

Simulação computacional para o desenvolvimento e otimização de baterias de íões de lítio

Daniel Miranda¹, Renato Gonçalves², A. Mário Almeida², Carlos M. Costa^{2*}, Senentxu Lanceros-Méndez^{2,3,4}

¹ 2Ai- Instituto Politécnico do Cávado e Ave, 4750-810 Barcelos, Portugal

² Centro/Departamento de Física, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal

³ BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, Parque Científico UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Espanha.

⁴ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48013 Bilbao, Spain

* autor correspondente: cmscosta@fisica.uminho.pt

Resumo

O surgimento das baterias de íões de lítio, prémio Nobel da Química de 2019, originou uma revolução tecnológica em dispositivos portáteis tais como telemóveis e computadores, permitindo aumentar a sua autonomia através da melhoria da sua densidade energética, mas também pelo facto de serem mais leves e finas que baterias baseadas noutras tecnologias. As baterias de íões de lítio terão igualmente um papel revelante na mobilidade elétrica, mas para tal acontecer, vai ser preciso aumentar em cerca de quatro vezes a sua densidade energética. Neste contexto, a simulação teórica será uma ferramenta fundamental para atingir esse objetivo.

Com este trabalho pretende-se mostrar a importância da simulação teórica para aplicações tecnológicas específicas de baterias de íões de lítio, apresentando também as equações fundamentais que descrevem os fenómenos eletroquímicos que ocorrem nos processos de carga e descarga.

1. Introdução

As energias renováveis são essenciais na modificação do modelo energético atual de forma a garantir a sustentabilidade energética no planeta, tendo em conta o aumento da população e a dependência do gás natural e de outros combustíveis fósseis [1]. As baterias são fundamentais para o armazenamento da energia obtida por sistemas de energia renováveis. Em particular, as baterias de íões de lítio têm enorme relevância por apresentarem maior densidade de energia e potência em comparação com as baterias de chumbo-ácido e de níquel-hidreto metálico (NiMH) [2].

As baterias de íões de lítio são constituídas por dois eletrodos (ânodo e cátodo), um separador embebido numa solução de um eletrólito, sendo esta solução constituída por sais dissolvidos num solvente não aquoso, e por dois coletores de corrente. Os processos de funcionamento

(carga e descarga) de uma bateria são apresentados na Figura 1 a).

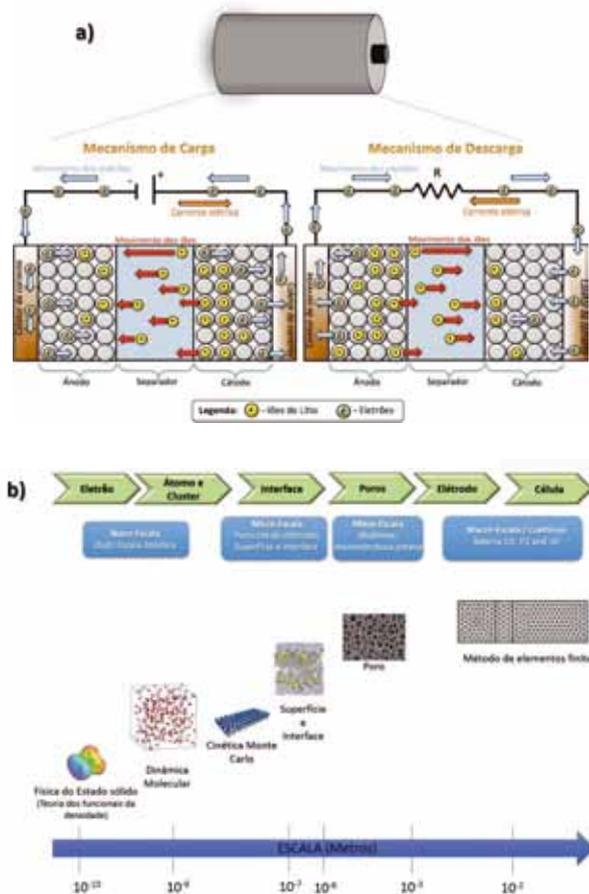


Fig. 1 - Representação esquemática: a) de uma bateria íões de lítio nos processos de carga e descarga; b) das diferentes escalas físico-químicas no estudo e otimização de baterias.

