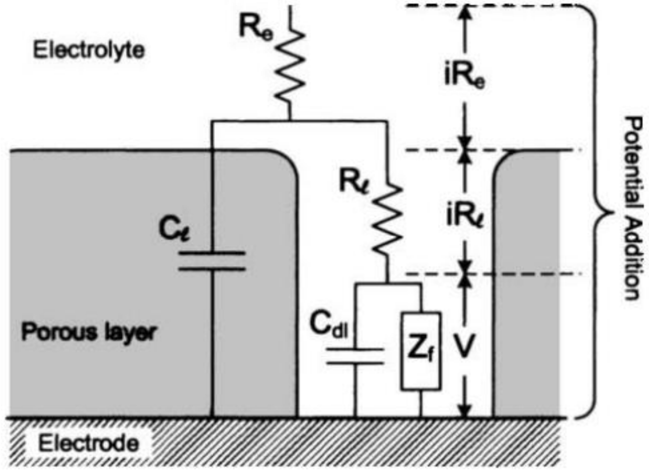
...um filme isolante

sem problemas difusionais

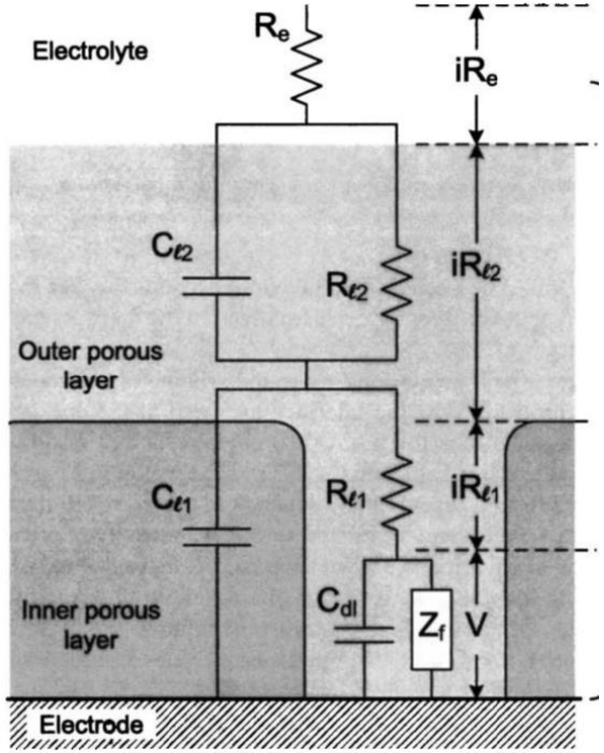


...um filme isolante + porosidade

com problemas difusionais

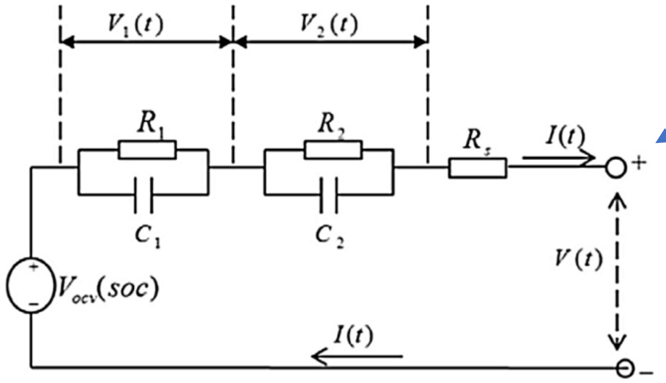


...dois filmes isolantes + porosidade

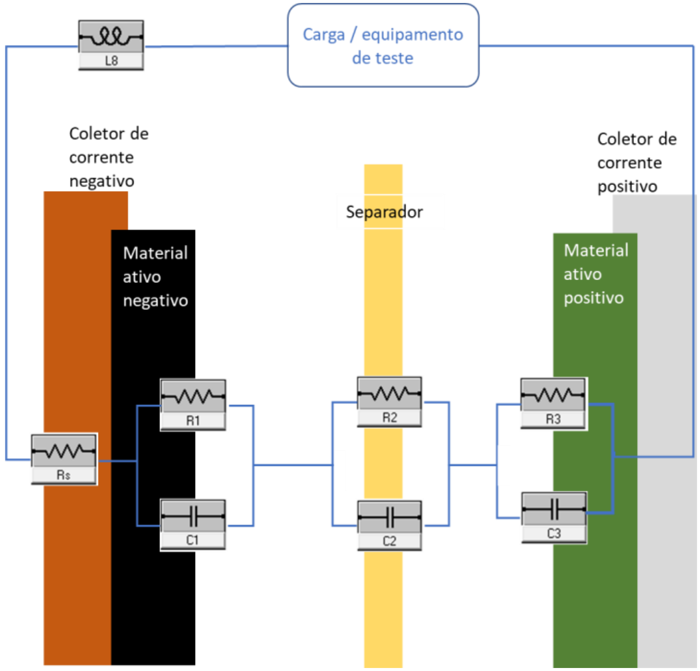


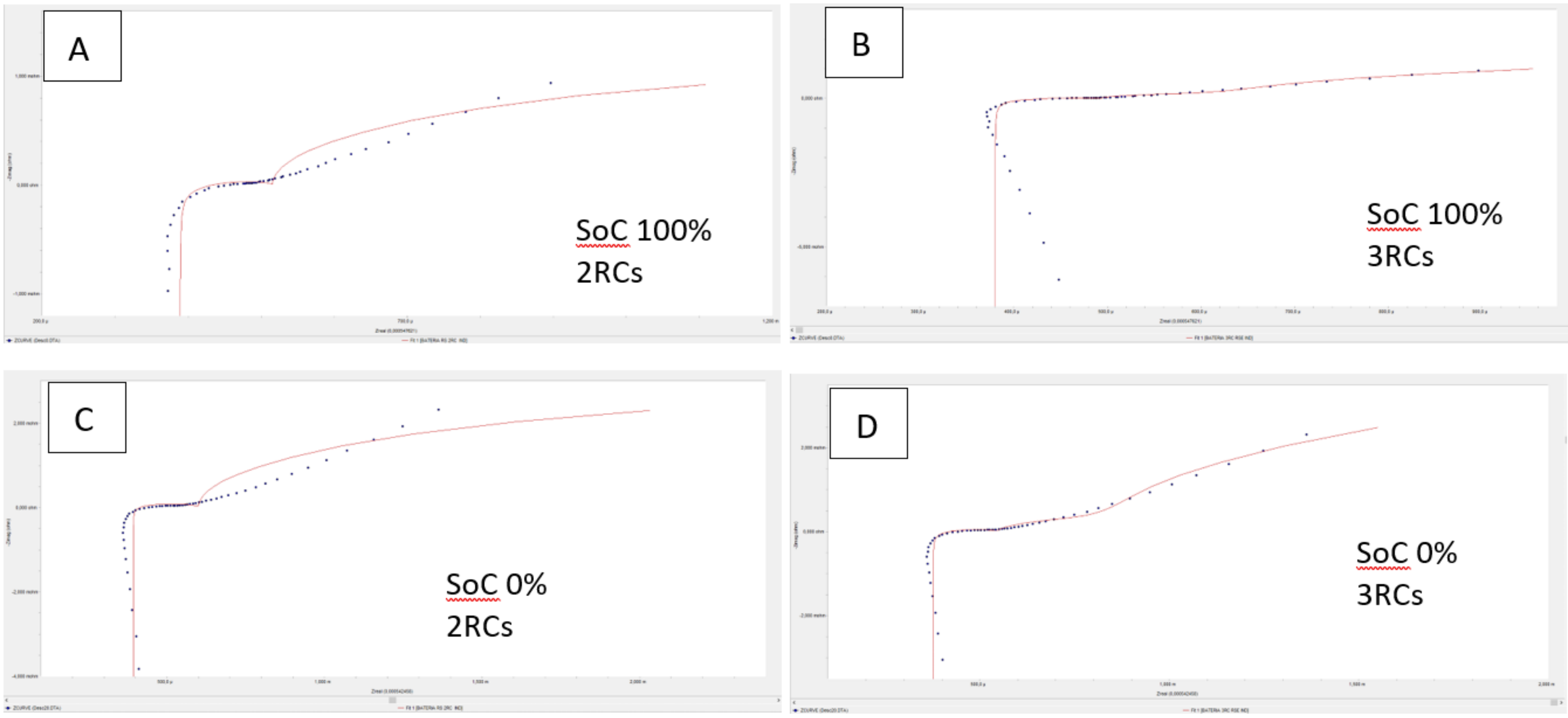
Circuitos Equivalentes

Aplicação a uma bateria



Modelo de circuito equivalentes comumente utilizado para representar a resposta dinâmica de baterias íons de lítio. (Tiedmann, 1979)(Vyroubal, 2018)



