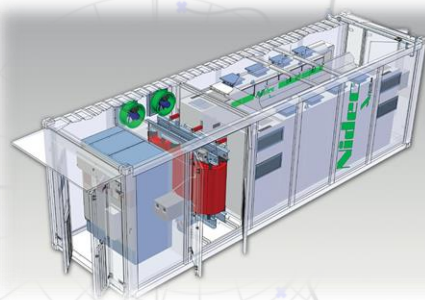




Mecanismos de degradação

Prof. Allan Fagner Cupertino
afcupertino@ieee.org



Tópicos a serem abordados

❑ Fundamentos e definições importantes;



❑ Degradação de baterias de chumbo-ácido;



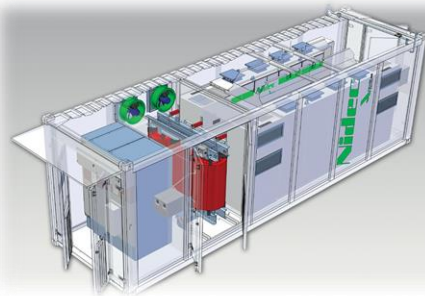
❑ Degradação de baterias de lítio-íon.





Fundamentos e definições importantes

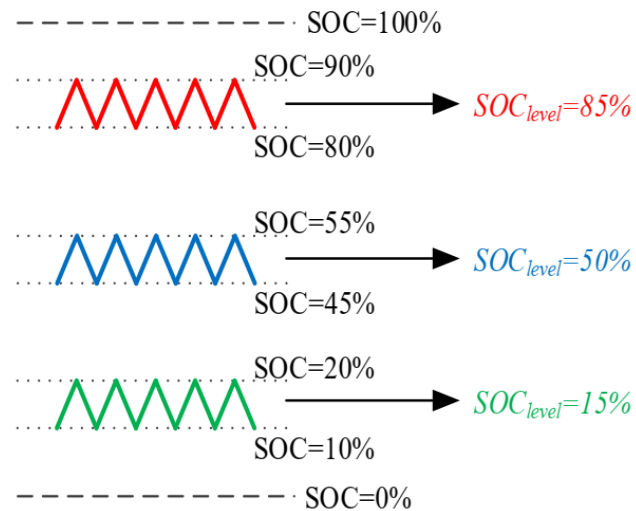
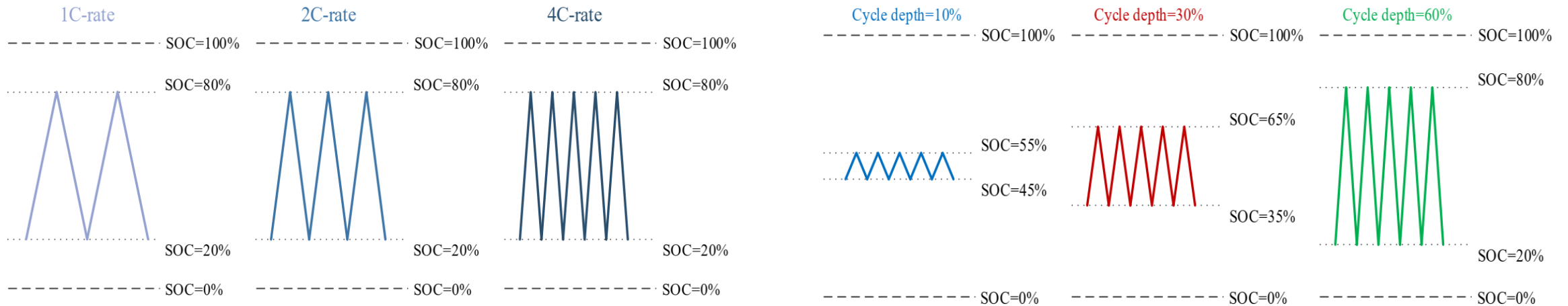
Prof. Allan Fagner Cupertino
afcupertino@ieee.org



Algumas definições importantes

- ❑ Envelhecimento ou degradação: perda de performance da bateria;
- ❑ Envelhecimento de calendário (calendar ageing): degradação quando as baterias estão ociosas;
- ❑ Envelhecimento por ciclagem (cycling ageing): degradação quando as baterias sofre diversos ciclos de carga e descarga;
- ❑ Tempo de vida (lifetime): Tempo na qual a performance da bateria atinge um limiar;
- ❑ Perda de capacidade (capacity fade): perda da capacidade de armazenar energia;
- ❑ Perda de capacidade de potência: perda da capacidade de fornece o valor de potência inicial.

Características importantes - ciclagem



Fonte: D. I. Stroe. "Storage Systems based on Lithium-Ion Batteries for Grid Support and Automotive Applications." PhD Course. Aalborg University. 2018

Motivação para construção de modelos de vida útil

- Prever a taxa de degradação das baterias em campo;
- Otimizar o LCOE (Levelized cost of energy) do sistema de armazenamento;
- Informações dos fabricantes são limitadas;
- Muitas vezes não permitem a estimação do comportamento da aplicação real;
- Informação ainda mais escassa para tecnologias mais novas.

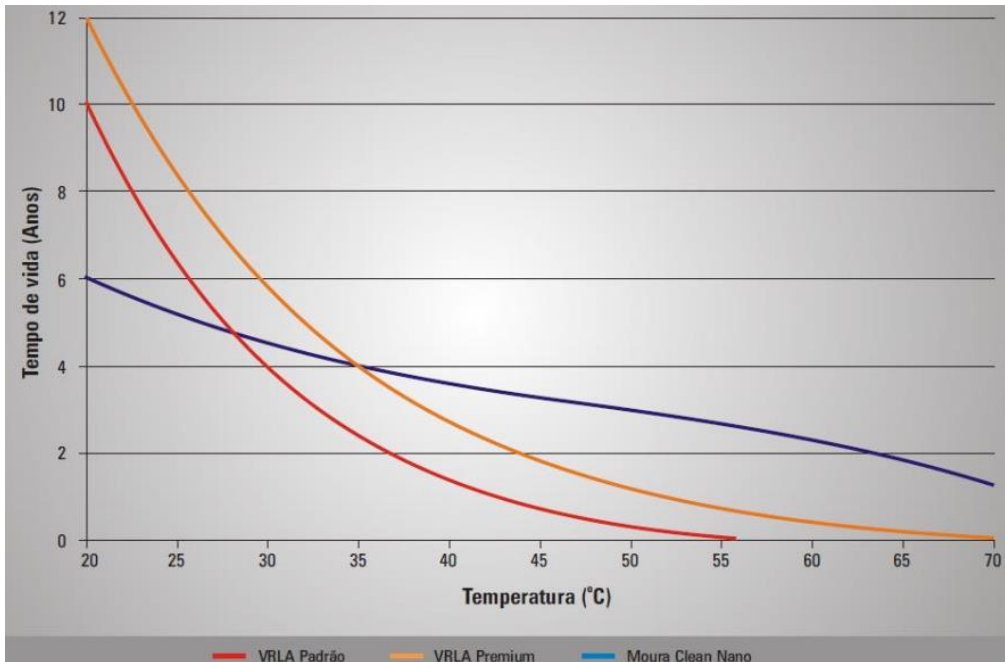
Exemplos de informações - vida útil

Cycles @1C/1C,
to 80% of Capacity

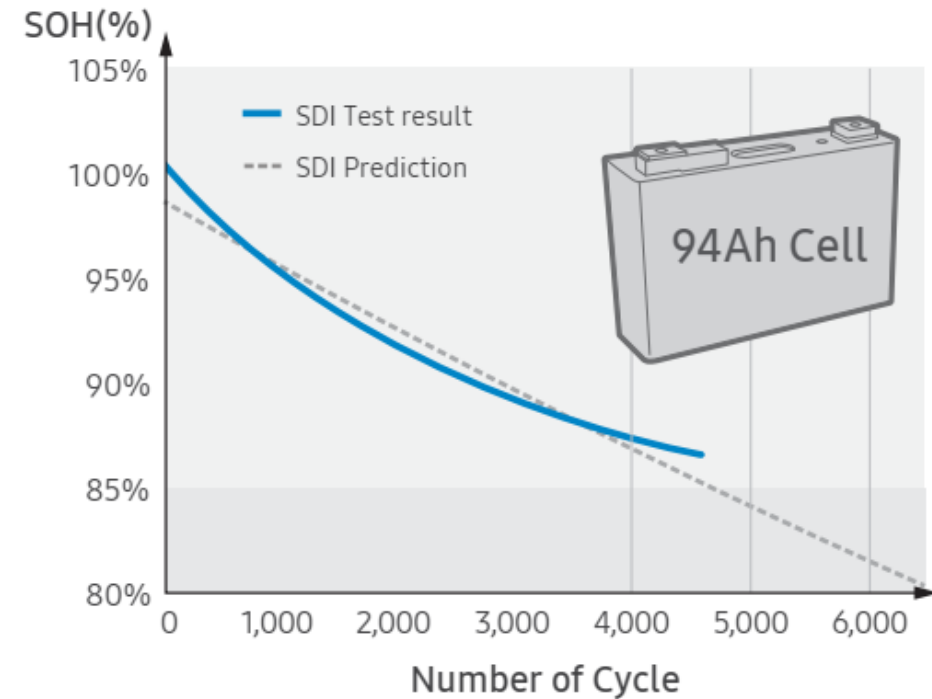
up to 4,000

80% DOD or 3.4~4.1V
(@23±3 °C)

