

Baterias

PTC2527 – Anteprojeto de Formatura

Guido Stolfi – 05 / 2017



- **Célula Eletroquímica**

- Converte energia química em elétrica através de reação de oxido-redução

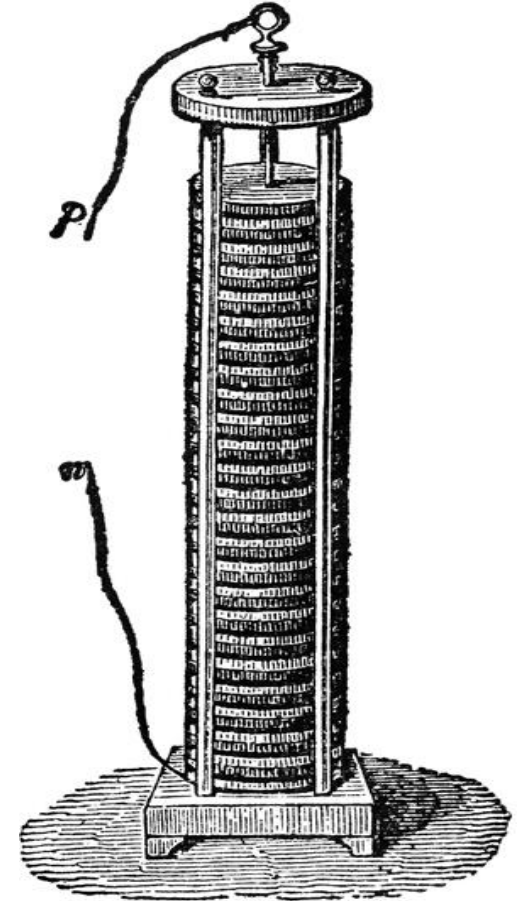
- **Estrutura:**

- **Anodo:** eletrodo negativo, libera elétrons ao circuito externo enquanto é oxidado
- **Catodo:** eletrodo positivo, absorve elétrons do circuito externo enquanto é reduzido quimicamente
- **Eletrólito:** condutor iônico, transfere carga elétrica entre anodo e catodo na forma de íons
- **Separador:** permeável aos íons, evita contato elétrico entre anodo e catodo

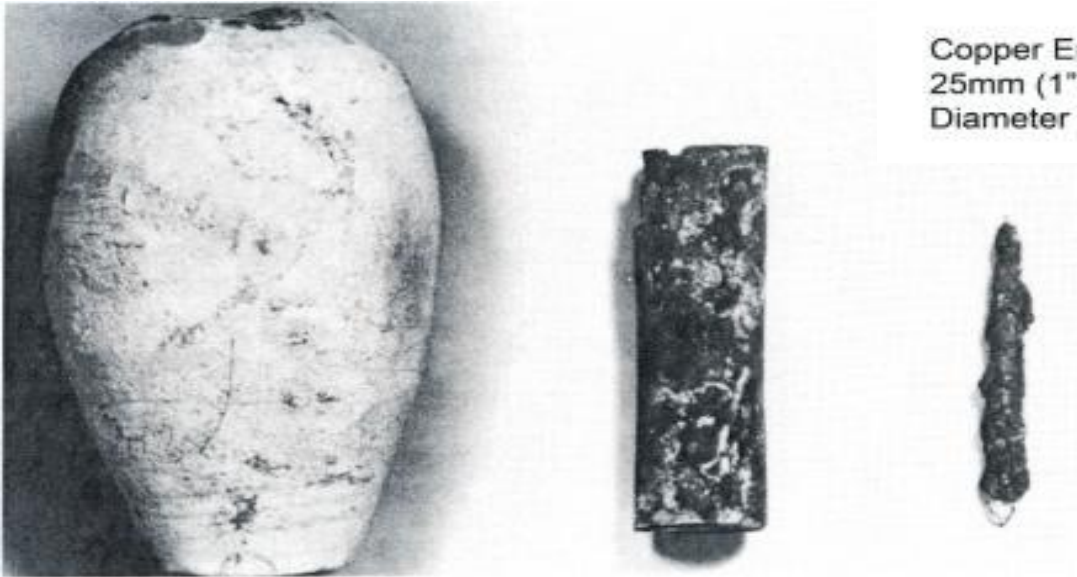
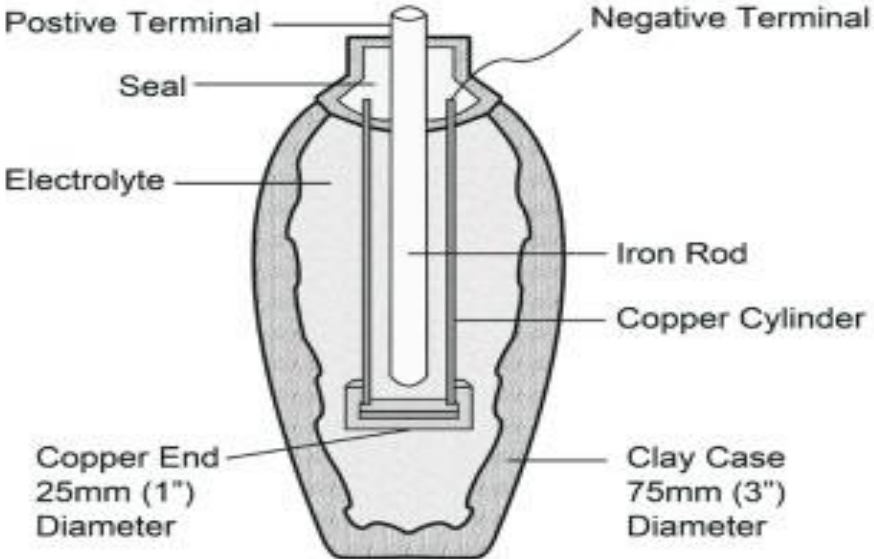
- **Bateria:**
 - Estritamente, é um conjunto de células associadas em série e/ou paralelo, para aumentar a voltagem e / ou capacidade de energia
 - Uso coloquial genérico para células recarregáveis
- **Pilha:**
 - Denominação genérica, originária da “Pilha de Volta”

- Pilha de Volta

- Descoberta de Alessandro Volta (Itália, 1800)
- “Pilha” de células Zn-H
- Anodo: Zinco
- Catodo: Cobre ou Prata
- Eletrólito: Solução de Ácido Sulfúrico ou água salgada
- Separador: Tecido ou papel
- Reação anódica: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$
- Reação catódica: $2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$
- Voltagem: $\sim 0,7 \text{ V}$ por célula



Célula Partiana (Bagdá, 250 A.C.)





- Célula Primária
- Célula Secundária
- Célula de Reserva
- Célula de Combustível

- Reação química irreversível
- Não são projetadas para (ou não podem) ser recarregadas
- Alta capacidade específica (Wh / kg ou Wh / cm³)
- Longa vida em uso e armazenamento
- Baixo custo, ampla disponibilidade
- Livres de manutenção
- Uso geral (“Pilhas Inclusas”)

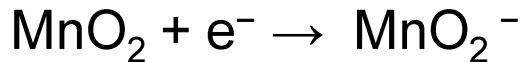
- Ex.: Leclanché (Zn/MnO₂), Alcalina (Zn/MnO₂ /KOH), Lítio (Li/SO₂, Li/MnO₂), Óxido de Prata (Zn/Ag₂O), Mercúrio (Zn/HgO)

- Operação durante a descarga (exemplo):

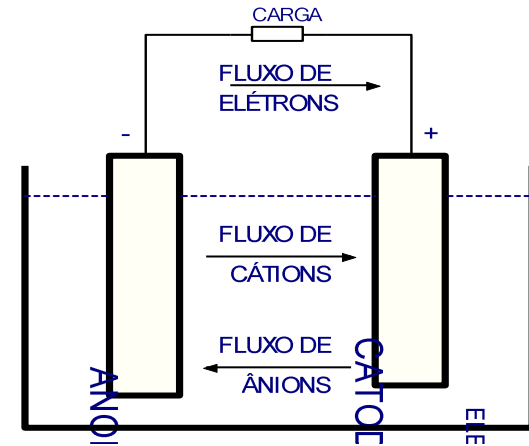
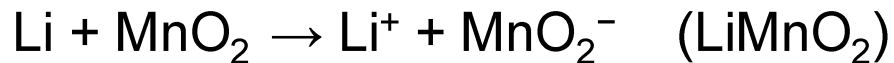
– Reação anódica (oxidação):



– Reação catódica (redução):



– Reação total de descarga:



- Reação química reversível
- Projetada para ser recarregada invertendo o sentido da corrente
- Custo maior, porém mais econômicas ao longo do uso
- Boa capacidade específica (Wh / kg ou Wh / cm³)
- Alta capacidade de corrente de descarga
- Menor retenção de carga
- Uso geral e como armazenamento de energia

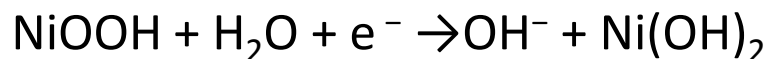
- Ex.: Chumbo-ácido (Pb/PbO₂), Níquel-Cádmio (Cd/NiOOH), Lítio-íon (LiC/LiCoO₂), Ferro-níquel (Fe/NiOOH), Sódio-enxofre (Na/S)

- Operação durante a descarga (exemplo):

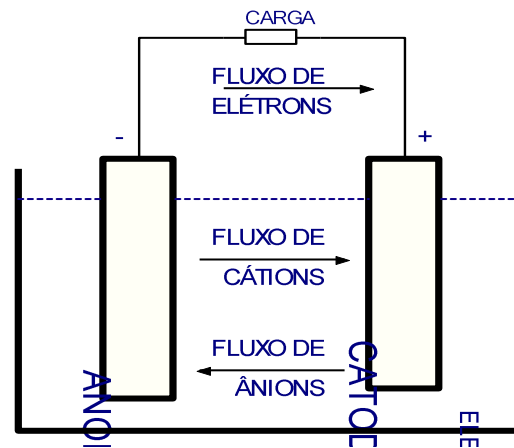
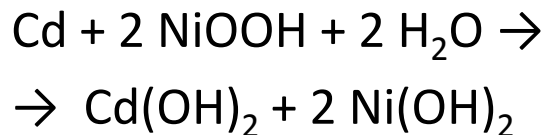
- Reação anódica (oxidação):



- Reação catódica (redução):



- Reação total de descarga:



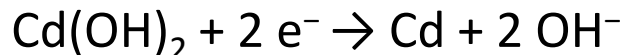
- Operação durante a carga (exemplo):

- Sentido da corrente inverte
- Catodo e Anodo trocam de denominação

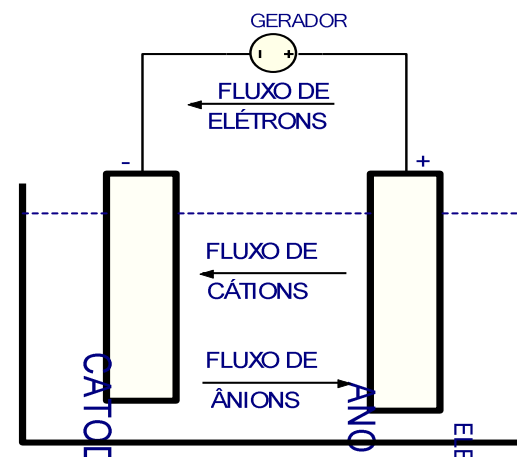
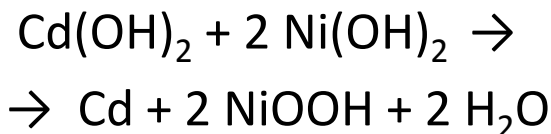
- Reação anódica (oxidação):



- Reação catódica (redução):

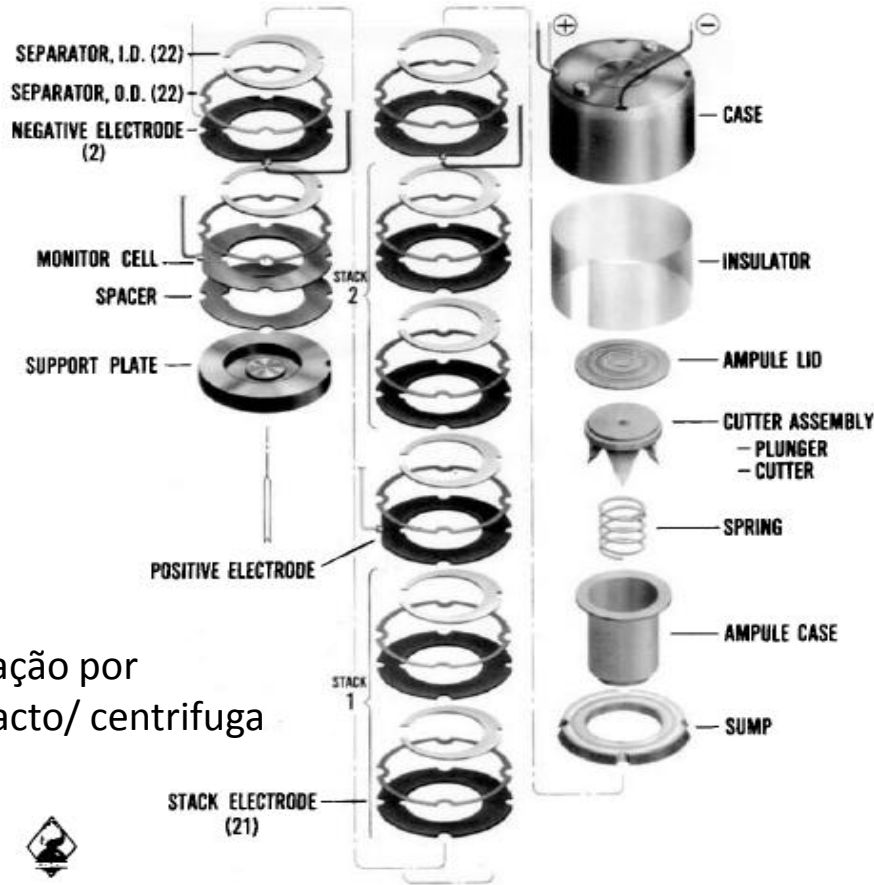


- Reação total de carga:



- Célula Primária de Ativação
- Um dos elementos / reagentes está separado dos demais
- Ativação por fusão, ruptura de barreira, gás, água do mar etc.
- Vida extremamente longa em reserva (10 ~ 50 anos)
- Rápida ativação (milissegundos)
- Alta capacidade específica
- Curta vida útil após ativação
- Uso militar, equipamentos de emergência

- Ex.: Magnésio-água (Mg/AgCl + H₂O), Zinco-manganês + água salgada, Zinco-amônia (Zn/PbO₂ + NH₄SCN), Lítio-clorato (Li + SOCl₂),



Ativação por Impacto/centrifuga

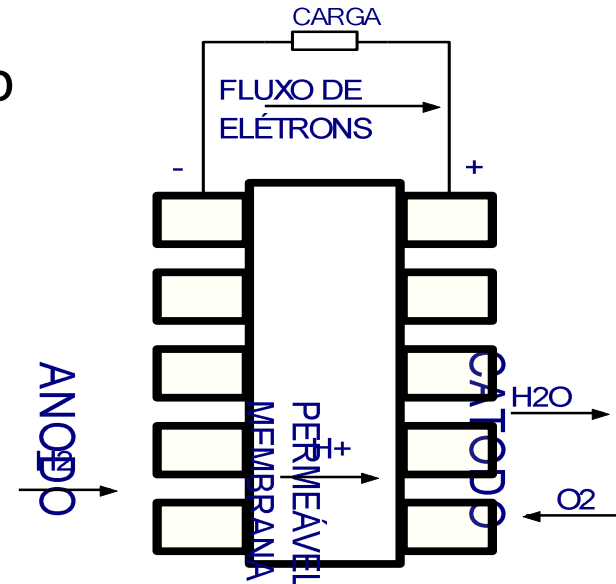
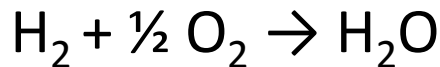


Ativação por Imersão em água salgada



- Célula Primária
 - Um ou mais dos elementos são inseridos continuamente
 - Produtos da reação são descartados
 - Eletrodos inertes, em geral catalisadores
 - Em estado experimental em muitos casos
 - Uso aeroespacial, outras aplicações emergentes
-
- Ex.: Hidrogênio-oxigênio (H_2 / O_2), Metanol-ar (CH_3OH / O_2)

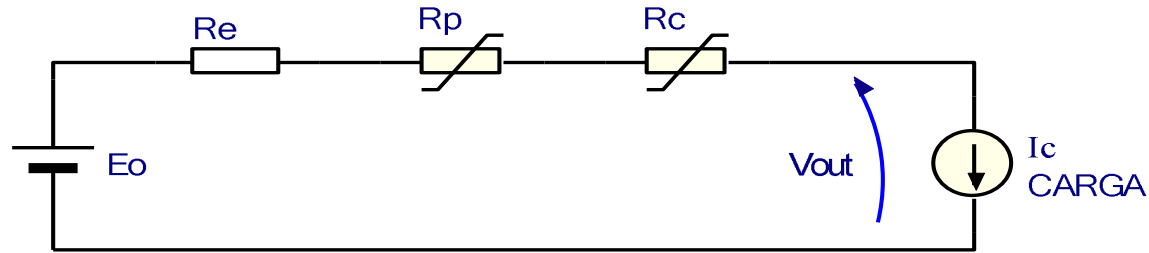
- Membrana permeável: Freon + ácido trifluorometanosulfônico
- Eletrodos: PTFE / platina / carbono
- Reação anódica:
- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- Reação catódica:
- $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Reação total de descarga:



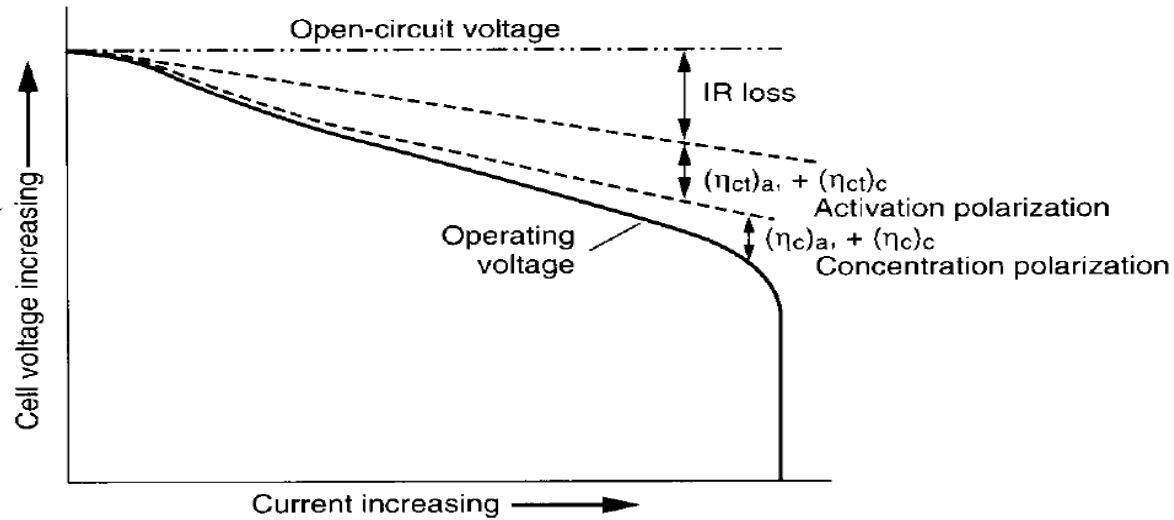
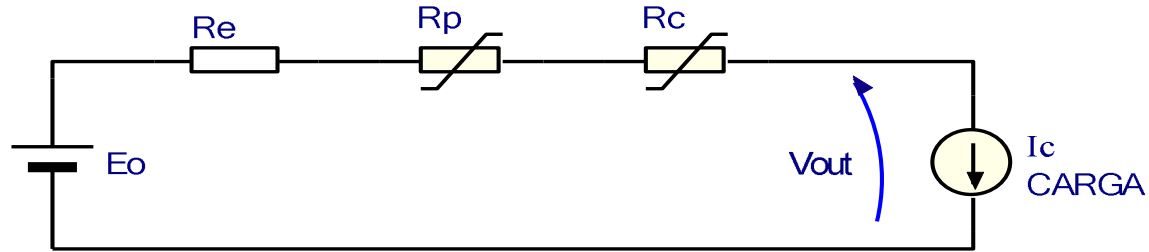
Características Gerais das Células Eletroquímicas