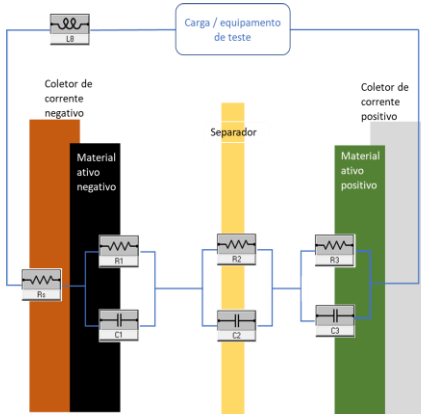


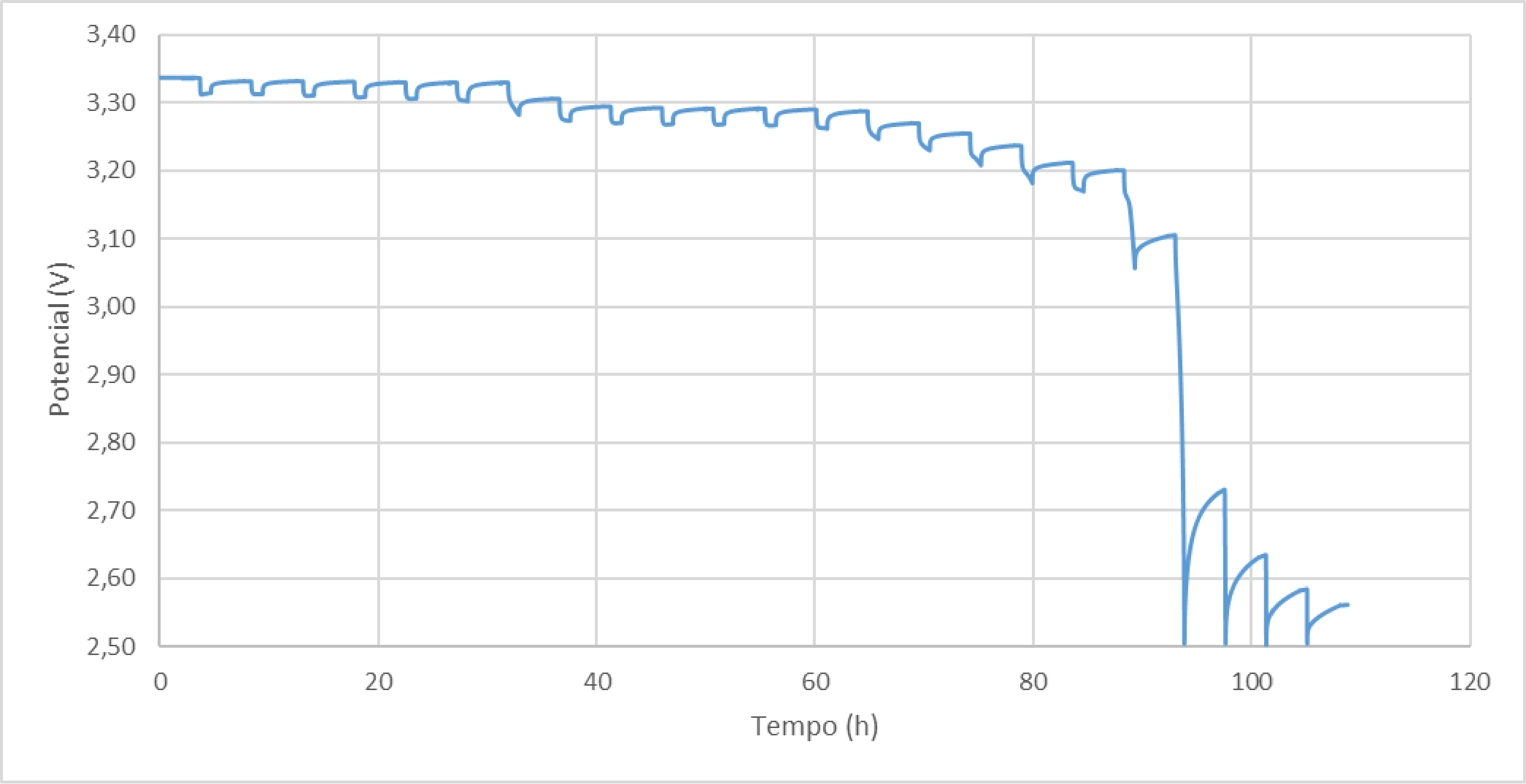
Gráficos de Nyquist ($-Z_{imaginário}$ x Z_{real}) para EIS em SoC 100% (A e B) e SoC 0% (C e D). E ajuste dos dados experimentais para dois modelos distintos, com 2RCs, e 3 RCs

Circuitos Equivalentes

Determinação dos parâmetros do circuito equivalente

- **Valores dos parâmetros dependem do estado de carga**





- **SoC inicial 100%**
- **Medidas de EIS a cada 5%**
- **Descarga**
  - **I_{20} por 1 h + 4 h em circuito aberto**
- **Medida de EIS**
  - **IDC = 0**
  - **IAC = 1 A**
  - **10 kHz < f < 10 mHz**

