

INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO

ALEXANDRE PUJOL LAZARINI

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA UNIVERSAL DE
DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL DE BATERIAS BASEADA NAS
INFORMAÇÕES DOS FABRICANTES**

Curitiba

2020

ALEXANDRE PUJOL LAZARINI

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA UNIVERSAL DE
DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL DE BATERIAS BASEADA NAS
INFORMAÇÕES DOS FABRICANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Área de Concentração Sistemas de Energia Convencional e Alternativa, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Tecnologia. Mestre em Desenvolvimento de Tecnologia.

Orientador: Prof. Prof. Dr. Patrício R. Impinnisi
Coorientador: Prof. Dr. Juliano de Andrade

Curitiba
2020

Lazarini, Alexandre Pujol
Desenvolvimento de Metodologia Universal de
Determinação da Vida Útil de Baterias Baseada nas
Informações dos Fabricantes / Alexandre Pujol Lazarini. –
Curitiba, Paraná, 2020.
80 f. : il

Orientador: Patrício Rodolfo Impinnisi.
Coorientador: Juliano de Andrade.
Dissertação (Mestrado - Pós-Graduação em
Desenvolvimento de Tecnologia - Área de Concentração:
Sistemas de Energia Convencional e Alternativa) –
LACTEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento,
2020.

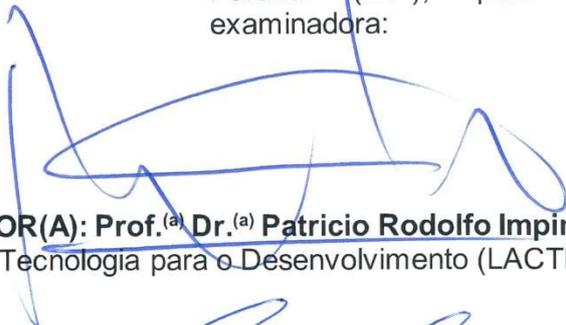
1. Armazenamento de Energia. 2. Baterias. 3. Determinação
de vida útil. I. Impinnisi, Patrício Rodolfo. II. de Andrade,
Juliano. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

ALEXANDRE PUJOL LAZARINI

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA UNIVERSAL DE DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL DE BATERIAS BASEADA NAS INFORMAÇÕES DOS FABRICANTES

Trabalho de conclusão de curso aprovado como requisito para obtenção do grau de Mestre, no Mestrado Profissional do Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, realização do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná (IEP), pela seguinte banca examinadora:



ORIENTADOR(A): Prof.^(a) Dr.^(a) Patricio Rodolfo Impinnisi
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)



Prof.^(a) Dr.^(a) Cresencio Silvio Segura Salas
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)



Prof.^(a) Dr.^(a) Cleverton Luiz da Silva Pinto
Companhia Paranaense de Energia (COPEL)

Curitiba, 21 de fevereiro de 2020.

À mulher da minha vida Gisele pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza, muito comuns para quem tenta trilhar novos caminhos. Sem você nenhuma conquista valeria a pena.

Aos meus pais Oswaldo e Therezinha (*in memoriam*), que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade e persistência.

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes.

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

Ao professor Patrício Impinnisi, o meu reconhecimento pela oportunidade de realizar este trabalho ao lado de alguém que transpira sabedoria; meu respeito e admiração pela sua serenidade, capacidade de análise do perfil de seus alunos, e pelo seu dom no ensino da Ciência, inibindo sempre a vaidade em prol da simplicidade e eficiência.

RESUMO

Os sistemas de geração de energia do tipo eólicos e fotovoltaicos possuem uma característica intrínseca de intermitência, ou seja, são recursos energéticos renováveis que, para fins de conversão em energia elétrica pelo sistema de geração, não podem ser armazenados em sua forma original. Assim, sistemas de armazenamento de energia, dentre outras aplicações, se tornam fundamentais para esses sistemas intermitentes, pois permitem agregar disponibilidade, qualidade e confiabilidade ao gerenciar o fluxo de energia inclusive em regiões remotas que não são atendidas pela rede de distribuição. Dentre os sistemas de armazenamento de energia, nos últimos anos a opção pela utilização de baterias tornou-se viável técnica e economicamente em função da redução de custos e aumento de vida útil. Entretanto, o selecionamento de uma bateria depende de vários fatores que interferem na durabilidade, dentre eles os regimes e condições de uso. Os processos de envelhecimento que ocorrem numa bateria são variados e não existe um método universal que considere todos esses fatores ao mesmo tempo em que a bateria é submetida às variações típicas de carga e descarga. Uma vez que as taxas de perda de capacidade e potência não podem ser facilmente calculadas a partir do conhecimento teórico do sistema (pela sua complexidade), são necessários métodos práticos ou modelos que utilizem parâmetros de fácil determinação para gerar estimativas e previsões sobre a degradação da capacidade de armazenamento de energia e potência atuais e futuras. O presente trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia prática, aplicável a qualquer tecnologia de baterias, que permite, a partir de informações fornecidas pelos fabricantes ou obtidas de ensaios de laboratório, dimensionar baterias para sistemas de armazenamento e estimar sua durabilidade considerando a temperatura de operação, a profundidade de descarga e o tempo transcorrido desde sua fabricação. A metodologia desenvolvida permite considerar regimes de operação com ciclos irregulares, recargas incompletas, interrupções durante as cargas e/ou descargas e temperaturas variáveis. Outros parâmetros como a influência das correntes de carga/descarga e a variação do estado de carga não foram considerados.

Palavras-chave: Armazenamento de energia; Baterias; Determinação de vida útil.

ABSTRACT

Wind and photovoltaic power generation systems are characterized by intermittence, i.e., they are renewable energy resources that cannot be stored in their original form for conversion to electrical energy. Thus, energy storage systems, among other applications, become fundamental for these intermittent systems, as they allow to add availability, quality and reliability when managing the energy flow even in remote regions that are not served by the electrical distribution network. Among the energy storage systems, in recent years the option to use batteries has become technically and economically viable due to relevant cost reduction and an increase of the useful life. However, the selection of a battery depends on several factors that interfere with durability, among them the regimes and conditions of use. Aging processes that occur in a battery are varied and there is no universal method that considers all these factors at the same time as the battery is subjected to typical charge and discharge variations. The capacity and power loss rates cannot easily be calculated from the theoretical knowledge of the system (due to their complexity), therefore practical methods or models that use some parameters are needed to generate estimates and predictions about the degradation of the system. This work develops and describes a practical methodology, applicable to any battery technology, which allows, from information supplied by manufacturers or obtained from laboratory tests, that helps and facilitates how to determine battery configuration for storage systems and how to estimate their durability considering operating temperature, depth of discharge and the time since its manufacture. The methodology allows to consider operating regimes with irregular cycles, incomplete recharges, interruptions during loads and discharges and variable temperatures. Other parameters such as load currents and state of charge variation were not considered.

Keywords: Energy storage; Batteries, Mechanism, modes and causes of degradation; Prediction of useful life.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	15
FIGURA 2 – SISTEMAS QUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	16
FIGURA 3 – EXEMPLO DE CURVA DA TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO (OCV) EM FUNÇÃO DO ESTADO DE CARGA (SOC)	25
FIGURA 4 – CURVA TÍPICA DA PROFUNDIDADE DE DESCARGA (DOD) VERSUS NÚMERO DE CICLOS (n).....	32
FIGURA 5 – EXEMPLO DE ONDA DE CORRENTE DA BATERIA EM FUNÇÃO DO TEMPO MOSTRANDO INTERVALOS ARBITRÁRIOS DE MICROCICLOS	34
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE ISHIKAWA DOS FATORES DE ENVELHECIMENTO QUE LEVAM À DEGRADAÇÃO DA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO	39
FIGURA 7 – MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO EM CÉLULAS DE ÍONS DE LÍTIO	40
FIGURA 8 – QUADRO RESUMO COMPILANDO AS CAUSAS, MECANISMOS, MODOS E EFEITOS DA DEGRADAÇÃO.....	44
FIGURA 9 – DIFERENTES MÉTODOS DE PREVISÃO DE ENVELHECIMENTO DE BATERIAS.....	45
FIGURA 10 – EXEMPLO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VIDA ÚTIL DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	51
FIGURA 11 – EXEMPLO DE CURVAS DE VIDA ÚTIL DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO EM FUNÇÃO DO DOD E DA TEMPERATURA.....	54
FIGURA 12 – CURVA NORMALIZADA DA TEMPERATURA.....	55
FIGURA 13 – EXEMPLO DE ONDA DE CORRENTE DA BATERIA EM FUNÇÃO DO TEMPO MOSTRANDO INTERVALOS ARBITRÁRIOS DE MICROCICLO.....	59
FIGURA 14 – EXEMPLO DA VARIAÇÃO DO DOD EM FUNÇÃO DO TEMPO MOSTRANDO INTERVALOS ARBITRÁRIOS DE MICROCICLO	59
FIGURA 15 – EXEMPLO DE APROXIMAÇÃO DE DADOS DO FABRICANTE UTILIZANDO UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE QUARTA ORDEM.....	60
FIGURA 16 – CURVA DE ESTADO DE SAÚDE (SOH) VERSUS NÚMERO DE CICLOS EM FUNÇÃO DE VÁRIAS PROFUNDIDADES DE DESCARGA	63
FIGURA 17 – ALGORITMO DE CÁLCULO DE VIDA ÚTIL.....	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EXEMPLO DE CÁLCULO - PERDA DE CAPACIDADE ACUMULADA	36
TABELA 2 - RESUMO DO QUANTITATIVO DE ARTIGOS SELECIONADOS NA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
TABELA 3 - DADOS DO NÚMERO DE CICLOS X DOD.....	64
TABELA 4 - REGIME DE CICLAGEM SIMULADO.....	65
TABELA 5 - CÁLCULO DO DANO DEVIDO A CICLAGEM - EXEMPLO.....	68
TABELA 6 - PERFIL DE CARGA PRÉ-DEFINIDO - EXEMPLO.....	70
TABELA 7 - RESUMO DOS CÁLCULOS DAS PERDAS POR CICLO.....	70
TABELA 8 - RESUMO DOS RESULTADOS.....	71
TABELA 9 - SIMULAÇÃO DE CÁLCULO DE VIDA ÚTIL DE BATERIAS.....	73

LISTA DE SIGLAS

Dcal	- Degradação devida a Vida Calendário
Dcic	- Degradação devida a Vida Ciclagem
DOD	- Profundidade de Descarga (<i>Depth of Discharge</i>)
EOL	- Fim de Vida Útil (<i>End of Life</i>)
ETH	- Energia fornecida pela Bateria (<i>Energy Throughput</i>)
OCV	- Tensão de Circuito Aberto (<i>Open Circuit Voltage</i>)
RUL	- Vida Útil Remanescente (<i>Remaining Useful Life</i>)
SAE	- Sistema de Armazenamento de Energia
SEI	- Interface Sólida do Eletrólito (<i>Solid Electrolyte Interface</i>)
SEP	- Sistema Elétrico de Potência
SOC	- Estado de Carga (<i>State of Charge</i>)
SOH	- Estado de Saúde (<i>State of Health</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	SISTEMAS QUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	15
1.2	SISTEMAS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO BATERIAS DE IONS DE LÍTIO	16
1.3	CONTEXTO.....	17
1.4	OBJETIVOS	19
1.4.1	OBJETIVO GERAL.....	19
1.4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
1.5	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	DEFINIÇÕES DE CONCEITOS	21
2.2	PARÂMETROS OPERACIONAIS DE BATERIAS.....	22
2.3	LEI DE ARRHENIUS	28
2.4	VIDA ÚTIL DE BATERIAIS.....	28
2.4.1	VIDA CALENDÁRIO	29
2.4.2	VIDA CICLAGEM	30
2.4.3	ABORDAGEM DINÂMICA DA CICLAGEM	32
2.5	MÉTODO DA CONTAGEM DE EVENTOS	35
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1	BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	38
3.2	VIDA ÚTIL DE BATERIAIS D	39
3.3	MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE BATERIAIS	39
3.4	MODOS DE DEGRADAÇÃO.....	41
3.5	CAUSAS DA DEGRADAÇÃO	42
3.6	QUADRO RESUMO	43
3.7	MODELOS DE PREVISÃO DE ENVELHECIMENTO	44
4	DESENVOLVIMENTO	49
4.1	DEGRADAÇÃO DEVIDO À VIDA CALENDÁRIO	49
4.2	DEGRADAÇÃO DEVIDO À VIDA CICLAGEM	52
4.3	PERDA DINÂMICA DE CAPACIDADE	58
5	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA	62
5.1	EXEMPLOS DE CÁLCULO	62

5.2	ALGORITMO DE CÁLCULO	68
5.3	EXEMPLOS DE DIMENSIONAMENTO	69
5.3.1	EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DURABILIDADE PRÉ DEFINIDA	70
5.3.2	EXEMPLO DE CÁLCULO DE DURABILIDADE PARA UM DIMENSIONAMENTO JÁ REALIZADO.....	71
6	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

No mundo inteiro, a dependência por energia elétrica torna-se cada vez mais premente, tornando sua disponibilidade, de forma confiável e a um custo acessível, uma necessidade de primeira ordem para todos as pessoas com acesso a esse bem, em qualquer instante e na quantidade demandada (CHU S. e MAJUMDAR A., 2012).

Neste contexto, os Sistemas de Armazenamento de Energia (SAE's), tornaram-se uma tecnologia complementar, de tendência mundial, pois permitem otimizar a operação dos sistemas elétricos, tornando-os mais flexíveis, aumentando sua qualidade e confiabilidade, permitindo incorporar novas fontes de geração entre outras vantagens (ELLIOT D., 2017).

A EERA (*European Energy Research Alliance*) em conjunto com a EASE (*European Association for Storage of Energy*) informam em seu *roadmap* (2017) que por muitos anos o armazenamento de energia não era considerado como opção, pois os sistemas não eram economicamente viáveis. No entanto, essa situação alterou-se com a redução dos custos e com o compromisso das políticas públicas com a descarbonização das economias, levando a um significativo aumento na introdução das fontes de energia renováveis como parte da matriz de geração de energia elétrica.

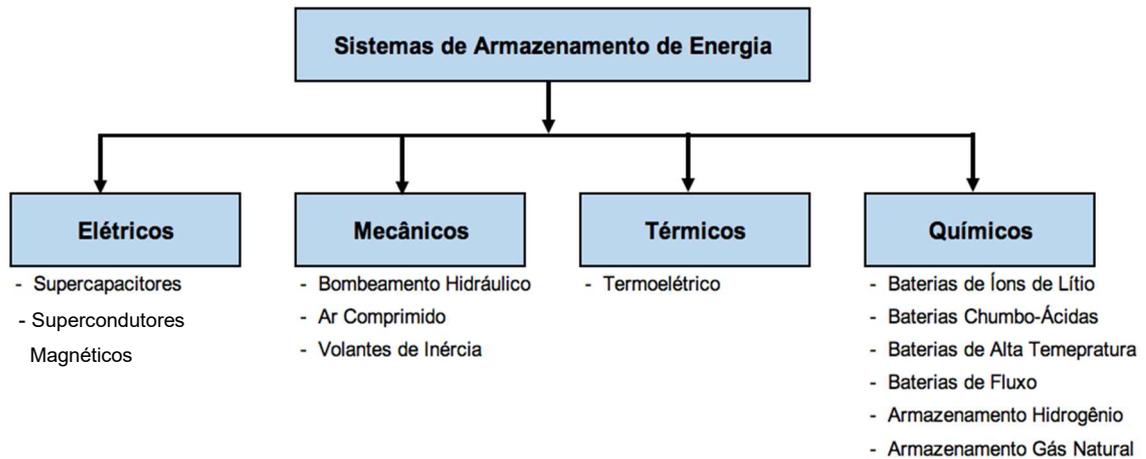
Neste contexto os SAE's se tornaram uma parte importante dos modernos sistemas de geração de energia elétrica, pois armazenam energia proveniente de qualquer fonte, permitindo a sua posterior utilização. O armazenamento da energia pelos SAE's pode ser na forma química, mecânica, térmica ou outra, sem detrimento a sua posterior aplicação durante o processo de descarga (que é gerar energia elétrica (DUBARRY M. et al., 2017).

IBRAHIM et al. (2008) listam várias tecnologias e características de SAE's disponíveis no mercado, em diversos estágios de maturidade que vão desde a pesquisa e desenvolvimento até aplicações comerciais bem consolidadas.

BUENO e BRANDÃO (2017), estimam que até 2023, o mercado brasileiro demande aproximadamente 95 GWh em armazenamento energético, o que representa aproximadamente 50% de toda a capacidade instalada em armazenamento no mundo ao final do ano de 2015.

Os principais tipos de armazenamento e suas principais tecnologias podem ser visualizados na FIGURA 1, adaptada de ISEA-RWTH Aachen University (2012).

FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE ARMAZENAMENTO COM EXEMPLOS PARA CADA TIPO



FONTE: Modificado de ISEA-RWTH Aachen University (2012).

Na presente dissertação, os sistemas abordados serão os do tipo químico e dentre deles especificamente o trabalho foi dedicado ao armazenamento por meio de bancos de baterias.

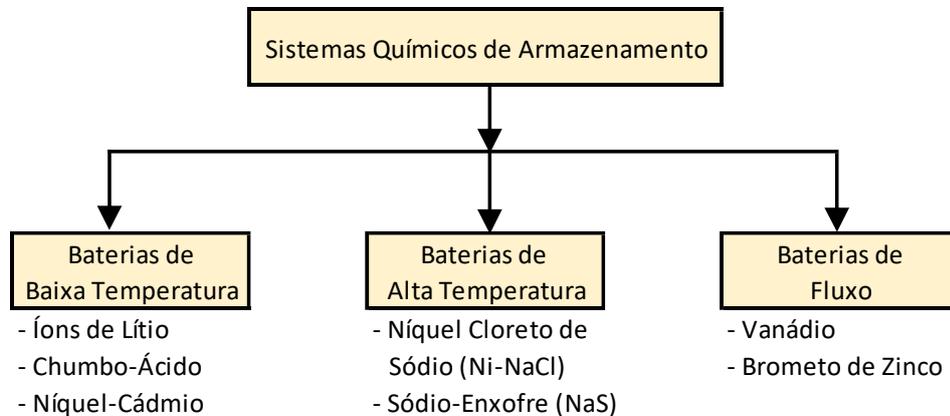
1.1 SISTEMAS QUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Os sistemas de armazenamento de energia na forma química, as chamadas baterias, são caracterizados por uma reação eletroquímica reversível, que permite armazenar energia na forma de compostos químicos.

Os esforços atuais são no sentido de construir baterias com maiores densidades de energia, maiores eficiências, menores taxas de auto descarga, elevado número de ciclos de carga/descarga, se possível utilizando componentes não tóxicos que facilitem o processo de descarte e/ou reciclagem e, ainda, minimizem eventuais riscos ambientais e que apresentem uma relação custo-benefício favorável BUENO e BRANDÃO (2017).