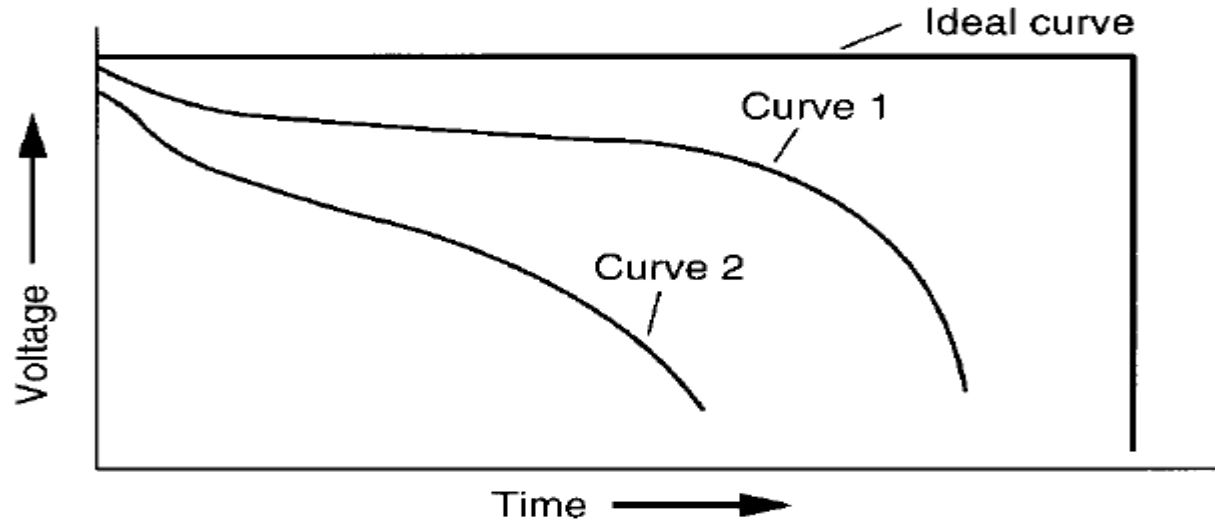
Potencial eletromotivo padrão para reações químicas

Oxidante	E° (V)	Redutor	Oxidante	E° (V)	Redutor
F ₂	+2.87	F ⁻	H ₃ O ⁺	0.00	H _{2(g)}
S ₂	+2.10	SO ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ H	-0.12	CH ₃ CHO
MnO ₄ ⁻	+1.69	MnO ₂	Pb ²⁺	-0.13	Pb
MnO ₄ ⁻	+1.51	Mn ²⁺	Sn ²⁺	-0.14	Sn
Au ³⁺	+1.50	Au	Ni ²⁺	-0.23	Ni
PbO ₂	+1.45	Pb ²⁺	Cd ²⁺	-0.40	Cd
Cl _{2(aq)}	+1.39	Cl ⁻	Fe ²⁺	-0.44	Fe
Cr ₂ O ₇ ²⁻	+1.33	Cr ³⁺	Zn ²⁺	-0.76	Zn
O _{2(g)}	+1.23	H ₂ O	Al ³⁺	-1.66	Al
Br ₂	+1.07	Br ⁻	Mg ²⁺	-2.37	Mg
NO ₃ ⁻	+0.96	NO _(g)	Na ⁺	-2.71	Na
Ag ⁺	+0.80	Ag	Ba ²⁺	-2.90	Ba
Fe ³⁺	+0.77	Fe ²⁺	K ⁺	-2.92	K
I _{2(aq)}	+0.62	I ⁻	Li ⁺	-3.02	Li
Cu ²⁺	+0.34	Cu			
CH ₃ CHO	+0.19	CH ₃ CH ₂ OH			
SO ₄ ²⁻	+0.17	SO ₂			
S ₄ O ₆ ²⁻	+0.09	S ₂ O ₃ ²⁻			

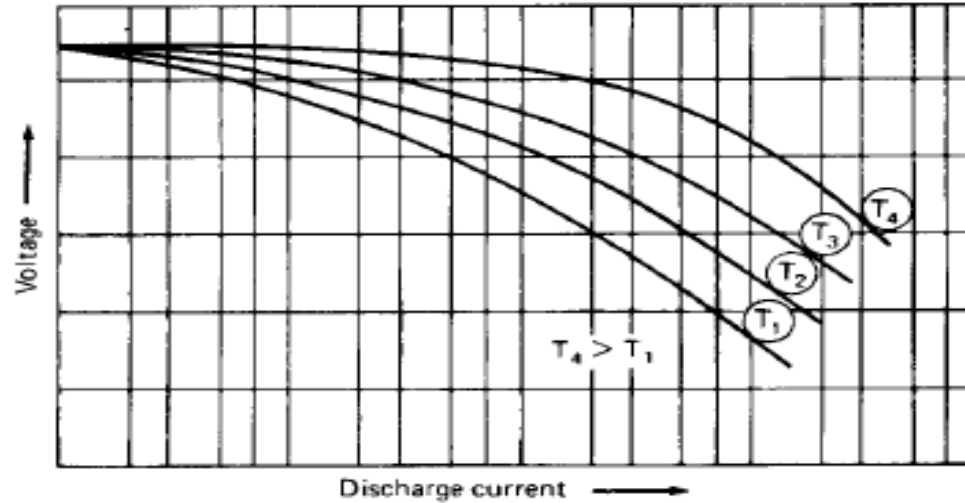


- E^0 = Voltagem teórica, depende dos materiais do anodo e catodo, do eletrólito e da temperatura
- R_e = Resistência de condução do eletrólito (iônica) e dos eletrodos (ôhmica)
- R_p = Polarização de ativação (energia necessária para vencer a polarização dos eletrodos)
- R_c = Polarização por concentração (devida à variação de concentração dos íons na vizinhança dos eletrodos)





- À medida que os reagentes são consumidos:
- Tensão em aberto diminui pouco
- Tensão em carga diminui mais
- Resistência interna aumenta



- À medida que a temperatura aumenta:
- Capacidade total aumenta
- Resistência interna diminui

- Vida útil: enquanto a tensão em operação estiver acima da tensão final
- Tensão final: ponto a partir do qual a energia disponível cai rapidamente, ou
- Ponto a partir do qual a bateria perde capacidade de recarga (células secundárias)

- Capacidade total: pode ser medida em A.h, W.h ou Joules (1 W.h = 3600 J)
- Capacidade efetiva pode ser muito menor que a capacidade teórica (calculada a partir da energia química dos reagentes)

- Energia disponível em relação à massa da bateria (em comparação com outras formas de energia)

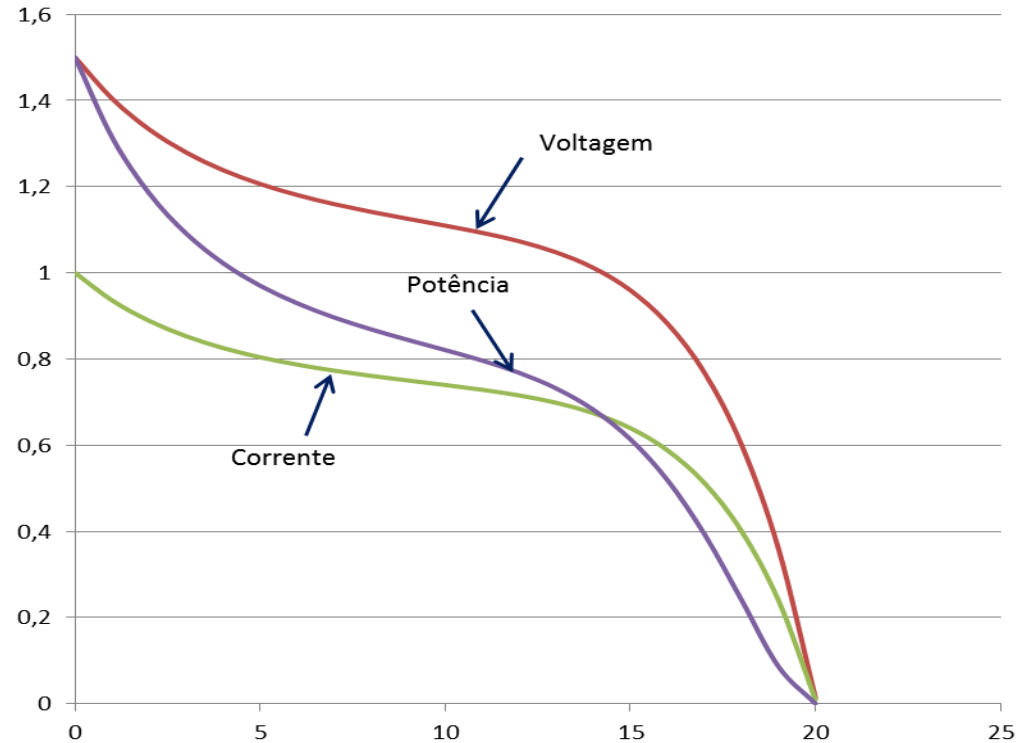
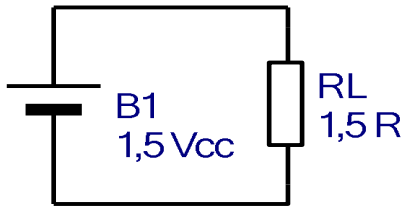
Material	Energia (J / kg)
Pilha alcalina, Lítio-íon	5×10^5
Bateria Chumbo-ácido	$1,8 \times 10^5$
Célula de Combustível H_2	$5 \times 10^6 \sim 3 \times 10^5$
Gasolina, GLP	$4,6 \times 10^7$
Urânio (Fissão nuclear)	8×10^{13}

- Capacidade efetiva depende da forma de descarga

Ex.: Lanterna, rádio de pilha, etc.

Desempenho varia ao longo do tempo

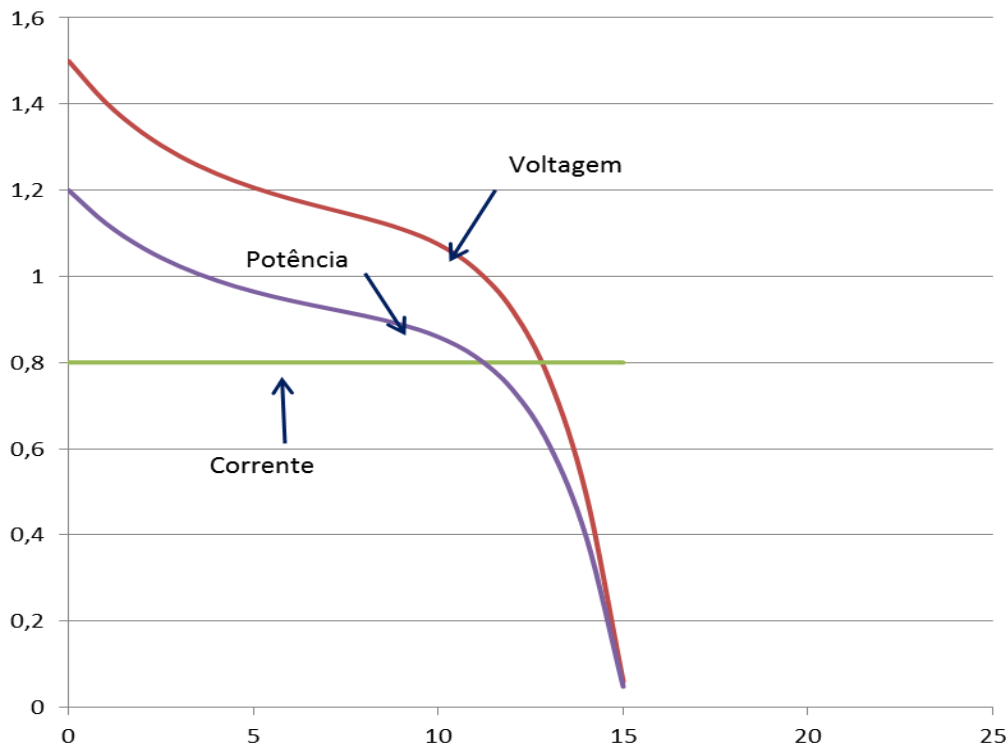
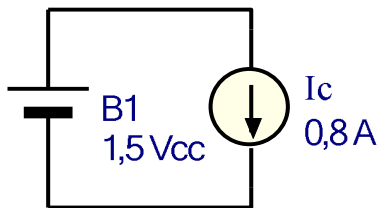
Descarga mais rápida no início e lenta no final



Ex.: Circuito com regulador de tensão linear

Desempenho constante ao longo do tempo

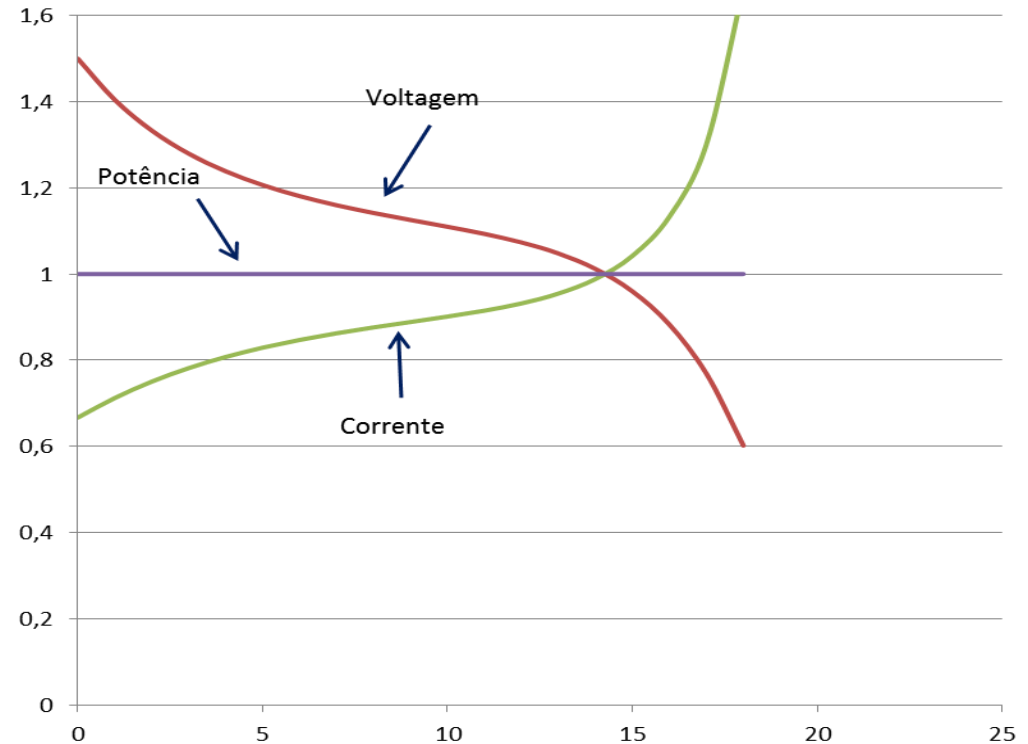
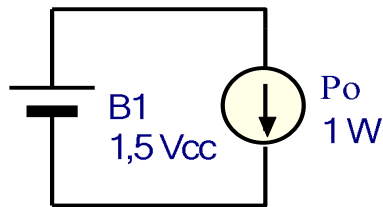
Descarga mais rápida



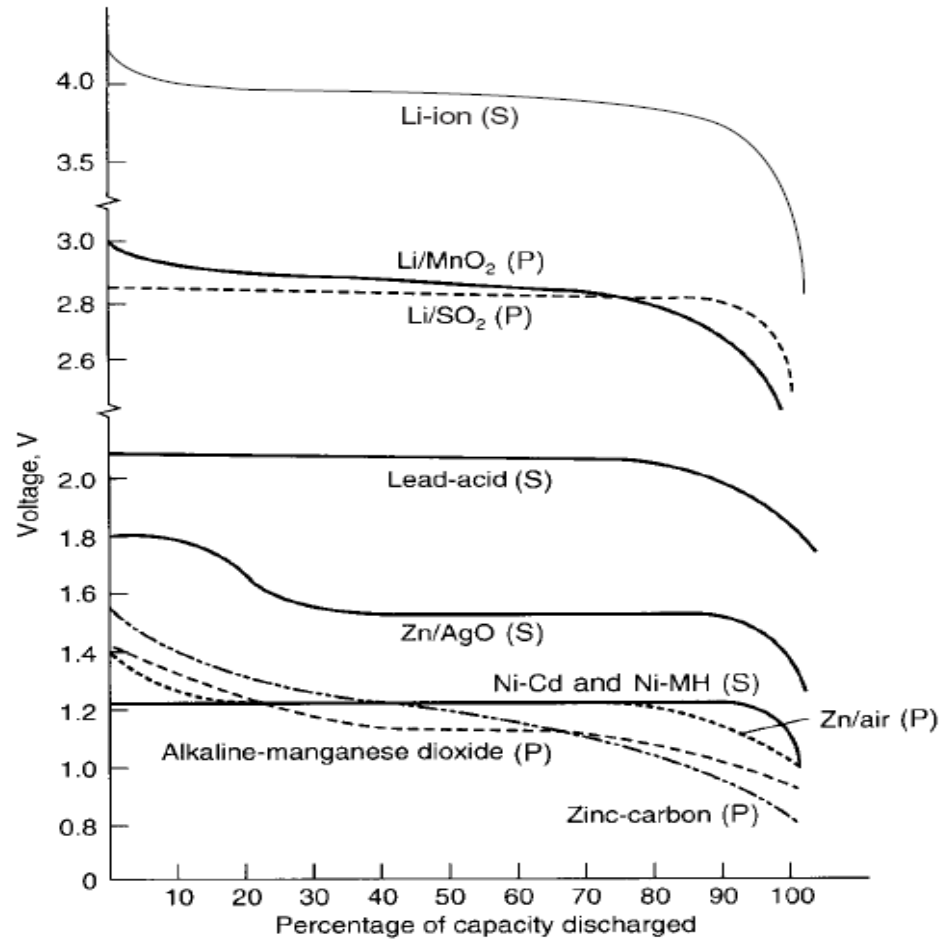
Ex.: Circuito com regulador de tensão chaveado