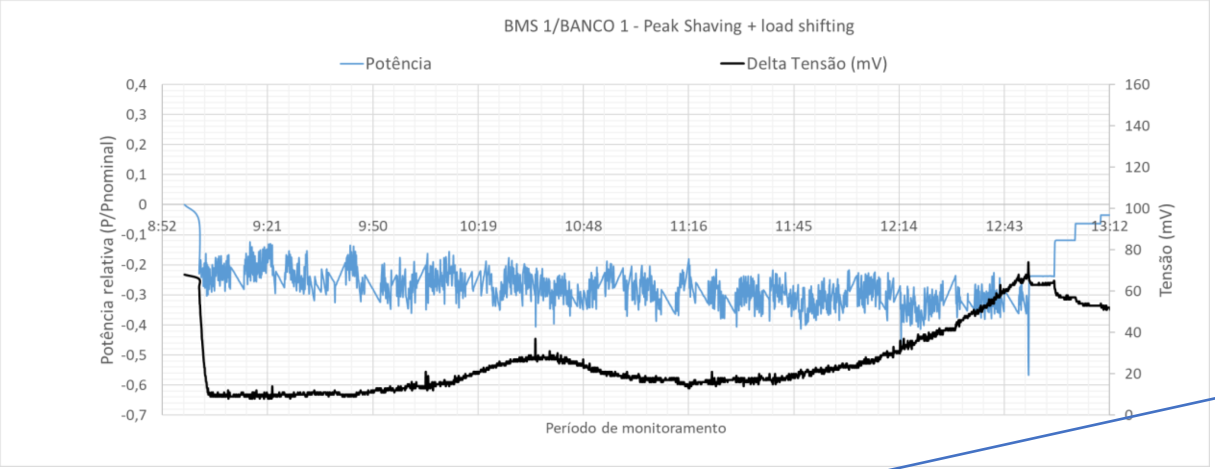
Circuitos Equivalentes

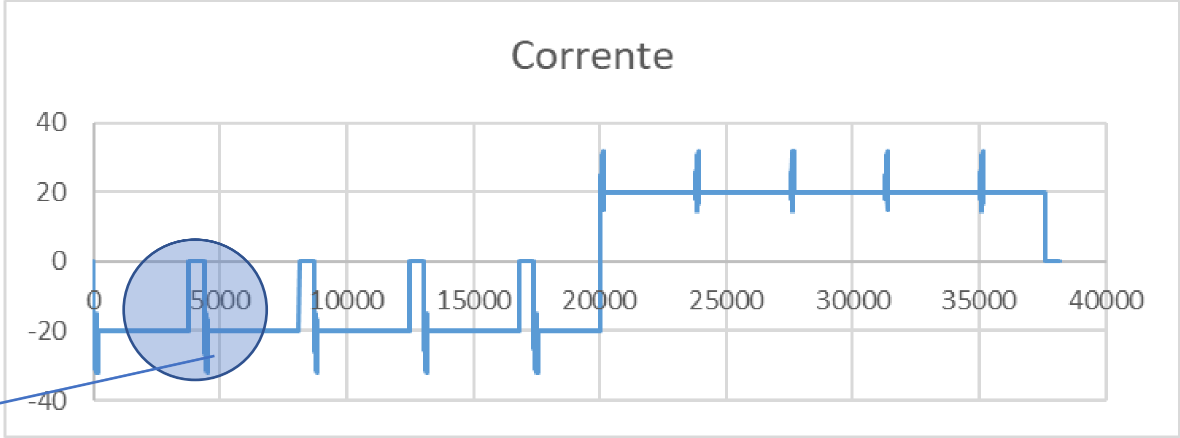
- **Parâmetros a partir de medidas de EIS**

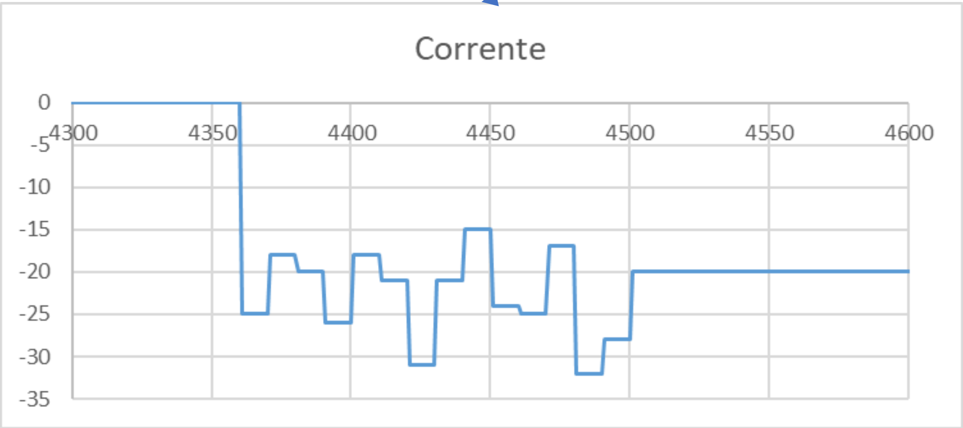
Descarga	Rs ohm	R1 ohm	C1 F	R2 ohm	C2 F	R3 ohm	C3 F	L8 H	Goodness of Fit
0	3,45E-04	1,55E-04	15,38	5,15E-03	9,94E+03	1,50E-04	5,31E+03	2,95E-08	1,06E-03
1	3,48E-04	1,81E-04	14,35	1,75E-03	1,42E+04	1,43E-04	5,38E+03	2,93E-08	1,09E-03
2	3,42E-04	1,43E-04	16,34	1,85E-03	1,37E+04	1,46E-04	6,42E+03	2,95E-08	9,98E-04
3	3,43E-04	1,44E-04	16,30	1,99E-03	1,30E+04	1,53E-04	5,94E+03	2,95E-08	1,07E-03
4	3,42E-04	1,42E-04	17,03	1,96E-03	1,28E+04	1,51E-04	5,59E+03	2,95E-08	1,06E-03
5	3,42E-04	1,42E-04	17,02	1,96E-03	1,28E+04	1,51E-04	5,59E+03	2,95E-08	1,06E-03
6	3,60E-04	1,62E-04	19,91	1,87E-03	1,19E+04	1,75E-04	4,41E+03	7,43E-08	9,87E-04
7	3,60E-04	1,62E-04	19,94	1,87E-03	1,19E+04	1,76E-04	4,42E+03	7,43E-08	9,87E-04
8	3,61E-04	1,72E-04	18,95	1,97E-03	1,18E+04	1,85E-04	4,49E+03	7,42E-08	1,00E-03
9	3,63E-04	1,77E-04	19,50	1,95E-03	1,20E+04	1,89E-04	4,63E+03	7,27E-08	1,04E-03
10	3,69E-04	2,36E-04	16,09	2,25E-03	1,06E+04	2,07E-04	3,42E+03	7,26E-08	1,23E-03
11	3,63E-04	1,76E-04	19,13	1,83E-03	1,24E+04	1,87E-04	4,40E+03	8,56E-08	1,08E-03
12	3,60E-04	1,59E-04	20,68	1,89E-03	1,23E+04	1,88E-04	4,68E+03	8,70E-08	9,89E-04
13	3,62E-04	1,63E-04	20,92	1,97E-03	1,18E+04	1,84E-04	4,23E+03	8,79E-08	1,07E-03
14	3,61E-04	1,64E-04	20,35	1,98E-03	1,20E+04	1,90E-04	4,21E+03	8,95E-08	1,07E-03
15	3,61E-04	1,64E-04	20,36	1,98E-03	1,20E+04	1,90E-04	4,23E+03	8,95E-08	1,07E-03
16	3,62E-04	1,81E-04	19,43	2,18E-03	1,17E+04	2,08E-04	3,88E+03	9,75E-08	1,25E-03
17	3,58E-04	1,39E-04	24,25	2,16E-03	1,19E+04	1,94E-04	4,22E+03	9,82E-08	1,04E-03
18	3,58E-04	1,44E-04	24,16	2,32E-03	1,15E+04	2,06E-04	4,06E+03	9,86E-08	1,12E-03
19	3,58E-04	1,47E-04	23,38	2,50E-03	1,10E+04	2,09E-04	3,90E+03	9,87E-08	1,24E-03
20	3,62E-04	1,88E-04	20,40	3,15E-03	1,01E+04	2,31E-04	3,64E+03	1,01E-07	3,85E-03
21	3,67E-04	2,30E-04	20,59	8,69E-03	5,87E+03	3,07E-04	2,55E+03	9,04E-08	2,06E-03