No processo de carga, através da aplicação de uma diferença de potencial, por cada íon de lítio que se desloca do cátodo para o ânodo atravessando o separador, um eletrão percorrerá o circuito externo, originando a uma corrente elétrica que carrega a bateria. No processo de descarga, o movimento dos eletrões e dos íões ocorrerá no sentido inverso.

A Figura 1b mostra os diferentes níveis físicos: nanoescala, mesoescala, microescala e macroescala do funcionamento das baterias, que são estudados com diferentes modelos e abordagens teóricas [3].

2. Relevância da simulação de baterias de íões de lítio

A última década foi marcada por um significativo avanço e desenvolvimento da indústria tecnológica no âmbito dos dispositivos eletrónicos portáteis, tais como telemóveis (*smartphones*), computadores portáteis, *tablets* e veículos elétricos entre outras tecnologias (Figura 2a). Esta evolução tecnológica exigiu que os sistemas de armazenamto, como por exemplo as baterias de íões de lítio, atingissem um novo patamar de resposta às novas necessidades apresentadas por estes dispositivos eletrónicos portáteis. Neste contexto, foram requeridas uma elevada performance e autonomia, que se traduzem no aumento da sua capacidade, potência, densidade energética, bem como serem mais finas, leves e ecológicas, sem esquecer as questões de segurança e de fiabilidade de utilização, críticas nesta tecnologia.

No sentido de satisfazer estas exigências, a simulação computacional tem desempenhado um papel de relevo permitindo testar a influência de diversos parâmetros no desempenho da bateria, tais como a criação de novas geometrias para as baterias e seus componentes (elétrodos, separador e eletrólito), a aplicação de diferentes materiais ativos nos elétrodos, a utilização de diferentes materiais poliméricos no separador e de diferentes soluções eletrolíticas, como também a aplicação de materiais mais ecológicos. O objetivo é verificar as condições e os materiais que contribuem para aumentar a capacidade de uma bateria, dotando-a de maior autonomia, permitindo um maior número de ciclos e alcançar mais elevadas potências e densidades energéticas para diversas taxas de carga e descarga. Nos estudos das geometrias das baterias, é possível obter uma diminuição da resistência à condução elétrica e da condutividade e difusão iónicas pela otimização das distâncias a percorrer pelas cargas durante os processos de carga e descarga, bem como aumentar o espaço disponível para aplicação de outros componentes num dispositivo eletrónico.

Como se mostra na Figura 2b, as baterias com geometrias em forma de U, moldura e anel podem ser aplicadas, respetivamente, aos telemóveis, ta-