Desempenho constante ao longo do tempo

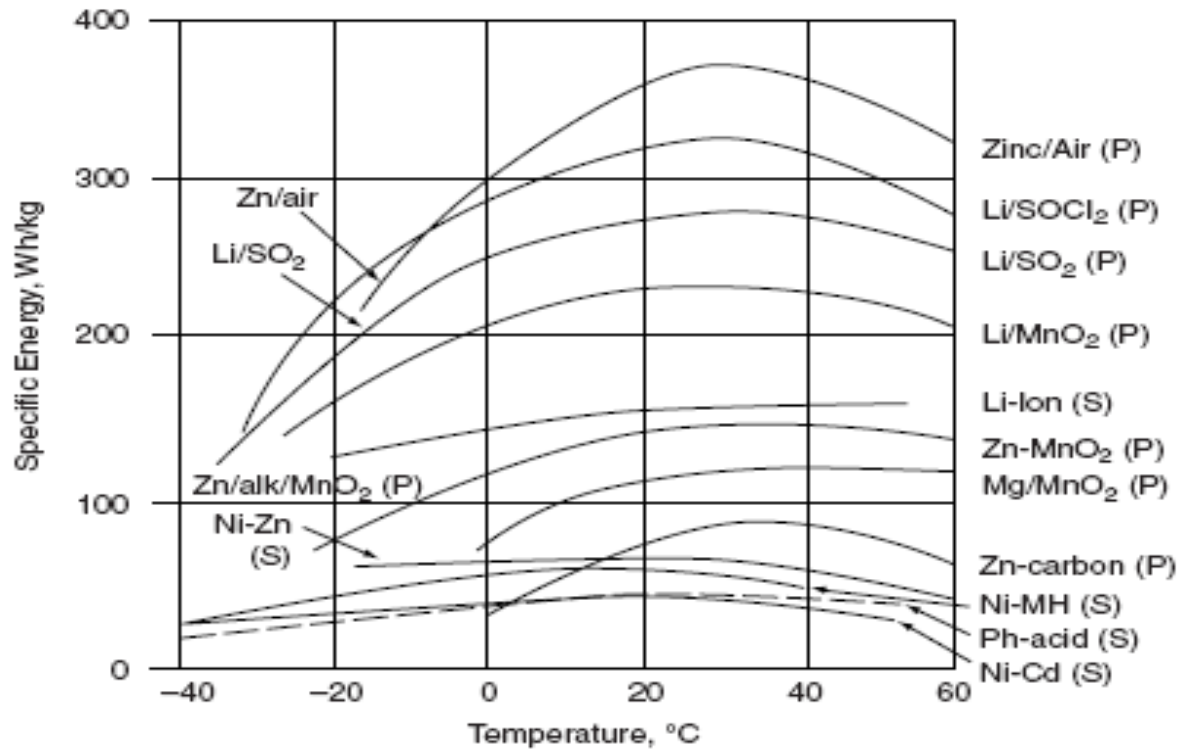
Descarga acelerada no final



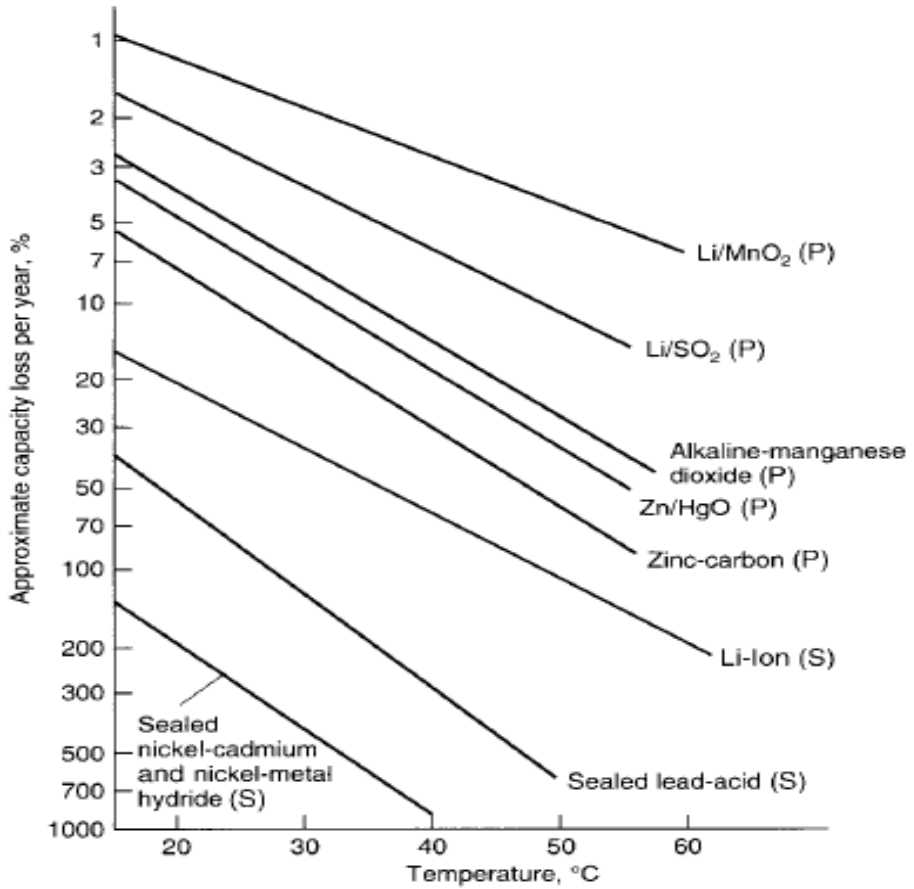
- Para mesma potência disponível no final da vida da célula, o modo de descarga com potência constante possui a maior eficiência (maior vida útil da carga da bateria).
- Capacidade da bateria depende do modo de descarga.

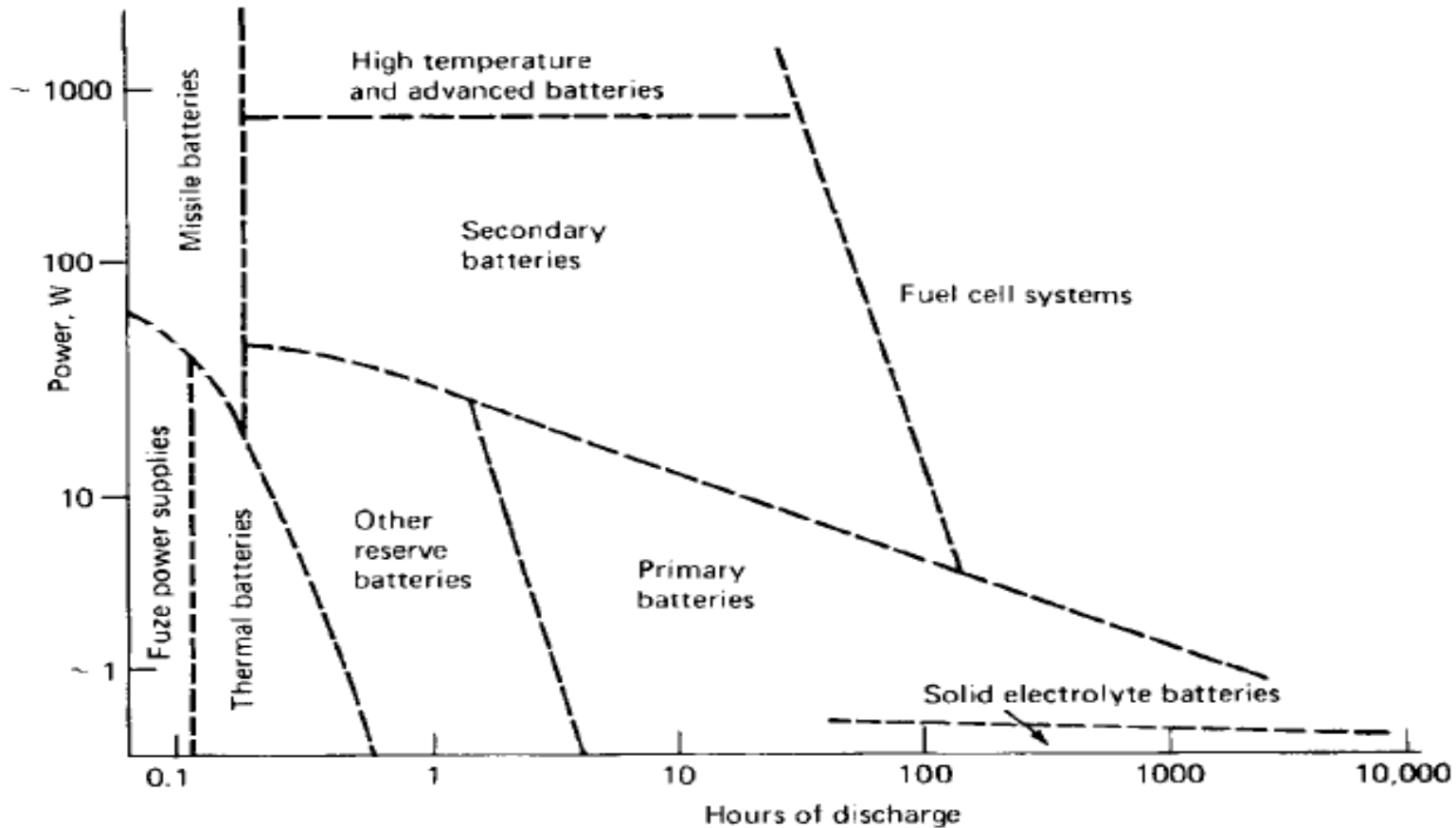


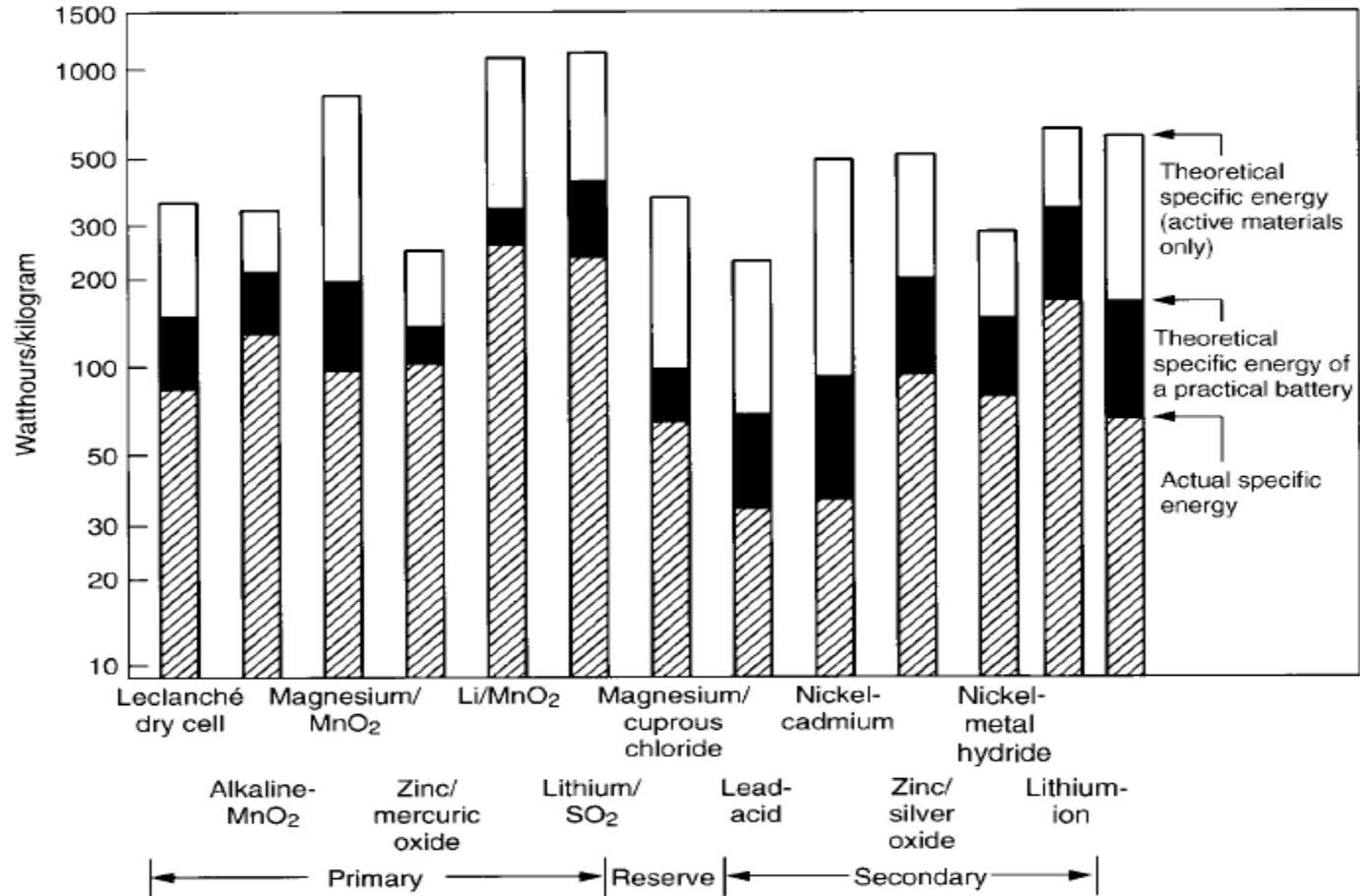
Tipos:
P = Primária
S = Secundária



Auto Descarga (Vida Útil de Prateleira)



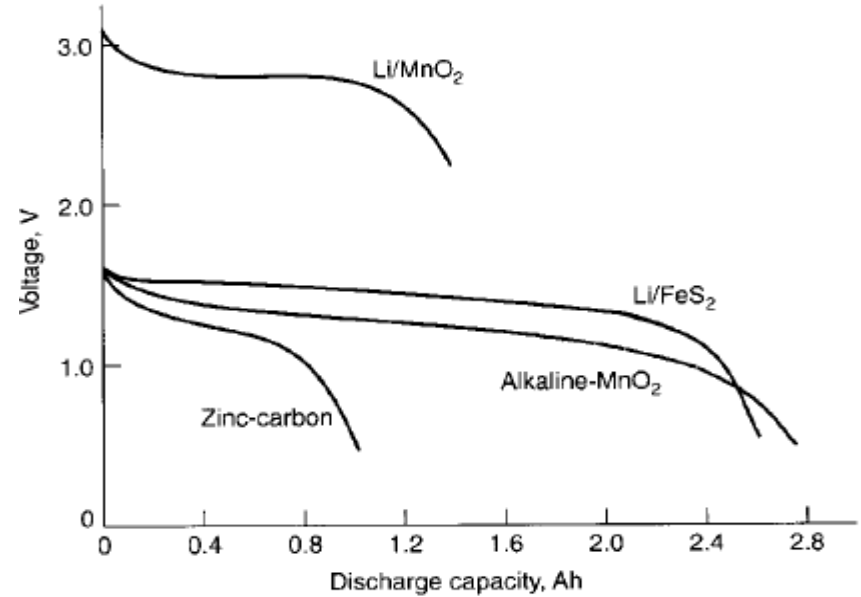
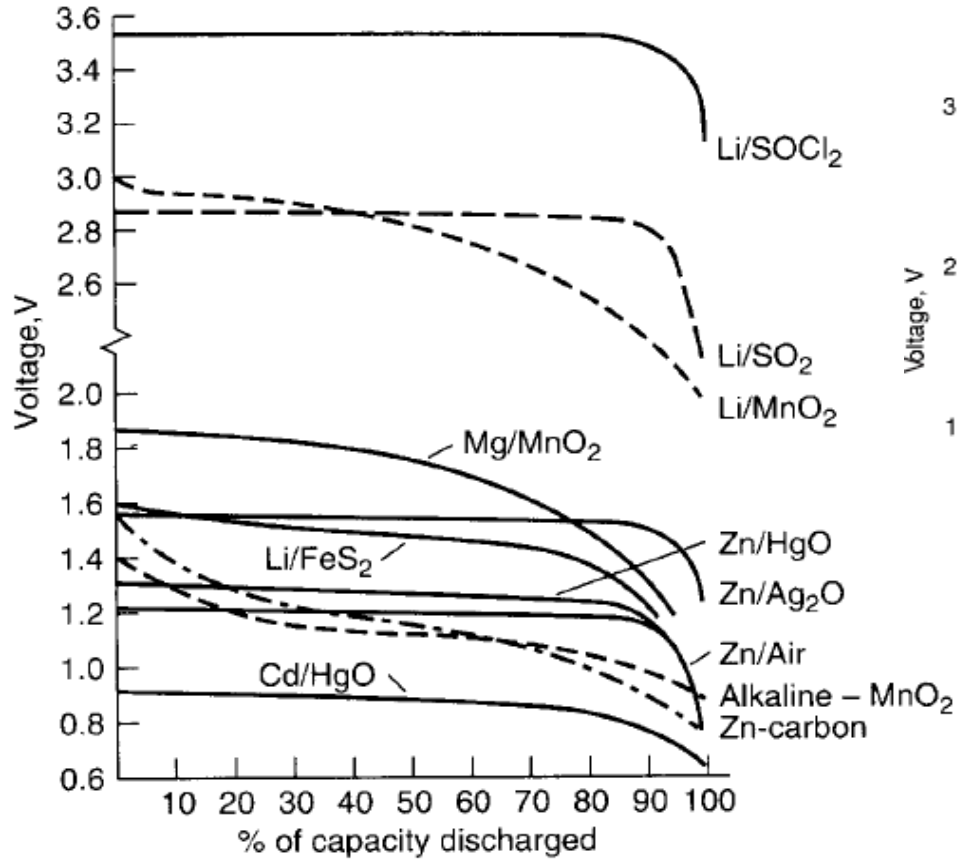