Circuitos Equivalentes

Aplicação em campo



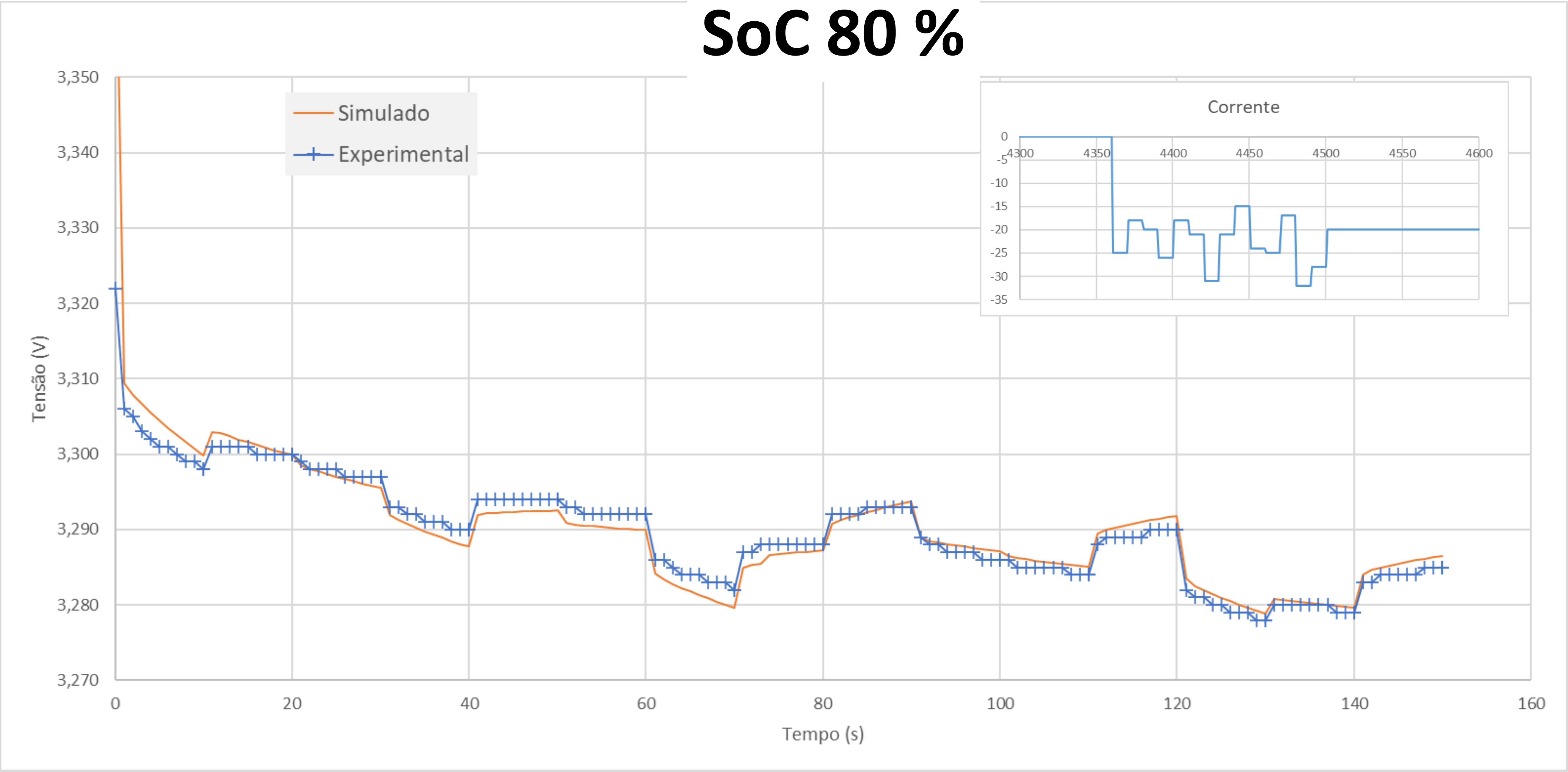




Comportamento da tensão?