Fonte: Kokam



Fonte: Moura

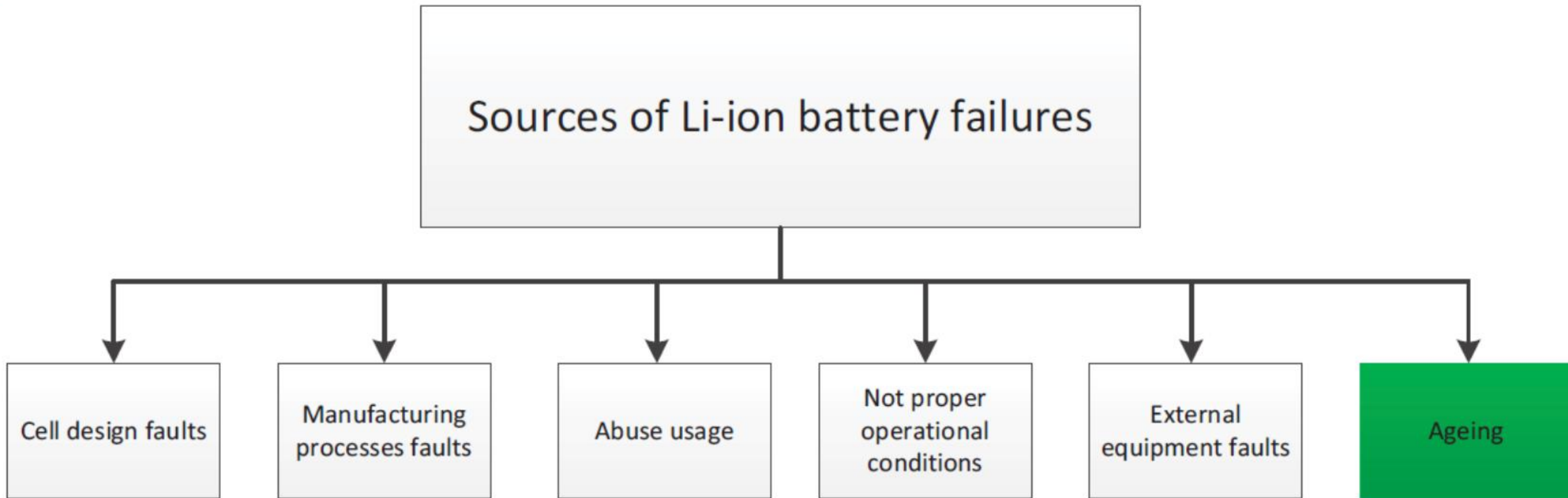


(Test Condition at 25°C, 1C/1C, DoD 100%)

*Warranty condition could be different depending on the load profile

Fonte: Samsung.

Por que as baterias falham?



Fonte: D. I. Stroe. "Storage Systems based on Lithium-Ion Batteries for Grid Support and Automotive Applications." PhD Course. Aalborg University. 2018

Desafios

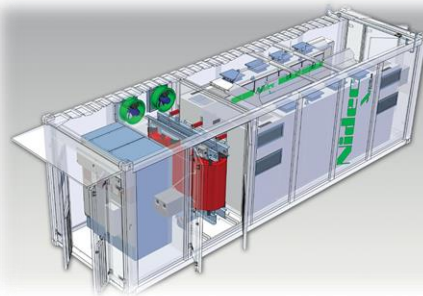
- O que causa o envelhecimento das baterias?
- Quais são os fenômenos de degradação?
- Como modelar o efeito da degradação em função do estresse?
- Qual o critério de falha?
- Como combinar os danos causados por diferentes condições de operação?





Degradação de baterias de chumbo-ácido

Prof. Allan Fagner Cupertino
afcupertino@ieee.org



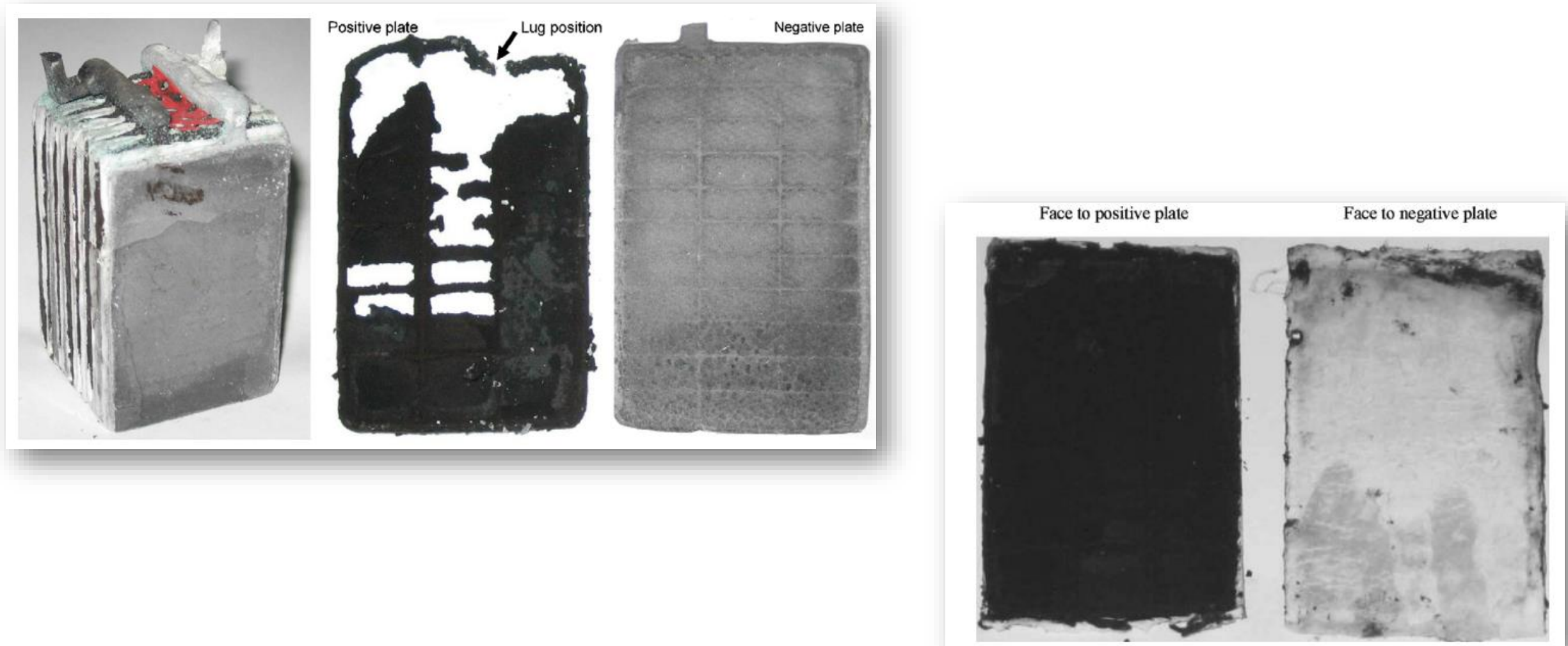
(Alguns) Mecanismos de degradação

- Corrosão do eletrodo positivo;
- Estratificação do eletrólito;
- Perda de água (gaseificação);
- Perda de material ativo;
- Sulfatação.

Corrosão do eletrodo positivo

- ❑ Conversão do eletrodo positivo em diferentes óxidos;
- ❑ Afeta diretamente a resistência interna da bateria;
- ❑ Também causa perda de material ativo;
- ❑ Significativa para $V_{pe} < 2 \text{ V}$ e $V_{pe} > 2,4 \text{ V}$;
- ❑ Como controlar a corrosão?
 - Limitar a profundidade de descarga;
 - Reduzir o número de ciclos;
 - Temperatura moderada;
 - Evitar sobrecarga;

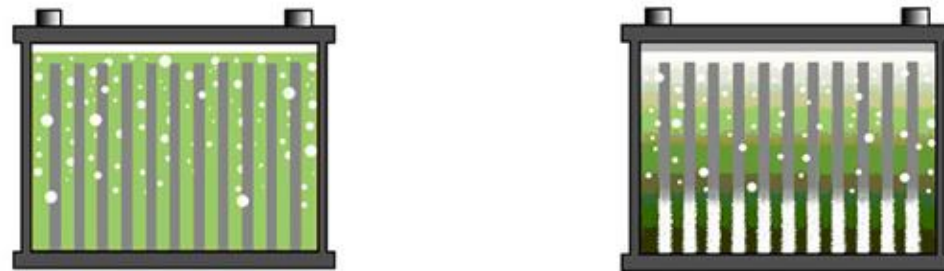
Efeito da corrosão em uma bateria de chumbo ácido



Fonte: Y. Guo et. al.. "Failure modes of valve-regulated lead-acid batteries for electric bicycle applications in deep discharge". Journal of Power Sources. 2009.