Os sistemas químicos de armazenamento de energia podem ser classificados como descrito na FIGURA 2:

FIGURA 2 – SISTEMAS QUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA



FONTE: Modificado de BUENO e BRANDÃO (2017).

No presente trabalho, a metodologia proposta foi desenvolvida para ser aplicada a qualquer tecnologia de baterias. No final do trabalho aqui apresentado será feita uma demonstração da sua aplicação, sem perda de generalidade, aplicando a metodologia às baterias de íons de lítio.

1.2 SISTEMAS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO – BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Trata-se de uma tecnologia idealizada na década de 60 e disponibilizada comercialmente na década de 90. Sua construção tem como base o metal alcalino lítio, que possui o maior potencial eletroquímico na tabela periódica. Segundo o relatório de pesquisa de mercado emitido em 2016 pela GVR (*Grand Review Research*), atualmente, baterias dessa tecnologia dividem o mercado com as baterias de chumbo ácido.

As baterias de íons de lítio proporcionam altas densidades de energia e podem fornecer picos de potência elevados. Foram inicialmente utilizadas em aplicações eletrônicas, porém se tornaram também a tecnologia mais viável para veículos elétricos, dentre outras aplicações. A produção anual já alcança mais de 12 GWh/ano (BUENO e BRANDÃO, 2017).

Segundo a ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES (2009), as baterias de íons de lítio armazenam o dobro de energia que uma bateria de hidreto metálico de níquel (NiMH) e três vezes mais que uma bateria de níquel cádmio (NiCd). Além disso, não apresentam o efeito memória e são muito mais leves do que outros tipos de baterias recarregáveis com a mesma capacidade.

A densidade energética de baterias de íons de lítio comerciais pode chegar a 300 Wh/kg conforme descrito por LIPING W. et al. (2019). Como comparativo, uma bateria de NiMH (hidreto metálico de níquel), consegue armazenar, aproximadamente 100 Wh/kg. Uma bateria de chumbo-ácido convencional tem a capacidade de armazenar no máximo 40 Wh/kg. Usando a tecnologia chumbo-ácido, são necessários 6 Kg de baterias para armazenar a mesma quantidade de energia que uma bateria de íons de lítio de 1 Kg (ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES, 2009).

Já a taxa de auto descarga das baterias de íons de lítio é baixa, da ordem de 1% por mês dependendo da tecnologia e das condições de armazenamento, enquanto outras baterias, nas mesmas condições, o índice pode chegar até 20% no mesmo período. Além disso as baterias de íons de lítio, em geral, conseguem suportar mais ciclos de carga/descarga do que as outras tecnologias comumente encontradas no mercado (NIPON K., 2014).

Entretanto suas principais desvantagens são sua sensibilidade elevada à temperatura e os riscos de segurança (explosão e incêndio).

1.3 CONTEXTO

Nas últimas décadas, os SAE's utilizando baterias de íons de lítio têm se transformado num componente crítico em muitas aplicações relacionadas à mobilidade (desde sua utilização em celulares até veículos elétricos) e em aplicações estacionárias como no caso do aproveitamento das fontes de energia renováveis).

O dimensionamento eficiente destes sistemas de armazenamento de energia depende principalmente do conhecimento das características operacionais das baterias em diferentes condições, como por exemplo em diferentes temperaturas e com diferentes perfis de carga e descarga.

Embora os fabricantes forneçam muitas informações sobre o comportamento das baterias em diferentes condições operacionais (em geral são informações sobre

o desempenho da bateria quando submetida a regimes de carga e descarga com correntes constantes, temperaturas constantes e sempre carregando completamente as baterias ao fim de cada ciclo), é quase impossível obter estas informações para todos os possíveis regimes de operação que de fato acontecem numa aplicação em campo.

Como detalhado por YANG et al. (2018), no caso das baterias de íons de lítio, é sabido que a degradação da capacidade está relacionada com as reações denominadas paralelas (indesejáveis) que acontecem espontaneamente degradando a bateria, aumentando sua resistência interna e reduzindo sua eficiência coulombiana (relação entre a carga retirada da bateria e a carga fornecida).

Assim, determinar a durabilidade destes sistemas num regime específico (muitas vezes com correntes e temperaturas variáveis, e permanecendo diferentes períodos em diferentes estados de carga) é uma tarefa que exige o desenvolvimento de uma metodologia adequada.

Atualmente é comum o fabricante de sistemas estacionários declarar 15 ou 20 anos de durabilidade e em alguns casos é declarada uma durabilidade de até 25 anos (Tadiran Batteries, Vedanta EES, etc.) tornando quase impossível a sua verificação experimental. Entretanto, as durabilidades apresentadas pelos fabricantes são normalmente expressas em seus catálogos com base em regimes de operação regulares com profundidades de descargas constantes, cargas completas e temperaturas estáveis. E na prática observam-se ciclos irregulares, recargas incompletas, temperaturas variáveis e interrupções nos ciclos de carga-descarga que irão alterar a durabilidade das baterias.

Uma solução para calcular a durabilidade das baterias seria propor um procedimento acelerado de teste laboratorial de forma a verificar os dados fornecidos pelo fabricante. Entretanto, devido à demora dos testes (mesmo quando acelerados), se a aquisição de um SAE dependesse desses testes para ser efetivada, a aquisição poderia não acontecer no tempo previsto inviabilizando toda a operação.

De qualquer forma, independentemente de utilizar os dados fornecidos pelo fabricante ou os dados dos testes do laboratório, uma metodologia deve ser desenvolvida para poder determinar a durabilidade do banco de baterias quando opera fora dos regimes constantes descritos nos dados fornecidos pelo fabricante ou numa combinação de regimes, na maioria das vezes transientes, com correntes e temperaturas variáveis.

De fato, tanto os dados fornecidos pelos fabricantes, como os dados obtidos a partir dos testes laboratoriais (que em última instância são obtidos nas mesmas condições experimentais) são resultado de testes em condições ideais, ou seja, com temperaturas constantes, correntes constantes, com ciclos de idêntica durabilidade, etc. Na prática, em condições reais de operação, a situação é diferente. As temperaturas mudam ao longo dos ciclos, os ciclos não têm a mesma duração e não são idênticos, as correntes de carga e descarga variam, os ciclos são interrompidos por pausas (muitas vezes aleatórias), etc.

Esse é o motivo pelo qual é necessária uma metodologia que permita estimar a durabilidade do SAE em qualquer condição de operação (dentro dos limites permitidos). A metodologia proposta neste trabalho permitirá ao projetista dimensionar o SAE, ou a partir dos dados obtidos nas condições ideais dois laboratórios (sejam do fabricante ou de terceiros), ou para qualquer regime real de operação em campo, em função de um perfil de utilização previamente determinado.

Esta metodologia também permitirá ao usuário, que não dispõe de tempo ou recursos para realizar novos ensaios de durabilidade nas reais condições da sua aplicação, fazer as previsões iniciais de durabilidade do SAE na sua aplicação, baseadas nos dados disponibilizados pelos fabricantes (ou laboratórios de terceiros).

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver uma metodologia prática para determinação da durabilidade de baterias a partir de um conjunto de dados discreto disponibilizados pelos fabricantes de baterias ou em testes laboratoriais.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor uma metodologia para determinação da durabilidade de baterias que inclua como parâmetros de degradação a profundidade de descarga (DOD), a temperatura (T) e o tempo decorrido desde a fabricação da bateria (t).
- Dimensionar um SAE com baterias de íons de lítio, aplicando a metodologia desenvolvida, utilizando os dados discretos disponibilizados pelo fabricante,

mas para um regime de operação diferente do especificado nos dados disponibilizados.

- Determinar a durabilidade de um SAE já dimensionado para um regime de operação específico, quando o regime de operação é alterado.
- Desenvolver uma metodologia que permita calcular a durabilidade da bateria em qualquer regime e tempo de operação e considerando a degradação devido ao regime de carga.
- Elaborar um algoritmo que permita o cálculo da taxa de degradação das baterias com a aquisição de dados nem tempo real a cada ciclo permitindo a otimização do regime de operação.

1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A presente dissertação está estruturada em capítulos que sequencialmente estabelecem a fundamentação teórica (Capítulo 2), a revisão bibliográfica (Capítulo 3), o desenvolvimento da metodologia (Capítulo 4) e o estudo de caso (Capítulo 5).

No Capítulo 2 são abordados alguns conceitos básicos, propriedades e parâmetros operacionais característicos de baterias e a regra de acúmulo de dano conhecida como regra de Palmgren-Miner.

No Capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica do estado da arte de modelos de predição de vida útil de baterias de íons de lítio através de uma revisão sobre o conhecimento atual dos mecanismos de envelhecimento e os modelos existentes de durabilidade em baterias de íons de lítio.

No Capítulo 4 é proposta e descrita uma metodologia que a partir da extração dos dados da durabilidade das baterias fornecidas pelos fabricantes calcula a vida útil remanescente ou *remaining useful life* (RUL) com base na operação real da bateria para as vidas calendário e vida ciclagem.

No Capítulo 5 é fornecido um exemplo com a simulação da vida útil remanescente da bateria através do cálculo do dano acumulado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DEFINIÇÕES DE CONCEITOS

Alguns dos conceitos mais importantes e necessários à compreensão de sistemas de armazenagem de energia de qualquer tipo, são os seguintes:

- **Energia:** É a capacidade de realizar trabalho. Nos sistemas elétricos de potência – SEP's, o conceito é importante, porque esses sistemas convertem a energia primária (seja potencial mecânica, cinética, térmica, química, etc.) em energia elétrica. A unidade de energia no sistema internacional é o Joule (J) ou o Watt-hora ($1 \text{ Wh} = 3.600 \text{ J}$ ou $3,6 \text{ kJ}$). O conceito de energia é importante na especificação e aplicação de tecnologias de armazenamento, pois definirá, em última análise, o tamanho do SAE.
- **Potência:** É uma grandeza que determina a quantidade de energia fornecida ou recebida por unidade de tempo. Sua unidade é o Joule/segundo ($\text{J/s} = \text{Watt}$). A potência é outro parâmetro importante para definir as características do SAE.
- **Eficiência Total:** Nos SAE's, a eficiência total mede a relação entre a quantidade de energia fornecida na fase descarga em relação à energia recebida na fase da carga. Sempre há perdas nestes processos de carregamento e descarregamento. Dentre outros exemplos, as perdas de energia podem ocorrer através de reações exotérmicas (calor), efeito Joule, reações químicas paralelas em baterias, etc. (BUENO e BRANDÃO, 2017).
- **Densidade de energia:** É a medida da quantidade de energia armazenada por unidade de volume ou unidade de massa. Ela é expressa em unidades de energia por unidade de massa (ou volume), isto é, J/kg ou Wh/kg . É de grande importância na determinação do tamanho (volume) e do peso do sistema de armazenamento.

- Vida útil: Pode ser indicada pela energia que pode ser fornecida pela bateria ao longo da sua vida (Energy throughput) ou pelo número de ciclos de carga e descarga que pode fornecer. Esse número (seja em unidades de energia ou em número de ciclos), representa a durabilidade do SAE até que seu desempenho (medido pela sua capacidade de armazenamento de energia) atinja um patamar que o torne incapaz de realizar as funções para o qual foi projetado.
- Auto descarga: São as perdas de energia que acontecem nos períodos de tempo em que o SAE está inoperante (em *standby*). Por exemplo, no caso de baterias, isso ocorre devido a reações químicas internas (BUENO, 2017).
- Capacidade de armazenamento: É a quantidade de energia que pode ser armazenada num SAE. Em geral ela é especificada em unidades de energia, como o quilowatt-hora.

Além dos principais conceitos característicos relacionados aos SAE's seus parâmetros operacionais também devem ser claramente definidos. A seguir serão definidos os principais parâmetros operacionais relacionados aos SAE's que utilizam baterias.

2.2 PARÂMETROS OPERACIONAIS DE BATERIAS

A ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES (2009) estabelece que uma bateria de qualquer tecnologia pode ser definida por várias grandezas ou indicadores. Na sequência são definidos os principais parâmetros operacionais desses sistemas.

- Potencial de corte (V): é o valor da tensão entre os bornes da bateria que correspondem ao seu estado considerado como totalmente descarregado. Este valor não é zero (como poderia se pensar para uma bateria totalmente descarregada), pois ele é definido levando em consideração que a bateria sofre danos irreversíveis quando sua tensão é inferior a um determinado valor. Este valor é diferente para cada tecnologia de bateria.

- Capacidade (Ah): A capacidade de armazenamento (Ah, amperes-hora) representa a quantidade de carga que pode ser armazenada pela bateria. Seu valor é determinado pelo produto da corrente de descarga aplicada (corrente constante) vezes o tempo transcorrido até se atingir o potencial de corte. Diversos fatores influenciam a determinação dessa quantidade, como a temperatura e o estado da bateria (sua degradação). Por definição, a capacidade de uma bateria é determinada pela seguinte equação (1):

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} i dt \quad (1)$$

em que:

- i corrente de descarga em amperes (A)
- Q capacidade da bateria (Ah ou C)
- t_i instante inicial, quando a bateria está totalmente carregada
- t_f instante final, quando a bateria atinge o potencial de corte

A capacidade medida experimentalmente é a denominada capacidade real da bateria. Além dela, existe a chamada capacidade nominal que é a capacidade declarada pelo fabricante da bateria para um determinado modelo produzido por ele. A capacidade nominal é um valor aproximado do valor real e serve como indicativo da verdadeira capacidade. As condições dos testes são aplicadas para determinar a capacidade real de uma bateria correspondem a um protocolo preciso, em particular de temperatura, corrente de descarga e potencial de corte.

- Energia (Wh): A energia máxima que uma bateria pode fornecer é aquela obtida durante uma descarga completa da mesma, inicialmente carregada, e é medida aplicando uma corrente constante. Como a capacidade, esta magnitude é influenciada por vários fatores. Ela é medida, em geral, durante a execução do mesmo protocolo de teste aplicado para determinar a

capacidade. A energia máxima que uma bateria pode fornecer é determinada pela equação (2):

$$E = \int_{t_i}^{t_f} u i dt \quad (2)$$

em que:

- i corrente de descarga em amperes (A)
- u tensão da bateria em volts (V)
- E quantidade de energia fornecida em watt-hora ou coulomb (Wh ou VAh)
- t_i instante inicial, quando a bateria está totalmente carregada
- t_f instante final, quando a bateria atinge o potencial de corte

- Impedância (Ah): Em geral, na engenharia elétrica, a impedância é a propriedade de um corpo em se opor à passagem de uma corrente elétrica. No caso das baterias, quando por ela circula uma corrente elétrica, aparecem diversos tipos de polarizações nos diferentes componentes, os quais determinam sua resistência à passagem da corrente. Essa resistência depende de muitos fatores, como a temperatura, corrente, o estado de carga, a qualidade das conexões nos terminais do elemento, etc. e também do envelhecimento eletroquímico. Esta impedância pode ser representada pela equação (3):

$$Z = \frac{\dot{U}}{i} \quad (3)$$

em que:

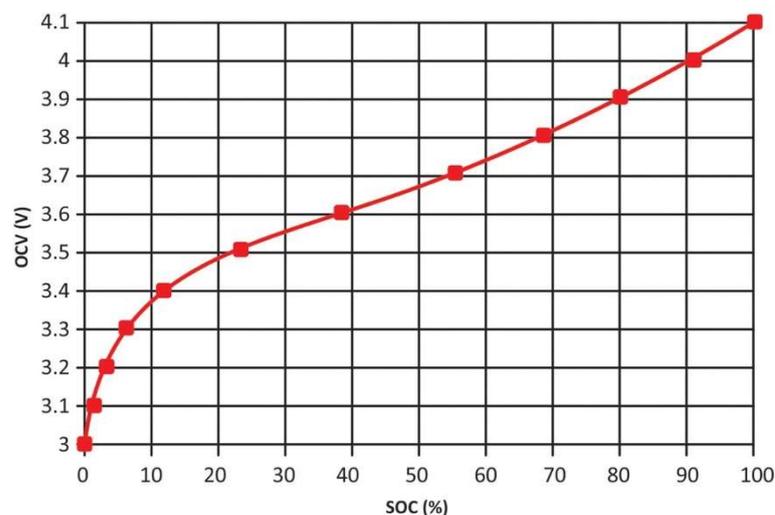
- i fasor corrente entre os terminais da bateria em amperes (A)
- \dot{U} fasor tensão entre os terminais da bateria em volts (V)
- Z impedância (Ohms)

Por ser um elemento eletroquímico ativo, com reações dinâmicas, a impedância da bateria não se comporta como uma simples resistência

ômica. Mas, de qualquer forma, uma medida de impedância de uma bateria indicará a dificuldade de fornecer / sustentar uma corrente e indiretamente seu estado de degradação.

- Tensão de Circuito Aberto (OCV): A tensão de circuito aberto, ou OCV (*Open Circuit Voltage*), corresponde à tensão da bateria em estado de equilíbrio termodinâmico, naquele estado de carga – SOC e para uma determinada temperatura. A dependência do OCV do SOC e da temperatura é diferente para cada tecnologia de bateria. Um exemplo da dependência da OCV do SOC é apresentado na FIGURA 3 para o caso de uma bateria de íons de lítio do tipo NCA (óxido de lítio níquel cobalto alumínio) à temperatura ambiente.

FIGURA 3 – EXEMPLO DE CURVA DA TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO (OCV) EM FUNÇÃO DO ESTADO DE CARGA (SOC)



FONTE: QUENTIN B. (2012)

Os perfis das curvas OCV são muito diferentes de uma bateria para outra e despertam grande interesse pois permitiriam, em teoria, determinar o estado de carga (SOC) a partir de uma simples medida de potencial (SEONGJUN et al., 2008).

- Estado de Carga (SOC): O SOC está entre os parâmetros operacionais mais importantes em baterias. O SOC dado em porcentagem indica a quantidade

de carga remanescente de uma bateria em relação à sua capacidade. Um SOC percentual de 0% corresponde à bateria totalmente descarregada e 100% totalmente carregada. O SOC pode ser calculado a partir da equação (4) a seguir

$$(4) \quad SoC(t) = SoC(t_i) - \frac{1}{C} \int_{t_i}^t i dt \times 100$$

em que:

$SoC(t_i)$	estado de carga inicial
$SoC(t)$	estado de carga no instante t
C	capacidade total da bateria
i	corrente de descarga

O método de medir o SOC a qualquer momento pela equação (4) implica na necessidade de contabilizar a entrada e saída de carga da bateria (*coulomb counting*) como descrito por JUANG (2010). Medindo a corrente de entrada ou de saída e o tempo é possível prever o quanto resta de carga na bateria (equação 4). Outro método para calcular o SOC descrito por JUANG (2010) é pela tensão nos terminais (já mencionado na descrição do OCV). O problema de estimar o SOC pela tensão nos terminais é a necessidade de atingir o equilíbrio termodinâmico, o que significa deixar a bateria repousar por horas, tornando-se uma medida demorada.