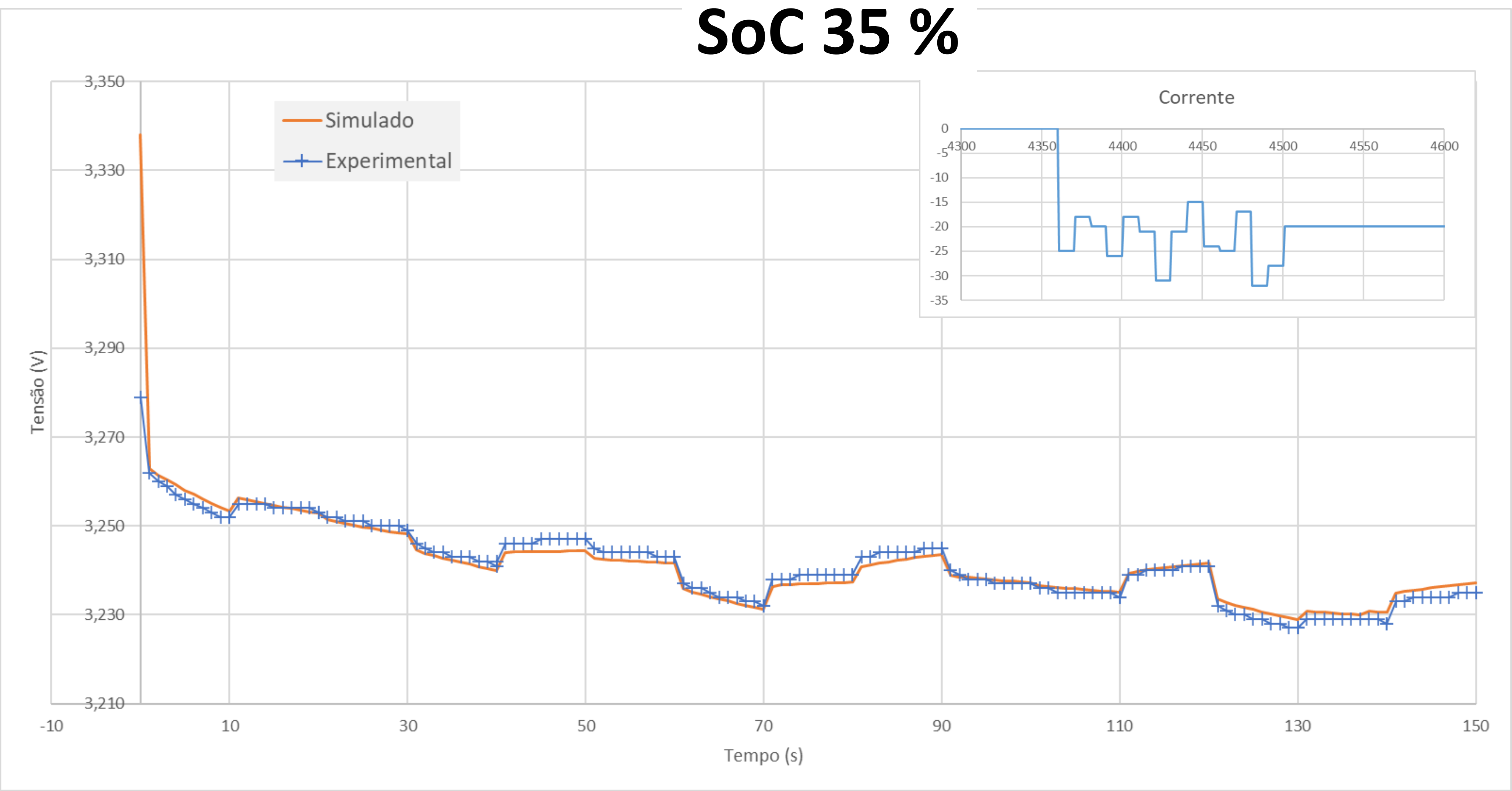
Circuitos Equivalentes

Resultados



Circuitos Equivalentes

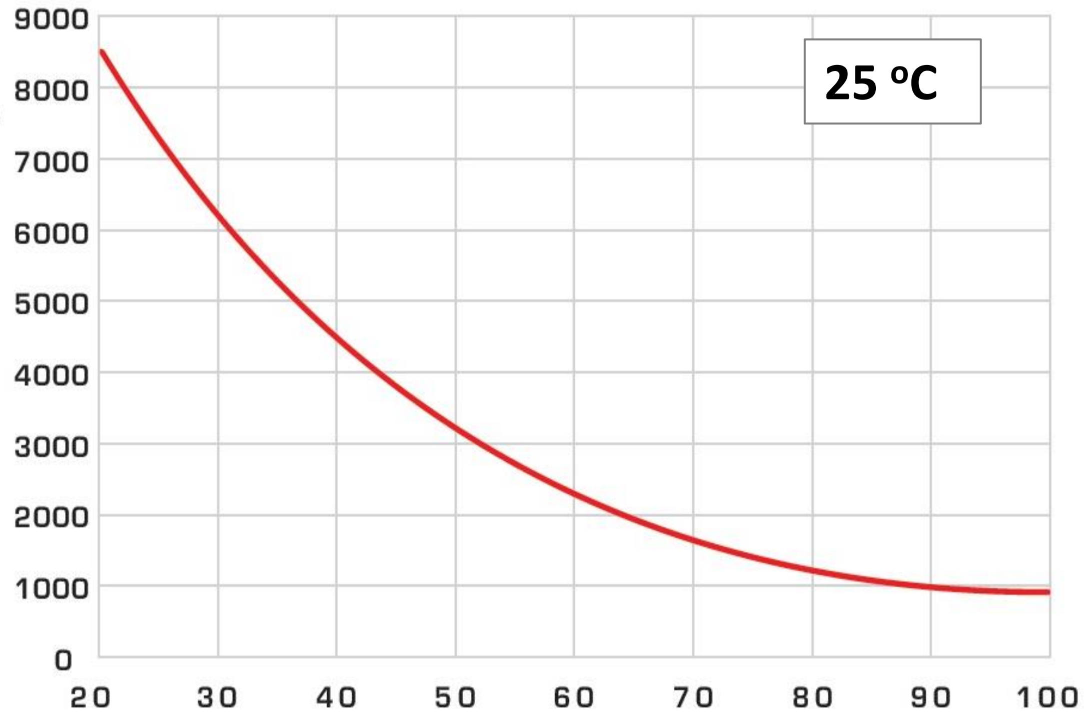
Resultados

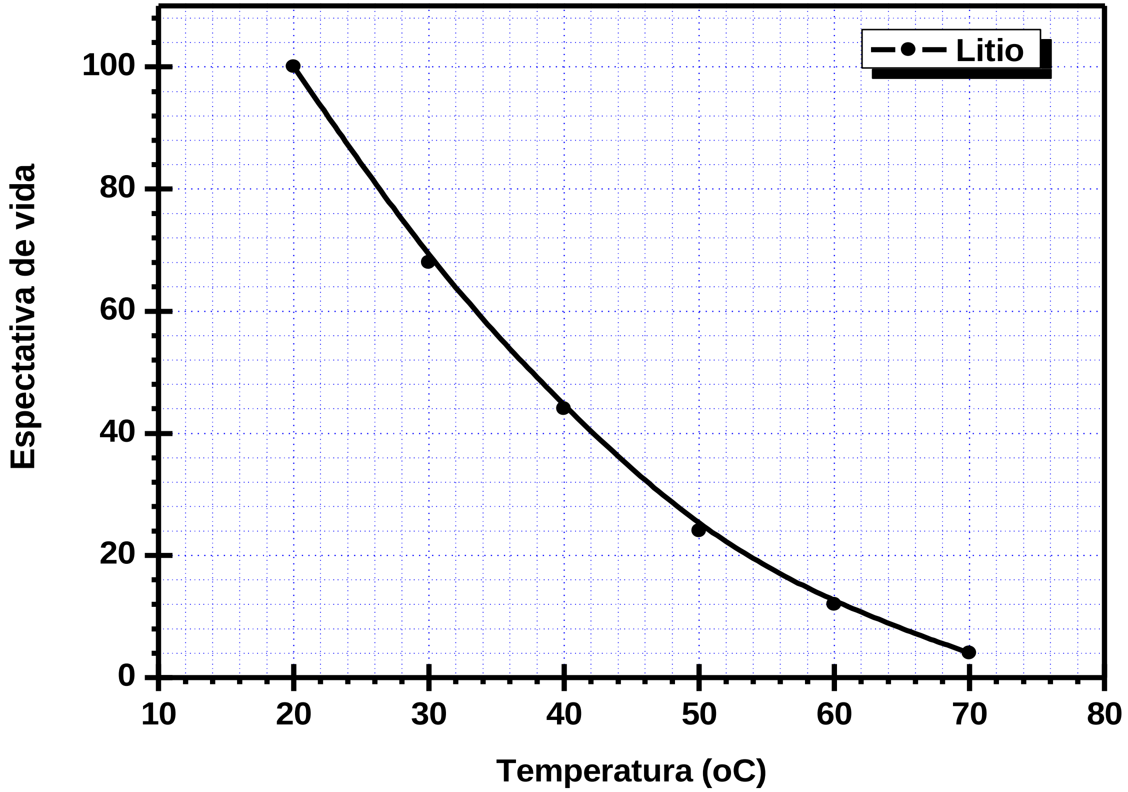


MODELOS

DE FADIGA