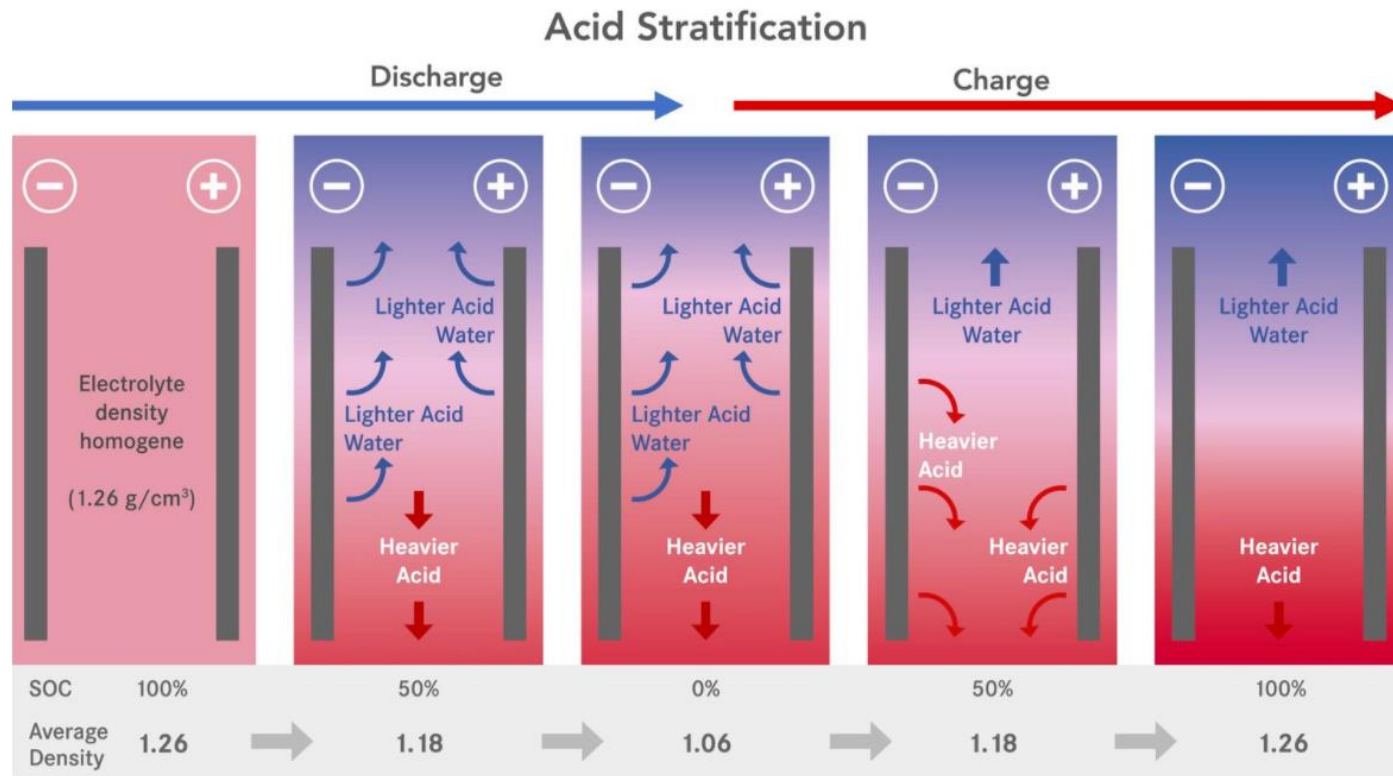
Estratificação do eletrólito

- ❑ Concentração do eletrólito não é constante ao longo do volume;
- ❑ Distribuição de corrente não homogênea;
- ❑ Não é um fenômeno de degradação, mas acelera a sulfatação e corrosão;
- ❑ Ocorre quando a bateria permanece com baixa carga ($< 80\%$), não recebe uma carga completa e apresenta baixas descargas.



Fonte: <https://batteryuniversity.com/>

Efeito da estratificação do eletrólito

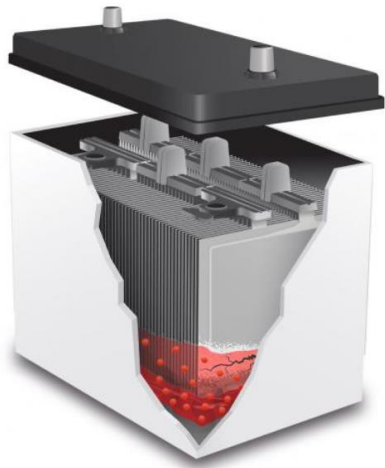


Fontes:

[1] IQPower;

[2] <https://batteryuniversity.com/>

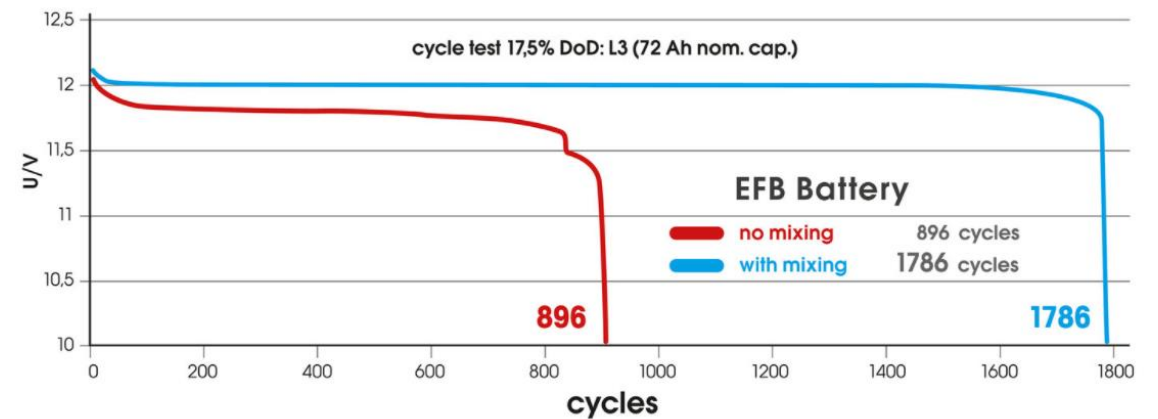
Exemplo de solução



Acid Build-Up / Stratification
(all flooded batteries)

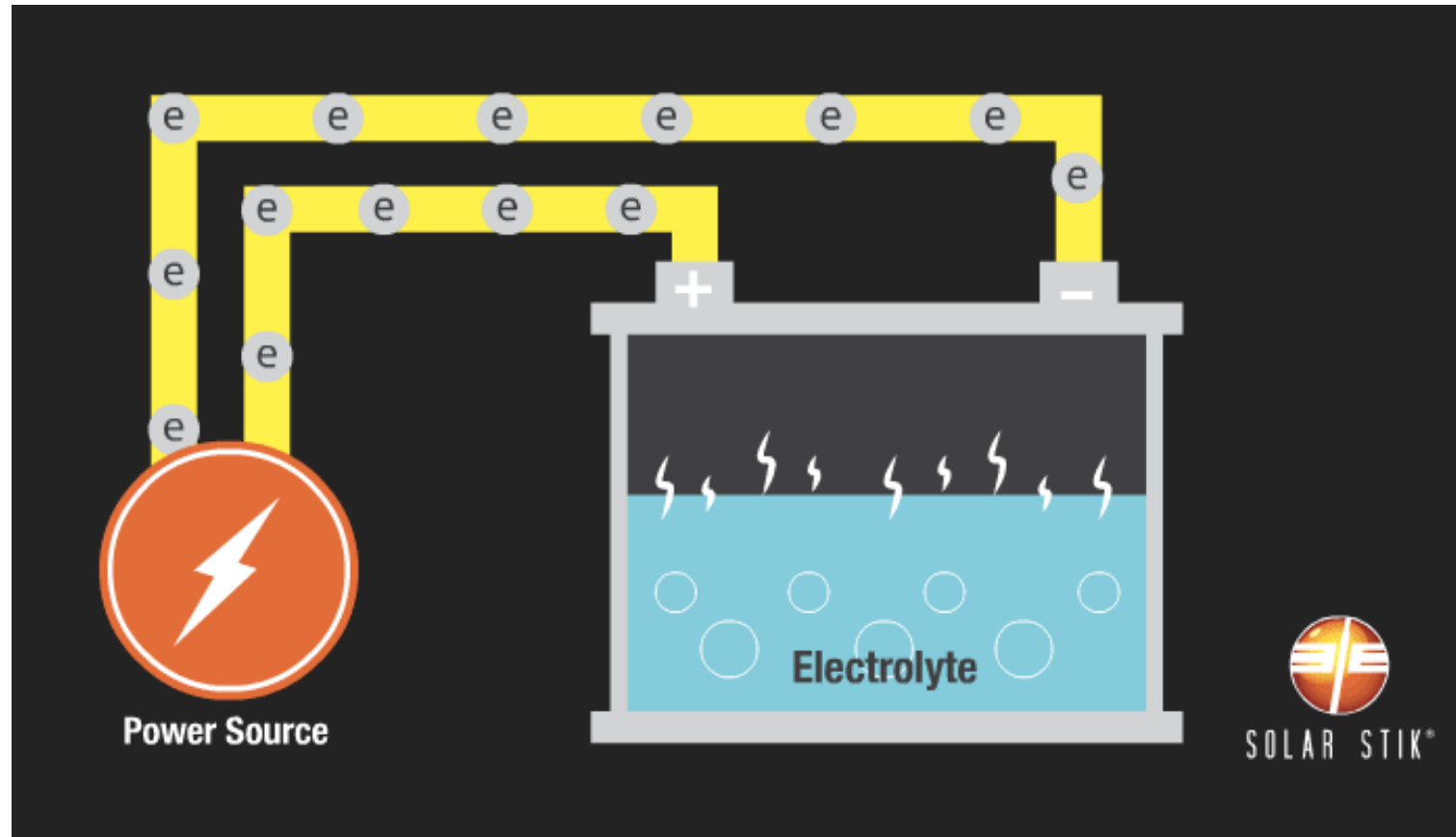


Homogeneous Acid Density




Fonte: IQPower.

Perda de água (Gaseificação)




Fonte: Solar Stik.

Perda de água (Gaseificação)

- ❑ Reações internas na bateria durante o processo de carga resulta em eletrólise da água;
- ❑ Isto libera oxigênio (eletrodo positivo) e hidrogênio (eletrodo negativo);
- ❑ Resulta em uma perda de água → afeta a densidade do eletrólito;
- ❑ Reduz a capacidade da bateria;
- ❑ Fenômeno aumenta com a tensão por elemento e com a temperatura. 

Perda de água (Gaseificação)

- ❑ Reposição de água em baterias ventiladas → não gera problema se a manutenção for adequada;
- ❑ Baterias VRLA → fenômeno de degradação;
- ❑ Gases podem causar uma explosão da bateria; 
- ❑ Temperatura elevada e sobrecarga devem ser evitadas!
- ❑ **Importante:** Gaseificação pode ajudar a reduzir a estratificação do ácido!



Fonte: IOTA

Perda de material ativo

- ❑ Durante o funcionamento, os eletrodos sofrem um estresse mecânico;
- ❑ Durante descarga → mais de 50 % do material ativo torna-se PbSO_4 ;
- ❑ Sulfato apresenta um volume maior que o dióxido de chumbo (1,89 vezes);
- ❑ Sulfato é arrastado pelo eletrólito e se desprende do eletrodo;
- ❑ Deposição do sulfato na parte de baixo da bateria;
- ❑ Fenômeno mais importante para altas profundidades de descarga.