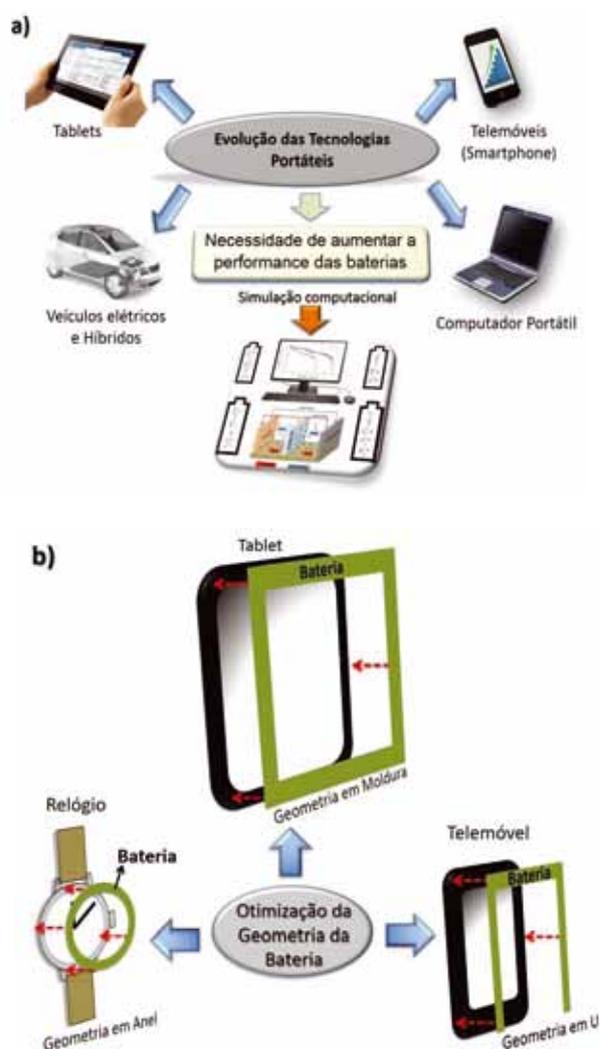


Fig. 2 - Representação esquemática de: a) alguns dispositivos eletrónicos portáteis que utilizam baterias de íões de lítio. b) aplicação de diferentes tipos de geometria da bateria (em forma de U, moldura e anel) em dispositivos eletrónicos portáteis.

blets e relógios de pulso ocupando apenas as margens destes dispositivos. Assim, o fabricante possui uma maior disponibilidade de espaço na zona central do dispositivo para aplicação de outros sistemas eletrónicos.

A otimização da geometria permite ainda o aumento da capacidade, desempenho e a autonomia das baterias. As baterias com geometria interdigitada (Figura 3) destacam-se pelo aumento de capacidade e autonomia, uma vez que este formato diminui significativamente a resistência associada ao movimento e transporte de cargas, sendo esta uma opção promissora a aplicar tanto em veículos elétricos como em baterias impressas para serem integradas em dispositivos portáteis e flexíveis [4].

Como se pode observar na Figura 3a, a otimização de uma geometria interdigitada relativamente a uma geometria convencional com as mesmas dimensões pode ser conseguida por um balanço entre o número dígitos e respetivas espessura e comprimento. A figura 3b mostra que se pode aumentar a capacidade de uma bateria aumentando o número de dígitos e o seu comprimento.

É também pelo ensaio de diferentes geometrias que se po-

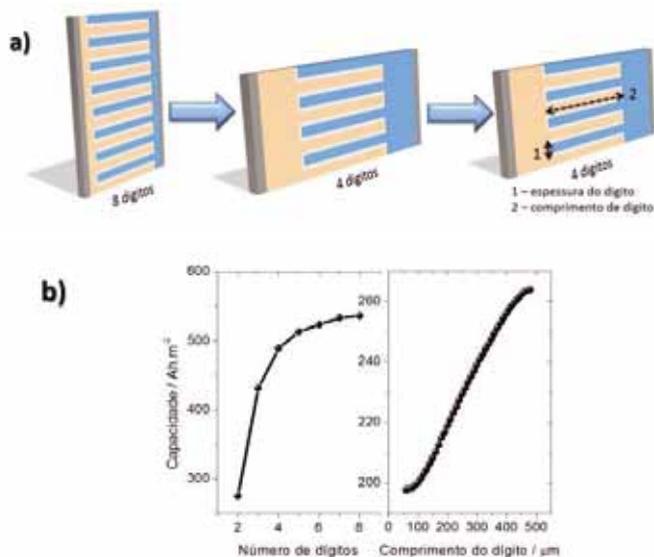


Fig. 3 - a) Representação esquemática das variações dos parâmetros geométricos na geometria interdigitada; b) Otimização do valor da capacidade em função do número de dígitos e do seu comprimento mantendo o mesmo volume final da bateria.

dem estudar os efeitos térmicos devido à geração de calor durante o funcionamento (seja em carga ou em descarga) e as trocas de calor com o exterior, permitindo aumentar a eficiência de dissipação para que não sejam atingidas temperaturas elevadas que provocam a degradação acelerada dos materiais e dos diferentes componentes das baterias.