Degradação. Dados fornecidos pelos fabricantes

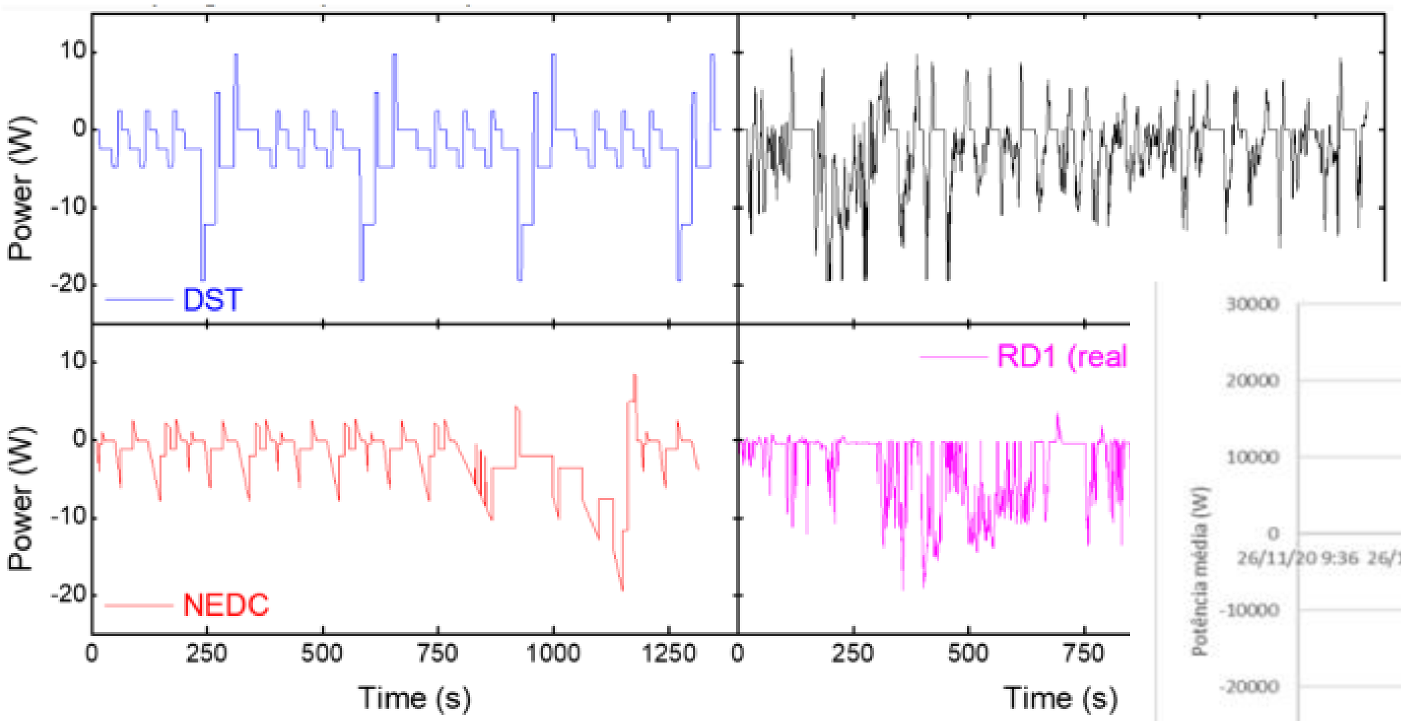


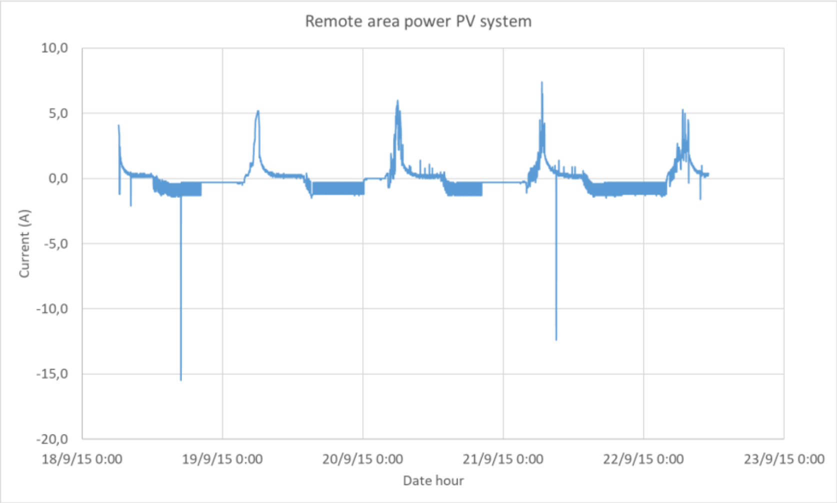


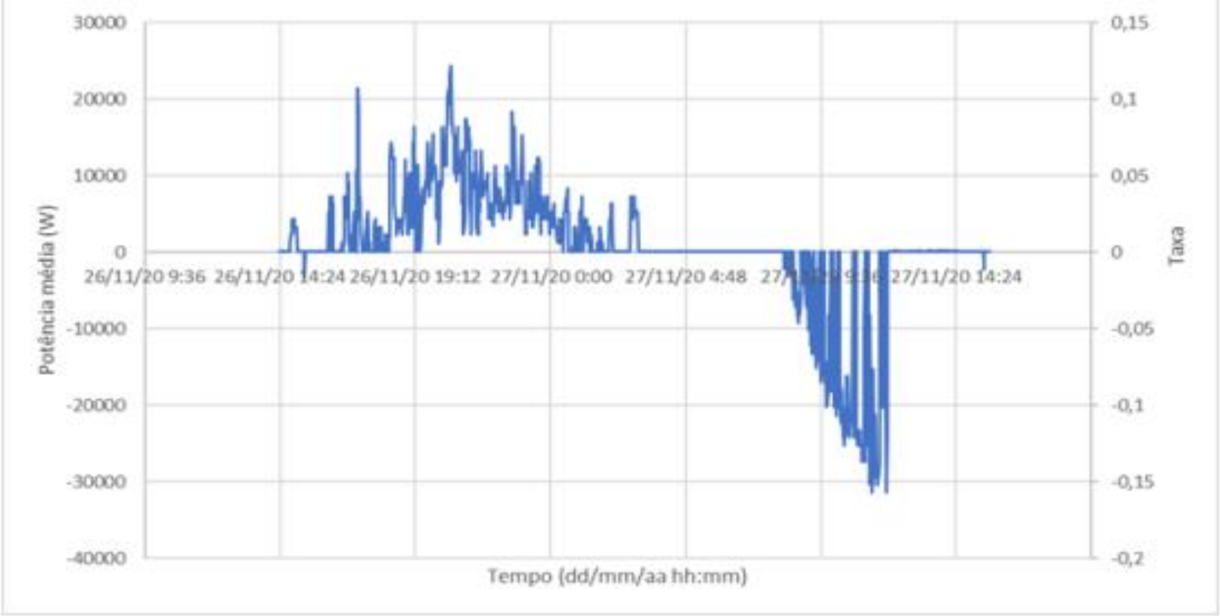
$$Deg_{Total} = Deg_{cyc} + Deg_{cal}$$

Modelos de Fadiga

Na prática...