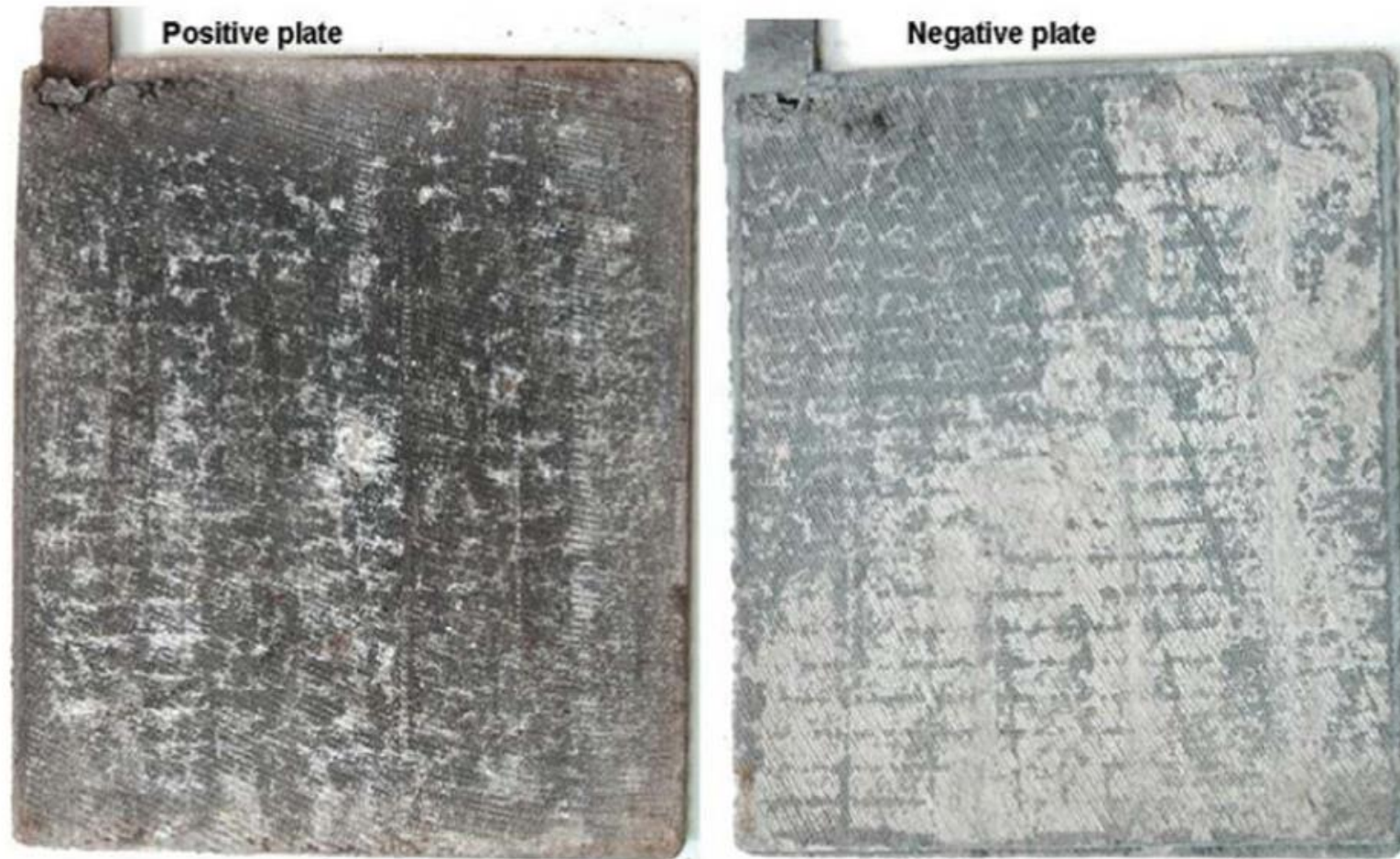
Sulfatação

- ❑ O sulfato de chumbo PbSO_4 é naturalmente formado em ambos os eletrodos durante a descarga da bateria;
- ❑ Carregamento \rightarrow sulfato é convertido em matéria ativa;
- ❑ Problema: longos períodos sem recarga;
- ❑ Estrutura amorfa \rightarrow estrutura cristalina estável;
- ❑ Grandes cristais reduzem a quantidade de material ativo.



Fonte: IOTA

Efeito da sulfatação



Fonte: H. Karami, B. Masoomi and R. Asadi. "Recovery of discarded sulfated lead-acid batteries by inverse charge". Energy Conversion and Management. 2009.

Fatores que aceleram a sulfatação

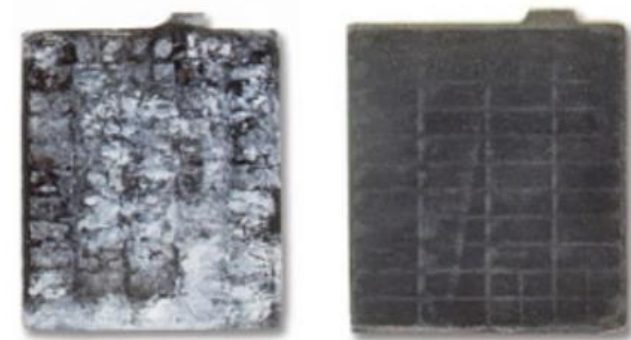
- Baixas temperaturas;
- Manter a bateria descarregada por muito tempo;
- Recargas incompletas;
- Região de flutuação com tensão abaixo do recomendado.

Exemplo de solução - desulfatação

BATTERY BANK WITH PULSE REGULATED DESULFATORS

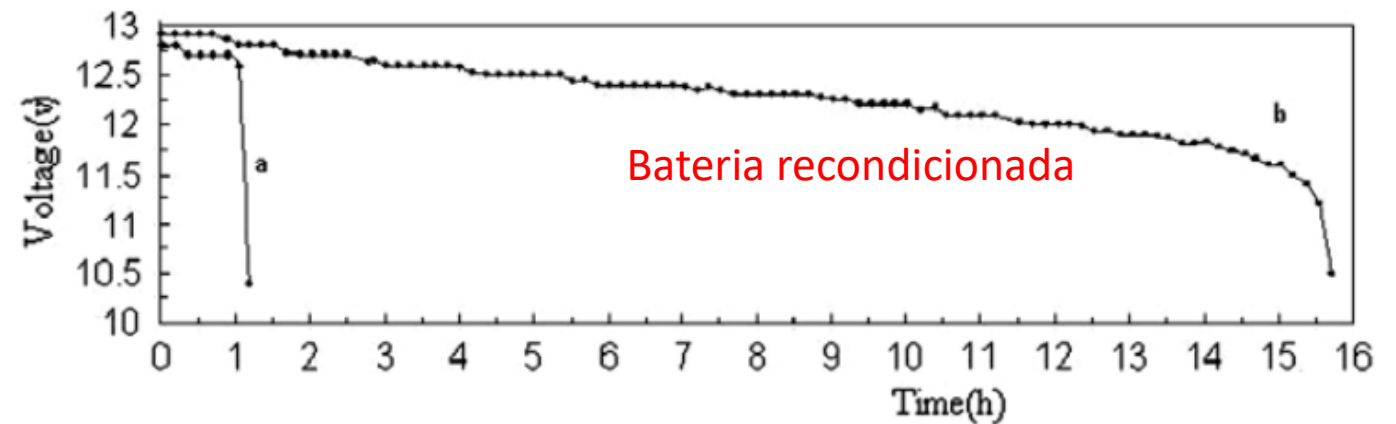


BATTERY BANK WITH NO DESULFATORS



Battery plate covered in sulfates

Battery plate kept free from sulfates with Pulse Technology



Fonte:

[1] UPSBatteryCenter.com.

[2] Pulse Tec.

[3] H. Karami, B. Masoomi and R. Asadi. "Recovery of discarded sulfated lead-acid batteries by inverse charge". Energy Conversion and Management. 2009.

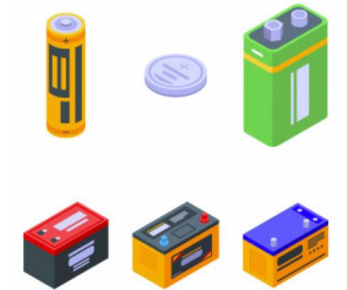
Resumo

| Degradação Estresse | Corrosão da camada positiva | Sulfatação | Perda da massa ativa | Perda de água | Estratificação do eletrólito |
|---------------------------------|--------------------------------|------------|-------------------------|------------------|---------------------------------|
| Maior taxa de descarga | BAIXO | ALTO | MÉDIO | BAIXO | MÉDIO |
| Tempo em baixo SOC | BAIXO | ALTO | BAIXO | BAIXO | BAIXO |
| Ah transferido | BAIXO | BAIXO | ALTO | BAIXO | ALTO |
| Fator de carga | BAIXO | ALTO | ALTO | ALTO | ALTO |
| Tempo entre cargas completas | ALTO | ALTO | MÉDIO | MÉDIO | ALTO |
| Ciclagem parcial | MÉDIO | MÉDIO | BAIXO | BAIXO | MÉDIO |
| Temperatura | ALTO | MÉDIO | BAIXO | MÉDIO | BAIXO |

$$FC = \frac{Ah_{carga}}{Ah_{descarga}}$$

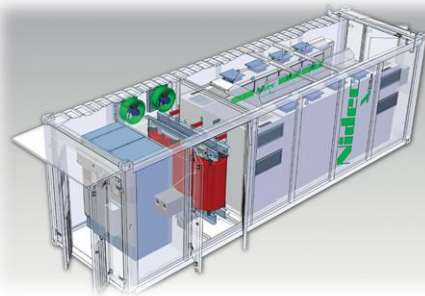
- ❑ FC alto → sobrecarga → gaseificação, corrosão e perda de massa ativa;
- ❑ FC baixo → carregamento insuficiente → sulfatação e estratificação do eletrólito.