3. Modelos teóricos das baterias de íões de lítio

O desenvolvimento de modelos computacionais de baterias de íões de lítio à macroescala passa por várias fases, tais como o desenho da bateria, a implementação das equações dos diferentes processos relevantes que nela acontecem e a obtenção e análise de dados. Existe uma grande diversidade de programas comerciais que permitem realizar as simulações, tais como Abaqus, Ansys, Comsol Multiphysics, Matlab, entre outros. Por outro lado, o modelo teórico e os métodos de resolução numérica podem ser implementados utilizando linguagens de programação tais como C++, Fortran, etc.

As simulações podem considerar modelos térmicos, mecânicos e eletromagnéticos, entre outros, que fornecem valiosos contributos complementares ao modelo eletroquímico, aquele que melhor descreve os processos fundamentais que ocorrem no funcionamento de baterias. A Figura 4 mostra a interligação entre os vários modelos que podem ser aplicados nas baterias de íões de lítio, bem como os dados de entrada necessários para cada modelo e os tipos de resultados obtidos nas simulações.

A Figura 5 mostra as etapas que devem ser seguidas na construção, implementação e execução da simulação de modelos teóricos de baterias de íões de lítio.

Após a definição do tipo de estudo a realizar e do número de dimensões do problema (linear - 1D, em área - 2D, ou em volume - 3D) e escolhida a geometria de configuração dos elétrodos e do separador (por exemplo, interdigitada, como se mostra na Figura 3a, ou convencional como se pode ver na Figura 6), é escolhido o tipo de modelo que se conjuga

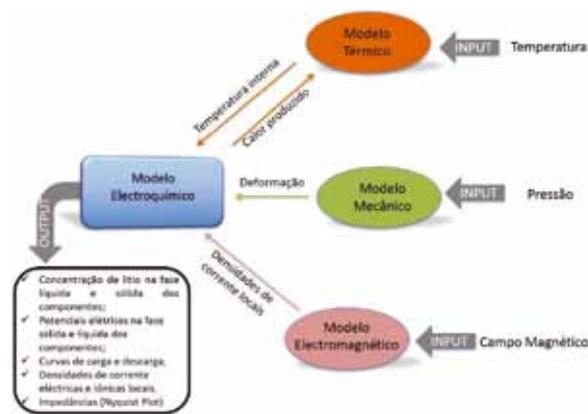


Fig. 4 - Diferentes modelos utilizados na simulação de baterias de íões de lítio e suas interligações.

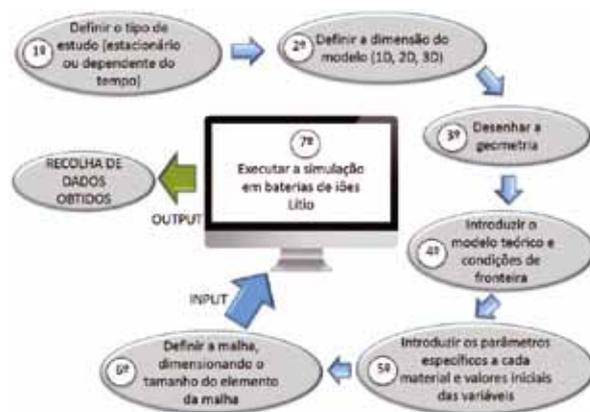


Fig. 5 - Etapas de uma simulação de baterias de íões de lítio.

com o modelo eletroquímico e são estabelecidas as condições fronteira que definem o espaço ocupado por cada componente, os limites da bateria e as fases sólida e líquida dos elétrodos (Figura 6 b).