- Estado de Saúde (SOH): O SOH é um indicador da degradação da bateria. Este parâmetro é determinado comparando a capacidade de uma bateria em qualquer momento ao longo da sua vida útil, com a capacidade inicial dela quando nova. Ambas as capacidades devem ser medidas nas mesmas condições. A equação (5) indica a forma de determinar o SOH.

$$SOH(t) = \frac{Q^{tot}(t)}{Q^{tot}(t_i)} \times 100 \quad (5)$$

em que:

$SOH_{(t)}$ estado de saúde no instante t

$Q_{tot(t)}$ capacidade da bateria no instante t, em Ah ou C

$Q_{tot(t_i)}$ capacidade da bateria quando nova, em Ah ou C

Como pode ser visto na equação (5), o SOH é um número expresso em percentagem. O SOH representa o quanto a bateria degradou desde sua fabricação.

Diferentes fontes como GROOT et al (2012) e HE et al. (2011) explicam que a bateria atinge o fim da vida (EOL – *End Of Life*) quando o SOH atinge o valor de 80%. HE et al. (2011) afirmam que uma bateria com SOH menor que 80% tem ciclos de carga e descarga instáveis, pois a perda de capacidade tem um caráter exponencial e por isso deve ser substituída quando atinge esse valor. Em geral é considerado que o estado de degradação de 100% corresponde a um SOH de 80%. Nestas condições o SOH é definido pela equação (6):

$$SOH_{(t,T)} = 100 - 0,2 * D_{total} \quad (6)$$

em que:

$SOH_{(t,T)}$ estado de saúde atual da bateria

D_{total} degradação da bateria ocorrida desde sua fabricação considerando o tempo e a temperatura

Como mencionado anteriormente, a taxa de degradação da bateria depende de vários fatores, dentre eles da temperatura. Muitas vezes a dependência da degradação com a temperatura é informada pelo fabricante, mas não são poucos os casos em que esta dependência não é especificada.

Nestes casos é comum adotar (para a degradação) uma dependência da temperatura que é conhecida dos químicos e que decorre da Lei de Arrhenius (DVORAK D. et al., 2014).

Na sequência, será descrita, de forma sucinta, a lei de Arrhenius que correlaciona a grandeza temperatura com a velocidade das reações químicas e especificamente no presente caso, com a taxa de degradação da bateria.

2.3 LEI DE ARRHENIUS

Na cinética química, a velocidade observada de uma reação química aumenta com o aumento da temperatura. A relação entre ambas foi descoberta em 1889, por Svant Arrhenius (LIAW B. et al., 2003)

Arrhenius realizou um estudo extensivo de sua aplicação para muitas reações e deduziu uma equação que permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura.

A lei de Arrhenius afirma que ocorre um aumento de 100% na velocidade de uma reação química a cada 10°C de aumento da temperatura. Nas baterias, as reações químicas também seguem essa lei (CLARK J., 2019).

Aplicando-se a lei de Arrhenius à velocidade de degradação da bateria em função da temperatura, se pode calcular um fator de correção pela temperatura, o fator $D(T)$. Este fator seguiria uma relação exponencial com a temperatura como apresentado na equação (7).

$$D(T) = 2^{(T-T_{ref})/10} \quad (7)$$

em que:

$D(T)$	fator de correção da degradação à temperatura T
T_{ref}	temperatura de referência da bateria, em °C
T	temperatura da bateria, em °C

Este fator de degradação corrige (seguindo a lei de Arrhenius) a degradação calculada na temperatura de referência T_{ref} (que é fornecida pela fabricante) considerando a real temperatura de operação T da bateria.

2.4. VIDA ÚTIL DE BATERIAIS

Como mencionado, a vida útil de baterias é influenciada por diversos fatores. Para poder lidar na prática com muitos fatores e poder estimar a vida útil de baterias, esses fatores foram agrupados, segundo seu impacto, em duas categorias a saber:

os que são decorrentes do uso da bateria e os que independem da utilização da bateria. Os que dependem da utilização da bateria (como a profundidade de descarga, as correntes aplicadas, a temperatura de operação, etc.) impactam na denominada vida ciclagem e os que não dependem da utilização da bateria impactam na denominada vida calendário (KANDLER S. et al., 2017).

2.4.1 VIDA CALENDÁRIO

A vida-calendário (também denominada *calendar life*) é o tempo de vida de uma bateria (determinado pela perda de 20% da sua capacidade inicial) medido em meses ou anos, contabilizado desde a data da sua fabricação. Ela é independentemente da bateria estar sendo utilizada ou não. Este tempo de vida é influenciado pela temperatura ambiente e pelo estado de carga em que a bateria se encontra. A degradação devida ao tempo em que a bateria está em circuito aberto se explica considerando que apesar da bateria não estar em operação algumas reações eletroquímicas indesejáveis sempre ocorrem mesmo quando a bateria está em circuito aberto (BROUSSSELY M. et al., 2005).

No caso particular das baterias de íons de lítio, algumas das reações que afetam a vida calendário foram relatadas por KANEKO et al (2013) e OGUMI Z (2003). Dentre as reações mencionadas nesse trabalho, uma que se destaca por ser comum a muitos artigos, é a perda de íons de lítio devida à formação da Interface de Eletrólito Sólido (SEI). Esta é, na maioria dos casos, indicada como a principal reação que leva à perda de capacidade durante a vida calendário (BROUSSSELY M. et al., 2005).

Sejam quais forem os principais fatores que afetam a vida calendário, todos eles estão incluídos na informação proveniente do fabricante (seja na informação da vida ciclada ou na informação da vida calendário). A vida calendário é informada pelo fabricante na forma de um tempo em anos.

De forma geral, a relação entre a degradação devida à vida calendário e o tempo transcorrido desde a fabricação da bateria não é linear, conforme descrito por NARAYAN et al. (2018). Estudos indica que esta relação é proporcional à \sqrt{t} como apresentado por KANEKO et al (2013) e HATO et al. (2015).

Por esse motivo, neste trabalho, é proposta uma dependência com a \sqrt{t} para a vida calendário. Esta relação é representada pela equação (8):

$$SOH(t) = 100 - A * \sqrt{t} \quad (8)$$

em que:

$SOH(t)$	estado de saúde em função do tempo t transcorrido desde a fabricação da bateria (em percentual)
A	constante de normalização obtida a partir das informações do fabricante para a vida calendario
t	tempo transcorrido desde a fabricação da bateria

Para calcular o parâmetro A é necessário ter a informação do fabricante sobre a vida calendário da bateria em relação ao tempo.

2.4.2 VIDA CICLAGEM

Todos os fatores que influenciam a durabilidade da bateria e que estão relacionados à forma como ela é utilizada são agrupados no termo vida ciclagem. Os mecanismos de degradação que determinam a vida ciclagem são diversos e estão relacionados às reações químicas e eletroquímicas que acontecem internamente quando a bateria está operando.

Os principais parâmetros operacionais que afetam a cinética destas reações são a profundidade de descarga (DOD), a temperatura (T) e as correntes (i) tanto de carga como de descarga. Outros parâmetros que também influenciam em maior ou menor grau são: o estado de carga (SOC) e sua variação (Δ SOC), a tensão de carga (V_{carga}) e a quantidade de energia já fornecida pela bateria somando-se todos os ciclos já executados, que é o *energy throughput*, como descritos por WANG et al. (2011)

A vida ciclagem de uma bateria é informada pelo fabricante por meio do número de ciclos (n) que a bateria pode executar em função da profundidade de descarga (DOD) para uma temperatura de referência (T_{ref}) até ela perder 20% da sua capacidade inicial. Esta dependência do número de ciclos n em função do DOD é normalmente fornecido pelos fabricantes, para uma única temperatura (T_{ref}), na forma gráfica, como apresentado na FIGURA 4.

Um segundo fator importante para determinar a vida ciclagem é a temperatura de operação da bateria. Há diversas formas de considerar o impacto da temperatura de operação no número de ciclos. Segundo NARAYAN et al. (2018) uma forma de incluir esta dependência seria através da equação (9):

$$n(\bar{T}, DOD) = n(T_{ref}, DOD) - f(\bar{T}) \cdot Dn(DOD) \quad (9)$$

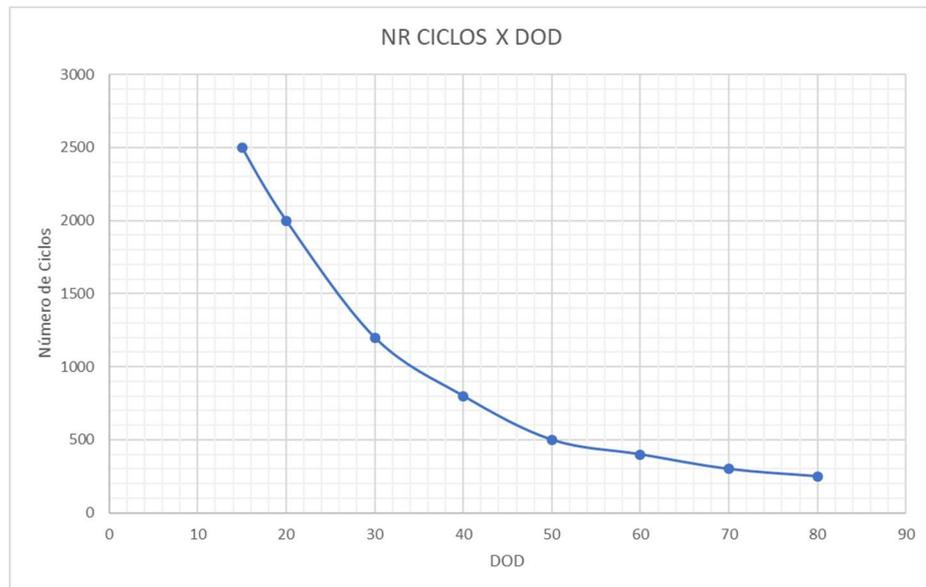
em que:

$f(\bar{T})$	um fator obtido a partir de dados do fabricante ou a partir de considerações teóricas como a Lei de Arrhenius.
$Dn(DOD)$	diferença no número de ciclos entre duas temperaturas
$n(T_{ref}, DOD)$	número de ciclos na temperatura de referência para um determinado DOD
$n(\bar{T}, DOD)$	número de ciclos para uma temperatura e um DOD qualquer
\bar{T}	temperatura média, interpolada.

Essa equação permite calcular o número de ciclos máximo $n(\bar{T}, DOD)$ para uma determinada temperatura e profundidade de descarga (DOD) a partir de 02 informações, sendo a primeira informação o número de ciclos conhecido para uma temperatura de referência e DOD ($n(T_{ref}, DOD)$) e a segunda informação como sendo a diferença entre o número de ciclos para duas temperaturas quaisquer ($Dn(DOD)$).

Posteriormente calcula-se o fator $f(\bar{T})$ que é obtido dos dados do fabricante ou a partir de considerações teóricas. Esse fator irá corrigir a diferença entre o número de ciclos para duas temperaturas quaisquer e então ser subtraído do número de ciclos na temperatura de referência para um determinado DOD.

FIGURA 4 – CURVA TÍPICA DA PROFUNDIDADE DE DESCARGA (DOD) VERSUS NÚMERO DE CICLOS (n)



FONTE: O autor

A seguir é detalhado o conceito da abordagem dinâmica de operação de uma bateria.

2.4.3 ABORDAGEM DINÂMICA DA CICLAGEM

Na maioria das aplicações, as baterias são submetidas a um perfil complexo de operação, determinado pelas reais condições de utilização que, em geral, não seguem um padrão constante.

No caso mais simples de previsão de vida útil, o número máximo de ciclos que uma bateria pode fornecer é obtido considerando-se somente o fator profundidade de descarga (DOD) e supondo que ele é constante (sempre a mesma profundidade de descarga ao longo de toda a vida útil da bateria).

Segundo NARAYAN et al. (2018), o principal inconveniente desse método é que não há perda de capacidade da bateria durante esse período de ciclos (a capacidade da bateria no primeiro ciclo é igual à capacidade no último ciclo). Nesse mesmo trabalho é ressaltado que a metodologia teria mais acuracidade se

considerasse a perda de capacidade a cada ciclo, de maneira que seria necessário analisar a capacidade ciclo por ciclo durante a ciclagem.

Para levar em consideração a perda de capacidade ciclo por ciclo, uma possibilidade é a denominada abordagem dinâmica. A proposta desta abordagem está baseada no conceito de microciclos. Um microciclo, neste contexto, é definido como um pequeno ciclo de duração variável que existe ente duas passagens consecutivas pelo zero de corrente. Isso geralmente é mais curto que um ciclo completo de carga ou de descarga. NARAYAN et al. (2018) alertam que essa abordagem envolve levar em consideração todas as transições de corrente zero.

Nessa abordagem, um ciclo realizado pela bateria pode ser tanto um ciclo de descarga, quanto um ciclo de carga, haja visto que em ambos os casos há estresse da bateria.

Na degradação devido à ciclagem, apenas os períodos ativos do ciclo (ou seja, com circulação de corrente) devem ser considerados. A FIGURA 5 ilustra esse conceito. Os estados com corrente iguais a zero ($i = 0$) são ignorados na degradação devida à ciclagem e são considerados na degradação da denominada vida calendário. Na FIGURA 5, a área sombreada de cada microciclo representa a carga em Ah que a bateria fornece ou recebe nesse intervalo. O sub índice i identifica o número do microciclo.

No cálculo do estresse sofrido pela bateria, é comum analisar a energia (Wh) no lugar da carga (Ah). Neste caso a carga deve ser multiplicada pela tensão da bateria.

Desta forma, segundo QUENTIN B (2012), excluindo do cálculo os períodos sem circulação de corrente, a energia fornecida ou recebida pela bateria (ETH) em cada ciclo pode ser calculada pela equação (10)

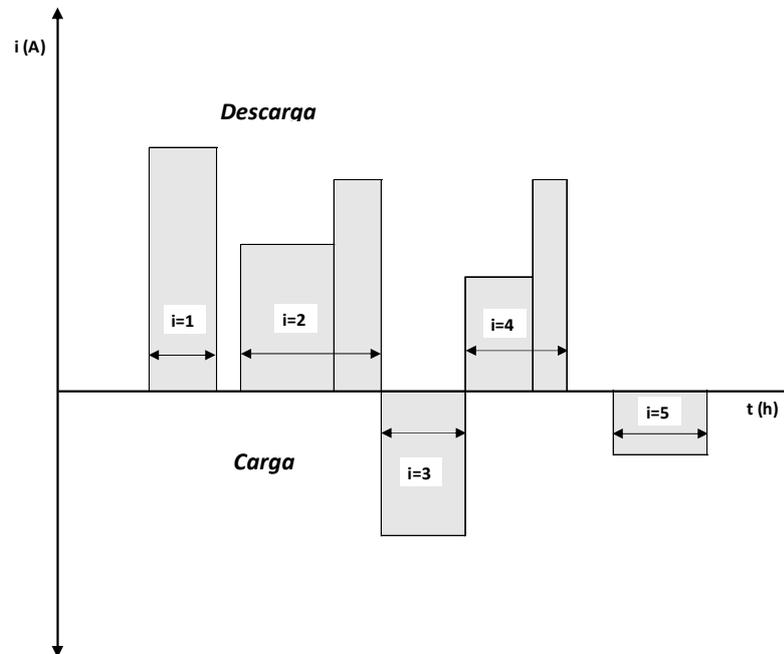
$$ETH_{CICLO} = \sum_{i=1}^n i_i * u_i * t_i \quad (10)$$

em que:

ETH_{ciclo}	energia circulada pela bateria durante todo o ciclo, em Wh
i_i	corrente da bateria durante o microciclo “i”, em A
U	tensão da bateria durante o microciclo “i”, em V
T	tempo do microciclo “i”, em horas

- l identificador do microciclo
 n número de microciclos “ i ” dentro de um ciclo

FIGURA 5 - EXEMPLO DE ONDA DE CORRENTE DA BATERIA EM FUNÇÃO DO TEMPO MOSTRANDO INTERVALOS ARBITRÁRIOS DE MICROCICLO



FONTE: Adaptado de NARAYAN et al. (2018)

Além da profundidade de descarga, outro fator relevante para determinar o estresse sofrido pela bateria é a temperatura à qual ela está submetida durante a operação.

As empresas costumam informar o impacto da temperatura na durabilidade da bateria, mas considerando que ela é constante ao longo de toda a vida útil declarada por eles.

Em geral, a temperatura pode não ser constante durante os microciclos e mais ainda durante os ciclos (que são mais demorados, pois comportam vários microciclos). Na análise apresentada até agora o valor da \bar{T} representa a média ponderada da temperatura durante todo o período considerado, baseado na duração desse período. No caso dos ciclos e dos microciclos, segundo NARAYAN et al., 2018, esta média ponderada é calculada utilizando a equação (11)

$$\bar{T}_{ciclo} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{T}_i * t_i}{\sum_{i=1}^n t_i} \quad (11)$$

em que:

\bar{T}_{ciclo}	temperatura média ponderada durante todo um ciclo, em °C
\bar{T}_i	temperatura média durante o microciclo “i” calculada pela média dos pontos registrados, em °C
t_i	tempo do microciclo “i”, em horas
i	índice do microciclo dentro de um ciclo

Desta forma, após apresentar a forma de calcular a ETH e as temperaturas médias, será retomado o procedimento de abordagem dinâmica na operação da bateria (que considera a perda ciclo a ciclo da capacidade). O método de fazer isso será o método da contagem de eventos.

2.5 MÉTODO DA CONTAGEM DE EVENTOS

Nas baterias, o número proporcional de ciclos perdidos (ou seja, a degradação) sob os mesmos níveis de DOD e temperatura para cada ciclo pode ser calculado através da regra Palmgren-Miner, um modelo emprestado dos estudos de fadiga mecânica segundo MARANO V. et al. (2009).

Esta regra afirma que o tempo de vida de um componente após sofrer uma série de eventos de carregamento é reduzido por uma fração finita, que corresponde à proporção de eventos de carregamento sofridos.

No caso das baterias, essa fração finita é a razão entre o número de ciclos pelos quais a bateria passou sob um fator de estresse específico (neste caso DOD e temperatura) e o número total esperado de ciclos previstos até a EOL sob esse fator de estresse.

A regra de Palmgren-Miner pode ser expressa como segue na equação (12), conforme descrito por VERA L.H. e KRENZINGER A. (2010):

$$D_{cic} = \sum_{i=1}^E D_i = \sum_{i=1}^E \frac{E_i}{n_i} \quad (12)$$

em que:

E_i	quantidade de ciclos realizados
n_i	número máximo de ciclos para que a EOL seja atingida
E	número de eventos até que a EOL seja atingida
D_{cic}	degradação total acumulada devido à ciclagem
D_i	degradação devido ao evento i

A degradação devida à ciclagem (D_{cic}) é um processo cumulativo. Ela será calculada a cada ciclo e então subtraída do SOH. Como descrito anteriormente, a escala de degradação é feita para garantir que, quando $D_{cic} = 100\%$ (bateria totalmente degradada), o SOH seja de 80%.