Fonte: D. L. S. Cosme. “Análise de Desempenho da Operação da Microrrede Isolada da Ilha de Lençóis”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão. 2020.



Degradação de baterias de Lítio-íon

Prof. Allan Fagner Cupertino
afcupertino@ieee.org



(Alguns) Mecanismos de degradação

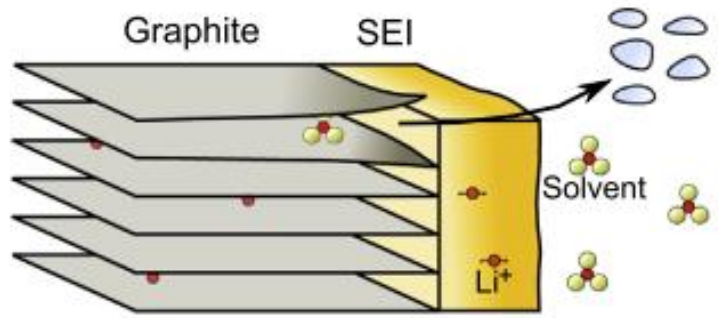
- ❑ Fenômenos complexos com diferentes causas e interações;
- ❑ Mecanismo extremamente dependente da química da bateria;
- ❑ Falha pode ser classificada em dois grupos: Degradação por calendário e por ciclagem.

(Alguns) Mecanismos de degradação

| Ageing Mechanisms | Effect | Enhanced by ... |
|---|---------------------------------|--------------------------------|
| <i>Decrease of active surface area</i> | Power Capability Decrease | High temperature & high SOC |
| <i>Changes in the electrode porosity due to volume change</i> | Power Capability Decrease | High C-rate & high SOC |
| <i>Conductor corrosion</i> | Power Capability Decrease | Low SOC & over-discharge |
| <i>Electrolyte decomposition → SEI formation and growth</i> | Power Decrease Capacity Fade | High temperature & high SOC |
| <i>Lithium plating</i> | Power Decrease Capacity Fade | Low Temperature & high C-rate |
| <i>Solvent co-intercalation, gassing → graphite cracking</i> | Capacity Fade | Over-charge |
| <i>Volume changes during cycling → contact loss of active materials particles</i> | Capacity Fade | High C-rate & high cycle depth |
| <i>Binder decomposition</i> | Capacity Fade | High SOC & high temperature |

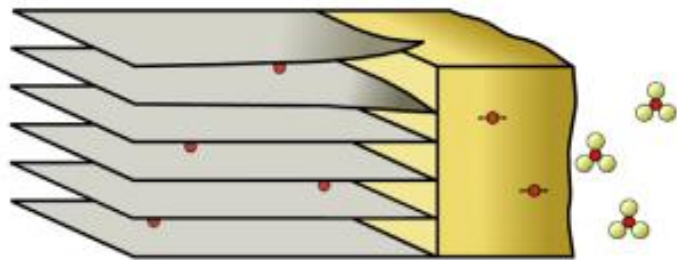
Fonte: D. I. Stroe. "Storage Systems based on Lithium-Ion Batteries for Grid Support and Automotive Applications." PhD Course. Aalborg University. 2018

Mecanismos de degradação - Ânodo

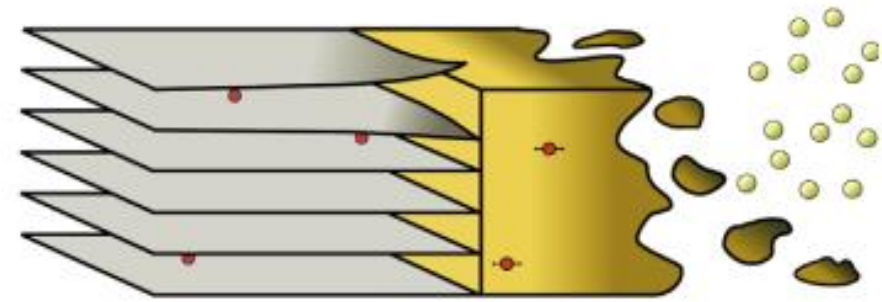


Graphite exfoliation,
particle cracking,
gas formation

SEI creation



SEI expansion



Negative / positive
interactions

SEI dissolution



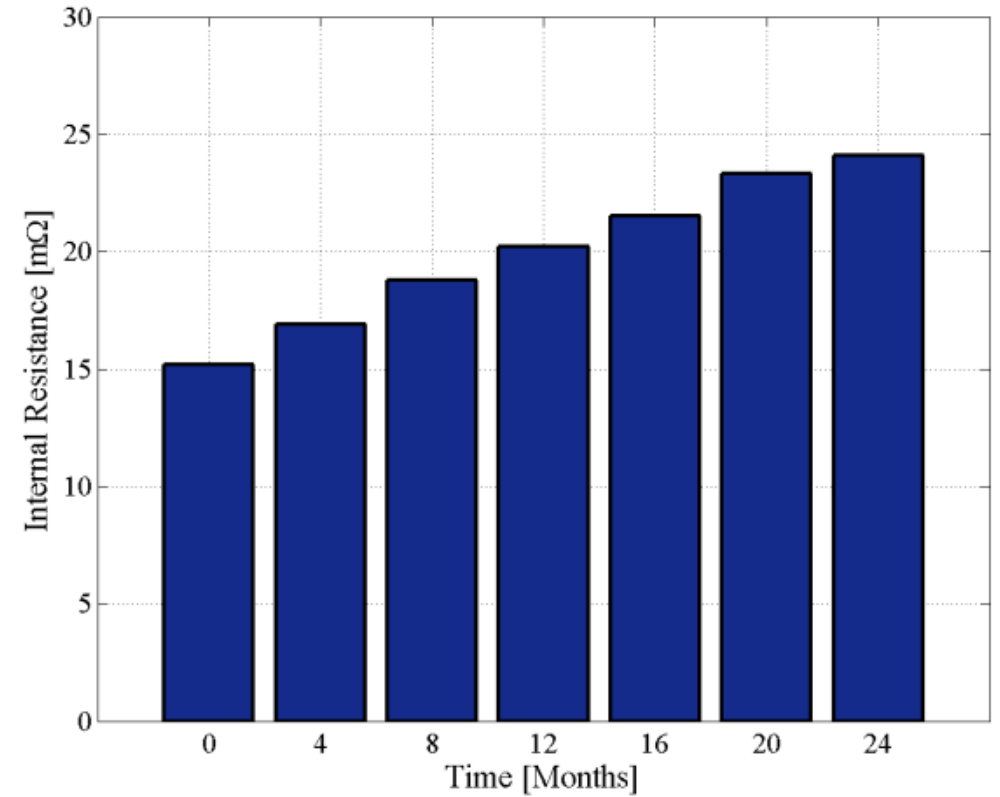
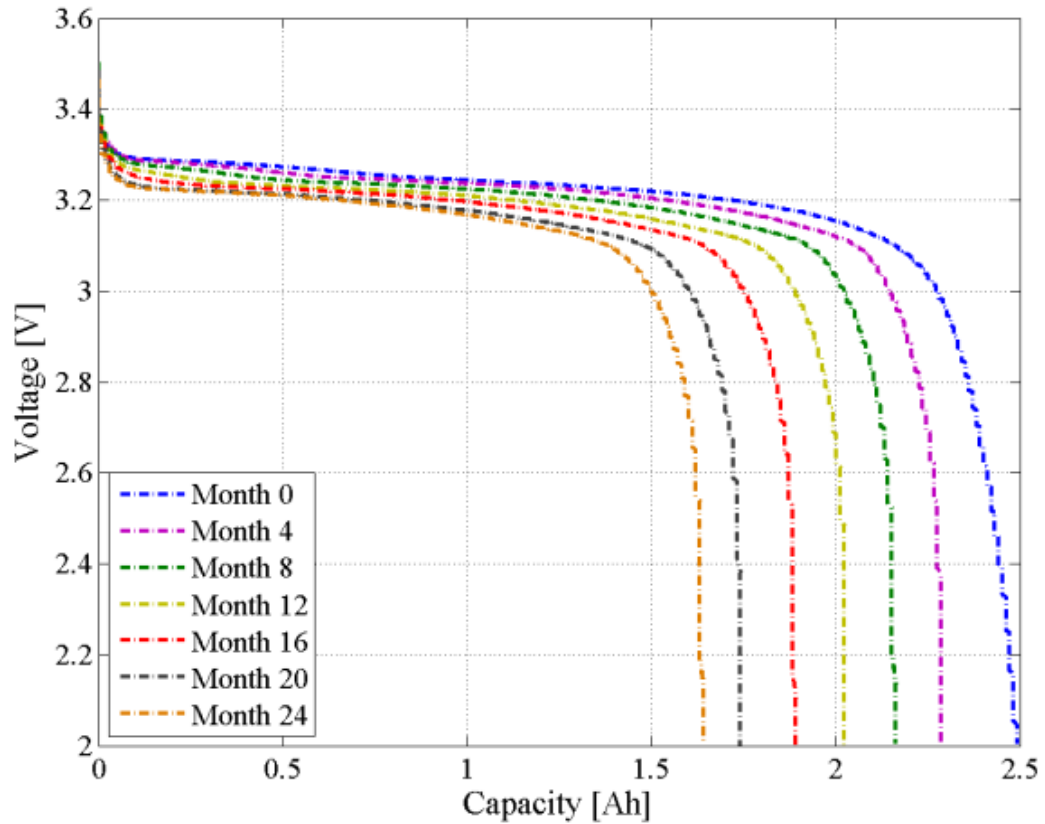
Lithium plating

Fonte: A. Barré et. al.. “A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications.” Journal of Power Sources. 2013.