As constantes físicas e eletroquímicas relativas aos materiais que são utilizados nos diversos componentes da bateria (elétrodos, separador, eletrólito e coletores de corrente), são introduzidas como parâmetros no programa de simulação (por exemplo, a constante de um gás ideal R , ou a constante de Faraday F), bem como a temperatura T a que se pretende fazer a simulação (embora no modelo térmico T seja uma variável). Devem ainda ser definidos os valores iniciais de todas as variáveis que representam as grandezas físicas que os modelos contemplam, como por exemplo: a concentração de íões de lítio no eletrólito ($C_{L,0}$), a concentração de lítio na fase sólida do elétrodo (C_F), ou o potencial da fase líquida no eletrólito ($\phi_{L,0}$). É também necessário introduzir a intensidade de corrente aplicada quer se trate de um processo de carga ou de descarga da bateria.

Os elétrodos têm uma fase sólida e uma fase porosa preenchida pelo eletrólito (daí ser designada por

fase líquida) através da qual se fará a intercalação ou a extração dos íons de lítio. Tendo em conta os diferentes materiais ativos aplicados no ânodo e no cátodo, são introduzidos os valores dos seguintes parâmetros: concentração máxima de lítio na fase sólida $C_{E,max}$, raio das partículas esféricas do material

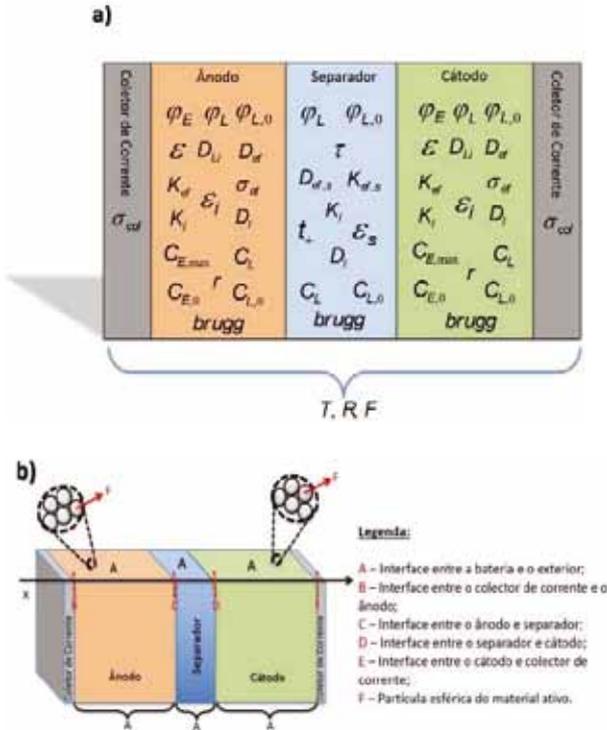


Fig. 6 - Representação esquemática: a) dos parâmetros, dos valores iniciais nos diversos componentes da bateria e das constantes físicas presentes no modelo; b) das fronteiras presentes numa bateria de íons de lítio com geometria convencional.

ativo (estrutura cristalina que funciona como reservatório de íons de lítio no qual “saem” e “entram” os íons de lítio no processo de carga e descarga, respetivamente) r , coeficiente de difusão iónica efetiva na fase líquida D_{ef} , coeficiente de difusão de lítio na fase sólida D_{Li} , condutividade iónica efetiva na fase líquida K_{ef} , condutividade elétrica efetiva na fase sólida σ_{ef} , sendo esta dependente do valor da condutividade elétrica na fase sólida σ , da porosidade dos elétrodos ϵ_a e ϵ_c , do coeficiente de Bruggeman b , da fração de volume dos aditivos de condução elétrica (*fillers*) em cada elétrodo ϵ_a e ϵ_c , do potencial elétrico na fase líquida φ_L . Para o potencial elétrico na fase sólida dos elétrodos φ_E é introduzida uma função de interpolação que traduz o valor do potencial na fase sólida de cada elétrodo em função da concentração de lítio na fase sólida do mesmo elétrodo. Esta interpolação depende do material ativo aplicado em cada elétrodo.