Um exemplo de cálculo é apresentado na TABELA 1. Nela foram utilizados dados aleatórios com o único objetivo de exemplificar a forma do cálculo. A tabela apresenta uma sucessão de três tipos de operação com DOD e temperaturas diferentes, aplicados a uma mesma bateria.

O objetivo é calcular a degradação total da bateria devida a estes três regimes de operação. Os dados aleatórios utilizados na tabela são o número máximo de ciclos (coluna 2) e o número de ciclos executados (coluna 3). Na coluna 4 é calculada a degradação percentual devida a cada regime de operação. Posteriormente, na coluna 5 foi calculada a degradação acumulada e então foi determinado seu estado de saúde SOH.

TABELA 1 EXEMPLO DE CÁLCULO – PERDA DE CAPACIDADE ACUMULADA

Condição Utilização	Número Máximo de Ciclos ($n_{máx}$)	Número de Ciclos Executados (E)	Degradação (%)	Degradação Acumulada (%)	SOH (%)
1 (DOD ₁ , T ₁)	6.000	300	5%	5%	99%
2 (DOD ₂ , T ₂)	4.000	2.000	50%	55%	89%
3 (DOD ₃ , T ₃)	1.000	200	20%	75%	85%

FONTE: O autor

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este Capítulo identifica os principais trabalhos da literatura especializada que foram analisados e considerados para o presente estudo.

Foram utilizados artigos e dissertações pesquisadas através de websites de periódicos. Para tanto, foram definidas preliminarmente como palavras-chave as seguintes: *“lithium batteries”*, *“ageing mechanism”*, *“lifetime prediction”* e *“degradation diagnostics”*. Após essa definição inicial foram selecionados bancos de dados que contivessem o tema estudado, pesquisado a aderência das palavras-chave e fixada a representatividade desejada.

O banco de dados que foi selecionado teve como prerrogativas artigos que continham estudos de mecanismos empíricos de degradação de vida útil de baterias associadas a testes laboratoriais e posteriormente limitados pela data de publicação do artigo, haja vista que os testes de envelhecimento de baterias tendem a ser demorados e artigos mais recentes poderiam prover informações mais atualizadas, uma vez que os testes estariam sendo analisados há mais tempo.

O banco de artigos brutos apresentou centenas de artigos que depois de revisados pela leitura de títulos, resultaram em três dezenas de artigos. A TABELA 2 representa os resultados da pesquisa bibliográfica:

TABELA 2 – RESUMO DO QUANTITATIVO DE ARTIGOS SELECIONADOS NA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

String Original de Busca	Filtro Específico por Ano da Publicação	Filtro Específico Métodos de Predição de Vida Útil	Filtro Específico Parâmetros de Análise: DOD, Temperatura e Tempo
775	195	60	35

FONTE: O Autor.

Em torno de 30% dos artigos selecionados após o filtro aplicado em relação ao ano da publicação possuíam informações específicas sobre métodos de previsão de vida útil. Desses, aproximadamente 50% dos artigos tratavam dos parâmetros de DOD e de temperatura através de modelos empíricos ou duração ponderada de vida e traziam correlações entre as variáveis.

3.1 BATERIAIS DE ÍONS DE LÍTIO

De acordo com ZHANG et al (2017) com a introdução das baterias de íons de lítio no mercado de energias renováveis e outros mercados de elevado investimento, como veículos elétricos e SAE's nas redes de distribuição, a determinação da vida útil das baterias passou a ser muito importante para sua viabilidade econômica, o que gerou o desenvolvimento de inúmeras metodologias para esse fim. Estas metodologias, em geral, apresentam o mesmo objetivo, identificar o estado de degradação da bateria e sua expectativa de vida futura (RUL – Remaining Useful Life) operando nessas condições.

As baterias de íons de lítio são sistemas complexos e seus mecanismos de envelhecimento são ainda mais complicados. Como em todas as baterias, a diminuição da capacidade não se origina de uma única causa, mas de vários processos e suas interações (BIRKL et al., 2017).

A maioria desses processos não podem ser estudados experimentalmente de forma independente, pois acontecem simultaneamente, muitas vezes em escalas de tempo semelhantes, dificultando visualizar suas contribuições individuais ao envelhecimento. A degradação de uma bateria afeta sua capacidade de armazenar energia, e portanto de atender às demandas e, em última análise, leva ao seu fim de vida útil (Y. GAO et al, 2017).

Em geral os fabricantes de baterias, fornecem um parâmetro para quantificar o nível de degradação da bateria, esse parâmetro é o denominado “*energy throughput*” (ETH) e representa a quantidade de energia que a bateria processa ao longo de toda sua vida útil. Quando a energia processada pela bateria (energia que passa pela bateria em cada operação de carga e descarga) atinge o limite determinado pelos fabricantes (ou seja o *ETH*) a bateria deve ser substituída (BINDNER et al., 2005).

O problema com este parâmetro é que ele depende do regime de operação, ou seja, a energia que a bateria pode processar é diferente para diferentes regimes de operação. Mesmo assim, ele é o principal parâmetro para o dimensionamento, pois o que se procura no dimensionamento é maximizar (para um dado regime de operação), o *energy throughput* da bateria (DE BEER e RIX, 2016).

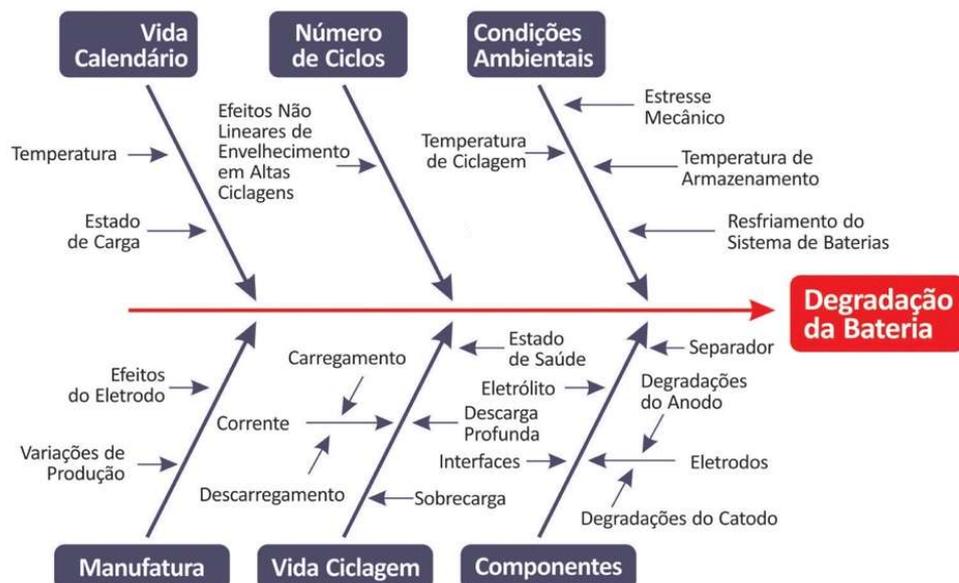
3.2 VIDA ÚTIL DAS BATERIAS

Segundo VETTER et al. (2005), uma bateria de íons de lítio é um sistema eletroquímico que consiste de dois eletrodos (positivo e negativo), eletrólito, separador, coletores de corrente e condutores eletrônicos. Cada um desses componentes passará pelo processo que é denominado de envelhecimento.

O envelhecimento é a modificação, ao longo do tempo e/ou do uso, das propriedades do sistema. Mais concretamente, no caso das baterias, é a degradação que leva à diminuição da capacidade e ao aumento da resistência interna da bateria com o passar do tempo. Os mecanismos físico-químicos que operam dentro da bateria responsáveis pelo envelhecimento são diversos e interdependentes.

HARTING et al (2018) compilaram os principais fatores que influenciam na vida útil da bateria de íons de lítio (mas que é aplicável, em maior ou menor grau, a qualquer tecnologia de baterias) e suas interações em um diagrama de Ishikawa apresentado na FIGURA 6:

FIGURA 6– DIAGRAMA DE ISHIKAWA DOS FATORES DE ENVELHECIMENTO QUE LEVAM À DEGRADAÇÃO DA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO



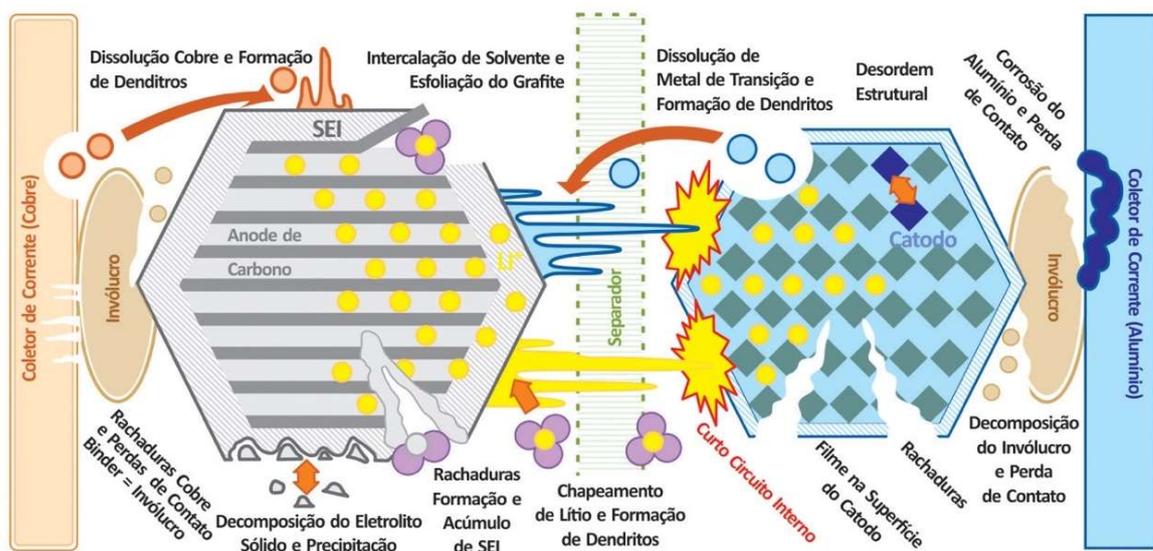
FONTE: Modificado de Harting N. et all (2018)

Como se observa na figura, os fatores que degradam a bateria são diversos e interdependentes, gerando um sistema complexo de difícil previsibilidade teórica. Na prática a degradação é acompanhada pela variação de alguns parâmetros operacionais das baterias (HARTING N. et al., 2018).

3.3 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA BATERIA

A FIGURA 7 elaborada por BIRKL et al. (2017) ilustra alguns dos mecanismos de degradação mais comumente relatados em células de íons de lítio. Estes mecanismos são específicos para baterias de íons de lítio. As diferentes causas, taxas e interdependências desses mecanismos de degradação os tornam extremamente difíceis de modelar, razão pela qual a maioria dos modelos baseados na interpretação físico-química dos processos se concentra apenas nos mecanismos mais dominantes, como na formação e crescimento da Interfase de Eletrólito Sólido (SEI) ou na perda de contato elétrico devido à quebra de partículas que compoem o material ativo da bateria.

FIGURA 7 – MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO EM CÉLULAS DE ÍONS DE LÍTIO



FONTE: Traduzido de BIRKL et al. (2017)

Os modelos baseados na interpretação físico-química dos processos geralmente avaliam a degradação na escala microscópica, ou seja, em um nível de

partícula ou mesmo molecular. No entanto, evidências sugerem que características em escala meso e macro, como heterogeneidades na estrutura dos eletrodos, têm um efeito significativo na degradação como um todo.

Como alternativa às interpretações físico-químicas, BIRKL et al. (2018) propõem uma abordagem diagnóstica, construída sobre caracterizações frequentes de células medindo parâmetros relacionados ao seu estado de saúde (SOH).

Uma dessas medições é a voltagem de circuito aberto (OCV) da célula. Como a OCV é a diferença entre a tensão do cátodo e a tensão do ânodo em equilíbrio, ele fornece uma “impressão digital”, do ponto de vista da termodinâmica, dos eletrodos em qualquer momento de tempo.

As alterações nessa impressão digital podem oferecer informações valiosas sobre a degradação da célula como um todo. Porém, nem todo mecanismo de degradação deixa uma única impressão digital no OCV da célula, mas conjuntos de mecanismos podem ser agrupados nos chamados modos de degradação, que têm um efeito mensurável no OCV da célula e nos eletrodos BIRKL et al. (2018).

3.4 MODOS DE DEGRADAÇÃO DA BATERIA

Os efeitos físicos mensuráveis desses mecanismos de degradação na bateria de íons de lítio podem ser resumidos em três tipos: a perda de íons de lítio no eletrólito e as perdas de material ativo nos eletrodos positivo e negativo (DUBARRY M. et al., 2012).

- Perda de íons de lítio no eletrólito: Íons de lítio são consumidos por reações secundárias, indesejáveis, como formação de filmes superficiais (por exemplo, no crescimento do SEI), depósitos de lítio, etc. de forma que não estão mais disponíveis para transportar cargas entre o eletrodo positivo e negativo, levando à diminuição da capacidade. Filmes superficiais também podem causar perda de capacidade. Os íons de lítio também são perdidos se forem aprisionados dentro de partículas eletricamente isoladas dos materiais ativos, nos eletrodos positivo e negativo.
- Perda de material ativo do eletrodo negativo ou positivo: A massa ativa dos eletrodos negativo e positivo não estará mais disponível para a inserção de lítio

se houver craqueamento de partículas e perda de contato elétrico ou bloqueio de sítios ativos por filmes superficiais resistivos. Esses processos podem levar tanto à perda de capacidade quanto à de energia.

3.5 CAUSAS DE DEGRADAÇÃO DA BATERIA

Do ponto de vista operacional (e prático), todos os mecanismos de degradação que afetam as baterias em geral e as de íons de lítio em particular, podem ser agrupados pelo seu efeito em dois grandes grupos: os que afetam o número de ciclos da bateria e os que afetam a sua durabilidade quando a bateria não está operando (ciclado) (SMITH et al., 2017).

Desta forma, nesta abordagem, como já foi mencionado, a bateria apresenta dois tipos de degradação, a causada pelo regime de ciclagem e a causada pelo tempo contado a partir da data de sua fabricação. Cada um destes tipos de degradação depende de diversos fatores como apresentado por ZHANG et al. (2017) e resumidos a seguir:

- a) Temperatura (T): Quando a bateria opera em condições mais quentes, as reações químicas ocorrem mais rapidamente e o desempenho da bateria aumenta, entretanto também as reações indesejáveis aumentam, como as que levam à sua degradação.
- b) Profundidade de descarga (DOD): A magnitude da reação química da bateria é proporcional à profundidade de descarga, ou DOD (*Depth of Discharge*). Quanto mais profunda é uma descarga, maior é o estresse sofrido pela bateria.
- c) Tensão de carregamento (V): A tensão de carregamento determina as correntes de carregamento. Mas ela também determina a taxa de decomposição do eletrólito. A elevadas tensões de carregamento o eletrólito se decompõe gerando gases que deformam a célula podendo chegar até explodir.

d) Taxa de descarregamento (C-Rate): Nas baterias de íons de lítio a quantidade de íons do material do ânodo que é possível de ser transportada e inserida no catodo e vice-versa possui um limite máximo.

Se houver um excesso de corrente durante o processo de carregamento, isso fará com que haja um excesso de íons de lítio tentando ser intercalado no eletrodo, levando à formação uma camada de metal sólido depositado sobre o eletrodo, este processo é chamado “litação”. Esse fenômeno é indesejável e é seguido pela perda de capacidade e aumento da impedância interna da bateria.

e) Tempo decorrido desde sua fabricação (t): Independentemente da bateria estar operando ou não, por ela ser um sistema instável (uma bateria carregada é um sistema instável) ela sofre processos que tentam levar o sistema para o equilíbrio.

Em decorrência destes processos seus componentes envelhecem mesmo sem serem submetidos a operação (ciclagem). Toda bateria tem um tempo de vida máximo, medido a partir do momento da sua fabricação, independentemente de ter sido utilizada ou não. Este tempo é o tempo t.

f) Variação do estado de carga (Δ SOC): a variação do estado de carga é um fator que influencia na vida cíclica da bateria por meio do estresse causado por uma descarga com o mesmo DOD, mas a partir de estados de carga diferentes.

Por exemplo, uma descarga de DOD = 10% pode ser realizada entre 100% e 90% de SOC da bateria ou entre 40% e 30%. Em ambos os casos a variação foi de 10%, mas a partir de SOC diferentes. O valor médio do SOC durante uma descarga com iguais DOD (no exemplo acima, seriam de 95% e de 35% respectivamente) é mais um fator que influencia na degradação.

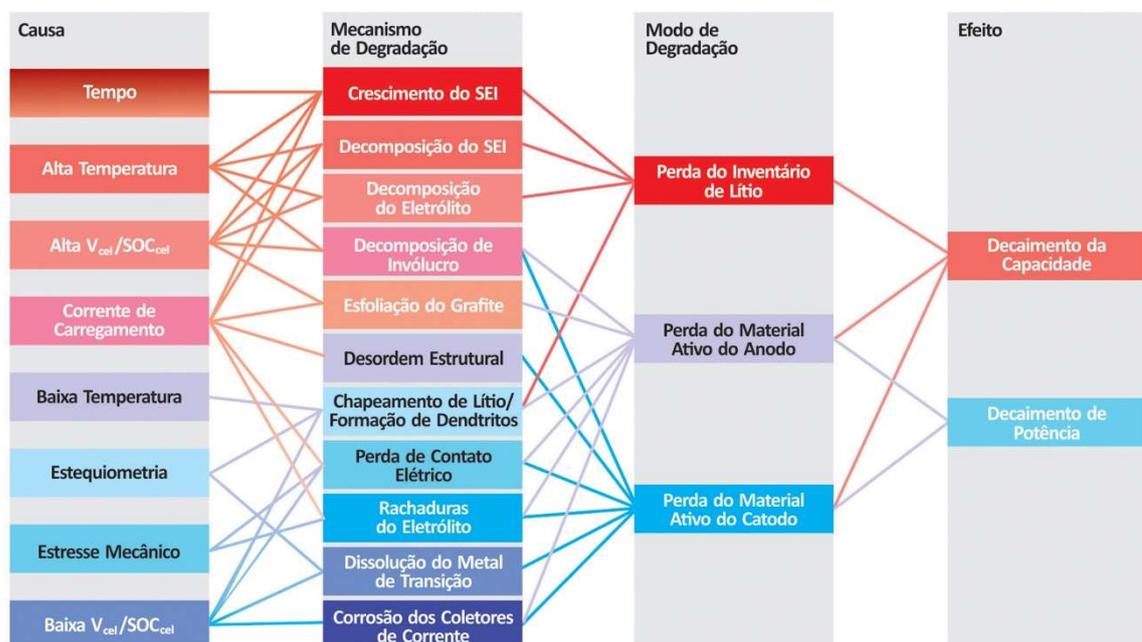
3.6 QUADRO RESUMO

A seguir na FIGURA 8 é apresentado um quadro elaborado por BIRKL et al (2018) que abrange a maioria dos mecanismos de degradação mais importantes, no caso das baterias de íons de lítio, com suas causas e efeitos.