Degradação por calendário

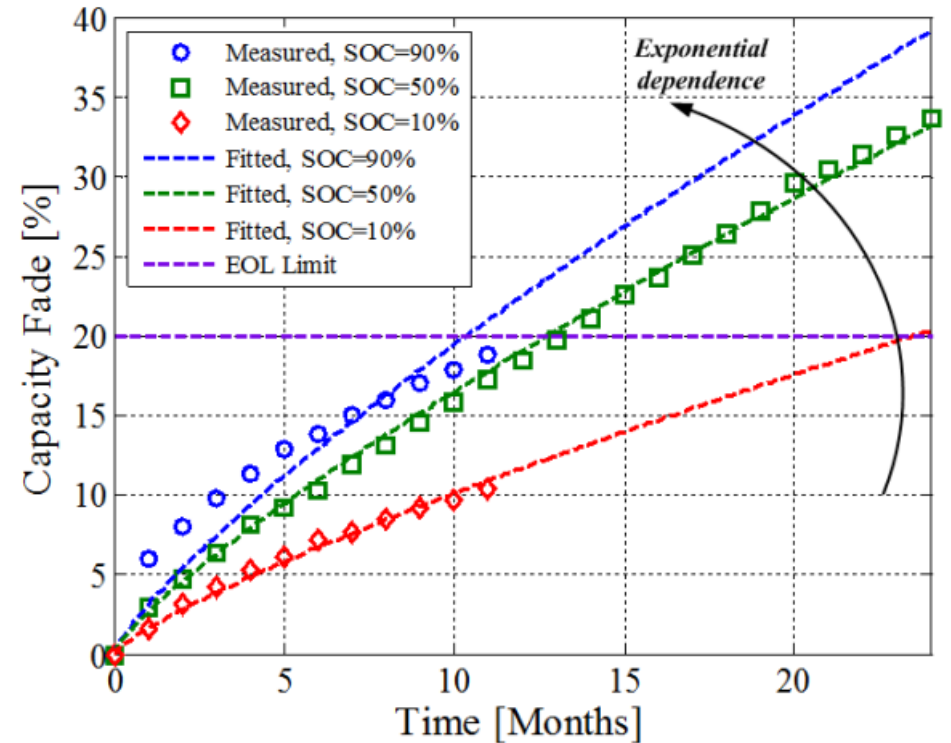
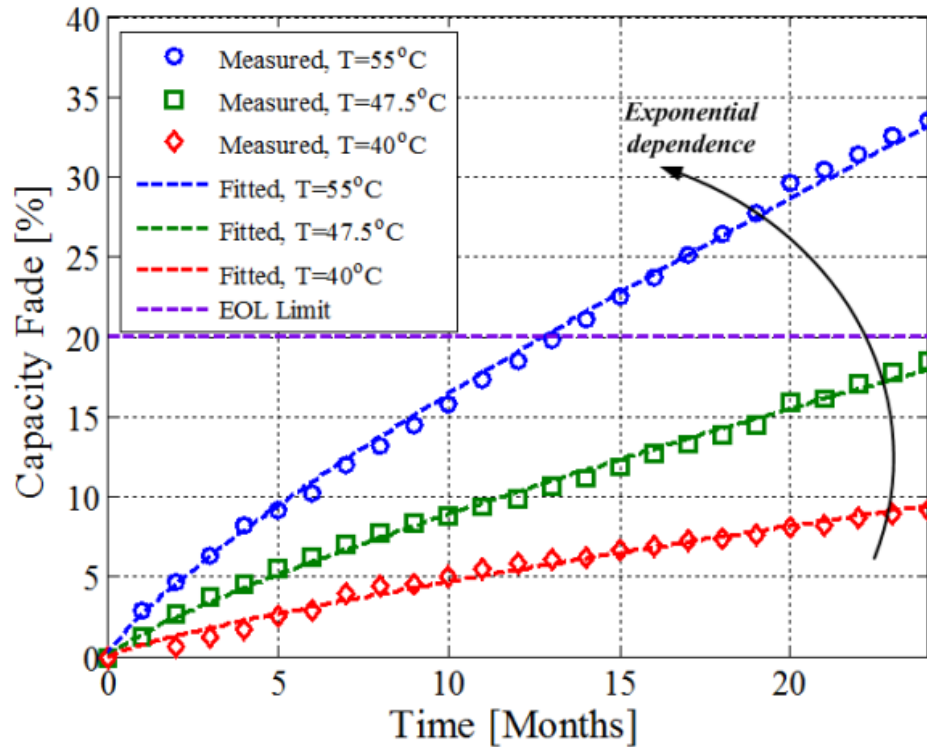
- ❑ Reações paralelas → instabilidade dos materiais (especialmente o eletrodo negativo);
- ❑ Deposição de lítio metálico no anodo;
- ❑ Formação da SEI – solid electrolyte interphase;
- ❑ Oxidação do eletrodo positivo.

Degradação por calendário - efeitos



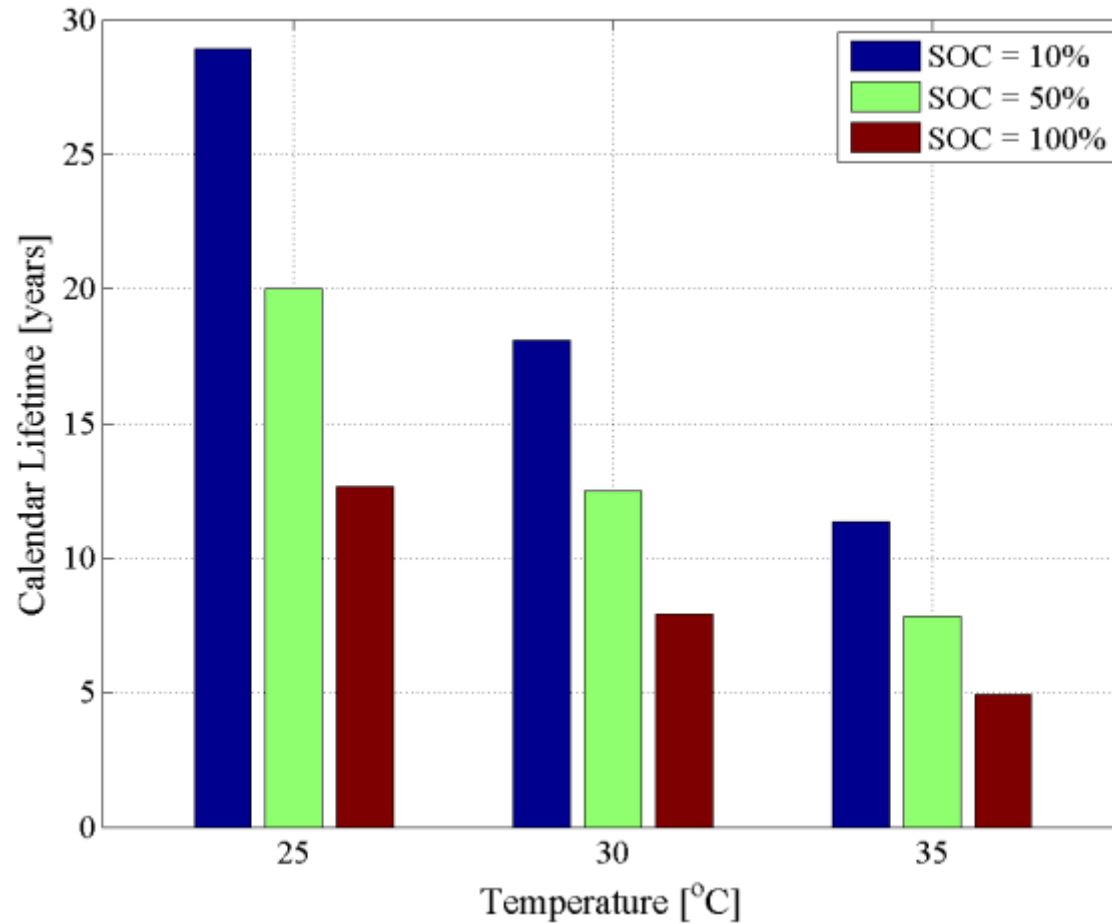
Fonte: D. I. Stroe. "Lifetime Models for Lithium Ion Batteries used in Virtual Power Plants". PhD Thesis. Aalborg University. 2014

Degradação por calendário – fatores importantes



Fonte: D. I. Stroe. "Lifetime Models for Lithium Ion Batteries used in Virtual Power Plants". PhD Thesis. Aalborg University. 2014