Atualmente as baterias têm um separador constituído por um material polimérico poroso preenchido pelo eletrólito. Os parâmetros do separador a considerar nas simulações são a porosidade ϵ_s , o coeficiente de difusão efetiva dos íons $D_{ef,S}$, a condutividade efetiva dos íons $K_{ef,S}$, o coeficiente de Bruggeman b e a tortuosidade τ , uma vez que os íons não atravessam

o separador segundo uma linha reta, mas percorrem uma trajetória irregular ao longo dos poros difundindo-se através do eletrólito.

Os parâmetros relevantes para o eletrólito têm os mesmos valores independentemente do local que ocupe (seja no separador ou nos poros dos elétrodos) e são a condutividade iónica K_i , que depende da concentração de íons de lítio no eletrólito C_L , o coeficiente de difusão iónica D_i e o número de transporte t^+ .

Quanto aos coletores de corrente, apenas é introduzido o valor da condutividade elétrica (σ_{co}) de acordo com o material condutor aplicado.

4. O modelo eletroquímico de Doyle/Fuller/Newman

A maioria dos modelos computacionais de baterias de íons de lítio utiliza o modelo eletroquímico de Doyle/Fuller/Newman [5-8], cuja resolução numérica segue um método de elementos finitos [9].

Este modelo descreve com boa precisão a resposta corrente/tensão a partir de um conjunto de equações diferenciais parciais não lineares que representam os processos de difusão dos íons de lítio nas fases líquida e sólida dos elétrodos

Nos elétrodos

A variação da concentração de íons de lítio no eletrólito presente nos elétrodos, C_L , em função do tempo combina a lei de difusão de Fick com a densidade de corrente de intercalação/extração, j_{Li^+} , associada à transferência dos íons entre as fases líquida e sólida, de acordo com a equação:

$$\epsilon \frac{\partial C_L}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ef} \nabla C_L) + a(1 - t^+) j_{Li^+} \quad (1)$$

sendo a o valor médio da área da interface entre a matriz sólida do elétrodo e o eletrólito.

A difusão pode ser modelada usando uma equação de difusão radialmente simétrica (considerando a forma esférica para as partículas do material ativo nos elétrodos), como é apresentado na equação:

$$\frac{\partial C_E}{\partial t} = D_{Li} \left[\frac{\partial^2 C_E}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_E}{\partial r} \right] \quad (2)$$

em que a variação da taxa de concentração de lítio na fase sólida C_E , ao longo do raio r da partícula de material ativo depende do coeficiente de difusão de lítio na fase sólida D_{Li} .

Por sua vez, a densidade de corrente j_{Li^+} , está associada às diferenças de potencial entre as fases sólida e líquida, sendo descrita pela equação de Butler-Volmer:

$$j_{Li^+} = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{F\eta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\eta}{2RT}\right) \right\} \quad (3)$$

Sendo F a constante de Faraday no qual η é definido como o potencial de ativação (*overpotential*) e traduz a diferença de potencial entre as fases sólida e líquida do elétrodo ($\varphi_E - \varphi_L$) face à tensão da bateria em circuito aberto u^0 :

$$\eta = \varphi_E - \varphi_L - u^0 \quad (4)$$

Na equação (3), j_0 é uma densidade de corrente que depende em cada instante das concentrações e da difusão dos iões entre as fases sólida e líquida.