O principal efeito da degradação sobre a cinética da célula é um aumento na resistência interna ou de impedância da célula, que é facilmente medida pela queda de tensão em resposta a uma carga.

Um aumento na resistência interna da bateria também pode levar a uma diminuição na capacidade de fornecer corrente da célula, uma vez que a tensão de corte da célula é atingida mais cedo em uma célula com maior resistência interna.

FIGURA 8 – QUADRO RESUMO COMPILANDO AS CAUSAS, MECANISMOS, MODOS E EFEITOS DA DEGRADAÇÃO



FONTE: Traduzido de C.R.BIRKL et al (2017)

Métodos para estimar a resistência interna das células são amplamente relatados na literatura, mas não serão abordados no presente trabalho.

3.7 MODELOS DE PREVISÃO DE ENVELHECIMENTO DE BATERIAS

Estimar o envelhecimento de um sistema eletroquímico significa prever a evolução de um ou mais parâmetros (como resistência interna, capacidade, etc.) ao longo do tempo.

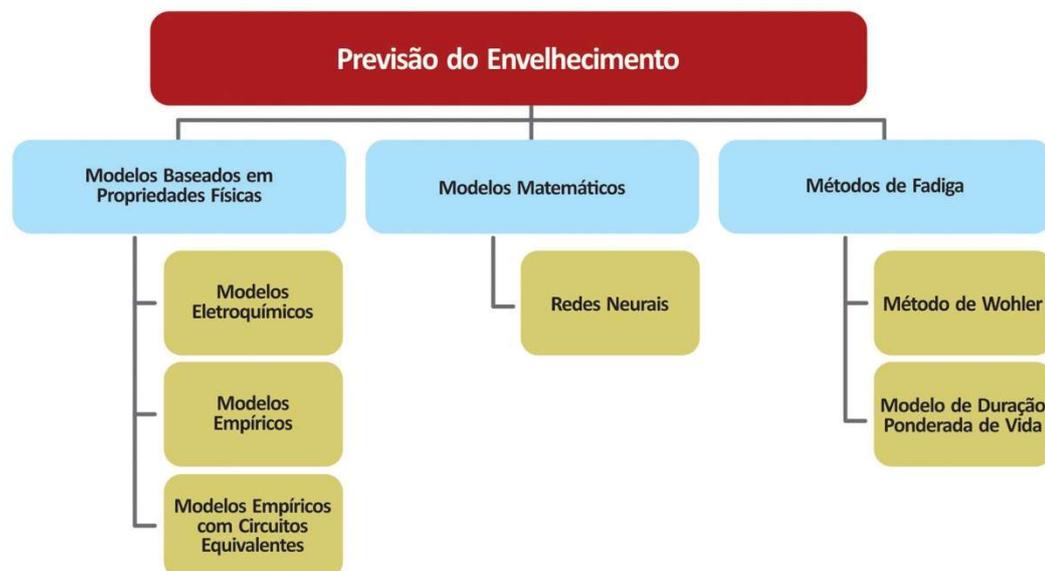
Atualmente a durabilidade de baterias para aplicações de grande porte é elevada, e como foi dito, isso dificulta sua verificação experimental (não só por parte

dos usuários senão também por parte dos fabricantes). Por esse motivo, conforme QUENTIN B. (2012) modelos são muito importantes e de fato são amplamente utilizados.

A estimativa de vida útil de uma bateria será mais ou menos precisa e confiável, dependendo da precisão e confiabilidade do modelo usado. De fato os modelos são os responsáveis por simular e estimar a evolução de variáveis ao longo do tempo.

Esses modelos de previsão de envelhecimento podem ser categorizados em três categorias distintas: modelos físico-químicos baseados em propriedades físicas, modelos matemáticos e modelos fatigantes como representado na FIGURA 9 adaptada de QUENTIN B. (2012).

FIGURA 9 – DIFERENTES MÉTODOS DE PREVISÃO DE ENVELHECIMENTO DE BATERIAS



FONTE: Traduzido de QUENTIN B (2012)

Essa classificação é utilizada por QUENTIN B. (2012). Entretanto, existem outras classificações possíveis como destacado por BROUSSLEY e PISTOYA (2007).

Segundo QUENTIN B. (2012), os modelos mais comuns são baseados nas propriedades físico-químicas da bateria (encontrados na literatura como "modelos de tempo de vida baseados no desempenho"). Neste caso, o modelo requer uma entrada de informação de alguma grandeza física, seja na forma de uma condutividade

elétrica, uma curva de medição empírica ou uma lei eletroquímica. Estes modelos, baseados em propriedades físicas, serão separados aqui em três tipos: modelos eletroquímicos, modelos empíricos e finalmente modelos empíricos com circuitos equivalentes.

No primeiro caso, as causas do envelhecimento aparecem explicitamente nos conjuntos de equações que governam a física desses processos. No segundo caso, os modelos empíricos extrapolam o envelhecimento através de propriedades medidas que podem ou não estar relacionadas. Modelos empíricos de circuitos equivalente são uma forma de representar comportamentos físicos por meio de elementos passivos em circuitos equivalentes e utilizados para modelar o fenômeno físico QUENTIN B. (2012).

Os modelos matemáticos são baseados em resoluções numéricas e não em equações ou curvas de parâmetros físico-químicos. Existem vários desses modelos, porém listou-se nessa dissertação, como exemplo, apenas o modelo chamado de redes neurais artificiais (RNA), que se aproxima de modelos estatísticos. Segundo QUENTIN B. (2012), a RNA tem uma abordagem muito diferente dos modelos convencionais, tentando vincular os dados de entrada e saída, sem inferir nas questões físicas dessa relação.

Já os modelos do tipo fadiga, permitem obter a vida útil restante da bateria de acordo com os eventos repentinos, incrementando as deteriorações à medida que ocorrem. Dois tipos podem ser distinguidos: o método Wöhler e o modelo ponderado Ah-Throughput descrito por ZHANG et al. (2017).

O método de Wöhler também é chamado *Cycle Counting Model (CCM)* ou *rainflow counting* (QUENTIN B. ,2012). Esse método é muito utilizado para avaliação da fadiga mecânica e representa para um determinado material ou peça, o número de ciclos antes da falha, dependendo da tensão aplicada.

Já o modelo de duração ponderada de vida, tradução livre dos termos em inglês *Weighted Ah-Throughput approach*, *Weighted Ah-model*, *Ampere-hour (Ah) throughput model*, considera a energia total trocada pela bateria, tanto na carga quanto na descarga (ZHANG P. et al., 2017). Este método é semelhante ao método de Wöhler, pois baseia-se no pressuposto de que a bateria tem sua vida útil diminuída a cada utilização.

A diferença entre os dois modelos reside no fato de que essa redução de vida útil é uma função da carga trocada e não mais do número de ciclos. A carga é um bom

indicador do estresse a que a bateria é submetida durante a ciclagem. Além disso, a abordagem é modificada e leva em consideração vários parâmetros, como por exemplo certas condições operacionais que podem levar a um aumento na taxa de envelhecimento e outras que outras condições podem levar à sua diminuição (ZHANG P. et al., 2017).

QUENTIN B. (2012) detalha ainda as vantagens e desvantagens dos modelos apresentados.

No caso dos modelos eletroquímicos, uma grande desvantagem é a complexidade das equações e da própria modelagem, uma vez que é necessário avaliar a influência de muitos parâmetros de acordo com o perfil de operação e considerar que a própria operação se altera com o tempo.

Por exemplo, o coeficiente de difusão de íons de lítio depende do estado da carga, mas também muda dependendo do envelhecimento. No entanto, apesar dessas desvantagens, esse tipo de modelo eletroquímico é o mais próximo da realidade, pois os parâmetros representam grandezas físicas reais e todos eles podem, em princípio, ser mensurados como, por exemplo, o tamanho das partículas que formam o material ativo dos eletrodos ou a concentração do eletrólito. Mas, este tipo de modelo costuma se tornar muito específico, funcionando apenas para uma bateria em particular, justamente aquela com esses parâmetros específicos.

Os modelos empíricos são frequentemente utilizados principalmente como uma primeira aproximação. De fato, o modelo empírico é muito simples de configurar, pois são suficientes alguns testes para extrapolar os resultados. A desvantagem é que é necessário executar testes (ciclagem ou calendário) até os momentos próximos ao final da vida útil, caso contrário, a previsão do envelhecimento perde a confiabilidade. Além disso, em todos os casos, os erros de medição cometidos têm um impacto direto na confiabilidade das previsões. Extrapolar os resultados dos testes, muitas vezes pode ser arriscado pois os fenômenos do envelhecimento podem mudar e suas velocidades também (desaceleração ou aceleração). Assim, por exemplo, conclusões baseadas na extrapolação de poucos dados empíricos apresentaram erros da ordem de 40% na previsão como descrito por TAKEY et al. (2001).

Por este motivo, a utilização deste método é restrito à previsões curtas ao longo do tempo, em casos muito específicos. Apesar destas limitações da modelagem empírica, ela se torna mais útil quando é combinada com outros métodos. Por exemplo, uma curva empírica da cinética de crescimento do SEI é um substituto

perfeito para qualquer tentativa de modelar esse crescimento por meio de equações matemáticas obtidas a partir dos modelos eletroquímicos.

No caso dos modelos que utilizam redes neurais, a maior desvantagem é a necessidade de uma grande quantidade de dados para que a rede neural gere resultados confiáveis (o treinamento da rede neural).

Em geral, a construção de modelos confiáveis baseados em medidas de desempenho é demorada e com resultados imprecisos quando aplicados a sistemas que operam sob um conjunto diferente de condições ou quando apresentam parâmetros construtivos diferentes.

Finalmente, os modelos baseados na contagem de ciclos ou no fornecimento de uma quantidade determinada carga processada pela bateria (Ah) são capazes de determinar o EOL, de acordo com MARANO V. et al. (2009) através de parâmetros como o *energy throughput*, o número de ciclos ou o tempo transcorrido desde a fabricação.

TAKEY et al (2001) relatam que estudos anteriores mostram resultados precisos para a previsão da vida útil utilizando o *energy throughput*. Esses modelos são baseados principalmente nos dados fornecidos pelos fabricantes, assumindo que a bateria seja capaz de atingir um determinado *energy throughput* durante toda a sua vida sob certos fatores de estresse específicos, como DOD e temperatura. A regra Palmgren-Miner (PM) é um dos exemplos mais comuns que se enquadram na categoria de modelos de contagem de ciclos segundo NARAYAN et al. (2018)

Ainda segundo NARAYAN et al (2018), não são encontrados na literatura técnica muitos modelos baseados utilizando o *energy throughput* ou também chamado de *Ah-throughput*. Pode-se citar o estudo de *benchmarking* elaborado por WENZL et al. (2003) que considera a modelagem de vida útil de baterias através CCM (*cycles counting methods*) referenciando-se a trabalhos realizados pela NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) onde o modelo introduz uma ponderação apenas considerando a profundidade da descarga por ciclo.

Em outro trabalho, BEER et al. (2016) avaliaram somente a influência do *energy throughput* na vida útil de baterias de chumbo-ácido e de íons de lítio, incluindo em seu modelo as taxas de descarga.

4. DESENVOLVIMENTO

O equacionamento da metodologia proposta tem como base os principais estudos de predição de vida útil de baterias como descrito por SMITH et al. (2017) no NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) que consideram duas componentes importantes na degradação: a vida-calendário e a vida-ciclagem. Como citado anteriormente, alguns parâmetros como o tempo da vida calendário e número de ciclos em função da profundidade de descarga são informadas pelos fabricantes na forma de tabelas ou gráficos.

A NREL (2017) considera que a degradação total da bateria D_{total} (que é composta pela somatória dos fatores degradação devido à vida calendário D_{cal} e degradação devida à vida ciclagem D_{cic}) pode ser descrita pela equação (13):

$$D_{total} = D_{cal} + D_{cic} \quad (13)$$

A proposta desenvolvida nesta dissertação será apresentada em várias etapas. A seção 4.1 descreve o modelo da vida-calendário em função do tempo e da temperatura. A seção 4.2 detalha a extração dos dados da vida útil da folha de dados (*datasheet*) da bateria em função da temperatura e do DOD e apresenta o modelo dinâmico de perda de capacidade proposto em literatura, com algumas modificações. Por último, formata-se a união entre a degradação devida aos mecanismos agrupados na vida calendário e os que foram agrupados na vida ciclagem.

4.1 DEGRADAÇÃO DEVIDO À VIDA CALENDÁRIO

Como descrito anteriormente, a vida-calendário agrupa os mecanismos de degradação que atuam independentemente da bateria estar operando ou não. Ou seja, a vida calendário incorpora os mecanismos de degradação decorrentes das reações que ocorrem mesmo quando a bateria se encontra em circuito aberto. Os principais fatores que afetam estas reações são o tempo e a temperatura (HATO et al., 2015).

Nesta dissertação, o impacto do fator tempo na degradação será considerado como sendo função da \sqrt{t} conforme descrito no Capítulo 2, e pode ser expressa simplesmente pela equação (14):

$$D_{(t)} = A * \sqrt{t} \quad (14)$$

Em que:

- $D_{(t)}$ - Degradação em função do tempo transcorrido
 A - Fator de normalização
 t - Tempo transcorrido

O fator A é obtido a partir das informações do fabricante. Entretanto, o limite dessa equação é a data final informada pelos fabricantes em seus catálogos

Existe uma relação estreita entre a degradação e o estado de saúde de uma bateria. Da forma como foram definidos estes conceitos, a relação entre o SOH e a degradação é dada pela relação $SOH = 1 - \text{degradação}$. Ao longo desta dissertação, dependendo da conveniência, poderá ser utilizada uma ou outra forma de descrever a perda de desempenho da bateria.

O outro fator de impacto na vida calendário abordado nesta dissertação é a temperatura. Para considerar a influência da temperatura na vida calendário são apresentadas 02 opções:

- A primeira opção é utilizar a informação fornecida pelo fabricante através de gráficos contendo curvas relacionando o número de ciclos e conseqüentemente a degradação com a temperatura como apresentado na FIGURA 10.
- A segunda opção (quando não se tem nenhuma informação do fabricante sobre o impacto da temperatura na vida calendário) é a utilização da Lei de Arrhenius.

Para a primeira opção, caso o fabricante disponibilize os dados (seja em forma gráfica ou de tabelas), os mesmos devem ser ajustados por meio de uma função contínua que permitirá determinar o fator de “penalização” devido à temperatura para qualquer valor de temperatura.

Para estes fins, NARAYAN et al. (2018) utilizam uma função polinomial de quarta ordem como apresentado na equação (15):

$$n_{(T)} = p_4 T^4 + p_3 T^3 + p_2 T^2 + p_1 T + p_0 \quad (15)$$

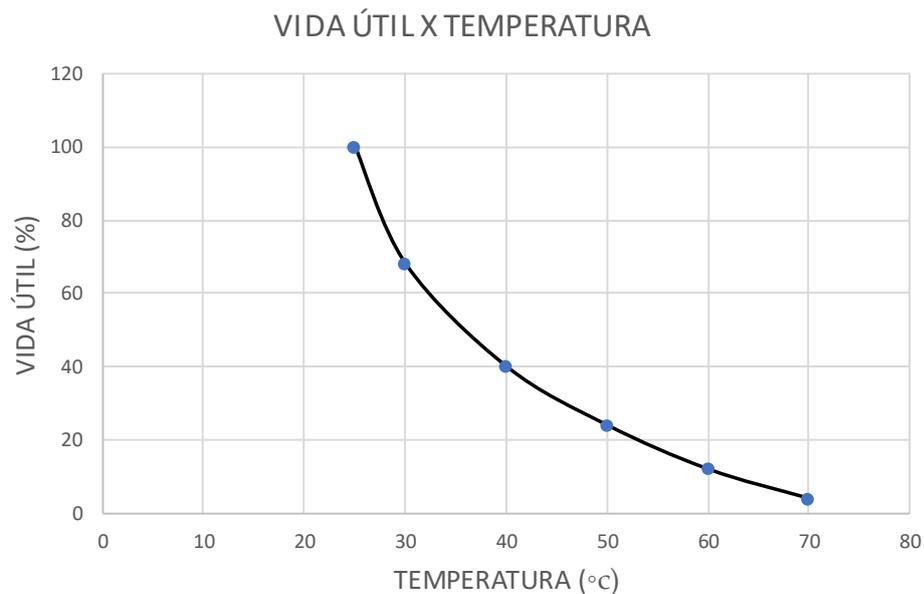
em que:

$n_{(T)}$ número de ciclos máximo para a temperatura T

T é a temperatura da bateria, em °C

p_0 à p_4 são os coeficientes obtidos da aproximação da função aos dados fornecidos

FIGURA 10 – EXEMPLO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VIDA-ÚTIL DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍCIO



FONTE: O Autor

De forma análoga à equação (14), a equação (15) somente pode ser utilizada dentro dos limites de temperatura informados pelos fabricantes, sendo possível apenas a interpolação de dados e não sua extrapolação.

No caso da segunda opção, e como informado no item 2.3, especificamente na equação (7) desse item, é utilizada a Lei de Arrhenius que determina que a velocidade de degradação segue uma relação exponencial com a temperatura na qual

a cada 10°C de variação de temperatura se obtém um fator 2 na variação da degradação. Esta relação pode ser representada pela equação (7):

$$D_{(T)} = 2^{(T-T_{ref})/10} \quad (7)$$

em que:

$D_{(T)}$	degradação da bateria na temperatura T
T	temperatura da bateria, em °C
T_{ref}	temperatura de referência informado pelo fabricante, em °C

Desta forma, a perda de capacidade das baterias (que é sua degradação) devida ao tempo transcorrido desde sua fabricação e a perda devida à temperatura podem ser agrupadas numa única equação matemática (16) que calcule o impacto dessas duas variáveis na vida-calendário da bateria, como apresentado na equação (16)

$$D_{cal(t,T)} = D_{cal(t)} * D_{cal(T)} \quad (16)$$

em que:

$D_{cal(t,T)}$	degradação calendário devido ao tempo (t) e à temperatura (T)
$D_{cal(t)}$	degradação calendário devido exclusivamente ao tempo
$D_{cal(T)}$	degradação calendário devido exclusivamente à temperatura

Nesta dissertação e dependendo da opção de função utilizada para considerar o impacto do parâmetro temperatura, a equação (16) pode ser escrita de duas formas diferentes, segundo as equações (17) e (18):

$$a) D_{cal(t,T)} = \left(A * \sqrt{t * (p_4 T^4 + p_3 T^3 + p_2 T^2 + p_1 T + p_0)} \right) \quad (17)$$

$$b) D_{cal(t,T)} = \left(A * \sqrt{t * 2^{(T-T_{ref})/10}} \right) \quad (18)$$

4.2 DEGRADAÇÃO DEVIDO À VIDA CICLAGEM

Em relação à vida ciclagem, na metodologia aqui proposta serão considerados os parâmetros profundidade de descarga (DOD) e temperatura (T).