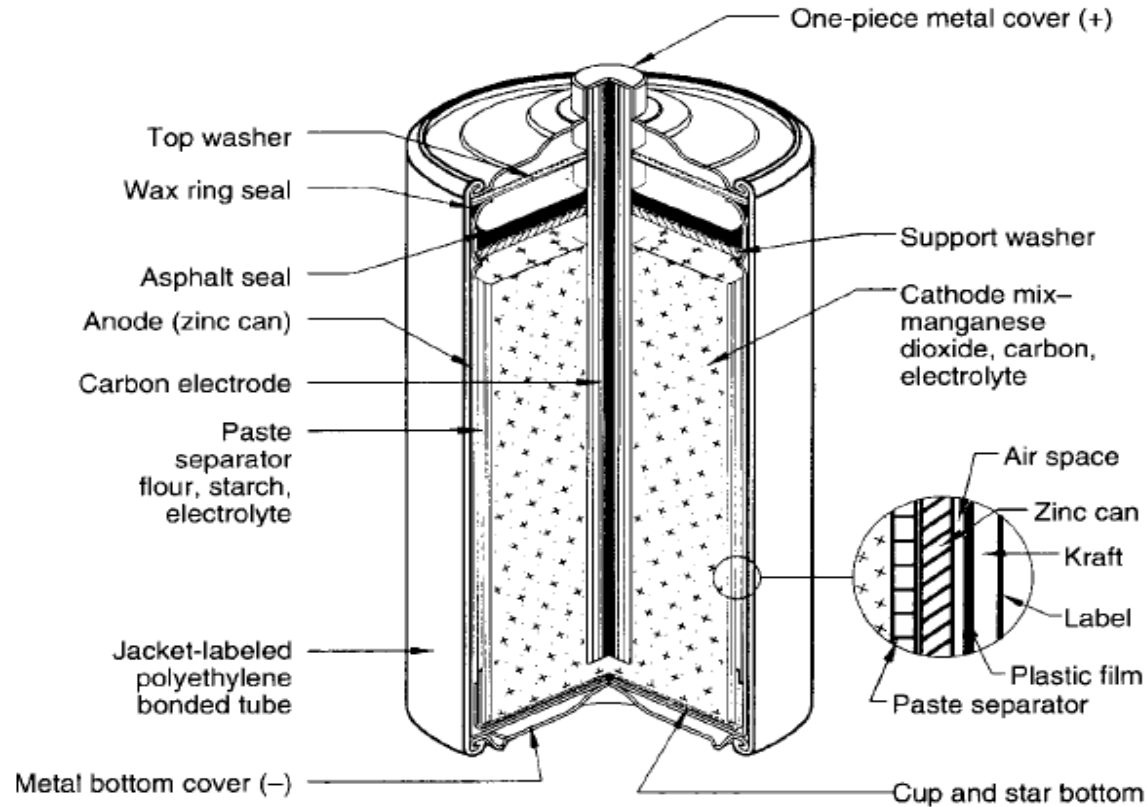
Células Primárias

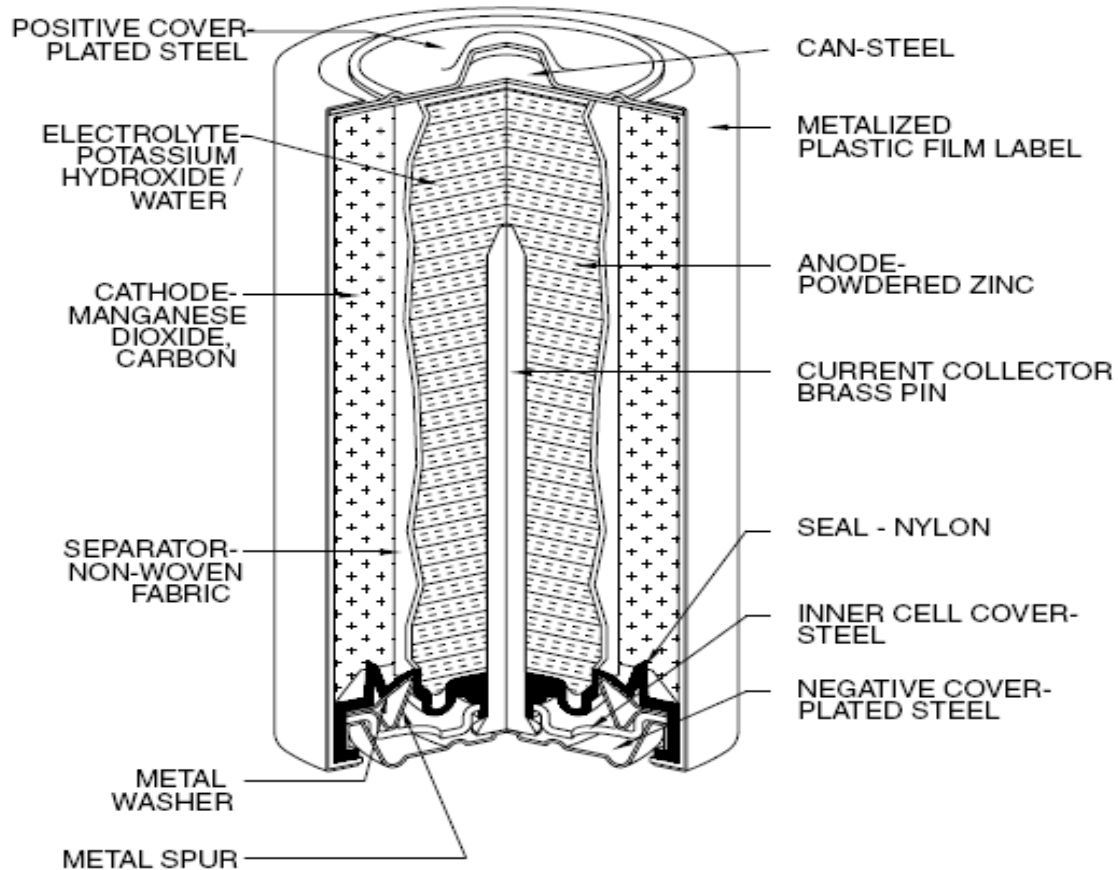


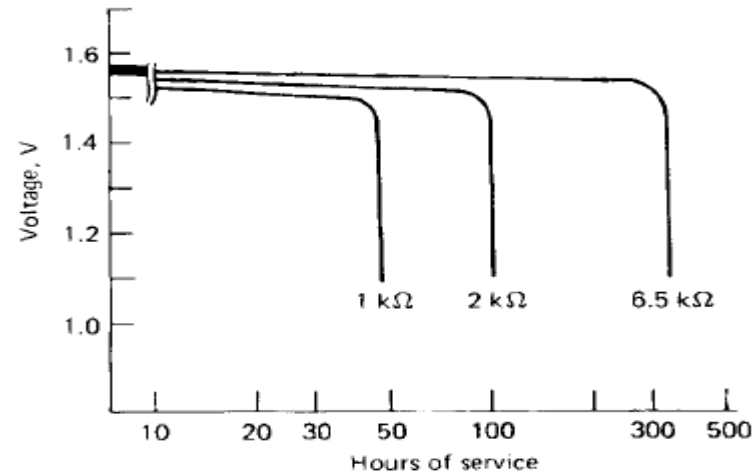
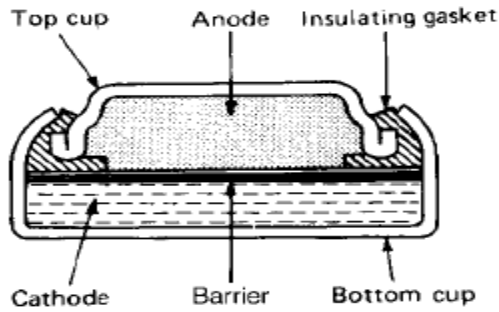
Tipo	Características	Aplicações
Zn-C / NH ₄ Cl (Zn-MnO ₂ , Leclanché)	Baixo custo, variedade de tamanhos	Brinquedos, lanternas, produtos de consumo de vida útil curta
Zn-MnO ₂ +KOH (Alcalina)	Excelente capacidade, custo moderado, elevada vida útil	Uso geral em equipamentos portáteis, sem fio, altas e baixas temperaturas
Lítio	Alta capacidade, longa vida útil e de prateleira	Backup de memórias RAM, relógios
Zn-Ag ₂ O (Prata)	Maior capacidade por peso, descarga com tensão constante	Relógios, próteses auditivas



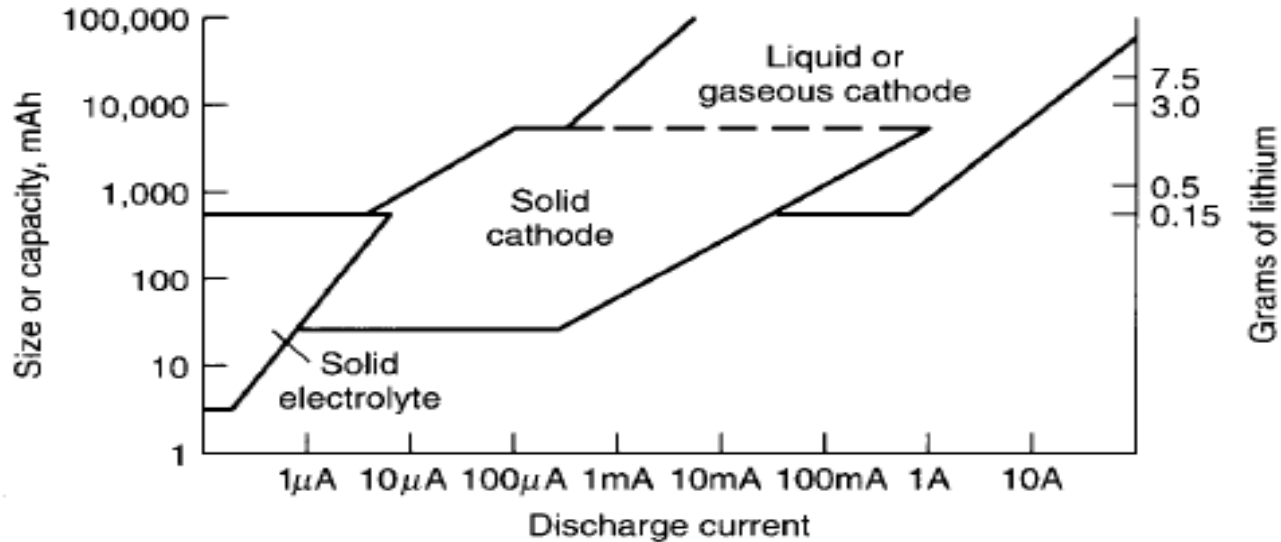
Pilhas tamanho AA







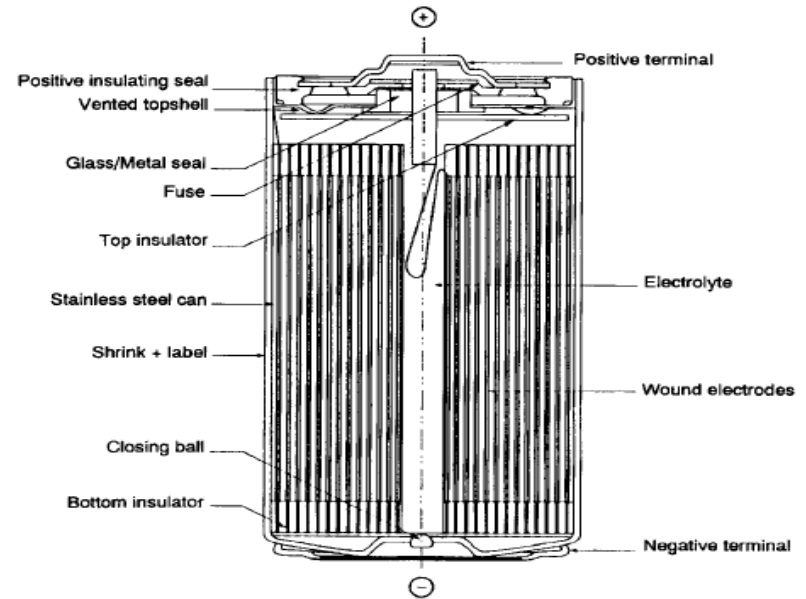
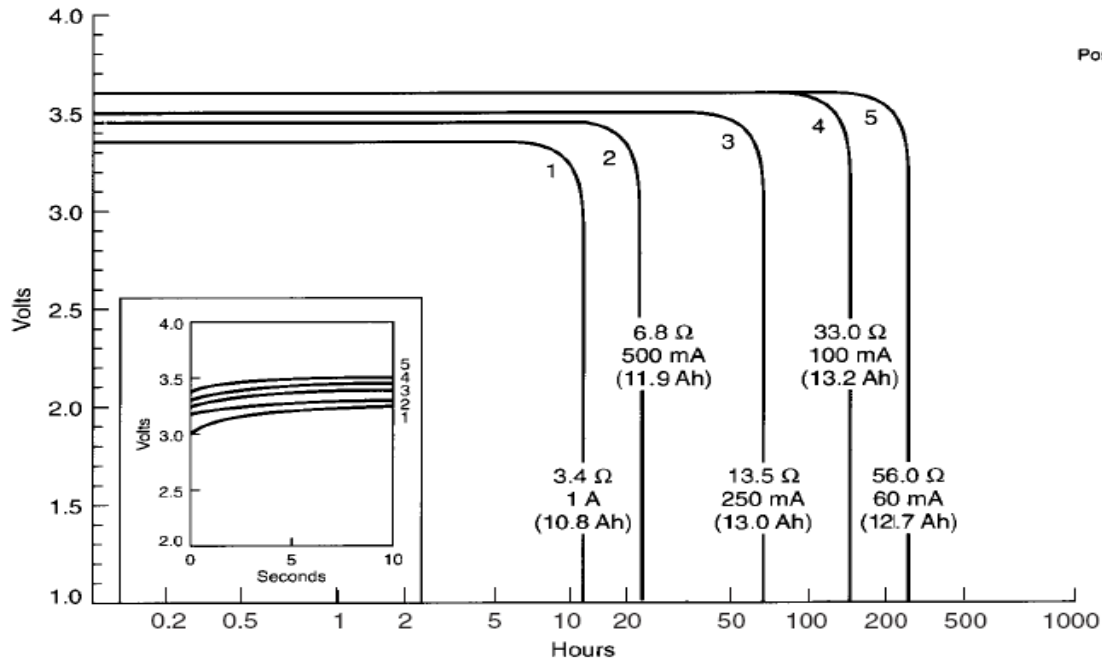
Descarga com
resistência constante



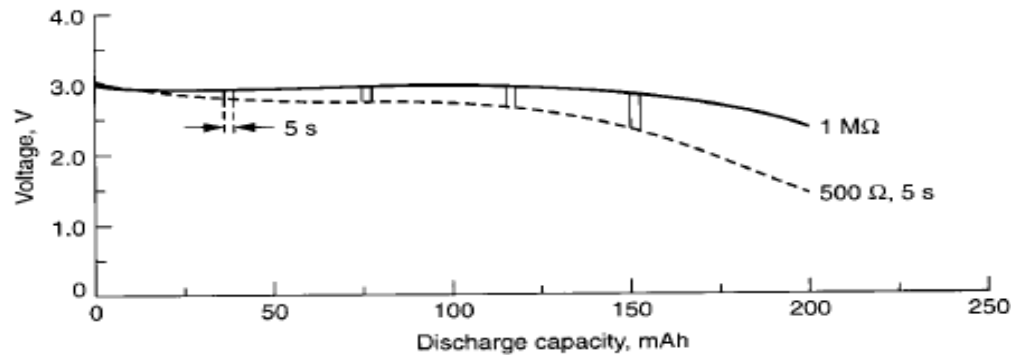
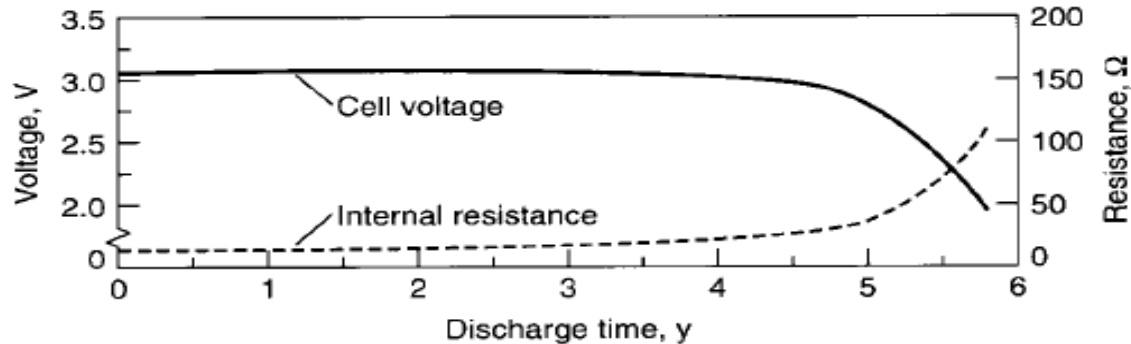
Eletrólito sólido: Li-LiI(Al₂O₃)/PbI₂/Pb (1,9V) etc.

Catodo sólido: Li-MnO₂ (3,0V) , Li-FeS₂ (1,5V), Li-CuO (1,5V) etc.

Catodo Solúvel: Li-SO₂ (3,0V), Li-SOCl₂ (3,6V), Li-SO₂Cl₂ (3,9V) etc.