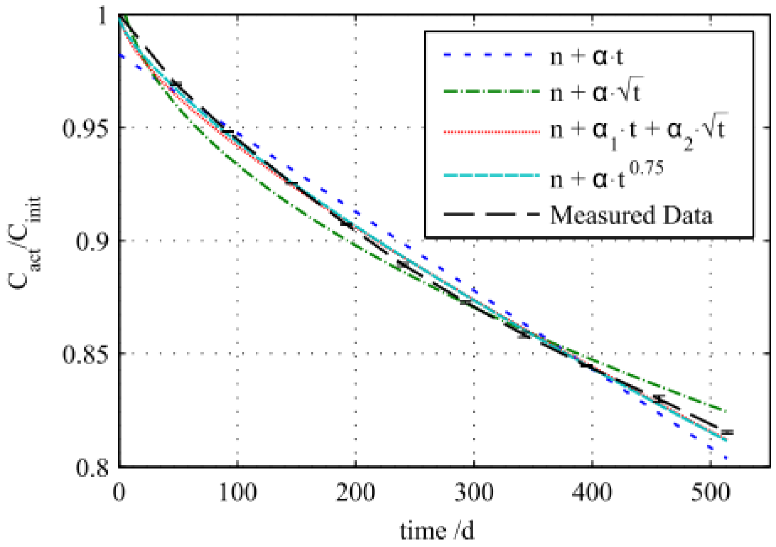


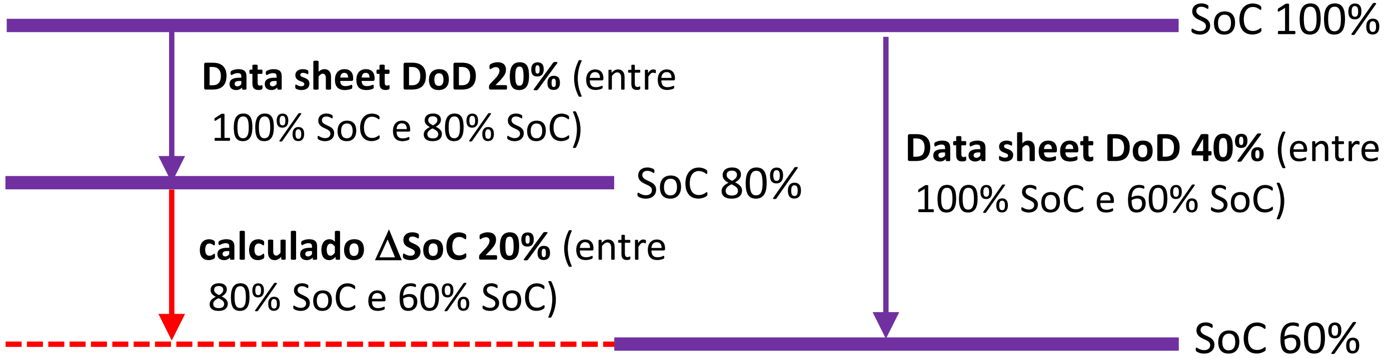


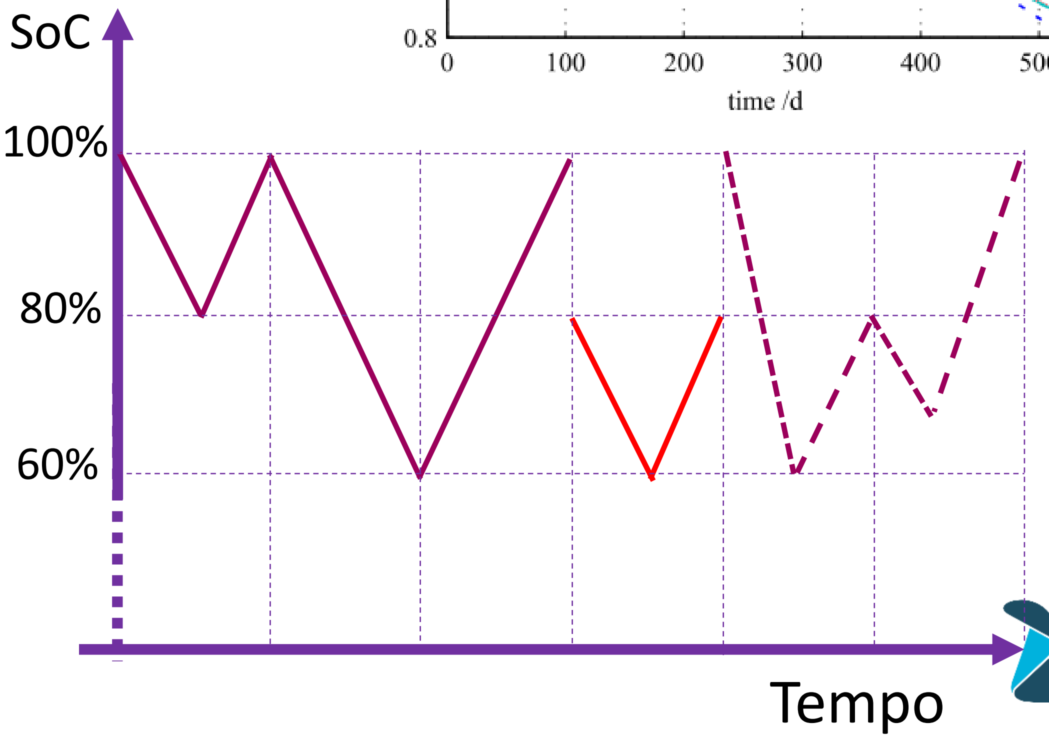
Wohler modificado

$$Deg_{Total} = Deg_{cyc} + Deg_{cal}$$

$$\left(\frac{t}{t_{total}\,2^{\frac{T°C-25°C}{10}}}\right)^{n}$$







DMC (80% to 60%) = DCM (100% até 60%) – DCM (100% até 80%)

DMC – Degradação Média por Ciclo $DegCic_i = f(SoC_i) - f(SoC_{i-1})$

Modelos de Fadiga

Degradação calendário em função do SoC

$Deg_{cal} = \mathbf{f}(SoC_{avg})$?