Na grande maioria dos casos, esses parâmetros não são independentes e combinam-se de modo a alterarem a taxa de degradação, o que dificulta a obtenção de um modelo empírico abrangente, uma equação matemática que consiga traduzir a degradação para qualquer combinação de parâmetros, de forma precisa.

Por isso a vantagem da metodologia proposta reside no fato de não ser necessário modelar esses fenômenos, apenas tratar os dados fornecidos pelos fabricantes ou pelos ensaios de laboratório (ou ambos).

Com base na equação (8) descrita no Capítulo 2, NARAYAN et al. (2018) determinam o número máximo de ciclos possíveis em função da temperatura (T) e da profundidade de descarga (DOD):

$$n(\bar{T}, DOD) = n(T_{ref}, DOD) - f(\bar{T}) \cdot Dn(DOD) \quad (8)$$

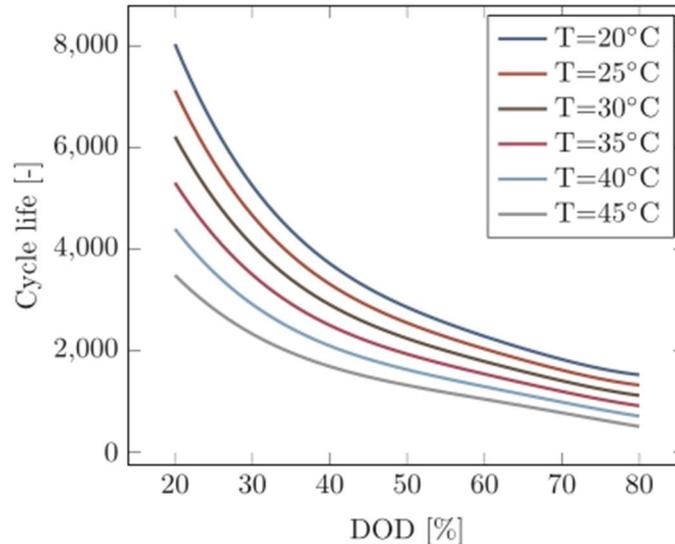
em que:

$f(\bar{T})$	um fator obtido dos dados do fabricante ou a partir de considerações teóricas (ou seja, ou é uma função polinomial que aproxima dados empíricos, ou é uma lei física como Arrhenius)
$Dn(DOD)$	diferença de ciclos entre duas temperaturas
$n(T_{REF}, DOD)$	número de ciclos na temperatura de referência para um determinado DOD
$n(\bar{T}, DOD)$	número de ciclos para uma dada temperatura média ponderada e para um determinado DOD

O termo $f(\bar{T})D_n$ representa o número de ciclos perdidos ao passar da temperatura de referência (T_{REF}) para a temperatura média do ciclo (\bar{T}). Esse termo pode ser linear ou não-linear.

NARAYAN et al. (2018) ao abordar a questão da temperatura, propuseram uma relação linear para a função $f(\bar{T})$ entre o número de ciclos (n) e a temperatura (T) para qualquer DOD. Segundo os autores, essa relação linear ocorre para uma bateria do tipo chumbo-ácida, a partir da análise dos dados fornecidos pelos fabricantes apresentados na FIGURA 11.

FIGURA 11 – EXEMPLO DE CURVAS DE VIDA ÚTIL DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO EM FUNÇÃO DO DOD E DA TEMPERATURA



FONTE: NARAYAN et al. (2018)

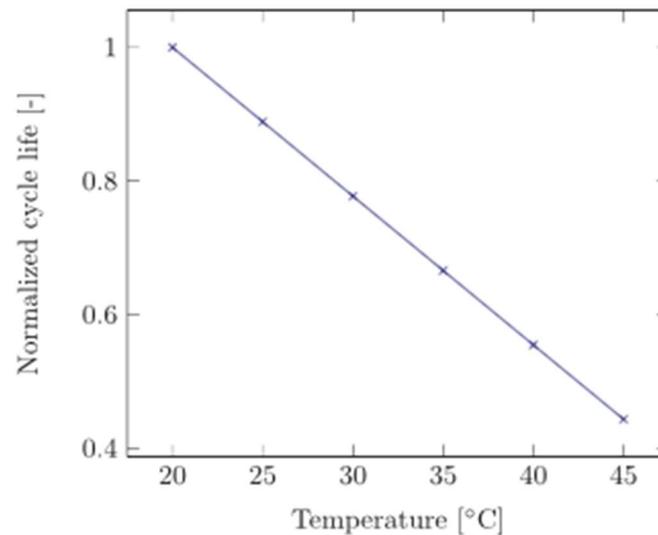
A relação linear propriamente dita, decorrente dos dados fornecidos pelo fabricante entre o número de ciclos (n) e a temperatura (T) (que sai ao relacionar os diferentes números de ciclos para as diferentes temperaturas para um DOD constante) é apresentada na equação (19) e na FIGURA 12. A temperatura de referência informada neste caso foi de $T_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$.

$$f(\bar{T}) = \frac{\bar{T} - T_{ref}}{T_i - T_{ref}} \quad (19)$$

em que:

- T_i é uma das temperaturas fornecidas pelo fabricante para a qual conhecemos o número de ciclos (n), para um determinado DOD (que neste caso é a mesma relação para todos os DOD)
- T_{ref} é a temperatura para a qual foram dadas as informações de número de ciclos em função do DOD
- \bar{T} é o valor médio da temperatura durante a execução do ciclo de carga e/ou descarga
- $f(\bar{T})$ é a função que determina o fator de mudança do número de ciclos pela temperatura

FIGURA 12 – CURVA NORMALIZADA DE TEMPERATURA



FONTE: NARAYAN et al. (2018)

Caso a função não seja linear e siga qualquer relação não linear, a proposta no presente trabalho é utilizar polinômios para a aproximação dos dados para descrever a vida ciclada da mesma forma como foi feito para a vida calendário, vide equação (15).

Em todos os casos, esta função (linear ou não) não pode ser utilizada fora dos limites da sua validade, que são os limites de temperatura fornecidos nos dados dos fabricantes, pois nestes casos não há uma lei física que possa ser extrapolada (somente uma aproximação de dados experimentais que pode ser interpolada).

Caso a dependência da temperatura seja descrita por uma lei física (por exemplo por Arrhenius) podem-se determinar as constantes da equação também a partir dos dados do fabricante (como será mostrado na sequência).

Uma alternativa diferente da proposta por NARAYAN et al. (2018) para determinar o número de ciclos $n(\bar{T}, DOD)$ (que foi apresentada na equação (9)) é multiplicar (e não somar) o número de ciclos na temperatura de referência (para um DOD determinado) $n(T_{ref}, DOD)$ por uma função que, neste caso, será a própria lei de Arrhenius $Arr(\bar{T})$ considerando a temperatura média (\bar{T}).

Desta forma, a equação (9) descrita como sendo $n(\bar{T}, DOD) = n(T_{ref}, DOD) - f(\bar{T}) \cdot Dn(DOD)$ se transforma na equação (20) conforme descrito a seguir:

$$n(\bar{T}, DOD) = n(T_{ref}, DOD) * Arr(\bar{T}) \quad (20)$$

em que:

$n(T_{REF}, DOD)$ número de ciclos na temperatura de referência para um determinado DOD

$n(\bar{T}, DOD)$ número de ciclos para uma dada temperatura média ponderada e para um determinado DOD

$Arr(\bar{T})$ fator de correção devido à temperatura média ponderada

Cabe ressaltar que ambas as equações (seja a forma da equação (9) ou da equação (20)) devem fornecer o mesmo resultado. Desta forma será utilizada a equação (20) para determinar a forma da equação (9) quando a função é não linear (neste caso, como já foi mencionado, a função não linear será a lei de Arrhenius).

A forma explicita da equação (9) quando a função é não é linear é obtida a partir da igualdade a seguir na equação (21):

$$n(T_{ref}, DOD) * Arr(\bar{T}) = n(T_{ref}, DOD) - f(\bar{T}) * Dn(DOD) \quad (21)$$

No desenvolvimento a seguir foi utilizada a seguinte simplificação da notação apresentada na definição (22):

$$n(T_{ref}, DOD) \equiv n_{ref} \quad (22)$$

A questão central a seguir é determinar a forma da função $f(\bar{T})$ da equação (8), quando se utiliza a lei de Arrhenius no lugar da função linear proposta por NARAYAN.

Salienta-se que este procedimento para determinar a forma da função $f(\bar{T})$ serve de exemplo para qualquer outra dependência, inclusive para a linear.

Na equação (9) o termo $Dn(DOD)$ representa o número de ciclos perdido entre duas temperaturas (este valor é conhecido a partir dos dados fornecidos pelo fabricante do número de ciclos em função da temperatura para duas temperaturas diferentes). Ao multiplicar este número pela função $f(\bar{T})$ se obtém o número de ciclos perdidos numa temperatura intermediária para a qual não foi dada a informação.

Analisando a equação (9), se observa que, como já foi explicado, o termo $f(\bar{T}) * Dn(DOD)$ é o número de ciclos perdidos à temperatura \bar{T} , o qual deve ser descontado do número de ciclos de referência n_{ref} (informados pelo fabricante para temperatura de referência T_{ref}).

Este número de ciclos perdidos, para o caso de utilizar a lei de Arrhenius, pode ser expresso da forma como apresentado no lado esquerdo da equação (23) a seguir (pois o número de ciclos perdidos à nova temperatura \bar{T} é igual ao número de ciclos que se tinha na temperatura de referência, que é n_{ref} , menos o número de ciclos que se tem à nova temperatura \bar{T} que é $\frac{n_{ref}}{2^{\frac{\bar{T}-T_{ref}}{10}}}$).

Da mesma forma, do lado direito da equação (23) está expresso o mesmo número de ciclos perdidos, mas na forma de um produto entre os dados discretos fornecidos pelo fabricante (utilizando o número de ciclos às temperaturas T_i e T_{ref} fornecido no datasheet) vezes uma função desconhecida $f(\bar{T})$ que calcula a interpolação para qualquer temperatura, segundo a função não linear utilizada para a dependência da temperatura.

$$n_{ref} - \frac{n_{ref}}{2^{\frac{\bar{T}-T_{ref}}{10}}} = \left(n_{ref} - \frac{n_{ref}}{2^{\frac{T_i-T_{ref}}{10}}} \right) * f(\bar{T}) \quad (23)$$

A partir desta igualdade se obtém a função $f(\bar{T})$ de interpolação que pode ser expressa na forma da equação (24):

$$f(\bar{T}) = \frac{n_{ref} - \frac{n_{ref}}{2^{\frac{\bar{T}-T_{ref}}{10}}}}{n_{ref} - \frac{n_{ref}}{2^{\frac{T_i-T_{ref}}{10}}}} \quad (24)$$

Ou, após algumas transformações algébricas, resulta na equação (25):

$$f(\bar{T}) = 2^{\frac{T_i-\bar{T}}{10}} * \frac{2^{\frac{\bar{T}-T_{ref}}{10}} - 1}{2^{\frac{T_i-T_{ref}}{10}} - 1} \quad (25)$$

Esta expressão estende a proposta de NARAYAN et al. (2018) para o caso específico de utilizar uma dependência com a temperatura que segue a lei de Arrhenius, mas o procedimento pode ser aplicado para obter a função $f(\bar{T})$ para qualquer dependência do número de ciclos com a temperatura.

4.3 PERDA DINÂMICA DE CAPACIDADE

A seguir será analisado o modelo de perda dinâmica de capacidade que considera além da temperatura média ponderada do ciclo, a profundidade de descarga. Este modelo avalia dinamicamente os danos causados devido aos fatores de estresse após cada ciclo descarga realizado na bateria.

Na degradação devido a ciclagem, apenas os períodos ativos de ciclo da bateria (com passagem de corrente) são considerados. Essa abordagem foi a utilizada por NARAYAN et al. (2018). Mas esses autores utilizaram em seu estudo um DOD médio ponderado com base no ETH de cada microciclo. Uma vez que os dados informados pelos fabricantes em seus *datasheets* de baterias referem-se sempre ao DOD final de cada ciclo (ou seja, ao DOD máximo dentro do ciclo), nesta metodologia, diferentemente do proposto por NARAYAN et al. (2018), está sendo considerado sempre o DOD máximo e não o DOD médio ponderado. As FIGURAS 13 e 14 ilustram o procedimento.

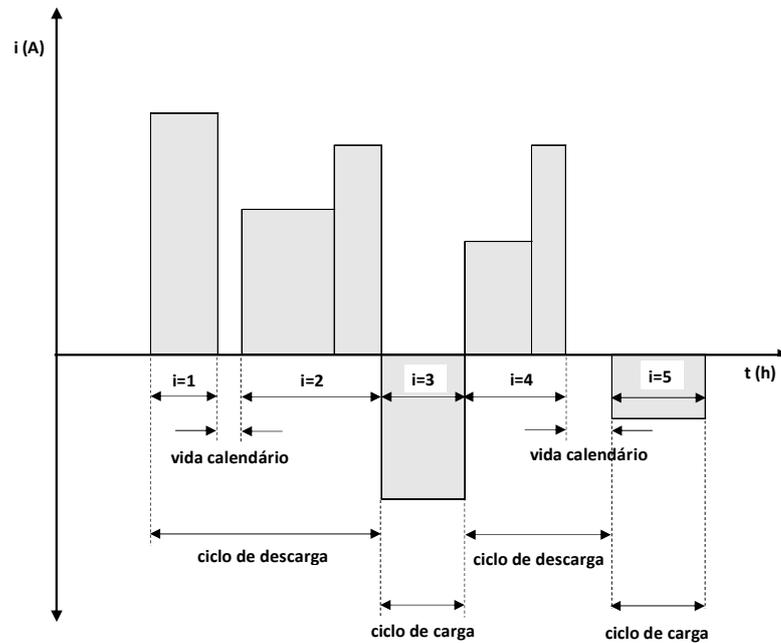
O DOD considerado no procedimento aqui proposto é aquele resultado dos períodos com passagem de corrente, seja em carga ou descarga (isto é, são os períodos definidos entre eventos com corrente igual a zero). Portanto, os estados com corrente iguais a zero ($i = 0$) são ignorados na degradação pela ciclagem e são considerados como perda somente no cálculo da vida calendário.

Desta forma, a área entre dois eventos de corrente igual a zero (que determina um microciclo) representa a carga em Ah ou a energia em Wh (se a carga é multiplicada pela tensão) que a bateria fornece ou recebe nesse intervalo. O sub índice i representa o número do microciclo.

O próximo passo é obter uma função que represente os dados fornecidos pelo fabricante. Especificamente, neste caso, uma função para o n_{ref} , ou seja, uma função que forneça o número de ciclos em função do DOD. Esta informação é dada pelo fabricante, mas o fabricante a informa na forma gráfica ou em tabelas e raramente na

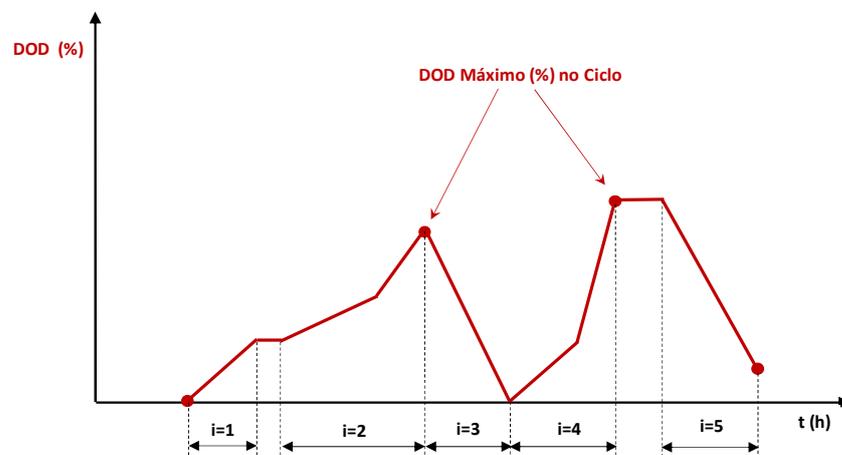
forma de função. Para o desenvolvimento da metodologia proposta neste trabalho, a dependência do número de ciclos com a temperatura tem que estar na forma de uma função.

FIGURA 13 – EXEMPLO DE ONDA DE CORRENTE DA BATERIA EM FUNÇÃO DO TEMPO MOSTRANDO INTERVALOS ARBITRÁRIOS DE MICROCIclo



FONTE: O Autor

FIGURA 14 – EXEMPLO DE VARIAÇÃO DO DOD EM FUNÇÃO DO TEMPO MOSTRANDO INTERVALOS ARBITRÁRIOS DE MICROCIclo



FONTE: O Autor

A proposta é utilizar uma função polinomial semelhante à utilizada por NARAYAN et al. (2018) para aproximar a dependência da temperatura na vida calendário. Por exemplo, na FIGURA 15, é apresentada uma curva polinomial de quarta ordem que aproximou um conjunto de pontos, fornecidos pelo fabricante, da dependência do número de ciclos em função da profundidade de descarga.