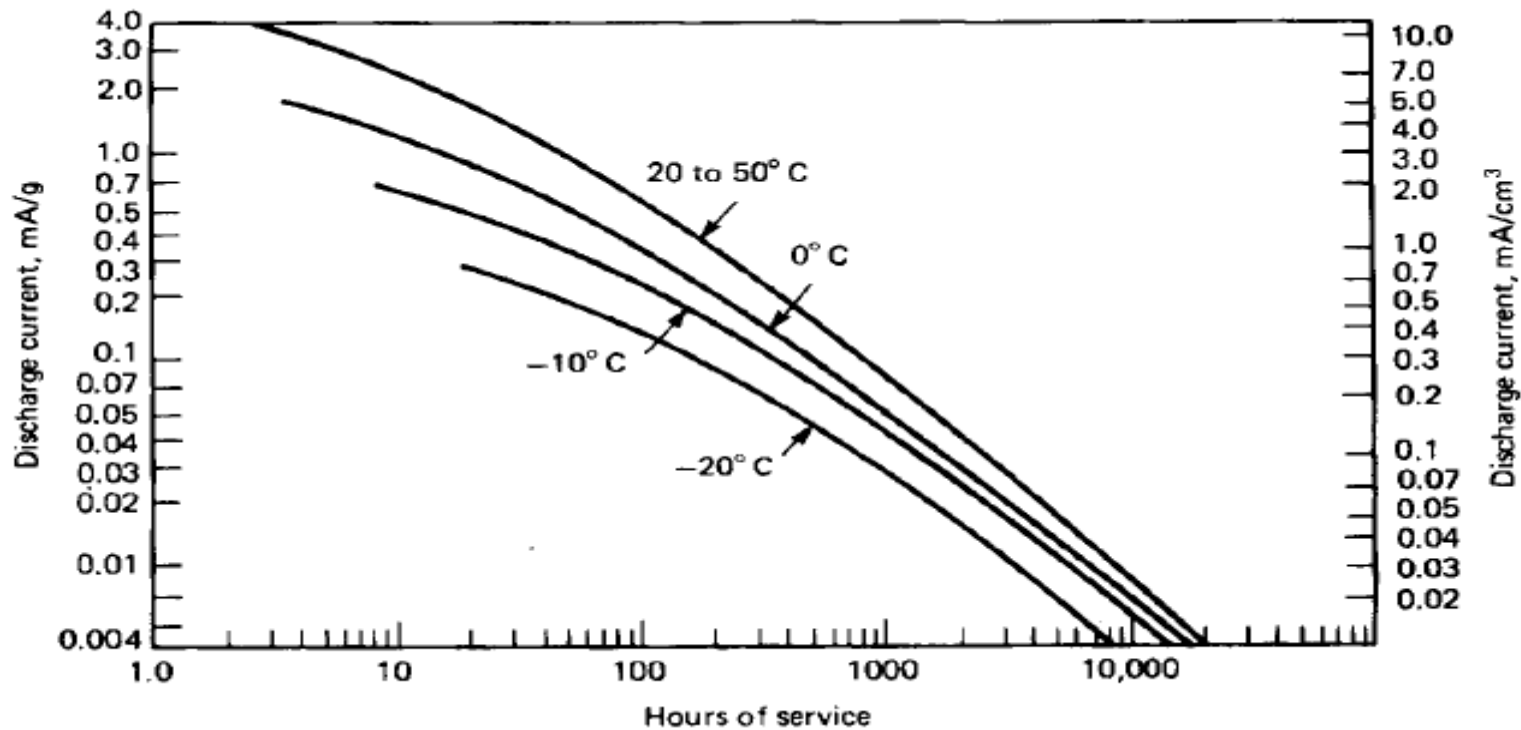


Célula Li-SOCl₂ (3,6V), tamanho "D",



Células Li-MnO₂ (3,0V),
tamanho CR2032

Células Li-MnO₂ (3,0V),
tamanho CR2032

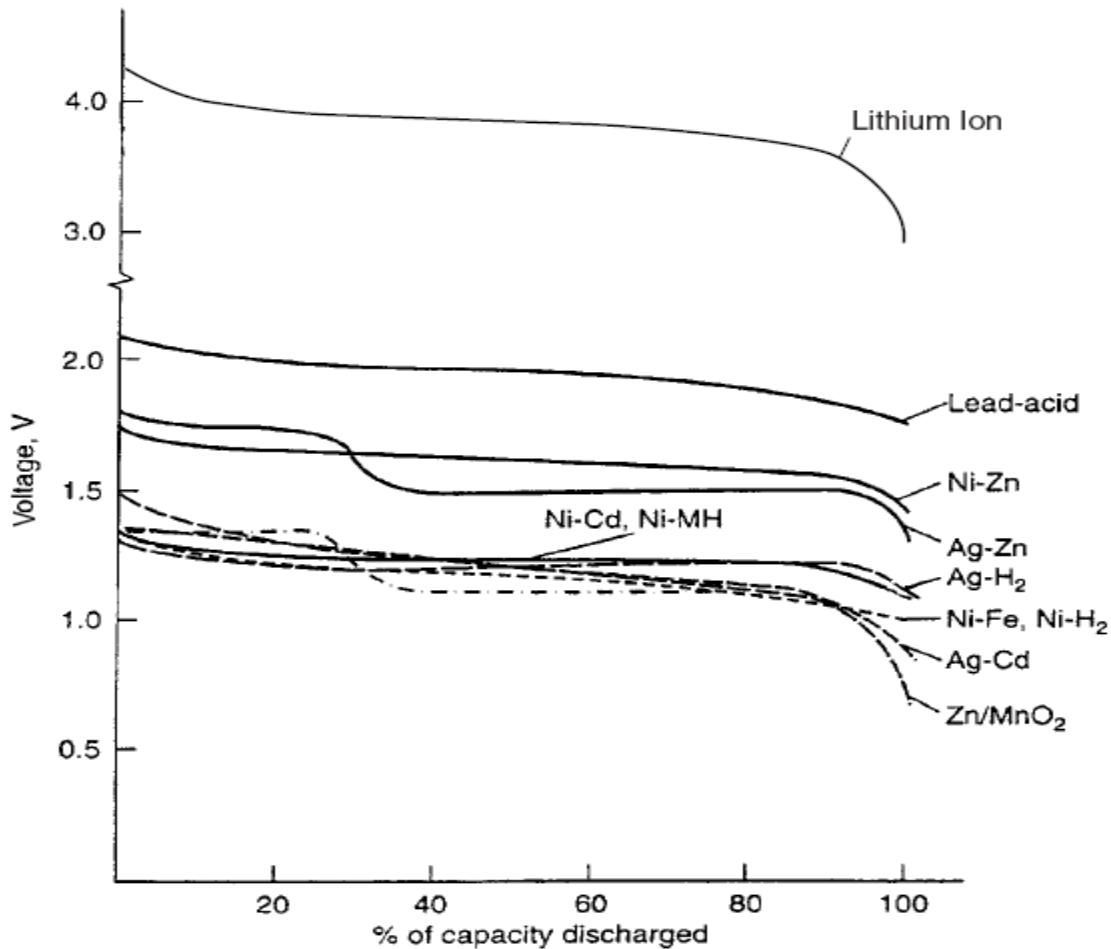


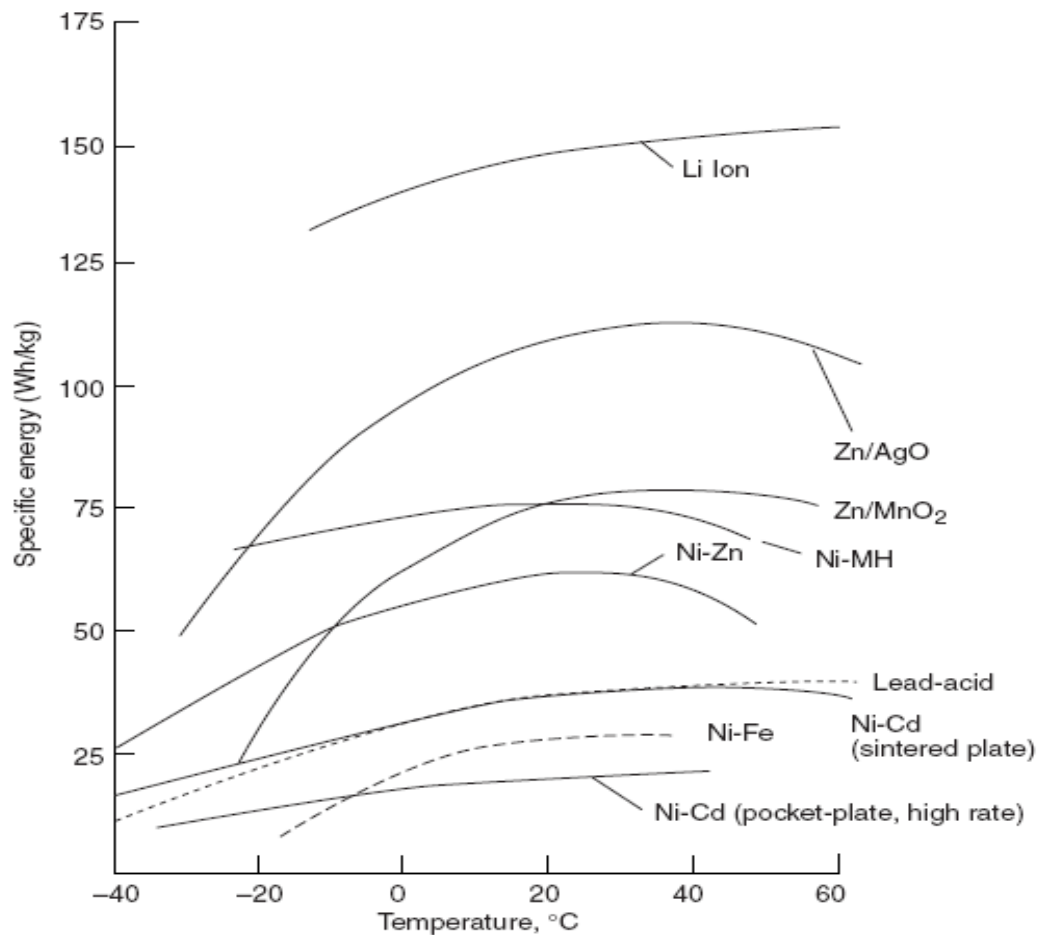
Células Secundárias

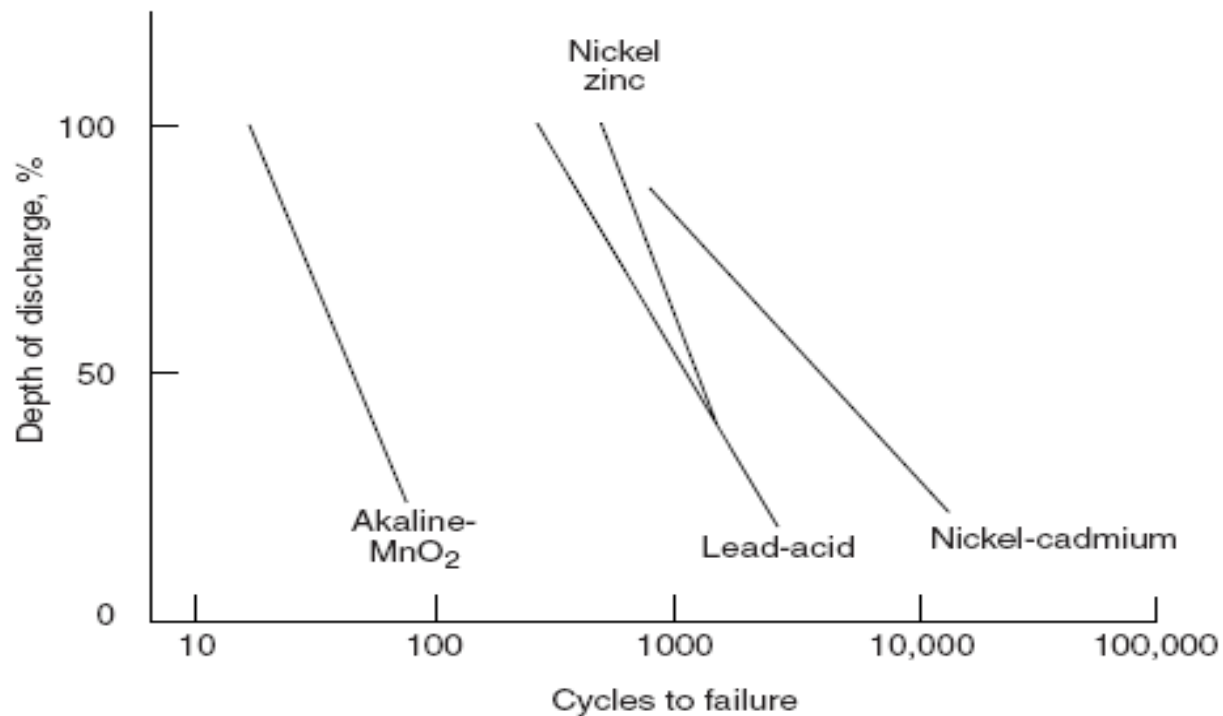


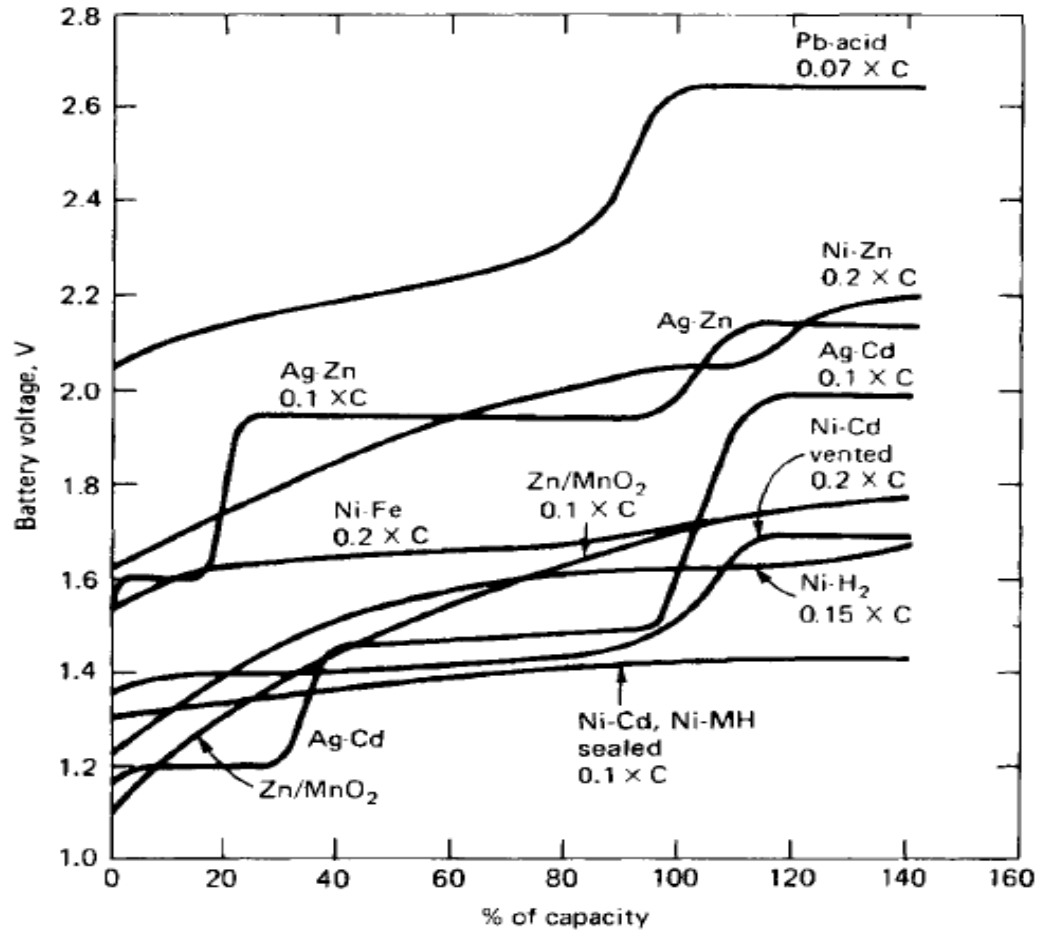
Tipo	Características	Aplicações
Chumbo-ácido	Baixo custo, bom desempenho em baixas temperaturas, alta capacidade de descarga	Veículos, “No-Breaks”, energia solar/eólica, barcos
Níquel-Cádmio	Baixo custo, bom desempenho em baixas temperaturas, longa vida útil	Ferramentas portáteis, equipamentos de comunicação, substituição de pilhas alcalinas
Níquel – Hidreto Metálico	Selada, capacidade maior, menores problemas ecológicos	Idem, veículos elétricos, aparelhos de consumo

Tipo	Características	Aplicações
Níquel - Ferro	Durável, longa vida, alta robustez, baixa capacidade específica	Aplicações estacionárias, material ferroviário
Níquel - Hidrogênio	Longa vida com descargas profundas	Aeroespaciais, satélites
Níquel – Zinco	Alta capacidade específica, longa vida	Veículos elétricos
Lítio - Íon	Alta capacidade específica, longa vida, carga rápida	Equipamentos e ferramentas portáteis, veículos elétricos, aeroespaciais







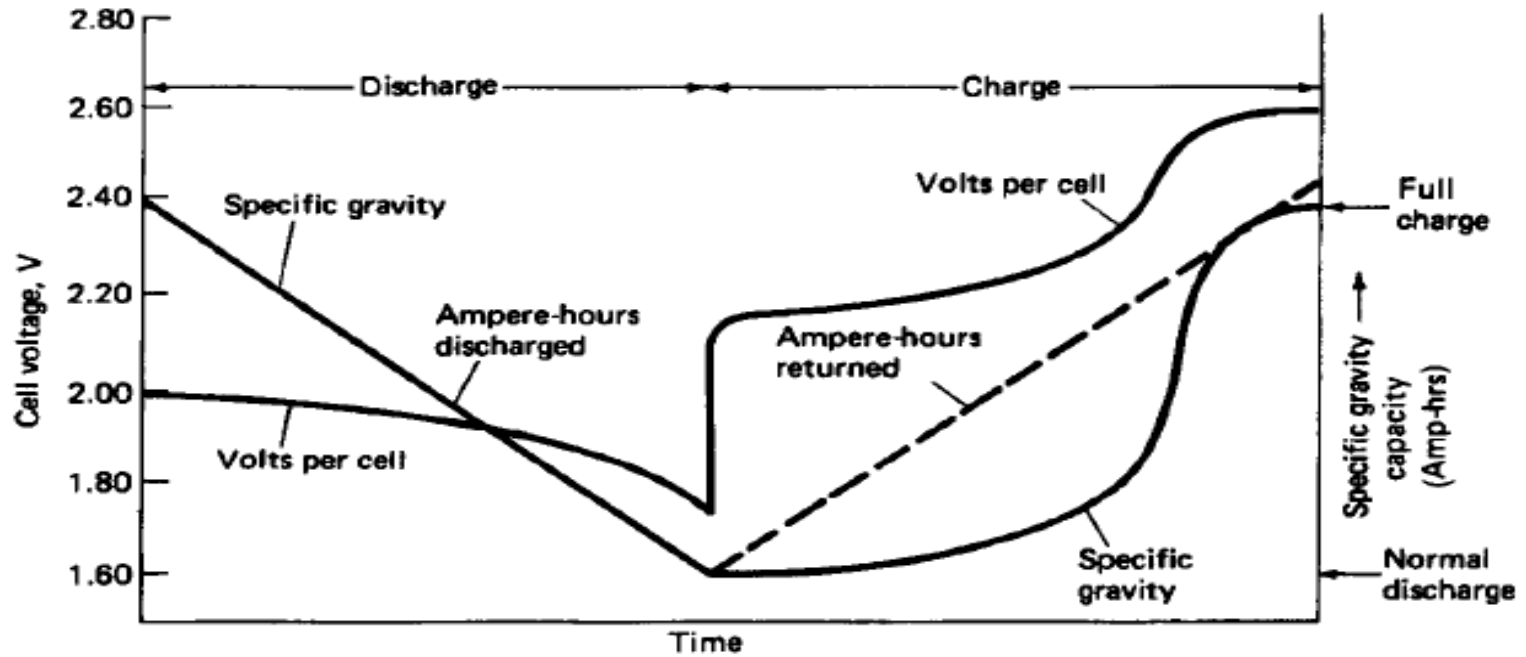


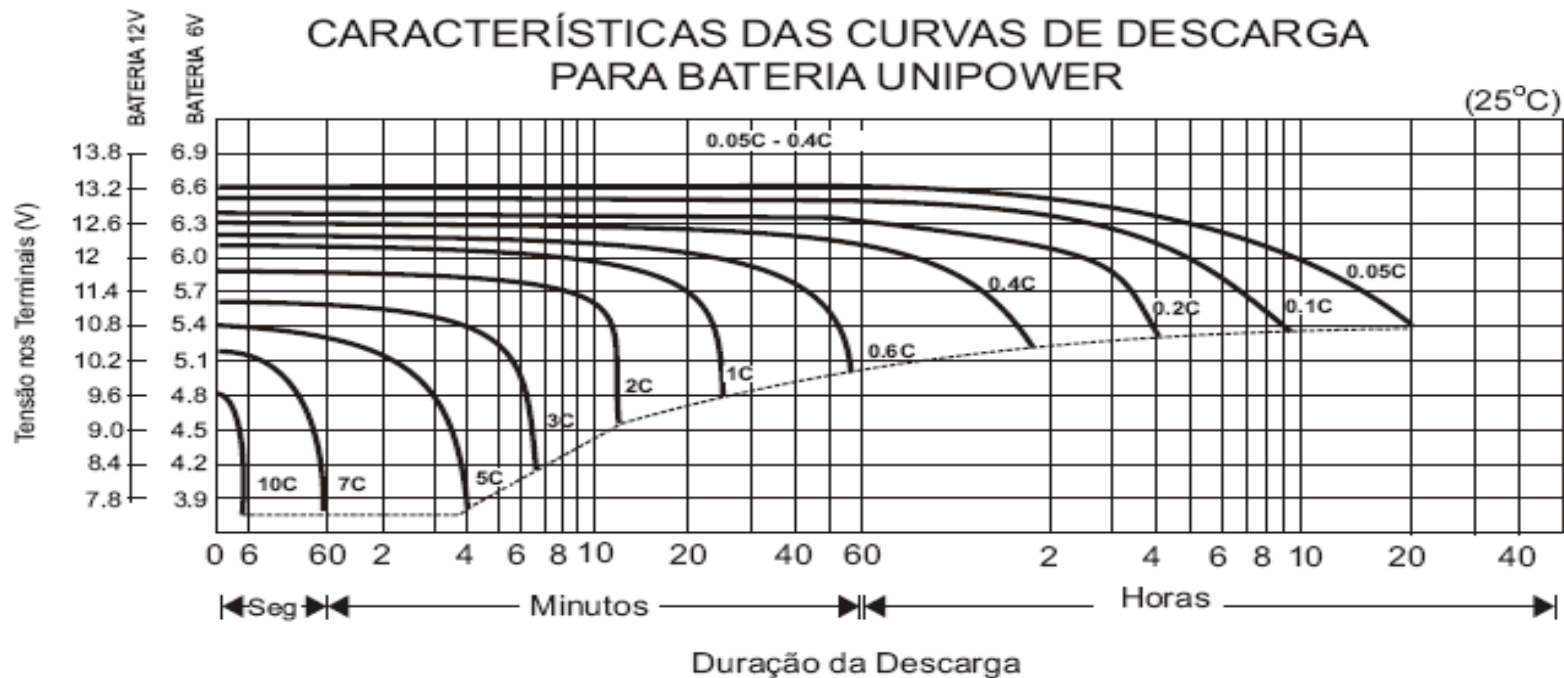
Carga a corrente constante

Tipo	Método recomendado	Corrente de carga (xC)	Tolerância a sobre-carga	Faixa de temperatura	Eficiência (Wh, %)
Li - Ion	CC, TC	0,2	Não	-20 ~ +50	95
Pb - PbO	CC, TC	0,07	Boa	-40 ~ +50	75
Ni - Cd	CC, TC	0,2	M. boa	-50 ~ +40	60
“ selada	CC	0,1 ~ 0,3	M. boa	0 ~ 40	60
Ni – Zn	CC, TC	0,1 ~ 0,4	Boa	-20 ~ +40	70
Ag - Zn	CC	0,05 ~ 0,1	Fraca	0 ~ +50	75
Zn – MnO ₂	TC	0,01 ~ 0,2	Boa	+10 ~ +30	60

CC = Corrente Constante

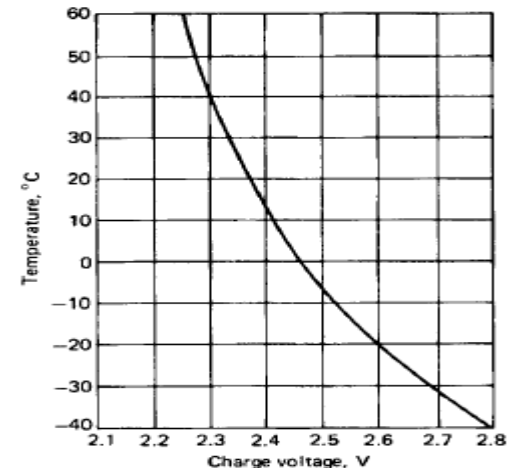
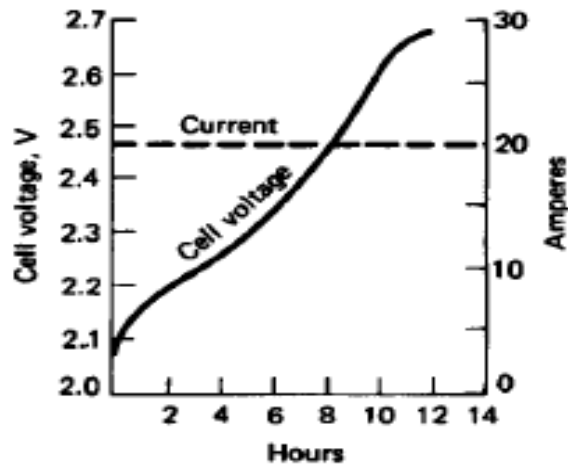
TC = Tensão Constante