O potencial elétrico na fase líquida φ_L , é expresso pela lei de Ohm considerando os processos que contribuem para as variações locais da concentração iónica (difusão e extração ou intercalação):

$$-\nabla \cdot (K_{ef} \nabla \varphi_L) = F a j_{Li^+} + \frac{2RT}{F} (1 - t^+) \nabla \cdot [\nabla \ln(C_L)] \quad (5)$$

Já na fase sólida, o cálculo do potencial φ_E , é obtido a partir de fluxo de iões de lítio de acordo com a lei de Faraday:

$$-\nabla \cdot (\sigma_{ef} \nabla \varphi_E) = F a j_{Li^+} \quad (6)$$

O coeficiente de difusão iónica efetivo na fase líquida é reduzido do coeficiente de difusão iónica por um fator que tem em conta a tortuosidade, expressando-se por:

$$D_{ef} = D_i \varepsilon^b \quad (7)$$

expressão semelhante se aplica à condutividade iónica efetiva relativamente à condutividade iónica:

$$K_{ef} = K_i \varepsilon^b \quad (8)$$

sendo ε a porosidade de cada eletrodo e $b = 1,5$ é o coeficiente de Bruggeman que melhor se ajusta à distribuição das formas geométricas dos poros.

Por seu turno, a condutividade elétrica efetiva dos eletrodos é diminuída da condutividade elétrica de cada material ativo em cada eletrodo devido às respetivas porosidades e frações de aditivos (*fillers*):

$$\sigma_{ef} = \sigma(1 - \varepsilon - \varepsilon_f) \quad (9)$$

No separador

Os iões de lítio difundem-se através do separador, não havendo aí lugar a processos de oxidação/redução ou, equivalentemente, de intercalação/extração. Neste caso o processo de difusão iónica é descrita por uma equação mais simples do que a equação (1) para os eletrodos:

$$\varepsilon_s \frac{\partial C_L}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ef,s} \nabla C_L) \quad (10)$$

À semelhança dos eletrodos, a equação (5) também descreve o potencial na fase líquida do separador, sendo a condutividade iónica efetiva dada por:

$$K_{ef,s} = K_i \varepsilon_s^b \quad (11)$$

De igual forma o coeficiente de difusão iónica efetivo na fase líquida é expresso por:

$$D_{ef,s} = D_i \varepsilon_s^b \quad (12)$$

5. Considerações finais

As simulações computacionais descritas e apresentadas neste artigo à macro/micro-escala, permitem obter uma previsão e otimização do desempenho de baterias de iões de lítio tendo em conta os fenómenos electroquímicos, térmicos e mecânicos que ocorrem durante o seu funcionamento. Ao mesmo tempo, essas simulações contribuem para uma melhor compreensão desses fenómenos pela forma como se sucedem, se interligam e se condicionam mutuamente, permitindo observar o seu alcance e a sua extensão em todos os componentes de uma bateria.

O recurso às simulações é fundamental não só para a previsão de resultados experimentais, como também para melhorar os procedimentos experimentais adotados nos ensaios de laboratório. Não menos importante, permitem um elevado número de testes e estudos que a serem feitos em laboratório teriam custos financeiros elevadíssimos além de que demorariam tempos infínitos a realizar.

É pelas simulações computacionais que se torna possível o desenvolvimento de modelos teóricos que permitem uma otimização das baterias tendo em vista aplicações específicas, como, por exemplo, a diminuição da espessura ou do seu peso, uma vez que submarinos de controlo remoto aplicados em oceanografia, inspeção de pontes, de mapeamento, bem como os sistemas de VANT (Veículo Aéreo Não Tripulado ou drone) necessitam de baterias leves que alimentem os seus equipamentos (sensores, sistemas de sonar e de captação de imagem), sem comprometer a autonomia e a eficiência destes sistemas. Baterias leves são igualmente relevantes em dispositivos médicos, etiquetas RFID e cartões inteligentes, entre outros. Será também através de simulações computacionais que se irá assistir à evolução de baterias de estado sólido, em que os atuais eletrólitos líquidos poluentes serão substituídos por eletrólitos sólidos mais eficientes e ecológicos.