Degradação por calendário – conclusão

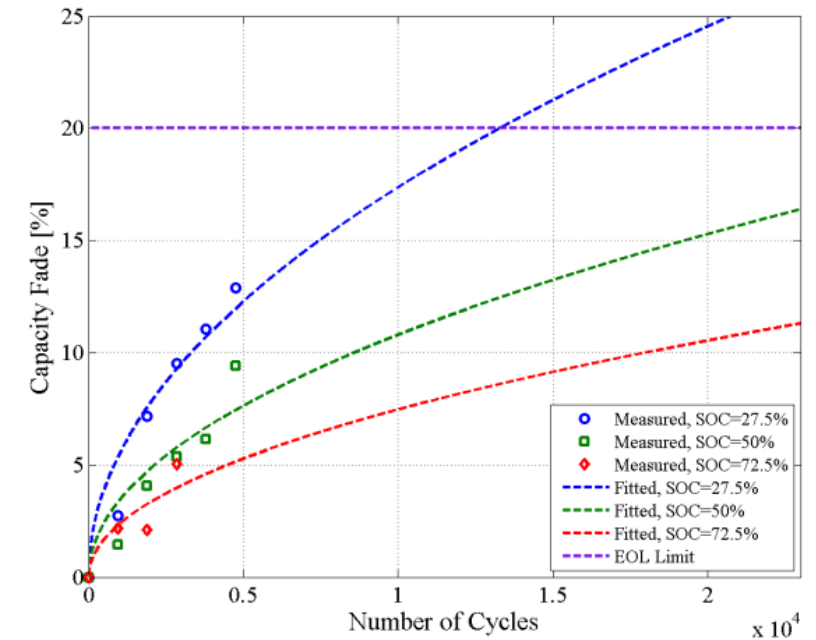
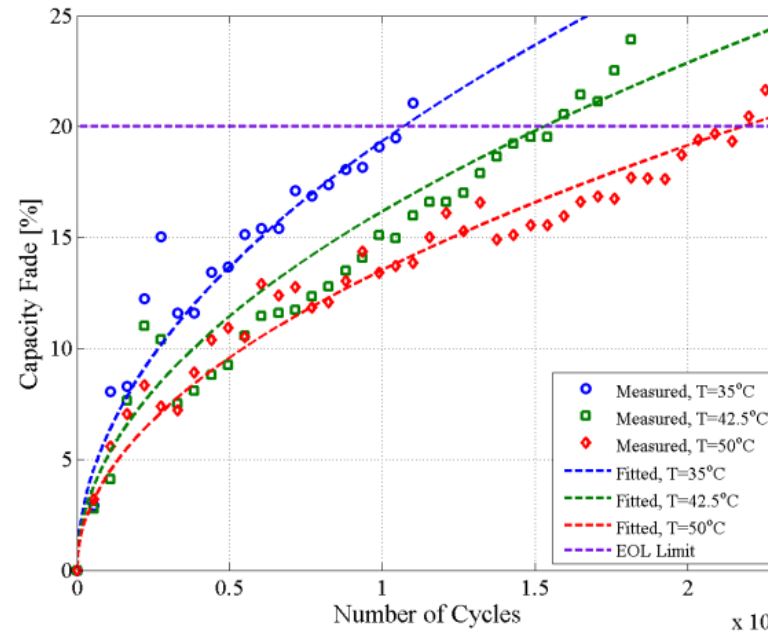
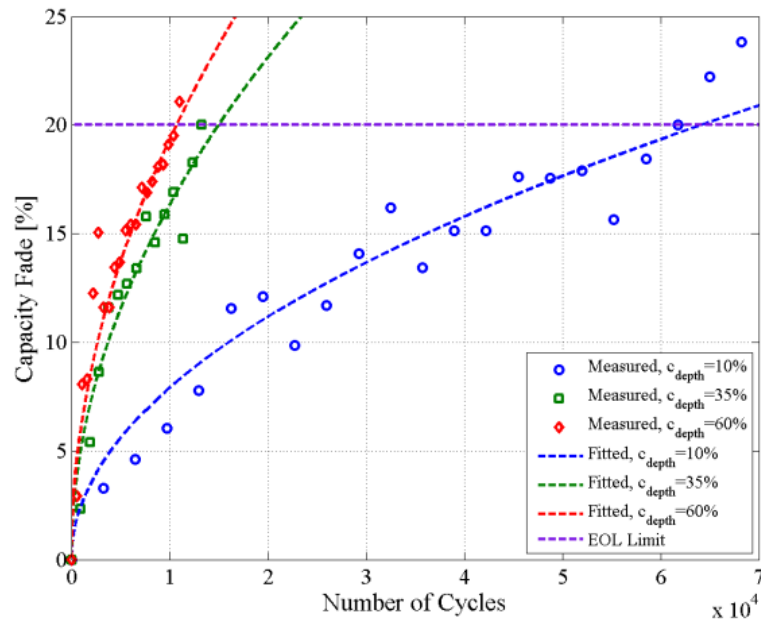


Fonte: D. I. Stroe. “Lifetime Models for Lithium Ion Batteries used in Virtual Power Plants”. PhD Thesis. Aalborg University. 2014

Degradação por ciclagem

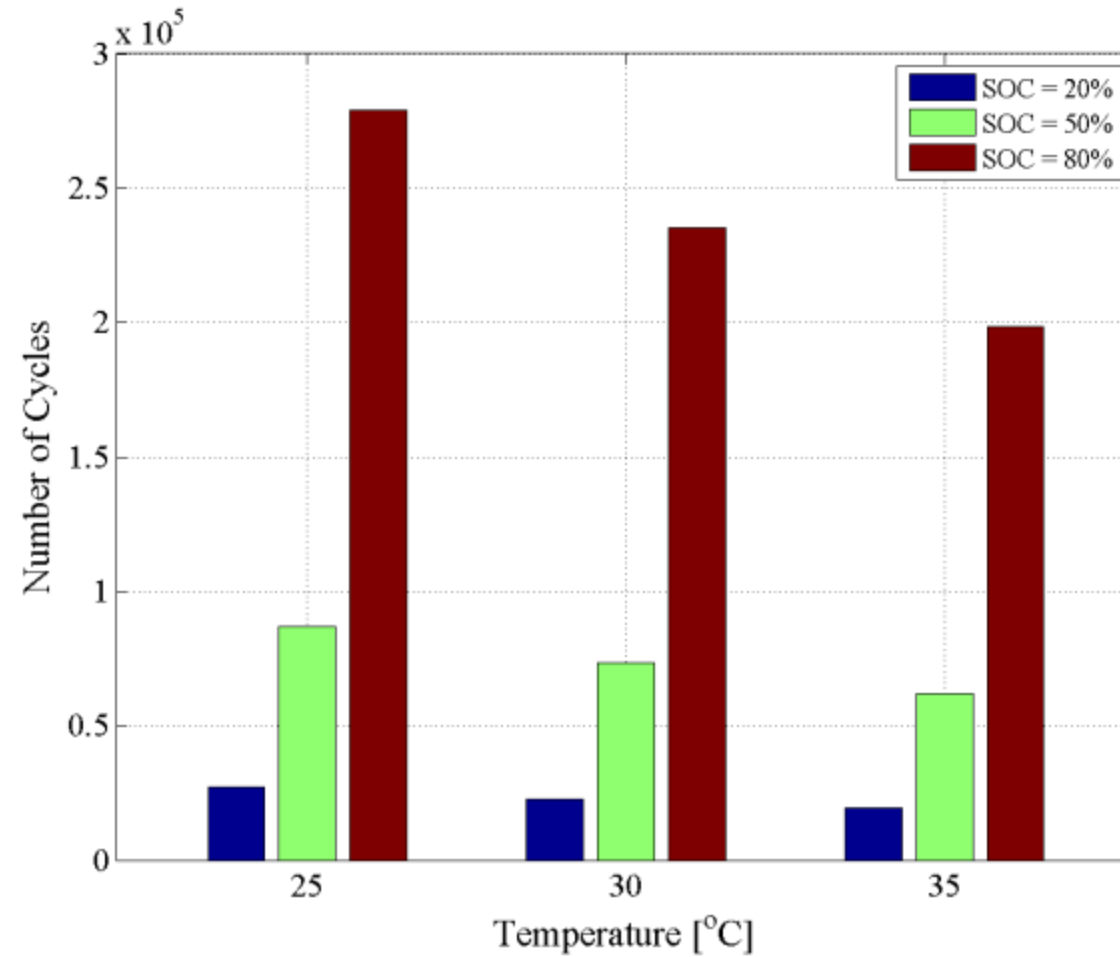
- ❑ Efeitos cinéticos → mudanças de volume e gradientes de concentração;
- ❑ Perda de material ativo no cátodo (forma similar as baterias de chumbo ácido);
- ❑ Ânodo → crescimento da SEI;
- ❑ Acelerado pela temperatura, profundidade de descarga, estado de carga e taxa de descarga.

Degradação por ciclagem – fatores importantes



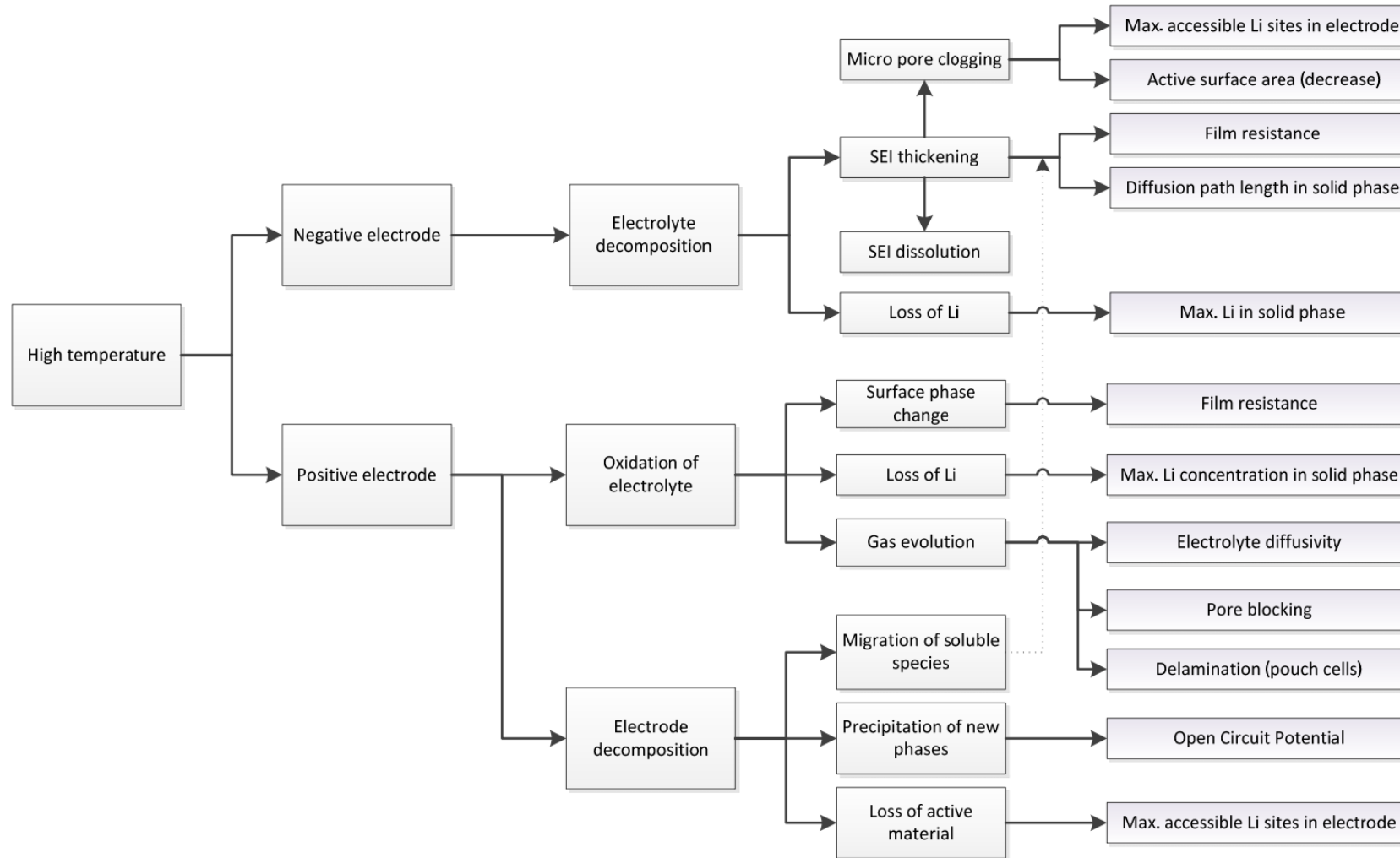
Fonte: D. I. Stroe. “Lifetime Models for Lithium Ion Batteries used in Virtual Power Plants”. PhD Thesis. Aalborg University. 2014