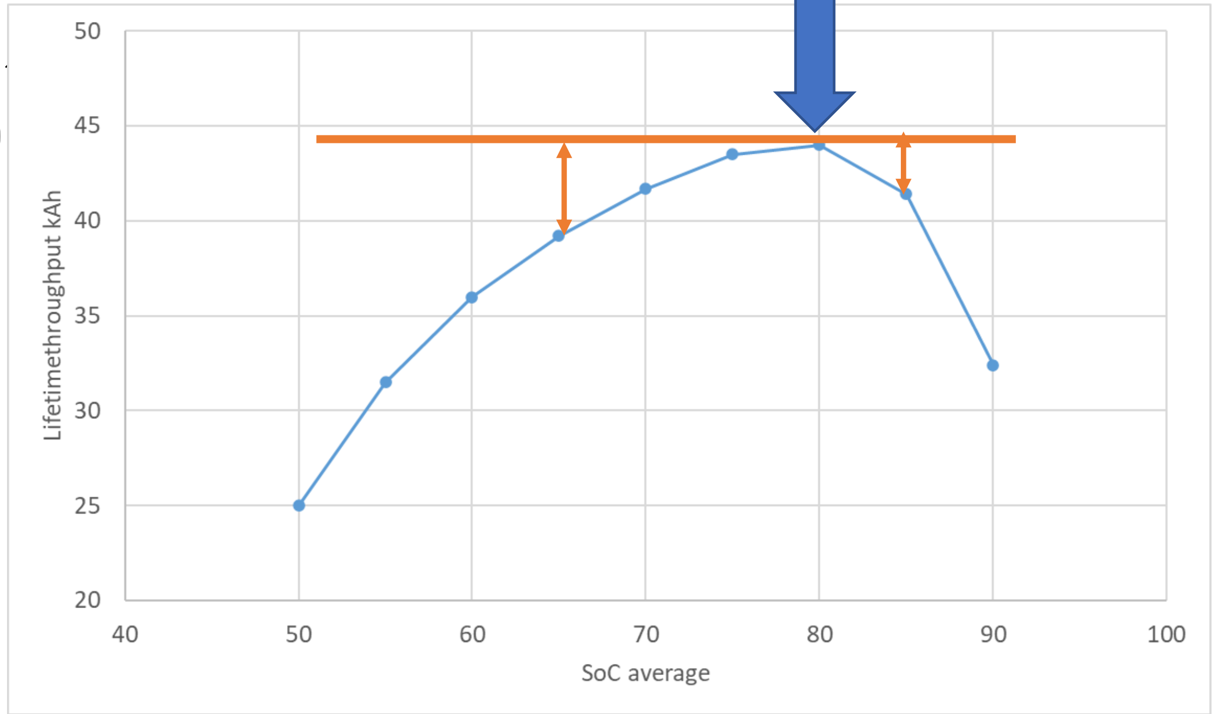
informado pelo fabricante (por exemplo: 20 anos)

$$D_{cal}^{SoCi} = D_{cal}^{SoC\_opt} \times \boldsymbol{f_{cal}^{SoCi}}$$

$$f_{cal}^{SoC} \propto \frac{Ah_{Th}^{SoCi}}{Ah_{Th}^{SoC\_opt}}$$

$$Deg_{cal} = f_{cal}^{SoC}\left(\frac{t}{t_{total}\, 2^{\frac{T°C-25°C}{10}}}\right)$$

ótimo



D_{cal}^{SoCi} - degradação calendário @SoC_i

$D_{cal}^{SoC\_opt}$ - degradação calendário@SoC otimo

f_{cal}^{SoCi} - fator de correção para um SoC_i arbitrario

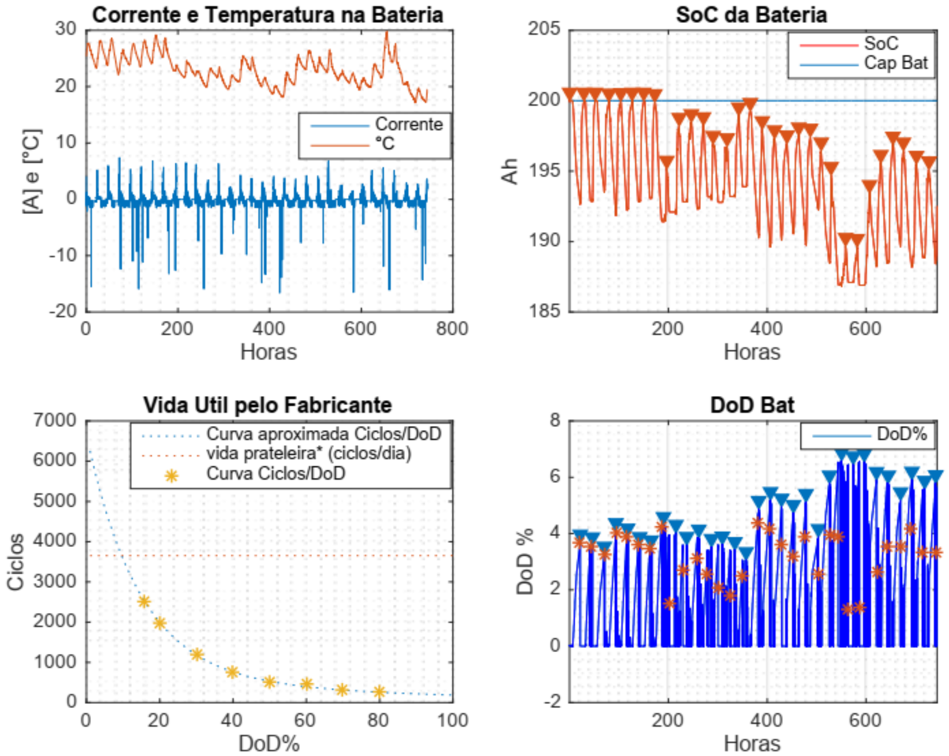
$Ah_{Th}^{SoC\_opt}$ - Lifetimethroughtput máximo

Ah_{Th}^{SoCi} - Lifetimethroughput no estado @SoC_i

Modelos de Fadiga

Aplicação em campo...

Sistema fotovoltaico isolado



Previsão do fabricante	**6 anos**
Previsão do modelo	**4 anos**
Medido em campo	**3 anos**

Data sheet

Testes lab.

Confiabilidade

Tempo dos testes

Dados

Modelo

Comentários Finais

Modelos Eletroquímicos:

Desvantagens:

Dificuldade em determinar as equações relevantes, tempo computacional, conhecimento especializado.

Vantagens:

Proximidade com a realidade, compreensão dos fenômenos, generalização

Modelos de Circuitos Elétricos Equivalentes:

Desvantagens:

Menor correlação física, menos flexíveis, mudanças empíricas (degradação)

Vantagens:

Simplicidade, menor conhecimento especializado.

Modelos de Fadiga:

Desvantagens:

Parâmetros avaliados, diferenças no regime de operação, confiabilidade dos dados de entrada, específicos para degradação

Vantagens:

Simplicidade, sem conhecimento especializado.

Obrigado pela atenção

Lactec

Alcançando **novos horizontes** com **conhecimento e tecnologia**

www.lactec.com.br

E siga-nos em nossas redes sociais