Essa curva da FIGURA 15 foi aproximada pela função polinomial de quarta ordem representada na equação (26):

$$n(DOD) = b_4 DOD^4 + b_3 DOD^3 + b_2 DOD^2 + b_1 DOD + b_0 \quad (26)$$

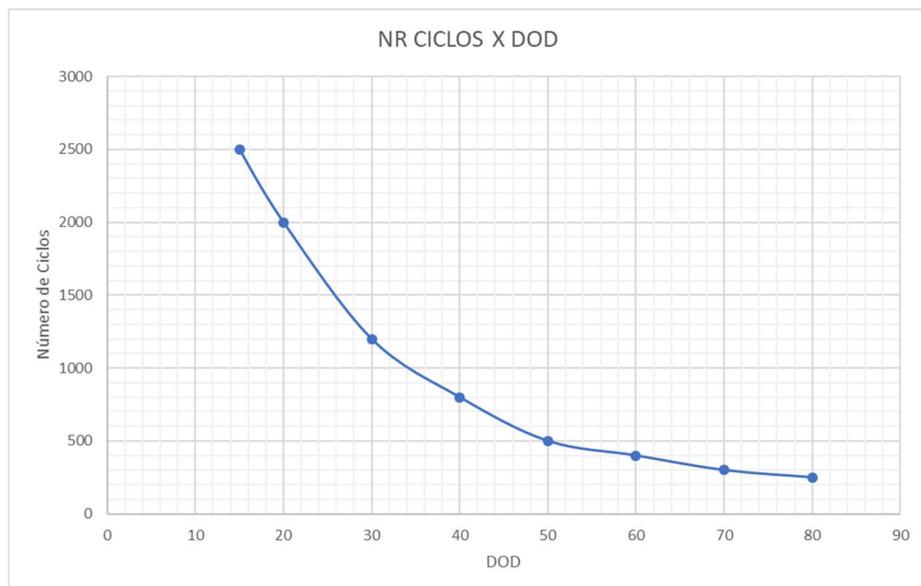
em que:

$n(DOD)$ número de ciclos para um determinado DOD na temperatura de referência

DOD profundidade de descarga acumulada no ciclo

b_0 à b_4 coeficientes obtidos na normalização da curva

FIGURA 15 – EXEMPLO DE APROXIMAÇÃO DE DADOS DO FABRICANTE UTILIZANDO UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE QUARTA ORDEM



FONTE: Autor

Finalmente, o cálculo cumulativo da degradação será feito aplicando a regra de Palmgren-Miner. Como já foi explicado, esta regra consiste em calcular o dano proporcional acumulado. Para isso se soma o número de ciclos “ N_i ” executados para cada nível de DOD/temperatura “ E ”, seja de carga ou de descarga conforme a equação (23).

$$D_{cic} = \sum_{i=1}^E D_i = \sum_{i=1}^E \frac{N_i}{n_i} \quad (23)$$

em que:

n_i	número máximo de ciclos para que a EOL seja atingida
N_i	número de ciclos executados para esse DOD/temperatura
E	número de níveis de DOD/temperatura diferentes considerados
D_{cic}	degradação total acumulada devido à ciclagem
D_i	degradação devido ao evento.

A seguir, serão apresentados exemplos da aplicação da metodologia desenvolvida para o cálculo da durabilidade, inicialmente uma durabilidade pré-definida e posteriormente a partir de uma bateria existente ou já dimensionada.

5 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados alguns exemplos para demonstrar a aplicação da metodologia e posteriormente é apresentado o algoritmo para estimar a durabilidade.

5.1 EXEMPLOS DE CÁLCULO

5.1.1 CÁLCULO DA DEGRADAÇÃO DEVIDO A VIDA CALENDÁRIO

Conforme descrito, a degradação da vida calendário da bateria em relação ao tempo transcorrido desde sua fabricação (t) pode ser expressa como apresentado na equação (8):

$$D_{cal}(t) = A * \sqrt{t} \quad (8)$$

Por exemplo, se o fabricante informar que a vida calendário é de 10 anos ou 87.600 horas a uma temperatura de referência de 25 °C, então o coeficiente A será determinado pela equação (8), ou seja:

$$A = \frac{1}{\sqrt{87.600}} = 0,00338$$

Dessa forma, para qualquer tempo t entre 0 e 87.600 horas (10 anos) é possível determinar o percentual de degradação da bateria devido a esse tempo t qualquer, transcorrido desde sua fabricação, pela equação (24):

$$D_{cal}(t) = 0,00338 * \sqrt{t} \quad (24)$$

Em relação à temperatura, podem se apresentar diversos casos. O exemplo a seguir aborda o caso quando o fabricante não fornece informações e, portanto, será utilizada a lei de Arrhenius.

Neste exemplo será utilizada a temperatura de referência de 25°C. Nestas condições, a equação final para a degradação devida à vida-calendário resulta na equação (26):

$$D_{cal(t,T)} = (0,00338 * \sqrt{t * 2^{(T-25)/10}}) \quad (26)$$

Se, por exemplo, a bateria acumulou 1.000 horas sem ciclagem (circuito aberto) permanecendo a uma temperatura de 30°C nesse tempo, então a degradação da bateria devido à vida calendário será de:

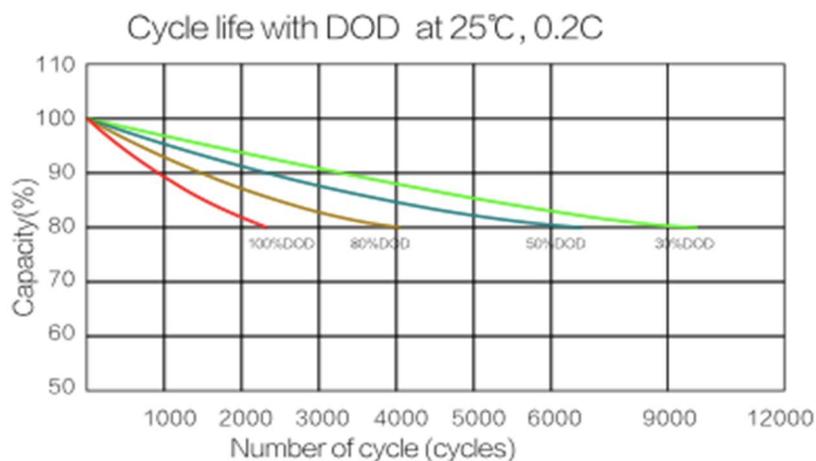
$$D_{cal(t,T)} = (0,00338 * \sqrt{1000 * 2^{(30-25)/10}}) = 0,1271\%$$

5.1.2. CÁLCULO DA DEGRADAÇÃO DEVIDA À CICLAGEM

Por exemplo, se o fabricante informar dados da capacidade em função do número de ciclos e DOD, conforme a FIGURA 16, se pode construir a TABELA 3 utilizando os pontos fornecidos pelo fabricante na forma gráfica.

Neste caso específico, a temperatura de referência T_{ref} é de 25°C.

FIGURA 16 – CURVA DE ESTADO DE SAÚDE (SOH) VERSUS NÚMERO DE CICLOS EM FUNÇÃO DE VÁRIAS PROFUNDIDADES DE DESCARGA



FONTE: Catálogo Fabricante Unicoba – LFP 75 Ah

TABELA 3 – DADOS DO NÚMERO DE CICLOS X DOD

DOD (%)	n
100	2.300
80	4.200
50	6.900
30	9.900

FONTE: O autor.

A partir desta tabela (tendo como base as coordenadas dos pontos da FIGURA 15) se obtém a função polinomial de quarta ordem que os aproxima, na equação (27):

$$n(DOD) = -0,0186 \cdot DOD^3 + 4,1714 \cdot DOD^2 - 392,71 \cdot DOD + 18.429 \quad (27)$$

Com esta informação disponível, o próximo passo é aplicar a metodologia ao regime de operação escolhido (real ou simulado).

Aos efeitos de demonstrar a metodologia, será utilizado o regime de operação simulado, descrito na TABELA 4.

Na TABELA 4, a coluna intitulada “Ciclo” contabiliza a numeração sequencial dos ciclos, isto é, a cada momento que a bateria é descarregada ou carregada, um ciclo é considerado. Como descrito anteriormente, cada ciclo pode conter vários microciclos.

A coluna “Tempo”, representa a duração em minutos de cada microciclo e a coluna “Temperatura” representa a temperatura média ocorrida no microciclo.

Já as colunas intituladas “DOD_{inicial}” e “DOD_{final}” apresentam os valores em percentual da profundidade de descarga verificadas no início e no final de cada ciclo. A coluna “DOD_{máx}” representa a profundidade máxima de descarga durante o ciclo.

É importante perceber que a quantidade de ciclos sempre será menor ou igual à quantidade de microciclos (pela própria definição do que é um microciclo e o que é um ciclo).

TABELA 4 – REGIME DE CICLAGEM SIMULADO

Microciclo	Ciclo	Carga/ Descarga	Tempo (min)	Temperatura (°C)	DOD Inicial (%)	DOD Final (%)	DODmáx (%)
1	1	Descarga	10	29	0%	5%	40%
2		Descarga	5	30	5%	20%	
3		Descarga	5	31	20%	40%	
4	2	Carga	20	32	40%	0%	40%
5	3	Descarga	7	30	0%	15%	55%
6		Descarga	8	27	15%	55%	
7	4	Carga	10	25	55%	10%	45%

FONTE: O autor.

Neste regime simulado na TABELA 4, o primeiro ciclo completo de descarga é composto de três microciclos, cada um deles com uma temperatura diferente atingindo profundidades de descarga diferentes.

Note-se também que o primeiro ciclo de carga (ciclo 2) foi executado carregando completamente a bateria (SOC=100%) e o segundo ciclo de carga (ciclo 4) foi executado com carregamento incompleto, pois a bateria atingiu um SOC de 90%.

A grande maioria dos testes de ciclagem inicia-se com SOC = 100% (ou DOD = 0%). A consideração do DOD inicial do ciclo é demasiadamente importante, pois como relatado por HATO Y. et al. (2015), KANEKO G. et al. (2013) com base nos efeitos avaliado por WANG J. et al. (2010), quanto maior o DOD inicial do descarregamento, mais rápido alcança-se a vida útil da bateria (RUL).

Assim, com estes dados da TABELA 4 pode-se calcular a temperatura média ponderada em cada um dos 04 ciclos, e posteriormente pode-se calcular o número de ciclos máximo nesse regime de operação (ou seja, com esse DOD_{máx} e essa temperatura média ponderada \bar{T}).

Aplicando a equação (11) para calcular a temperatura média ponderada do primeiro ciclo se obtém:

$$\bar{T}_{ciclo1} = \frac{10 * 29 + 5 * 30 + 5 * 31}{10 + 5 + 5} = 29,8^{\circ}\text{C}$$

Pela TABELA 4, obtém-se para o Ciclo 1, o $DOD_{\text{máx}}$ de 40% e na temperatura de referência de 25°C (vide FIGURA 16), o número máximo de ciclos possível poderá ser obtido da equação (27):

$$n(DOD=40\%) = -0,0186 \cdot 40^3 + 4,1714 \cdot 40^2 - 392,71 \cdot 40 + 18.429 = 8.204 \text{ ciclos}$$

Considerando-se o resultado acima, a redução do número de ciclos máximo pode ser calculada como segue na equação (29):

$$\left(1 - \frac{8.204}{9.900}\right) * 100 = 17,13\% \quad (29)$$

Ou seja, já ocorreu uma redução de 17,13% do número de ciclos máximo possível em relação ao DOD de 30% informado pelo fabricante que era de 9.900 ciclos.

Agora torna-se necessário aplicar o fator que irá recalculer o número de ciclos em função da temperatura. Supondo que o fabricante não disponibilizou dados suficientes para a obtenção de uma curva polinomial em função da temperatura, e que forneceu somente a informação de 02 dados em ciclagem diferentes, por exemplo:

T_{ref} 25°C correspondendo a 9.900 ciclos

T_B 40°C correspondendo a 3.500 ciclos (utilizada como dado do fabricante, T_i)

Então pode-se utilizar Arrhenius, uma vez que se deseja calcular o número de ciclos para $\bar{T}=29,8^\circ\text{C}$ utilizando os dados do fabricante para 40 °C e para 25 °C. O Dn neste exemplo é $Dn = 8.204 (25^\circ\text{C}) - 3.500 (40^\circ\text{C}) = 6.400$ ciclos.

$$n(\bar{T}, 40\%) = n_{\text{REF}} - f(\bar{T}) \cdot Dn$$

$$n(29,8^\circ\text{C}, 40\%) = 8.204 - f(\bar{T}) \cdot 6.400$$

$$f(T) = 2^{\frac{40-29,8}{10}} * \frac{2^{\frac{29,8-25}{10}} - 1}{2^{\frac{40-25}{10}} - 1} = 0,43791$$

$$n(29,8^{\circ}\text{C}, 40\%) = 8.204 - 0,43791 * 6.400 = 5.402 \text{ ciclos}$$

Logo, considerando-se o DOD de 40% e a temperatura média ponderada de 29,8°C ocorre uma redução de 54,56% no número de ciclos, conforme a equação (30).

$$\left(1 - \frac{5.402}{9.900}\right) * 100 = 54,56 \% \quad (30)$$

Assim, para o Ciclo 1, o dano devido à ciclagem será calculado conforme a equação (31)

$$D_{\text{ciclo 1}} = \frac{1}{2 * 5402} = 0,00926\% \quad (31)$$

O numeral 2 é inserido no denominador da equação acima, pois o fabricante informa o número de ciclos máximo como sendo o par descarga-carga. Ao considerarmos nessa metodologia, o efeito da carga, é necessário dividir o dano em 2 partes, carga e descarga.

No final da vida útil da bateria, toda a energia descarregada pela bateria é igual a energia carregada.

Aplicando-se a mesma metodologia para os demais ciclos estabelecidos na TABELA 4, chega-se aos resultados elencados na TABELA 5:

TABELA 5 – CÁLCULO DANO DEVIDO CICLAGEM - EXEMPLO

Microciclo	Carga/Descarga	Temperatura Média Ponderada (°C)	n (DODmax, T)	Dano Ciclagem (%)
1	Descarga	29,8	5402	0,00926%
2	Descarga			
3	Descarga			
4	Carga	32,0	4750	0,01053%
5	Descarga	28,4	4230	0,01182%
6	Descarga			
7	Carga	25,0	7509	0,00666%

FONTE: O autor.

5.2 ALGORITMO DE CÁLCULO

O algoritmo de estimação da durabilidade de baterias (FIGURA 17), depende de algumas informações de entrada e segue a seguinte lógica:

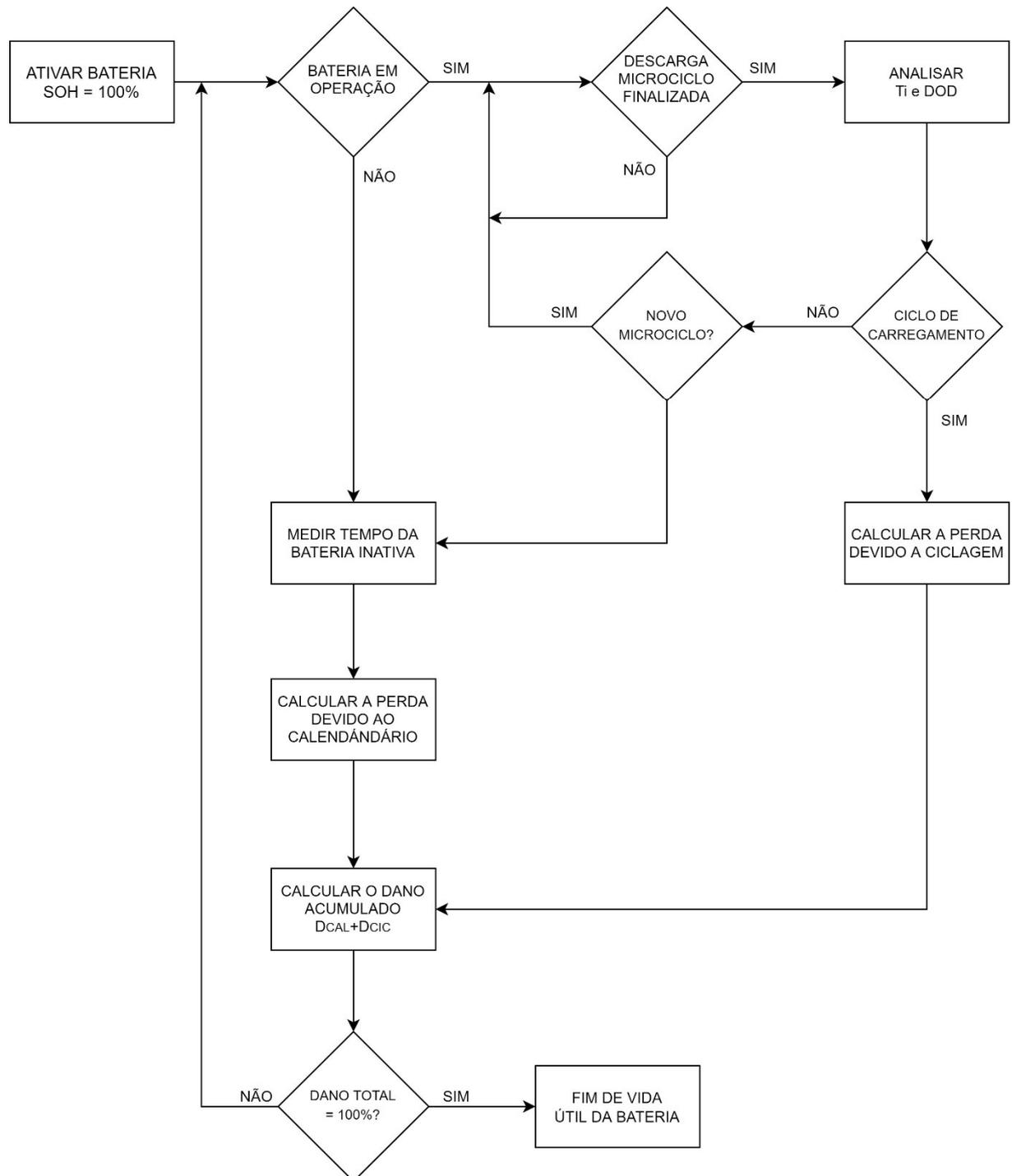
Os microciclos são registrados bem como os ciclos de carga e de descarga e os períodos inativos da bateria. Mede-se a temperatura e a corrente em cada microciclo, além do DOD máximo no ciclo e os tempos decorridos. Com isso, calcula-se a energia fornecida pela bateria em cada microciclo e conseqüentemente em cada ciclo.

Posteriormente, os danos são calculados, sejam eles referentes à vida ciclagem (operação de carga e de descarga) ou à vida-calendário (momentos em que a bateria não se encontra em operação). Para tanto, utilizam-se as curvas de SOH versus DOD e SOH versus T fornecidas pelos fabricantes para extração das equações polinomiais. Ou caso não sejam disponibilizadas as equações de temperatura podem ser calculadas conforme a lei de Arrhenius.

Além disso, o número proporcional de ciclos gasto sob os mesmos níveis de DOD e temperatura para o i -ésimo ciclo é calculado em função das equações. E o dano ocorrido na bateria é calculado utilizando a regra de Palmgren-Miner.

O fim da vida útil é atingido quando a somatória desses valores de degradação totalizar 100%. O algoritmo pode informar a vida útil com base num perfil de carga previsto inicialmente com repetições ou não, e pode ser calculado em função de dados instantâneos coletados pelo sistema de gerenciamento da bateria.

FIGURA 17 – ALGORITMO DE CÁLCULO DE VIDA ÚTIL



5.3 EXEMPLOS DE DIMENSIONAMENTO

A seguir são apresentados 02 exemplos de dimensionamento/seleção de bateria, sendo o primeiro tendo como premissa uma durabilidade pré-definida (em

número de ciclos) e outro exemplo de cálculo da durabilidade a partir de um dimensionamento já feito.