Degradação por ciclagem – conclusão



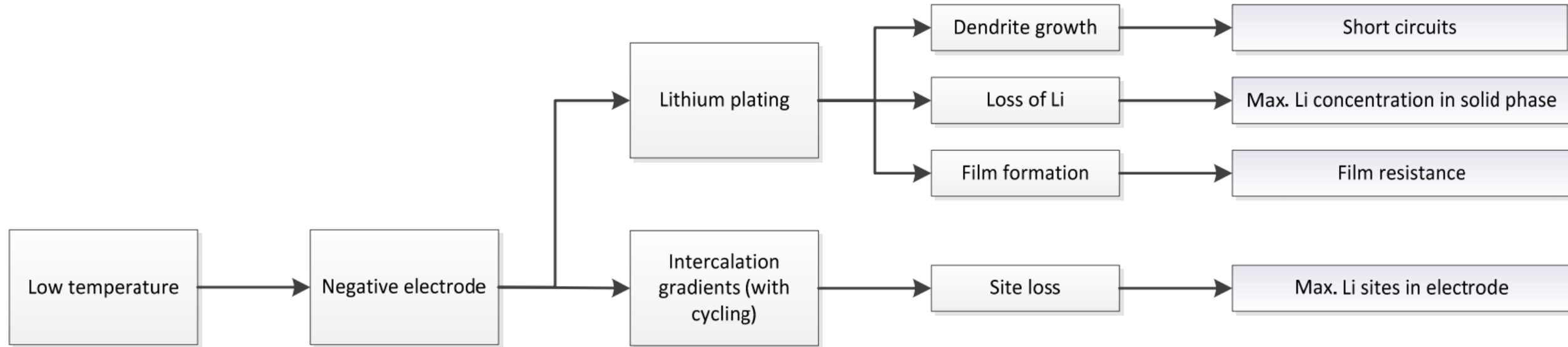
Fonte: D. I. Stroe. “Lifetime Models for Lithium Ion Batteries used in Virtual Power Plants”. PhD Thesis. Aalborg University. 2014

Resumo – Degradação em altas temperaturas



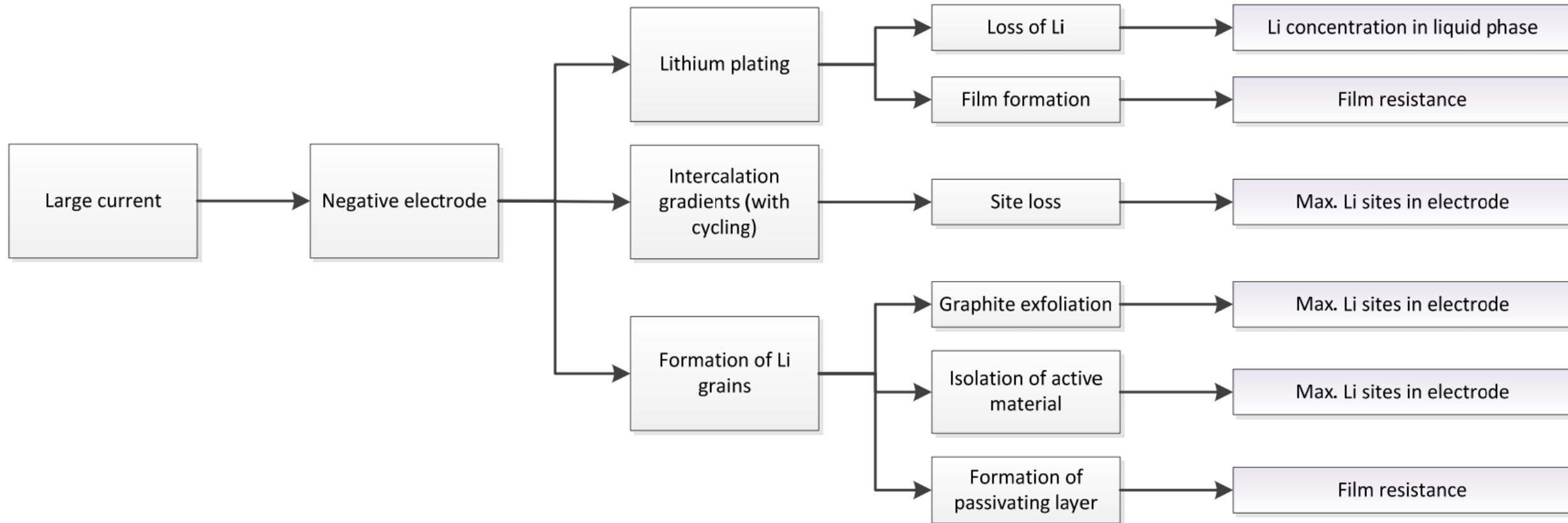
Fonte: K. Uddin et. al. “Characterising Lithium-Ion Battery Degradation through the Identification and Tracking of Electrochemical Battery Model Parameters”. Batteries MDPI. 2016.

Resumo – Degradação em baixas temperaturas



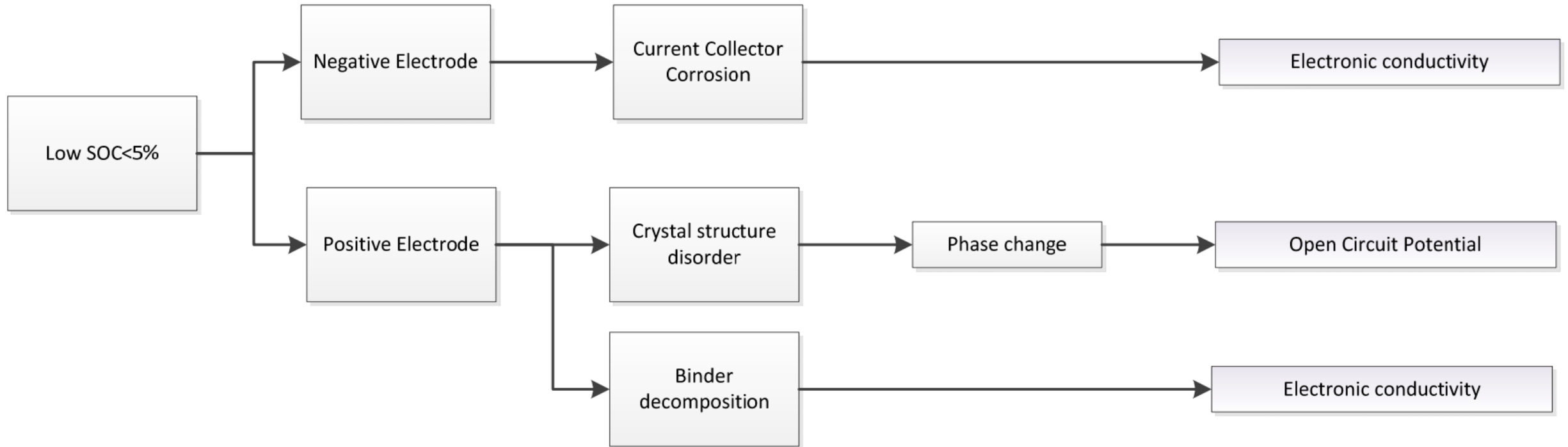
Fonte: K. Uddin et. al. “Characterising Lithium-Ion Battery Degradation through the Identification and Tracking of Electrochemical Battery Model Parameters”. Batteries MDPI. 2016.

Resumo – Degradação em altas correntes



Fonte: K. Uddin et. al. “Characterising Lithium-Ion Battery Degradation through the Identification and Tracking of Electrochemical Battery Model Parameters”. Batteries MDPI. 2016.

Resumo – Degradação para baixo SOC



Fonte: K. Uddin et. al. “Characterising Lithium-Ion Battery Degradation through the Identification and Tracking of Electrochemical Battery Model Parameters”. Batteries MDPI. 2016.

Obrigado pela Atenção



Bons estudos!



Dúvidas: afcupertino@ieee.org



www.gesep.ufv.br



@GESEP



@gesep_vicosa



Gesep



Pesquise por:
“GESEP UFV”



EStimate - Sistemas
Fotovoltaicos



Pesquise por:
“EStimate”