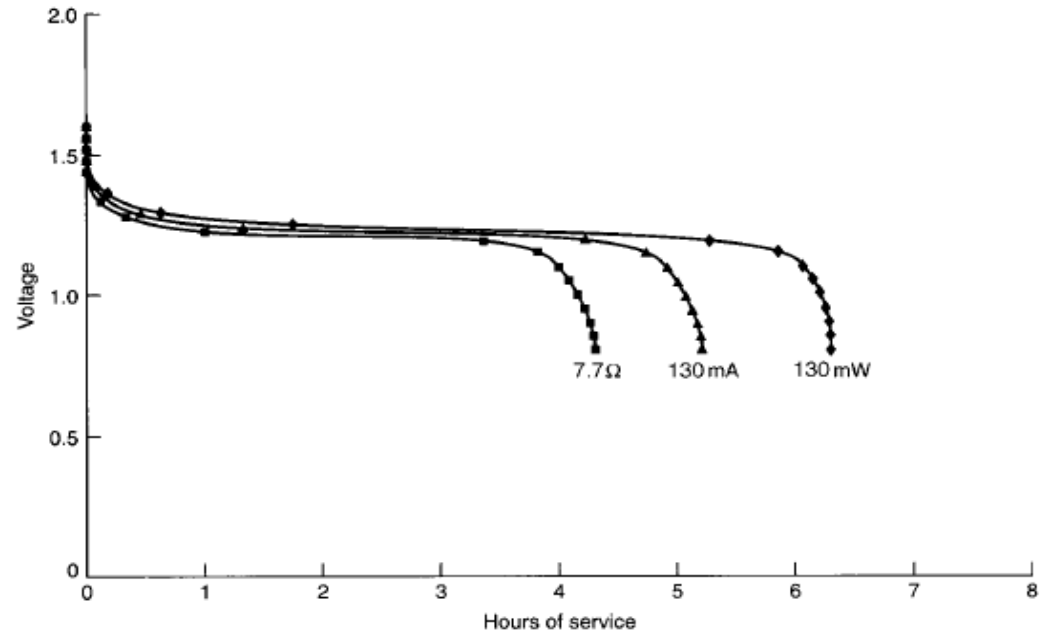
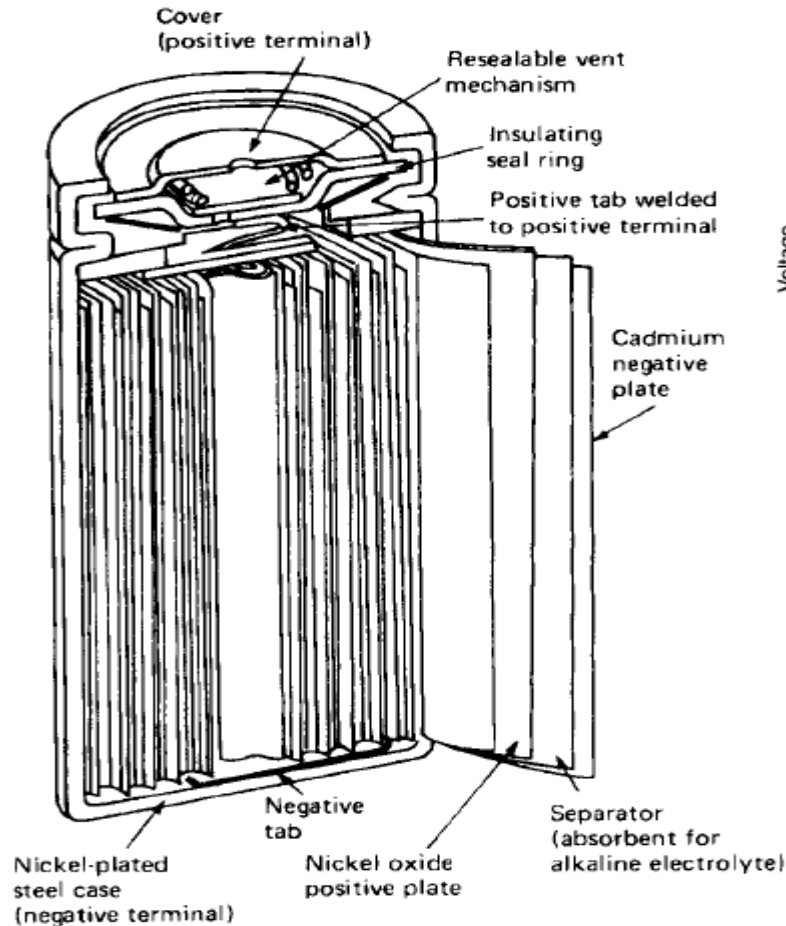


- Corrente constante $0,1 \times C$ (carga total em 12 h) (*)
- Corrente constante em duas etapas (8 h)
- Tensão constante (2,35V) com limitação de corrente (5h)
- Carga pulsada (medição de tensão sem carga)
- Compensação da auto descarga, a $0,01 \times C$
- Flutuação, tensão constante, $\sim 0,15V$ acima da tensão em aberto (**)

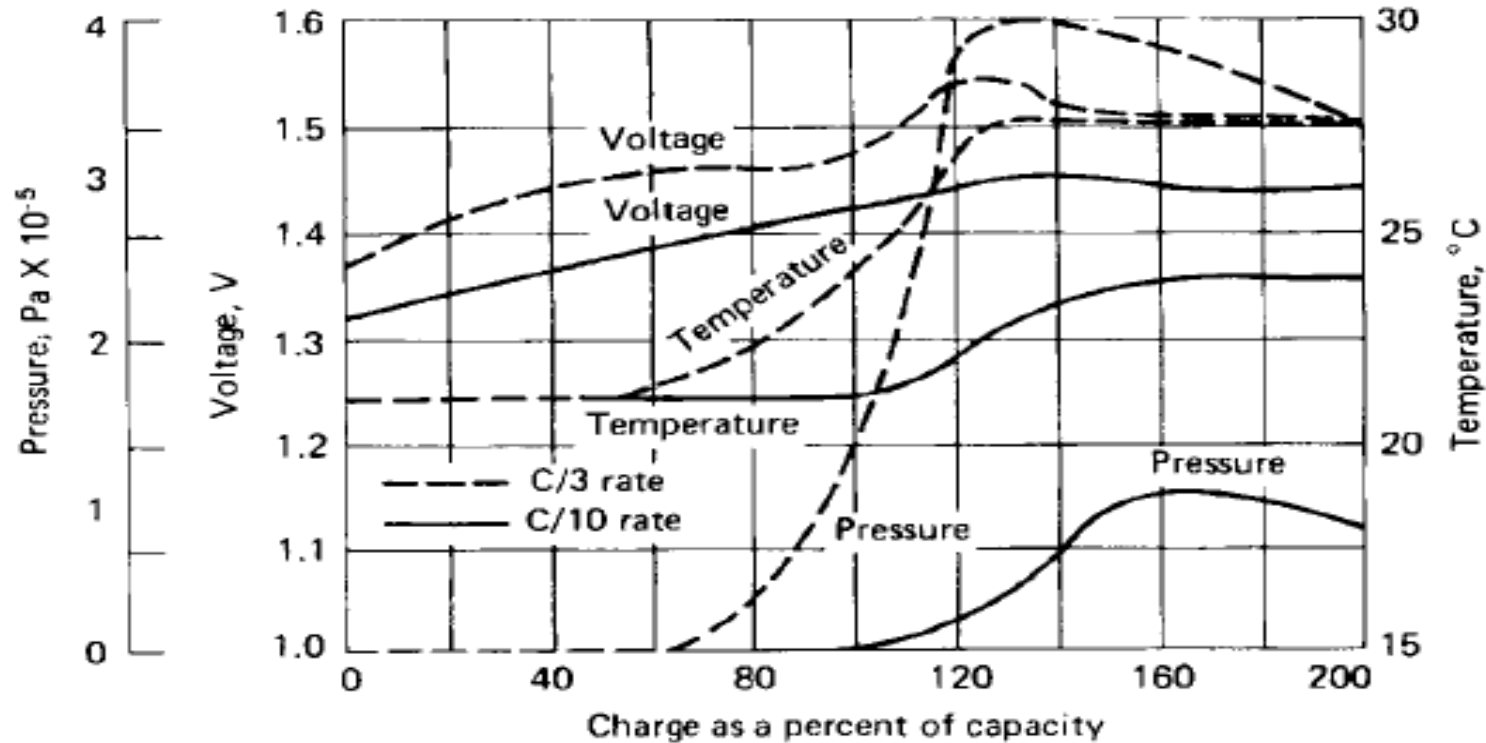
(*)



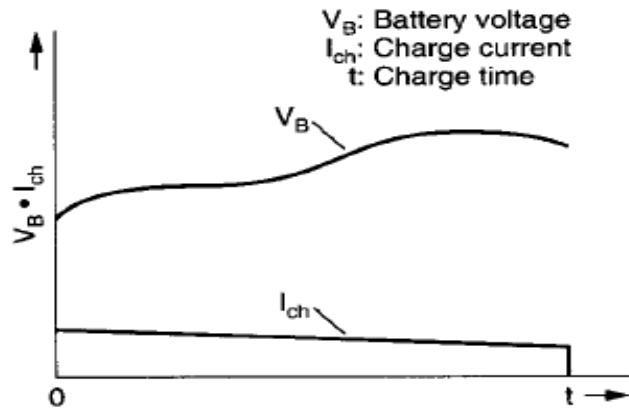
(**)



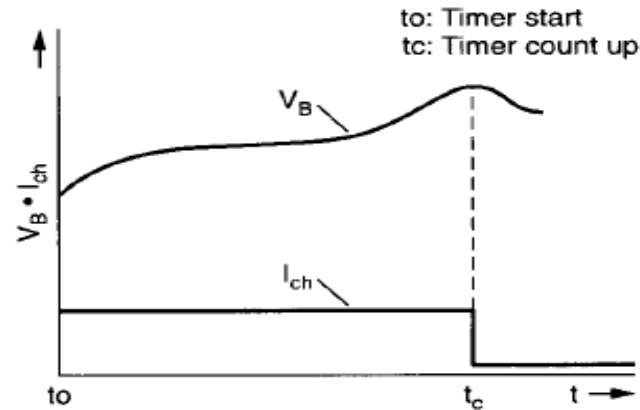
Descarga para célula tamanho
AA (650 mAh)
RC, CC, PC



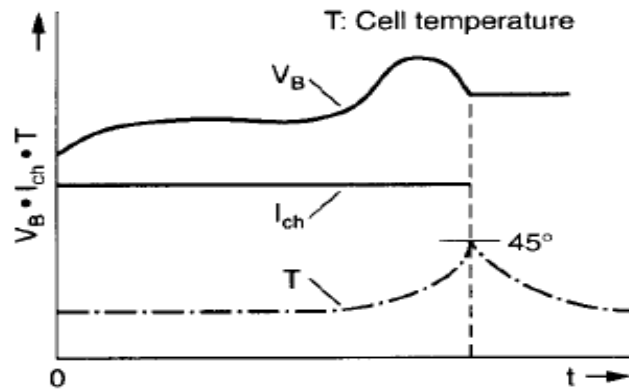
Carga de célula Ni-Cd selada



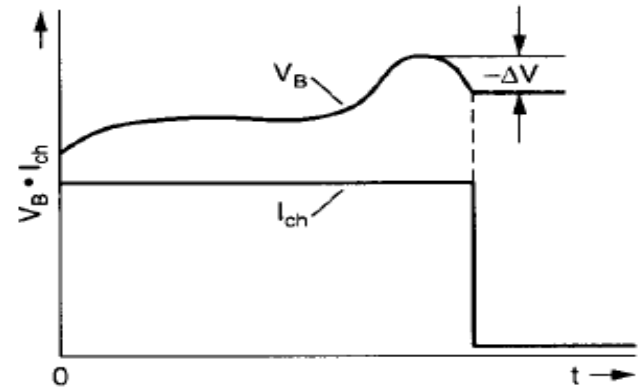
(a)



(b)



(c)



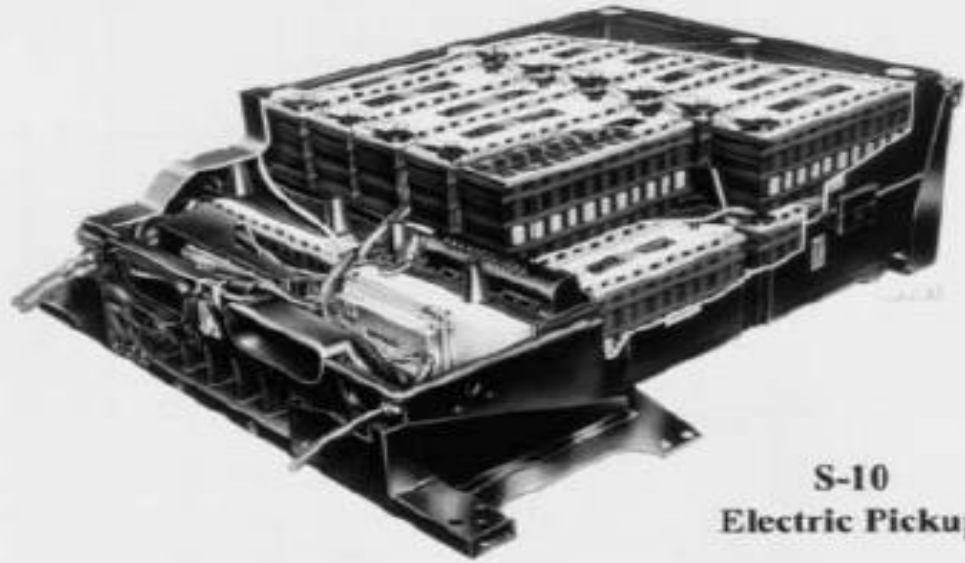
(d)

a) Tensão quase constante (carga com resistor)

b) Controle por tempo

c) Controle por temperatura

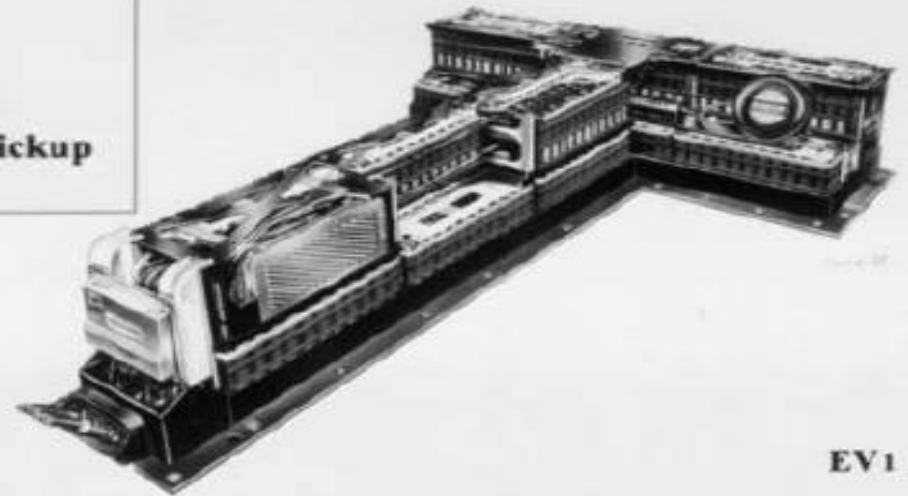
d) Controle por queda de tensão (-10 mV)



S-10
Electric Pickup

Módulos de 320V, 30 kWh

(~ 10 litros de gasolina)

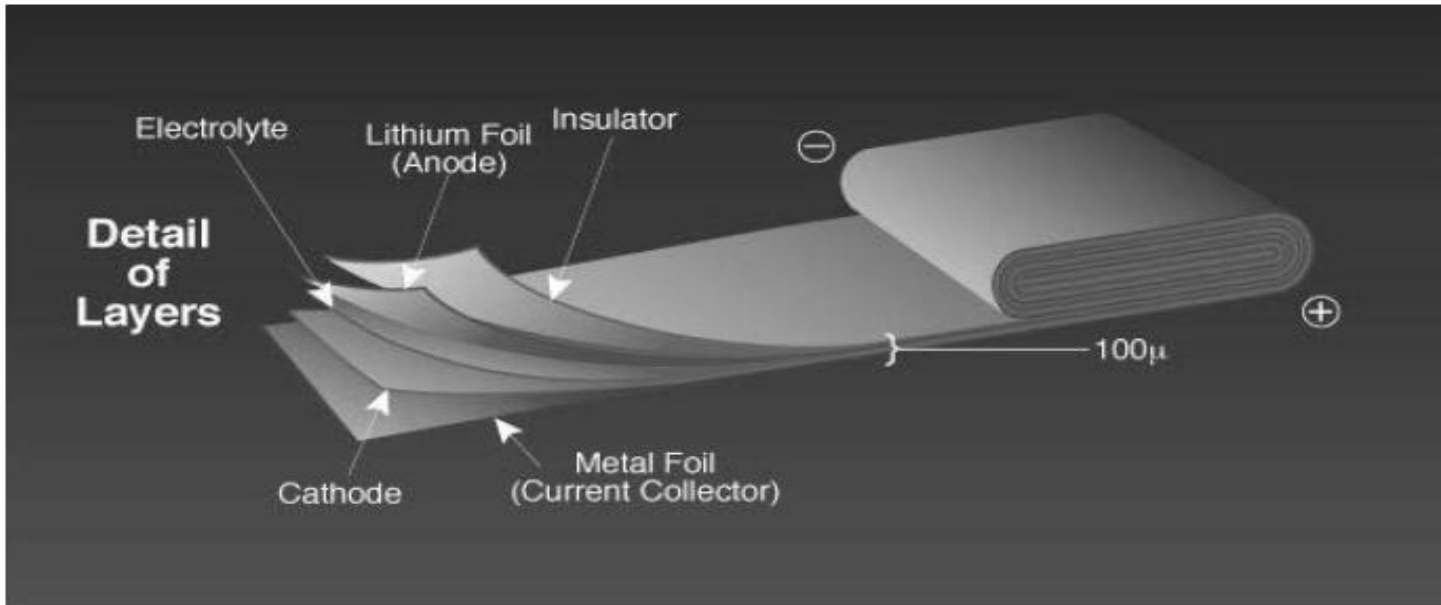


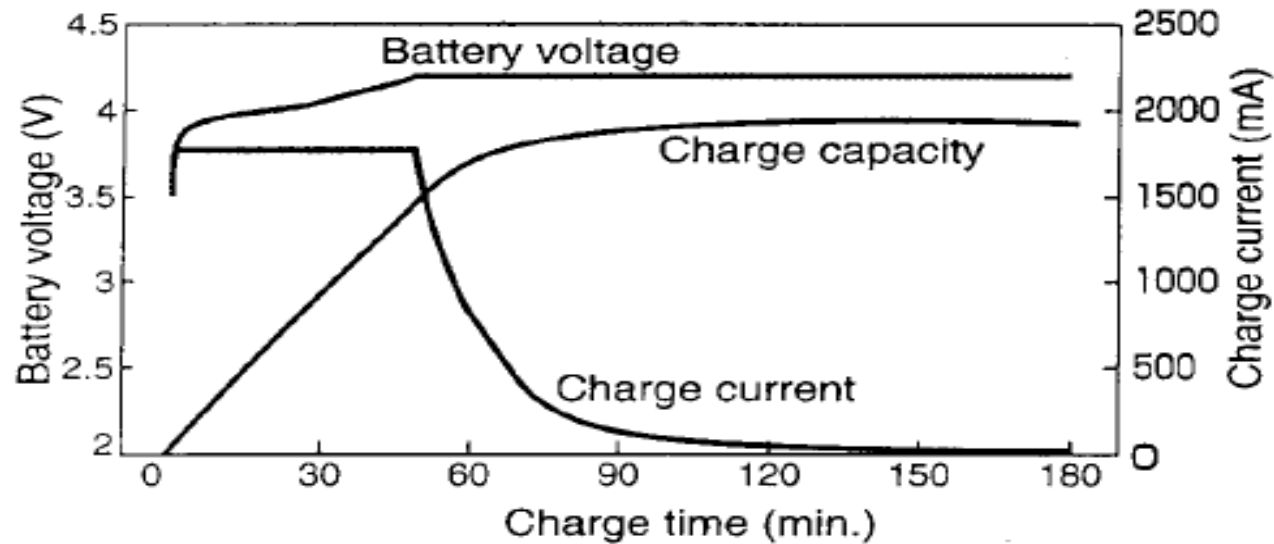
EV1

Características particulares:

- a) Alta densidade de energia e baixo peso (150 Wh/kg, 400 Wh/litro)
- b) Células de alta voltagem (até 4 V)
- c) Vida de prateleira longa (5 a 10 anos)

- d) Capacidade de corrente moderada
- e) Baixo desempenho em temperaturas reduzidas
- f) Baixa vida em número de ciclos
- g) Perigo de explosão

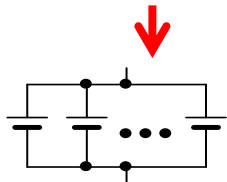




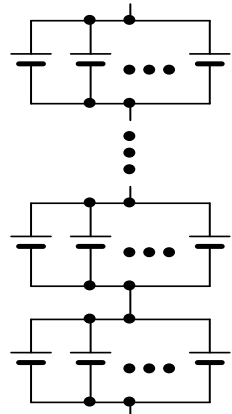
Carga a corrente constante ($1 \times C$) até 4,2 V (20 °C), depois tensão constante por 2 horas

Baterias Li-íon Automotivas: Tesla Modelo S

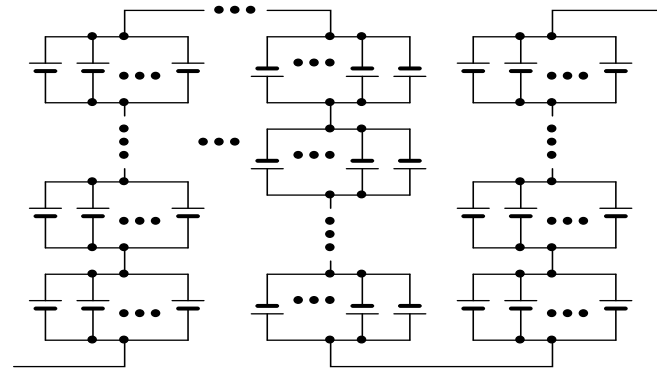
Célula 18650 (18 x 65 mm)
Li / Ni-Co-Al
3,7 V, 3400 mAh (12 Wh)



1 Grupo =
74 células
em paralelo



1 Módulo =
6 Grupos
em série

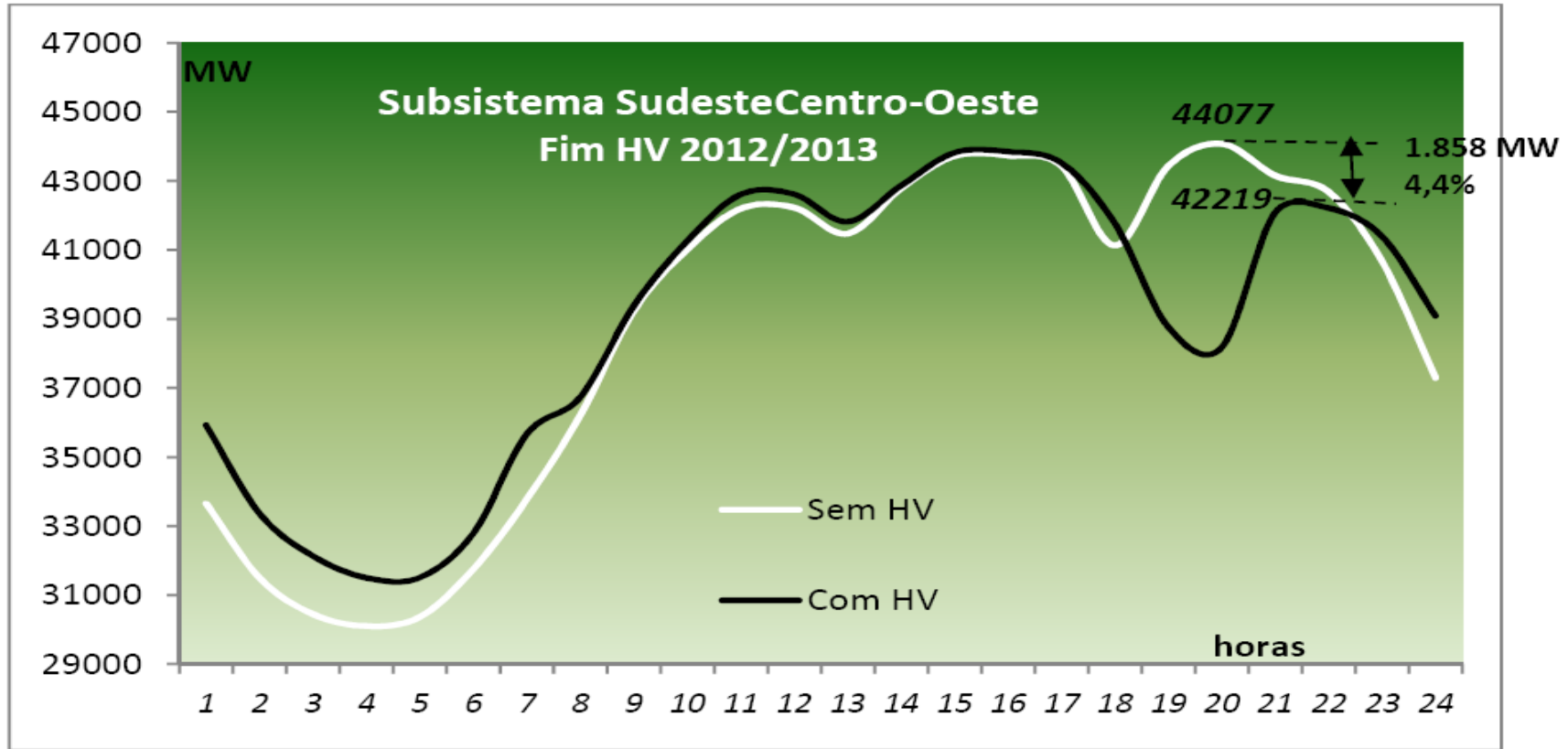


Bateria: 85 kWh (300 MJ)
16 Módulos em série = 7104 células, ~350Vcc
Peso: 540 kg (~ 5×10^5 J/kg)
Volume: ~200 litros

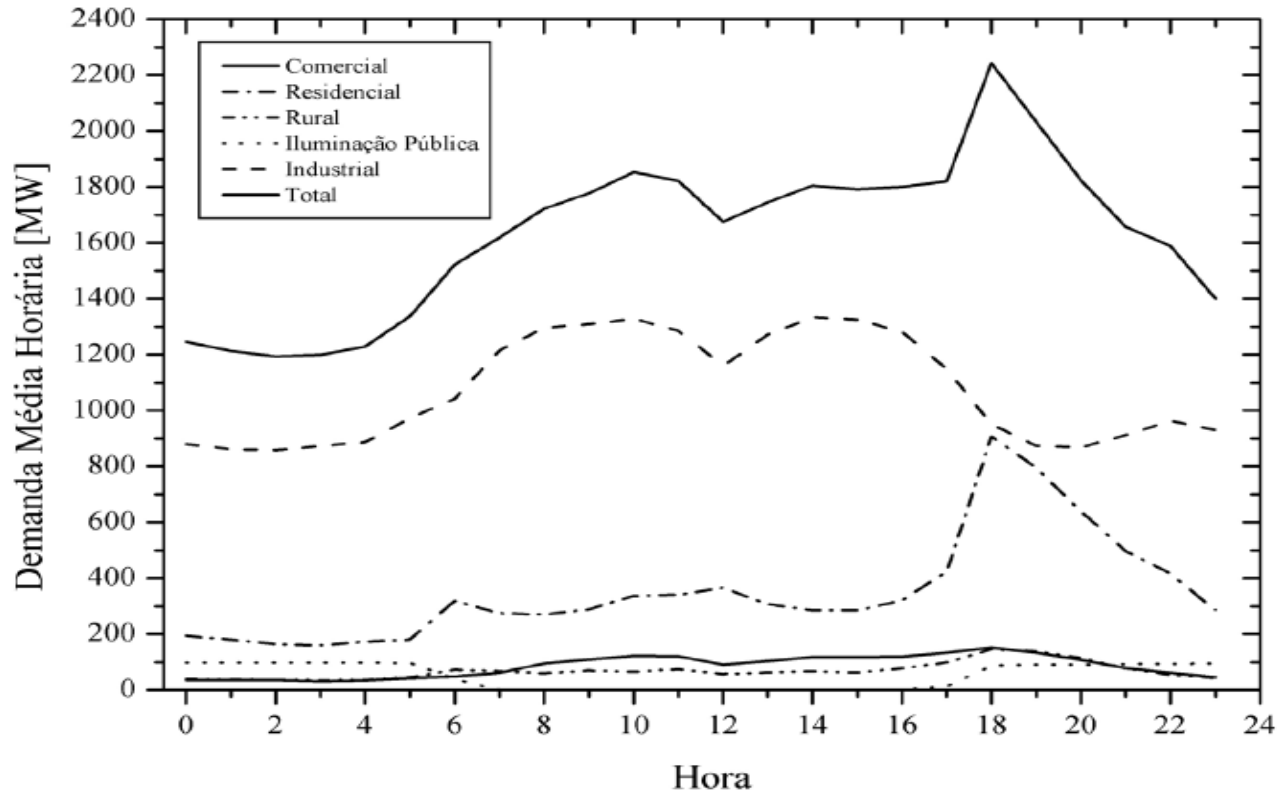




Sistema de armazenamento de energia de 48 MWh (170 GJ)
usando baterias de sódio / enxofre (alta temperatura)
(NGK, Ohito, Japão)



Fonte: ONS, 2013 – Análise do efeito do Horário de Verão



Curva de demanda desagregada por tipo de consumidor para o dia de demanda típico do ano de 2003 na região de concessão da CELESC (CELESC, 2004)

Powerwall (Tesla):

Li / Ni-Mn-Co

7 kWh, 2 kW max.

5000 ciclos

US\$ 3000,00

≈ US\$ 0,10 / kWh

Powerpack (Tesla):

Li / Ni-Co-Al

100 kWh

1000 ciclos

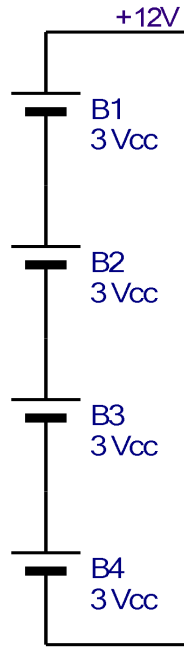
US\$ 25000,00

≈ US\$ 0,25 / kWh

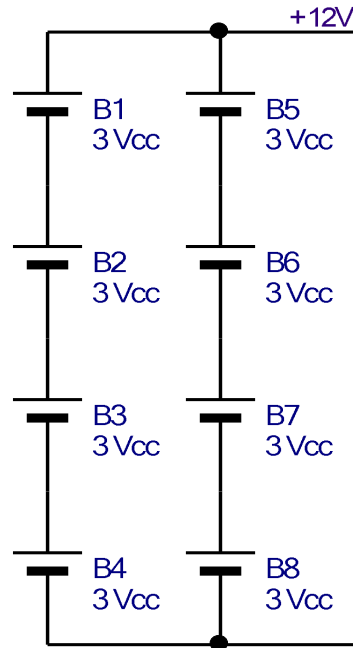


País	Total (GWh)	Por Habitante (kWh)
Estados Unidos	12.000	39,2
China	9.500	7,1
Japão	2.900	23,4
Rússia	2.800	20,0
Índia	2.400	2,1
Canadá	1.700	51,5
Brasil	1.400	7,0
Etiópia	10	0,12
Mundo	55.600	8,18

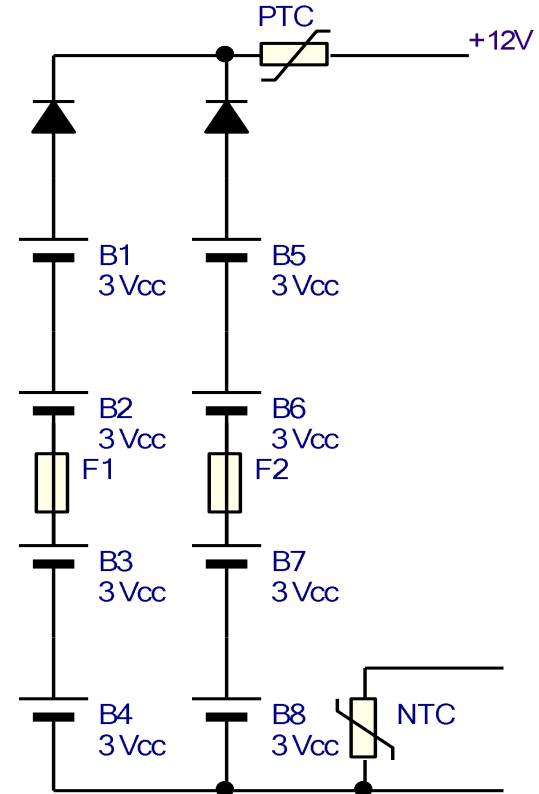
Uso de Baterias em Circuitos Eletrônicos



Série



Série-paralelo



Série-paralelo com Diodos de proteção, fusíveis etc.

- Situações a serem consideradas:

1- Voltagem final da bateria é maior que a tensão de trabalho da carga

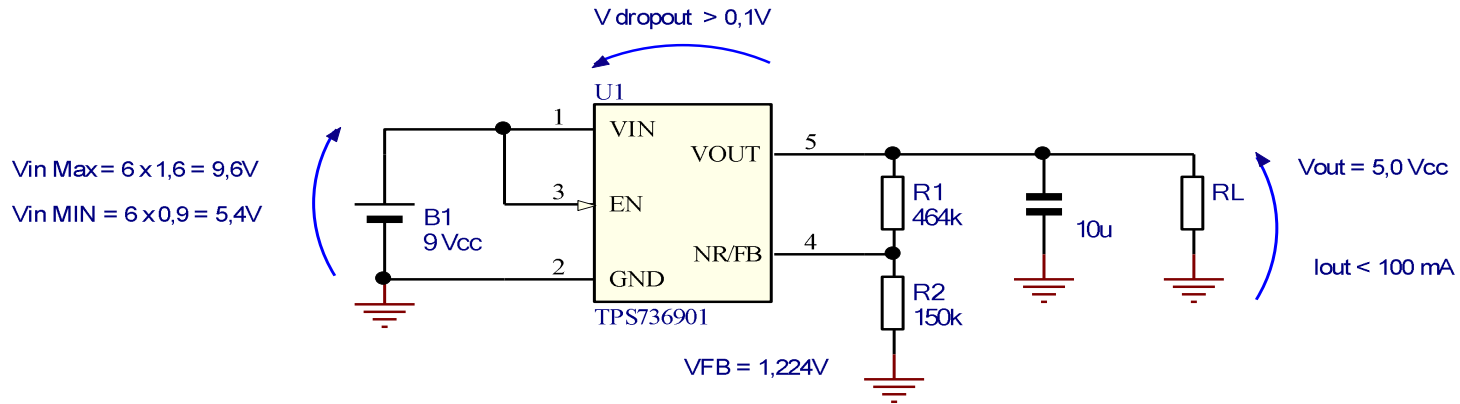
2- Voltagem máxima (inicial e/ou em carga) é menor que a tensão de trabalho da carga

3- Voltagem máxima é maior e tensão final é menor que a tensão de trabalho

4- Carga suporta voltagem máxima e mínima da bateria.

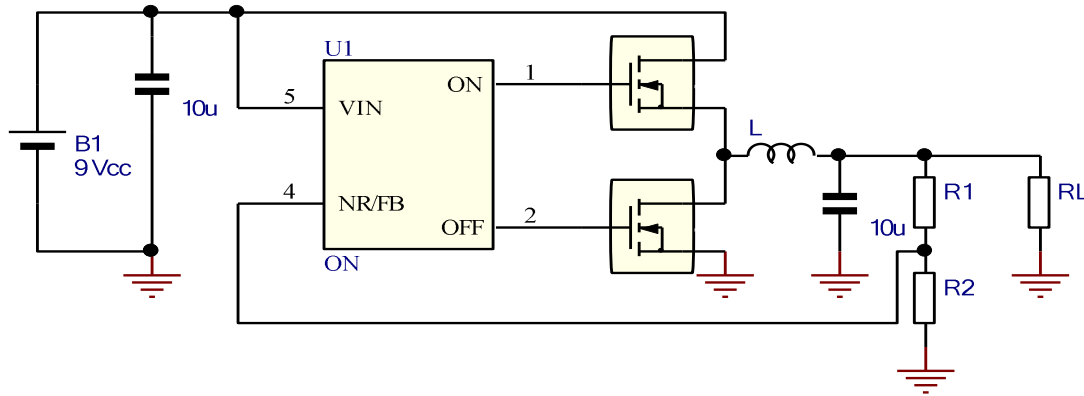
$$1) \quad V_{\text{BAT}} > V_{\text{LOAD}}$$

Ex.: Regulador linear LDO (Low Drop-Out)
(corrente constante)



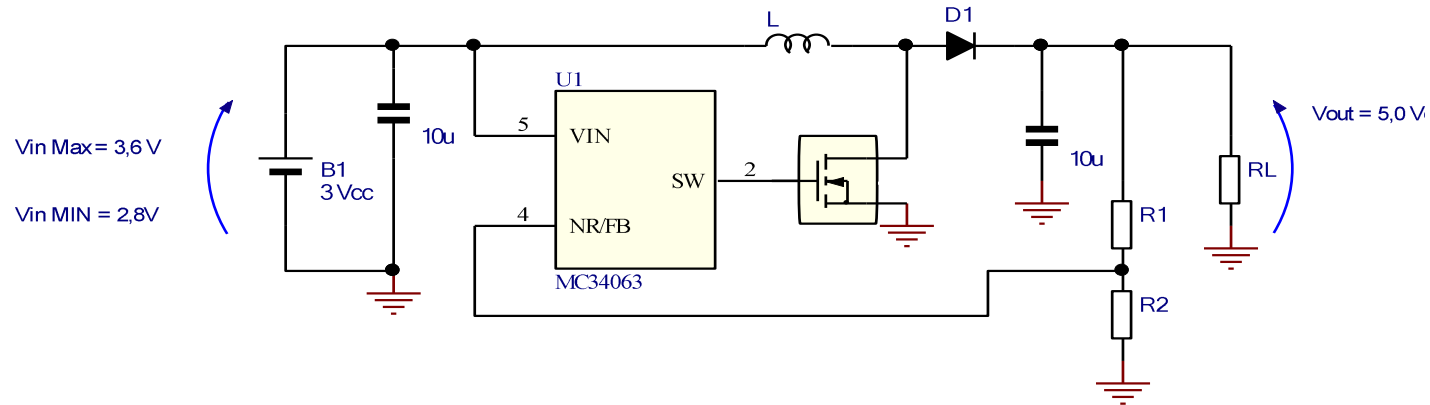
$$1) V_{BAT} > V_{LOAD}$$

Ex.: Regulador Chaveado (“Buck” ou “Step-Down”)
(potência constante)