5.3.1 EXEMPLO DE CÁLCULO PARA UMA DURABILIDADE PRÉ DEFINIDA

Supondo que numa determinada aplicação esteja especificado que a bateria necessite ciclar 5.000 vezes num perfil de carga pré-definido conforme a TABELA 6. Deve-se então selecionar qual bateria em termos de capacidade de carga (Ah) possa atender a essa demanda.

TABELA 6 – PERFIL DE CARGA PRÉ-DEFINIDO - EXEMPLO

Operação				Carga Exigida (Ah)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
Ciclagem	Descarga	Ciclo 1	Microciclo 1	20	0,5	25
	Descarga		Microciclo 2	30	0,5	28
	Descarga		Microciclo 3	40	1	30
	Carga	Ciclo 2	Microciclo 4		2	30
Calendário	Parada	-	-	-	6	25

FONTE: O autor.

Considerando-se que sejam pré-selecionadas 03 baterias do mesmo fabricante e do mesmo modelo, porém com capacidades diferentes, as perdas por ciclo (degradação) podem ser calculadas conforme a metodologia desenvolvida e apresentadas na TABELA 7:

TABELA 7 – RESUMO DOS CÁLCULOS DAS PERDAS POR CICLO

Operação				Carga Exigida (Ah)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Perda de Vida Útil (%)		
							Bateria 75 Ah	Bateria 90 Ah	Bateria 100 Ah
Ciclagem	Descarga	Ciclo 1	Microciclo 1	20	0,5	0,0239%	0,0177%	0,0165%	
	Descarga		Microciclo 2	30	0,5				
	Descarga		Microciclo 3	40	1				30
	Carga	Ciclo 2	Microciclo 4		2				30
Calendário	Parada	-	-	-	6	25			

FONTE: O autor.

Percebe-se que a menor degradação total está vinculada à maior bateria em termos de capacidade. Dessa maneira, calcula-se a quantidade de ciclos que cada

bateria pode realizar até a degradação total atinja 100% (ou SOH=80%). Esse cálculo é realizado dividindo-se o valor 100 pelo percentual unitário desse bloco unitário de operação conforme a equação (32):

$$n = \frac{100}{D_{tot}} \quad (32)$$

em que:

n número máximo de ciclos até que a EOL seja atingida
 D_{tot} degradação total da bateria no conjunto de ciclo/tempo especificado

No exemplo acima, para a bateria de 75 Ah, obtém-se através da equação (30) o número máximo de ciclos:

$$n = \frac{100}{0,0239} = 4.184 \text{ ciclos}$$

Aplicando-se para as demais baterias, o número máximo de ciclos é apresentado na TABELA 8:

TABELA 8 – RESUMO DOS RESULTADOS

Item	Bateria 75 Ah	Bateria 90 Ah	Bateria 100 Ah
Perda de Vida Útil por Ciclo (%)	0,0239%	0,0177%	0,0165%
Número Máximo de Ciclos (n)	4.184	5.650	6.060

FONTE: O autor.

Portanto, a menor bateria selecionada para suprir a demanda inicial de 5.000 ciclos será a bateria com capacidade de 90 Ah.

5.3.2 EXEMPLO DE CÁLCULO DE DURABILIDADE PARA UM DIMENSIONAMENTO JÁ REALIZADO

No exemplo a seguir, apresentado na forma da TABELA 9, é calculada a degradação total de uma determinada bateria conforme um perfil de carga/descarga medido durante sua operação.

Inclusive são medidos também os períodos de inatividade da bateria. A medição inclui o DOD, a temperatura e o tempo em cada microciclo e em cada período inativo.

Neste exemplo, no início da operação, a bateria possuía um tempo inativo de 30 dias ou 43.200 minutos transcorridos desde a sua fabricação até o início de operação representando uma perda de 9,08705% devida exclusivamente à degradação pela vida calendário

Após 29 microciclos realizados, incluindo descarga (3 ciclos), carga (2 ciclos) e outros períodos de inatividade da bateria (2 ciclos), através da metodologia proposta pode-se calcular a degradação a cada ciclo ou a cada período inativo e acumulando-se a degradação a cada ciclo.

No caso, nesse período de ciclagem e inatividade, houve um acúmulo de 0,01843% de degradação totalizando assim a degradação total de 9,10548% ou perda de vida útil.

TABELA 9 – SIMULAÇÃO DE CÁLCULO DE VIDA ÚTIL DE BATERIAS

Microciclo	Carga/ Descarga/Inativa	Tempo (min)	Tempo Inativo Acumulado (min)	Temperatura (C)	Tensão (V)	Corrente (A)	Carga Transferida (Ah)	Carga Transferida Acumulada (Ah)	Energia Transferida (Wh)	SOC Inicial (%)	SOC Final (%)	DOD Inicial (%)	DOD Final (%)	DOD Máx	Temp Ponderada Ciclo (C)	n (DOD)	n(DOD, T)	Dano Calendário %	Dano Ciclagem%	
1	Inativa	43200	43200	26	48	0	0	0	0	0%	0%	100%	100%	-	26	-	-	9,08705	-	
2	Descarga	5		34	48	34	3	3	8.160	100%	96%	0%	4%	43%	30	18.263	14.107	-	0,00354	
3	Descarga	6		27	48	40	4	7	11.520	96%	91%	4%	9%							
4	Descarga	1		35	48	35	1	7	1.680	91%	90%	9%	10%							
5	Descarga	3		27	48	42	2	10	6.048	90%	87%	10%	13%							
6	Descarga	7		34	48	47	5	15	15.792	87%	80%	13%	20%							
7	Descarga	3		31	48	22	1	16	3.168	80%	79%	20%	21%							
8	Descarga	3		26	48	43	2	18	6.192	79%	76%	21%	24%							
9	Descarga	5		34	48	30	3	21	7.200	76%	72%	24%	28%							
10	Descarga	9		27	48	40	6	27	17.280	72%	64%	28%	36%							
11	Descarga	10		28	48	31	5	32	14.880	64%	57%	36%	43%							
12	Inativa	10	43210	26	48	0	0	32	0	57%	57%	43%	43%	-	26	-	-	9,08811	-	
13	Carga	45		25	53	30	23	54	71.550	57%	87%	43%	13%	30%	25	18.132	19.329	-	0,00259	
14	Descarga	7		35	48	41	5	5	13.776	87%	81%	13%	19%	26%	32	18.149	12.301	-	0,00406	
15	Descarga	7		29	48	47	5	10	15.792	81%	74%	19%	26%							
16	Descarga	4		27	48	32	2	12	6.144	74%	71%	26%	29%							
17	Descarga	7		34	48	58	7	19	19.488	71%	62%	29%	38%							
18	Inativa	3	43213	26	48	0	0	19	0	62%	62%	38%	38%	-	26	-	-	9,08842	-	
19	Carga	30		30	53	30	15	34	47.700	62%	82%	38%	18%	20%	30	18.171	13.857	-	0,00361	
20	Descarga	6		25	48	47	5	5	13.536	82%	76%	18%	24%	42%	29	18.263	15.345	-	0,00326	
21	Descarga	6		34	48	42	4	9	12.096	76%	70%	24%	30%							
22	Descarga	9		25	48	50	8	16	21.600	70%	60%	30%	40%							
23	Descarga	7		33	48	15	2	18	5.040	60%	58%	40%	42%							
24	Descarga	6		35	48	56	6	24	16.128	58%	50%	42%	50%							
25	Descarga	1		30	48	34	1	24	1.632	50%	49%	50%	51%							
26	Descarga	2		27	48	34	1	25	3.264	49%	48%	51%	52%							
27	Descarga	5		27	48	31	3	28	7.440	48%	45%	52%	55%							
28	Descarga	4		25	48	47	3	31	9.024	45%	40%	55%	60%							
29	Descarga	1		28	48	40	1	32	1.920	40%	39%	60%	61%							
																		0,00137	0,01706	
																		PERDA DE VIDA TOTAL (%)		0,01843

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Foi desenvolvida uma metodologia prática, aplicável a qualquer tecnologia de baterias, que permite a partir de informações discretas fornecidas pelos fabricantes ou obtidas de ensaios de laboratórios, estimar sua durabilidade considerando a temperatura de operação (T), a profundidade de descarga (DOD) e o tempo transcorrido desde sua fabricação (t).

Assim, a metodologia permite: (a) o dimensionamento de bancos de baterias; (b) identificar, do universo de possibilidades, as melhores tecnologias para um determinado regime de operação; (c) calcular a vida útil das baterias já dimensionadas quando o regime de operação para o qual foram dimensionadas muda; (d) calcular a deterioração ciclo a ciclo do banco de baterias de forma a ter informações contínuas da taxa de degradação em cada regime de operação.

Em todos os casos mencionados, a metodologia desenvolvida permite considerar regimes de operação com ciclos irregulares, recargas incompletas, interrupções durante as cargas e descargas e temperaturas variáveis, de forma que a informação sobre a degradação da bateria está disponível a cada ciclo de operação (vida ciclagem) e em cada instante de tempo (vida calendário).

Desta forma, o algoritmo-base desenvolvido pode ser incorporado a qualquer software de gestão de baterias - BMS (*Battery Management System*) e, de acordo com as informações obtidas do catálogo dos fabricantes ou de dados conhecidos de testes de laboratório, juntamente com os dados da temperatura naquele momento de operação e contadores de tempo, permite calcular a taxa de degradação (D_{total}) em tempo real e assim auxiliar na otimização dos regimes de operação das baterias mesmo em condições de operação variáveis.

Considerando os algoritmos semelhantes existentes na literatura, a presente metodologia é um aperfeiçoamento das metodologias mais atuais, especificamente da apresentada por NARAYAN et al. (2018), onde se destaca a inserção do ($DOD_{máx}$) para efeitos de cálculo de degradação no lugar da média ponderada como sugerido nesse trabalho. A principal motivação para esta modificação é que os dados fornecidos pelos fabricantes são sempre baseados no DOD máximo e não no seu valor médio.

Outra contribuição específica do trabalho é a consideração da degradação e consequente perda de vida útil devido aos ciclos de carregamento da bateria, que

normalmente não são considerados nos algoritmos ou, quando considerados, são assumidos como sendo executados até que a bateria atinja seu estado de carga plena. Desta forma, o presente algoritmo introduz a influência das recargas parciais antes do início de novos ciclos de descarga, permitindo considerar seu efeito no cálculo da degradação da bateria, o que foi feito considerando a carga como um fator de estresse idêntico ao de uma descarga, com a influência do DOD durante a carga e a temperatura na qual acontece.

Como trabalhos futuros, a continuação evidente deste trabalho é, para a vida ciclada, considerar a influência da intensidade da corrente de descarga e de carga na durabilidade da bateria e para a vida calendário considerar a influência do SoC na qual a bateria repousa na degradação da vida calendário. Outro fator que não foi considerado neste trabalho e que poderia ser objeto de futuros trabalhos é a influência da tensão de carga das baterias.

Em resumo, a recomendação para trabalhos futuros é:

- a) Introduzir a influência das correntes de carga e descarga
- b) Introduzir a influência da variação do estado de carga (ΔSOC) na energia fornecida (ETH) ou no número de ciclos (n).
- c) Introduzir a influência da tensão de carregamento (V_{carga}) na vida útil.

REFERÊNCIAS

1. BINDNER H. et al. Lifetime modelling of lead acid batteries. Riso National Laboratory, 2005.
2. BIRKL C. R. et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, v. 341, p. 373-386, 2017.
3. BOND T. et. al. Improving precision and accuracy in coulombic efficiency measurements of lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Society*, 160, A521-7, 2013.
4. BUENO A. F. M. e BRANDÃO C. A. L. *Visão Geral de Tecnologia e Mercado para os Sistemas de Armazenamento de Energia Elétrica no Brasil*, 2017.
5. CHOI S.S, LIM H.S. Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO₂. *Journal Power Sources*, v.111, p.130-136, 2002.
6. CHU S. et al. The path towards sustainable energy. *Nat Mater*, 16, p. 16-22, 2016.
7. CHU S., MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 488, p.294-303, 2012.
8. CLARK J. *Chemistry Libre Texts*, 2019.
9. DE BEER B., RIX A. J. Influences of Energy Throughput on the Life of Various Battery Technologies. Department of Electrical and Electronic Engineering, Stellenbosch University, 2016.
10. DUBARRY M. et al. Battery energy storage system. battery durability and reliability under electric utility grid operations: Analysis of 3 years of real usage". *Journal of Power Sources*, v.338, p.65-73, 2017.
11. DUBARRY M. et al. Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. *Journal of Power Sources*, v. 219, p. 204-216, 2012.
12. DVORAK D. et al. Arrhenius-Equation based approach for modelling lithium-ion battery aging effects. AIT - Austrian Institute of Technology GmbH, Giefinggasse 2, A-1210.
13. ELLIOT D. *Energy storage systems*. 2017. ISBN 978-0-7503-1531-9, DOI 10.1088/978-0-7503-1531-9, IOP Publishing, 2017.

14. GARCHE J. et al. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources – Volume 4 -1st Edition, 2009.
15. GROOT J. State-of-Health estimation of Li-ion batteries: Cycle Life Test Methods. Division of Electric Power Engineering, Department of Energy and Environment. Chalmers University of Technology, 2012
16. GVR. Grand Review Research Battery Market Share, Size & Trend Analysis Report By Product (Lead Acid, Li-ion, Nickle Metal Hydride, Ni-Cd) By Application (Automotive, Industrial, Portable) And Segment Forecasts To 2024, 2016.
17. HARTING N. et al. State-of-Health identification of lithium-ion batteries based on nonlinear frequency response analysis: First steps with machine learning. Institute of Energy and Process Systems Engineering. Appl. Sci. 8, 821, 2018.
18. HATO Y. et al. Degradation predictions of lithium iron phosphate battery. EVS28 International Electric Vehicle Symposium and Exhibition. World Electric Vehicle Journal, v.7, p. 25-31, 2015.
19. HATO Y. et al. Degradation Predictions of Lithium Iron Phosphate Battery. World Electric Vehicle Journal, v.7, ISSN 2032-6653, 2015.
20. HE W. et al. Prognostics of lithium-ion batteries based on Dempster–Shafer theory and the Bayesian Monte Carlo method. Journal of Power Sources, v.196, p. 10314–10321, 2011.
21. IBRAHIM H. et al. Energy storage system – Characteristics and comparisons. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, Issue 15, p. 1221-1250, 2008.
22. JUANG L. W. Online battery monitoring for state-of-charge and power capability prediction. University of Wisconsin-Madison, 2010.
23. JUNG S-K. et al. Understanding the degradation mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material in lithium ion batteries. Advanced Energy Materials, 2014.
24. KANEKO G. et al. Analysis of degradation mechanism of lithium iron phosphate battery. World Electric Vehicle Journal, v. 6, 2013.
25. KASSEN M. et. al. Calendar aging of graphite/ LiFePO_4 cells. Journal of Power Sources, v. 208, p. 296-305, 2012.

26. LE B. D., TANG X. Lithium-ion battery state of health estimation using Ah-V Characterization. Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society, 2011.
27. LIAW B. Y. et al. Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells. Journal of Power Sources, v. 119-121, p. 874-886, 2003.
28. MARANO V. et al. Lithium-ion batteries life estimation for plug-in hybrid electric vehicles. IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, p. 536–43, 2009
29. NARAYAN N. et al. Estimating battery lifetimes in solar home system design using a practical modelling methodology. Applied Energy v. 228, p1629-1639, 2018.
30. NARAYAN N. et al. A simple methodology for estimating battery lifetimes in solar home system design. IEEE Africo, p. 1195–1201, 2017.
31. NIPON K. Comparison the economic analysis of the battery between lithium-ion and lead-acid in PV stand-alone application. Energy Procedia v. 56, p. 352-358, 2014.
32. PENG ZHANG et al. An overview of different approaches for battery lifetime prediction. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 199 012134, 2017.
33. PINSON M. B. , BAZANT M.Z. Theory of SEI formation in rechargeable batteries: capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction. Journal of the Electrochemical Society, v. 160, Issue 2, p. A243-A250, 2012.
34. QUENTIN B. Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile. Autre. Université Paris Sud XI, 2012.
35. SEONGJUN L. et al. State-of-charge and a capacity estimation of lithium-ion batteries using a new open circuit voltage versus state-of-charge. Journal of Power Resources, v. 185, issue 2, p. 1367-1373, 2008.
36. SERRAO L. et al. An aging model do Ni-MH batteries for hybrid electric vehicles. The Ohio State University – Center of Automotive Research – IEEE, 2005.
37. SMITH K. et al. Life Prediction Model for Grid-Connected Li-ion Battery Energy Storage System. NREL, 2017.

TADIRAN BATTERIES CATALOG. www.tadiranbatteries.de
(<https://tadiranbatteries.de/pdf/product-data-catalogue-tadiran-lithium-batteries.pdf>)

38. TAKEI K. et al. Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test. *Journal Power Sources*, v. 97-8, p. 697-701, 2001.
39. TECHNOLOGY OVERVIEW ON ELECTRICITY STORAGE. ISEA – Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe – RWTH Aachen University, 2012.
40. V. AGUBRA, J. FERGUS. Lithium ion battery anode aging mechanisms, *Materials Journal*, v. 6, p. 1310-1325, 2013.
41. VERA L.H., KRENZINGER A. Perda de capacidade de acumulação em Sistemas Fotovoltaicos Autônomos (SFA): Método de contagem de eventos. *Avances en Energias Renovables y Medio Ambiente*, v. 14, ISSN 0329-5184, 2010.
42. VETTER J. et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal Power Sources*, v. 147, p. 269-281, 2005.
43. WANG L. et al. Li-free cathode materials for high energy density lithium batteries. *Joule Journal*, v. 3, Issue 9, p. 2086-2102, 2019.
44. WENZL H. et al. Development of battery lifetimes models for energy storage systems in renewable energy systems. *Store Conference*, Aix-en-Provence, France, 2003.
45. XIA J. et al. Variation of coulombic efficiency versus cutoff potential of Li-ion cells tested with aggressive protocols. *Journal of Power Sources*, v. 306, p. 233-240, 2016.
46. Y. GAO et al. Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stress. *Journal of Power Sources*, v. 356, p. 103-114, 2017.
47. YANG F. et al. A study of the relationship between coulombic efficiency and capacity degradation of commercial lithium-ion batteries. *Energy*, v. 145, p. 486-495, 2018.
48. YOSHIDA H. et al. Capacity loss mechanism of prismatic lithium-ion cells and its life estimation method. *Electrochemistry Journal*, v.71, n. 12, p.1018-1024, 2003.
49. ZEMPACHI O. Surface film formation on graphite negative electrode for lithium-ion batteries - Analysis by SPM. *GS Technical Report*, v. 62, 2003.

50. ZHENG Y. et. al. A study of the correlation between state of charge and coulombic efficiency for commercial lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 289, p. 81-90, 2015.