Agradecimentos

Aos colegas do Centro de Física da Universidade do Minho (<http://www.cf-um-up.pt/>) e do BCMaterials (www.bc-materials.net) no âmbito da investigação em Electroactive Smart Materials (<https://www.esmg.pt>) pelas interessantes discussões, trabalho conjunto e excecional ambiente. Agradecemos à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio através do projeto estratégico UID/FIS/04650/2013 e UID/QUI/00686/2013 (incluindo os fundos FEDER através do Programa COMPETE 2020 e Fundos Nacionais), projeto PTDC/CTM-ENE/5387/2014, PTDC/FIS-MAC/28157/2017 e a bolsa SFRH/BPD/112547/2015 (CMC).

Referências

1. Mohtasham, J., Review Article-Renewable Energies. *Energy Procedia*, 2015. 74(Supplement C): p. 1289-1297.
2. Diouf, B. and R. Pode, Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, 2015. 76(Supplement C): p. 375-380.
3. Miranda, D. C. M. Costa and S. Lanceros-Méndez, Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015. 739: p. 97-110.
4. Costa, C. M. and S. Lanceros-Méndez, *Printed Batteries: Materials, Technologies and Applications*, John Wiley & Sons, 2018.
5. Doyle, M., T.F. Fuller, and J. Newman, Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993. 140(6): p. 1526-1533.
6. Doyle, M., et al., Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. 143(6): p. 1890-1903.
7. Fuller, T.F., M. Doyle, and J. Newman, Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 1994. 141(1): p. 1-10.
8. Cai, L. and R.E. White, Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(14): p. 5985-5989.
9. Koutromanos, Ioannis, *Fundamentals of Finite Element Analysis: Linear Finite Element Analysis*, John Wiley & Sons, 2018.



Daniel Miranda, licenciou-se em Ensino de Física e Química em 2005, finalizou o mestrado em Física em 2008 e obteve o grau de Doutor em Física em 2017 na Universidade do Minho, Braga, Portugal. Atualmente, é professor Assistente Convocado no Instituto Politécnico do Cávado e Ave (Barcelos, Portugal), membro integrado do Applied Artificial Intelligence Laboratory – IPCA (Barcelos, Portugal) e investigador no grupo de investigação Electroactive Smart Materials da Universidade do Minho (Braga, Portugal). O seu trabalho de investigação está focado no desenvolvimento de simulação e modelação computacional em sistemas de armazenamento de energia, incluindo baterias de ião-lítio, baterias de ião-sódio e baterias impressas.



Renato Gonçalves licenciou-se em Química no ano de 2009, terminou o mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química em 2011 e obteve o grau de Doutor em Engenharia de Materiais em 2017, na Universidade do Minho, Braga, Portugal. Atualmente é investigador na Universidade do Minho na área de desenvolvimento de novos materiais magnéticos para sensores e atuadores, assim como na síntese e aplicação de novos materiais para armazenamento de energia.



António Mário Almeida, licenciado em Física pela Universidade de Coimbra, aí também concluiu o mestrado em Física Tecnológica. Doutorado em Física pela Universidade do Minho, onde é Professor Auxiliar do Departamento de Física, os seus interesses de investigação centram-se no desenvolvimento de modelos computacionais para estudos de propriedades de materiais.



Carlos M. Costa, licenciou-se em Física em 2005, finalizou o mestrado em Engenharia de Materiais em 2007 e obteve o grau de Doutor em Física em 2014 na Universidade do Minho, Braga, Portugal. Atualmente, é investigador na mesma Universidade e o seu trabalho está focado no desenvolvimento de compósitos poliméricos avançados e novos materiais para aplicações de armazenamento de energia, incluindo baterias de iões de lítio, baterias de ião-sódio e baterias impressas.



Senentxu Lanceros-Méndez, é Professor Ikerbasque e Director Científico no BCMaterials, Centro Basco de Materiais, Aplicações e Nanoestruturas, Derio, Espanha. É professor associado do Departamento de Física da Universidade do Minho, Portugal (em licença), onde pertence ao Centro de Física. O seu trabalho está focado na área de materiais inteligentes e funcionais para sensores e atuadores, energia e aplicações biomédicas.