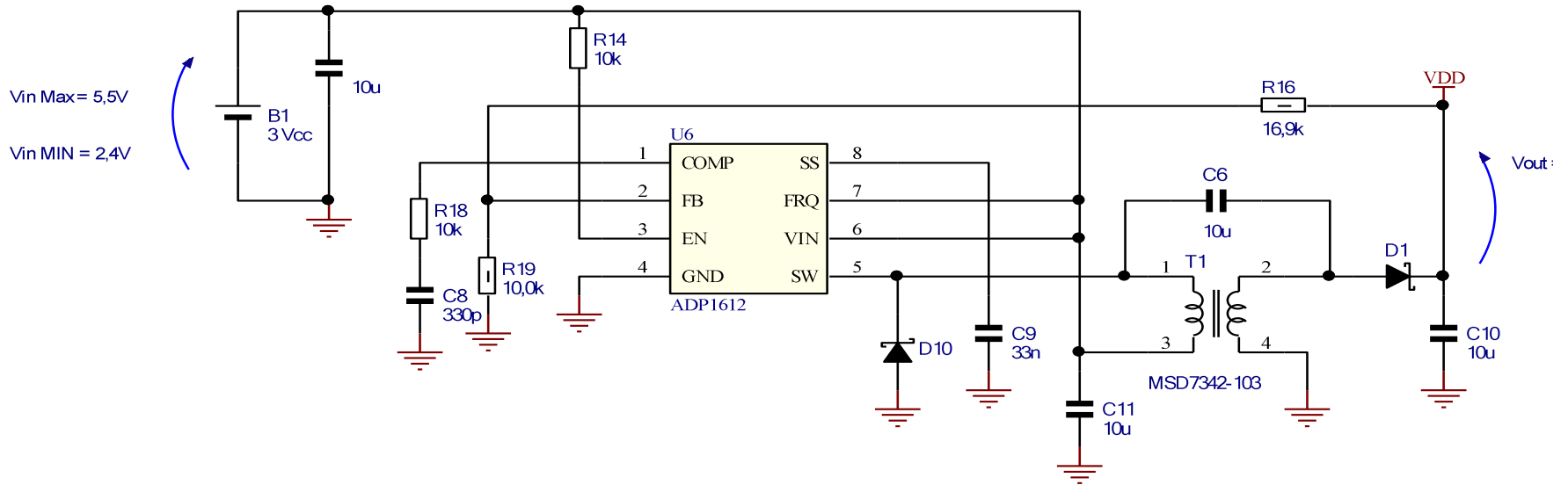
$$2) V_{\text{BAT}} < V_{\text{LOAD}}$$

Ex.: Regulador Chaveado (“Step-Up”)
(potência constante)



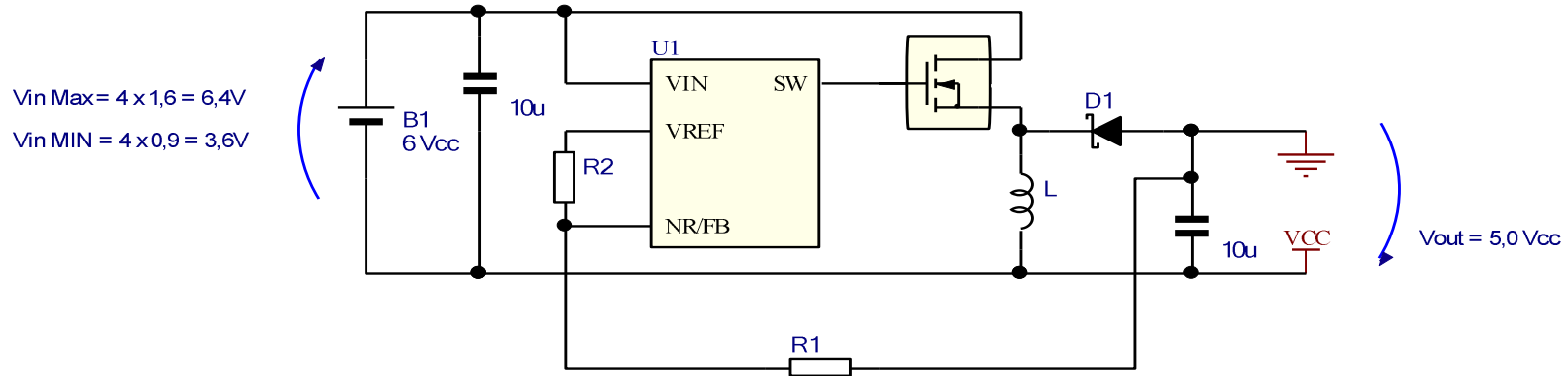
$$3) \quad V_{BAT\ MIN} < V_{LOAD} < V_{BAT\ MAX}$$

Ex.: Regulador SEPIC (“Single Ended Primary Inductance Converter”)



$$3) V_{BAT\ MIN} < V_{LOAD} < V_{BAT\ MAX}$$

Ex.: Regulador Chaveado Inversor
(bateria não aterrada)

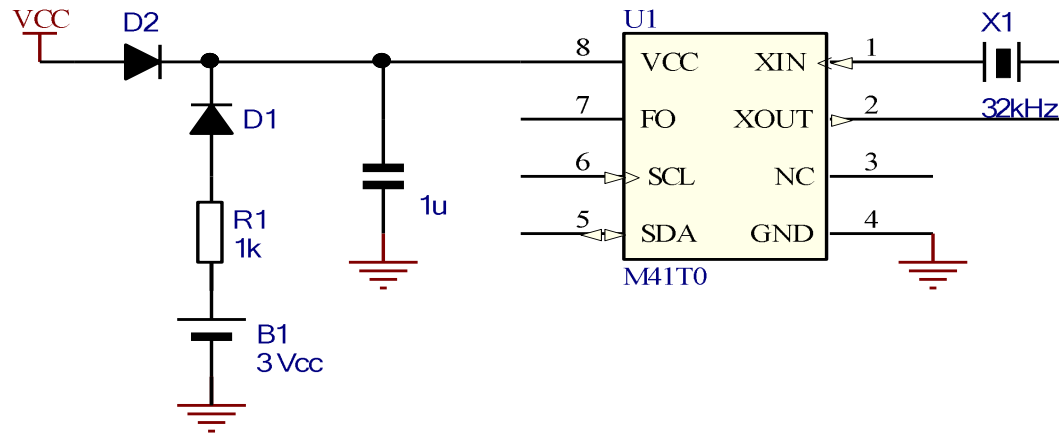


$$4) V_{\text{BAT MIN}} > V_{\text{LOAD MIN}} \text{ e } V_{\text{BAT MAX}} < V_{\text{LOAD MAX}}$$

- Desempenho do equipamento pode sofrer variação ao longo da vida da bateria
- Variação de desempenho indica estado de carga
- Equipamento deve prever situação além do fim da vida útil
- Casos típicos: relógio, calculadora, circuitos analógicos simples
- Considerar tecnologias específicas de baterias com tensão de descarga constante

Considerações:

- Corrente quiescente do regulador
- Queda de tensão em diodos
- Proteção por sub-tensão (“Under-Voltage Lockout”) em baterias secundárias
- Função ON / OFF integrada ao regulador
- Custo x Eficiência



Ex.: Bateria de Li-MnO₂, 170 mAh = 170000 µAh

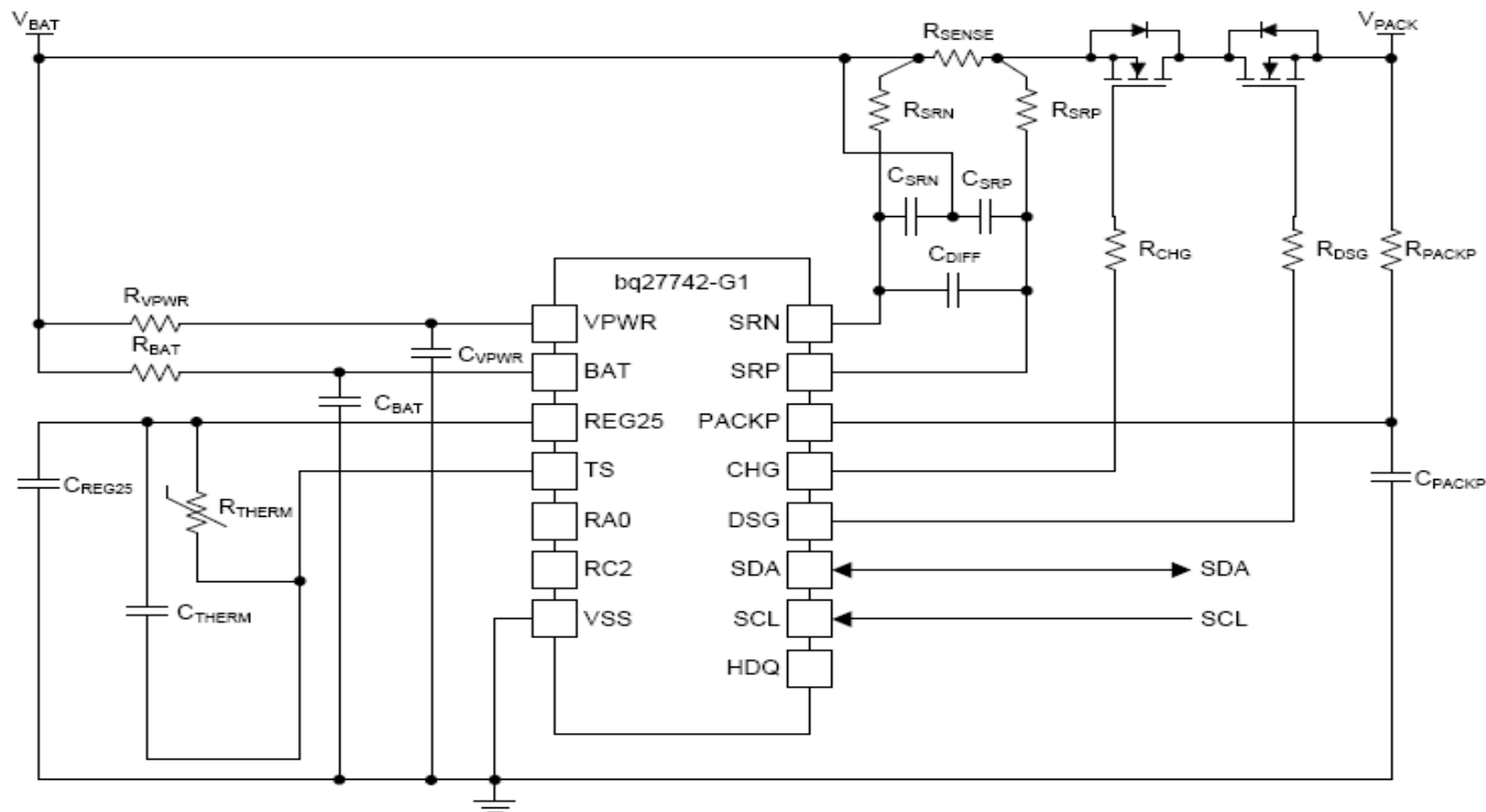
Corrente consumida pelo relógio: 5 µA =>

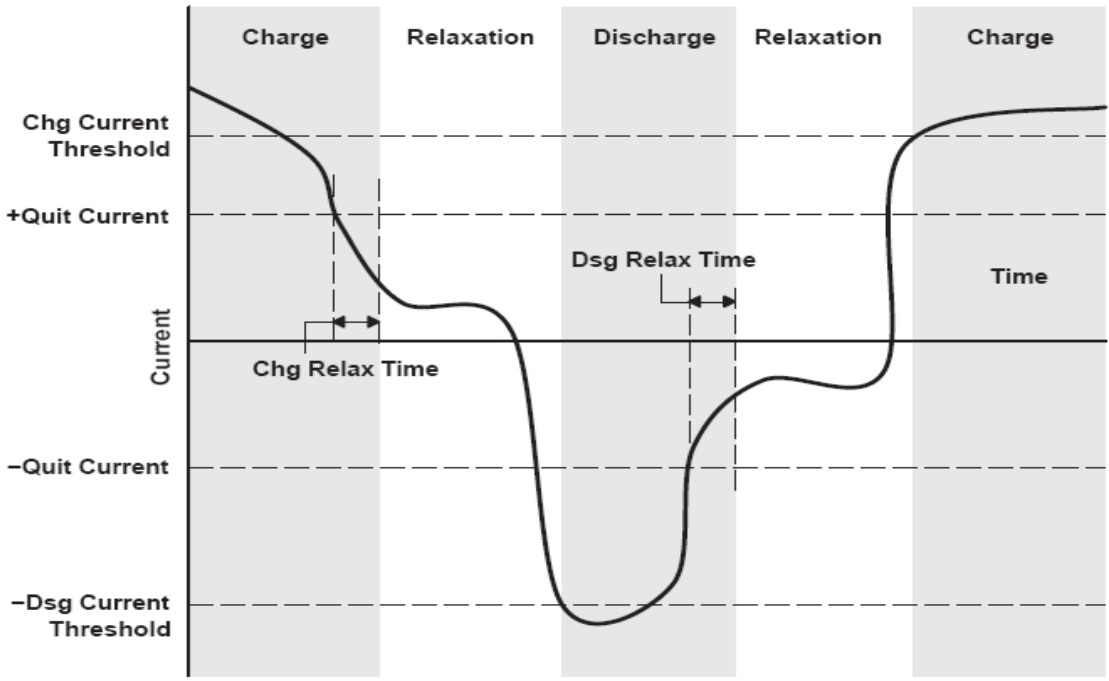
Vida útil = 34000 h ≈ 4 anos

Problema: determinar a carga residual em uma bateria

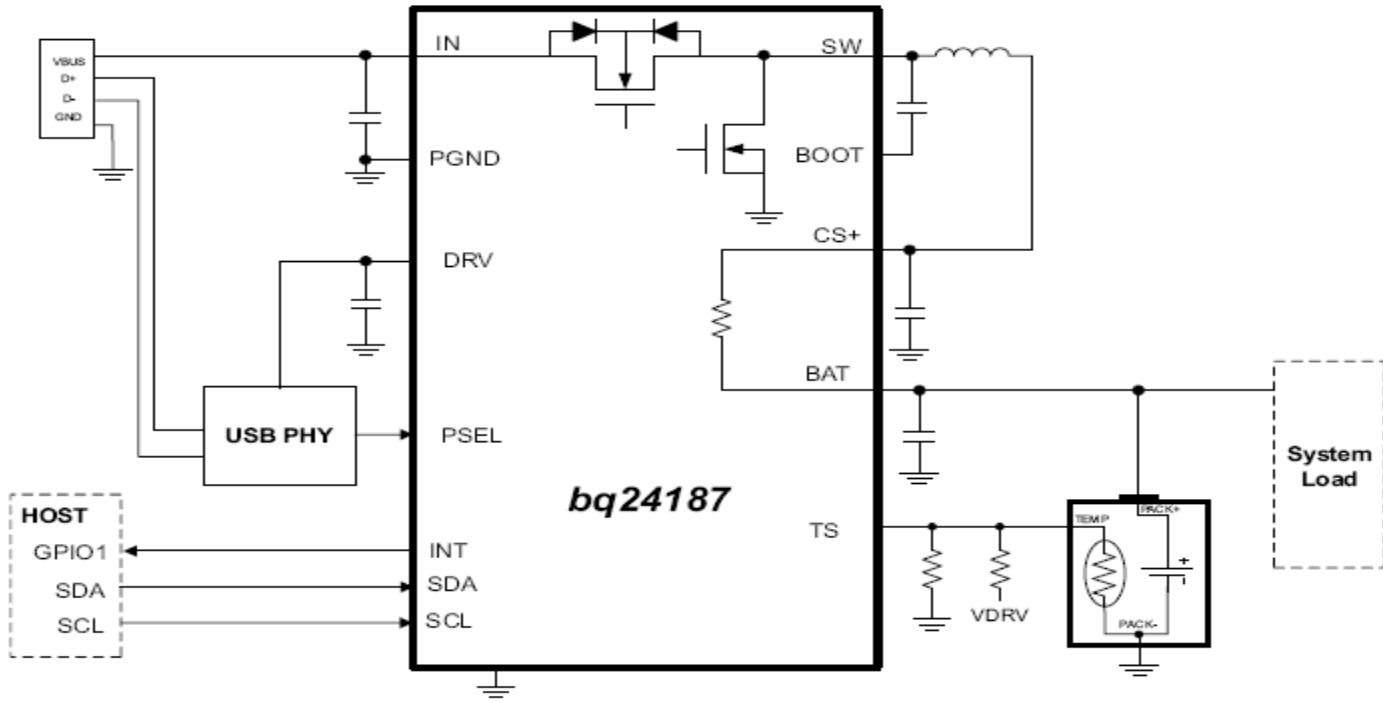
- Voltagem x temperatura
- Contabilidade de Carga entrando / saindo
- Medição de impedância
- Identificação do tipo de bateria
- Identificação de número de células
- Detectar células em curto

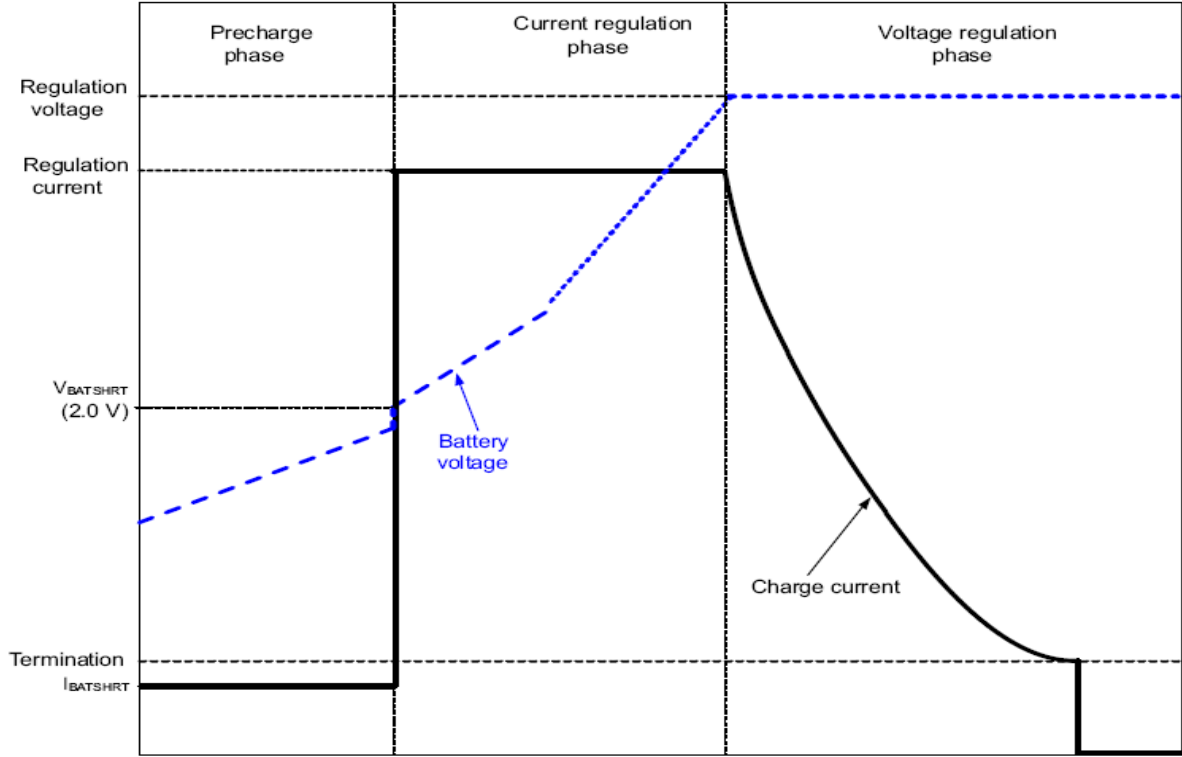
Exemplo de Dispositivo para Medição





Circuito para Controle de Carga





- David Linden, “Handbook of Batteries” – McGraw-Hill
- Texas Instruments, “Battery Management Solutions”
- Battery University – batteryuniversity.com
- Unipower – Data Sheets