



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

LUIZ ALBERTO VICARI

**ESTUDO DOS SOBREPOTENCIAIS E LIMITAÇÃO DA
CAPACIDADE DURANTE A DESCARGA DE CÉLULAS
DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO EMPREGANDO
MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

GUARAPUAVA - PR

2021

LUIZ ALBERTO VICARI

**ESTUDO DOS SOBREPOTENCIAIS E LIMITAÇÃO DA
CAPACIDADE DURANTE A DESCARGA DE CÉLULAS
DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO EMPREGANDO
MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Tese apresentada como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor.
Área de concentração: Físico-Química
Programa Associado de Pós-
Graduação em Química – Doutorado
UEL/UEPG/UNICENTRO.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Chierici
Lopes.

GUARAPUAVA – PR

2021

LUIZ ALBERTO VICARI

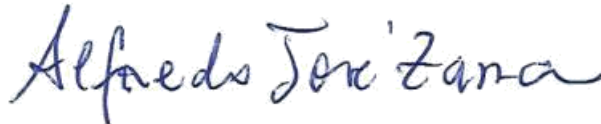
**ESTUDO DOS SOBREPOTENCIAIS E LIMITAÇÃO DA CAPACIDADE DURANTE A
DESCARGA DE CÉLULAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO EMPREGANDO
MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para a obtenção do título de Doutor.

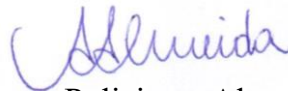
Aprovado em 26 de março de 2021.



Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito - UFU



Prof. Dr. Alfredo José Zara – UEPG



Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida – Unicentro



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia - UEPG



Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes - Orientador

GUARAPUAVA-PR

2021

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

V628e Vicari, Luiz Alberto
Estudo dos sobrepotenciais e limitação da capacidade durante a descarga de células de baterias de chumbo-ácido empregando modelagem e simulação / Luiz Alberto Vicari. -- Guarapuava, 2021.
xiii, 105 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Físico-Química, 2021.

Orientador: Mauro Chierici Lopes
Banca examinadora: Alfredo José Zara, Carlos Alberto Policiano Almeida, Gilberto Augusto de Oliveira Brito, Jarem Raul Garcia

Bibliografia

1. Bateria de chumbo-ácido. 2. Modelo eletroquímico. 3. Modelos empíricos. 4. Sobrepotenciais. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 540

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Aquiles e Maria de Lourdes, pelo estímulo ao estudo desde sempre.

A minha esposa, Patricia, pelo incentivo incansável.

E aos meus filhos, Luiz Henrique e Giovanna, pela compreensão dos momentos que deixamos de passar juntos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes, pela confiança, compreensão, auxílio e liberdade para trilhar os caminhos que levaram a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ernesto Chaves Pereira, pelo software concedido, fundamental para esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima, pelo suporte no tratamento estatístico dos dados.

Aos colegas e amigos do LINE pelo companheirismo e incentivo e, principalmente, ao Alex pelas contribuições.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, por conceder o tempo necessário para esta empreitada.

Ao meu colega e amigo, Prof. Dr. Dalmarino Setti, pelo encorajamento.

**“A matemática, vista corretamente, possui não apenas verdade, mas também suprema
beleza - uma beleza fria e austera, como a da escultura.”**

Bertrand Russell

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo empregar um modelo eletroquímico de células de baterias de chumbo-ácido (LAB do inglês Lead Acid Battery) para obter, por meio de simulações, informações que contribuam para o desenvolvimento de métodos para estimativa do estado de carga (SOC do inglês State of Charge) e estado de saúde (SOH do inglês State of Health) destas baterias. Após a validação do modelo, foi explorado o comportamento das suas variáveis durante uma descarga e o consumo do material ativo ao longo dos eletrodos positivo e negativo, que está diretamente relacionado com a capacidade e o SOC. As causas da queda de capacidade das LAB com o aumento da corrente de descarga foram investigadas e relacionadas aos sobrepotenciais que se desenvolvem nos eletrodos. Foi analisada a sensibilidade da eficiência da utilização do material ativo das células de LAB aos parâmetros empíricos e geométricos utilizados e quais desses parâmetros tem efeito mais significativo no desempenho em diferentes taxas de descarga. Estimativas de capacidade de LAB e de suas células pela equação empírica de Peukert, amplamente empregada para este propósito, e uma equação apresentada por D'Alkaine et al. foram comparadas e debatido em que condições suas aplicações são válidas. Três equações de decaimento exponencial, com o mesmo objetivo, foram propostas e seus resultados comparados com a equação empírica de Peukert. Devido a acurácia na estimativa da capacidade e baixa complexidade, as equações apresentadas podem ser facilmente empregadas em sistemas de gerenciamento de baterias (BMS do inglês Battery Management System) para monitoramento do SOC e a distinção dos parâmetros obtidos para LAB de diferentes aplicações, em duas destas equações, possibilitam a caracterização e a categorização de baterias. O estudo da quantidade de transporte de eletrólito no eletrodo positivo de células de LAB revelou dois decaimentos exponenciais de capacidade distintos entre a região adjacente ao reservatório de eletrólito e o centro do eletrodo. Esses decaimentos foram modelados para células em diferentes condições de operação e envelhecimento e correntes de fluxo iônico calculadas a partir dos parâmetros da equação de decaimento exponencial de duas fases apresentada. A análise do comportamento destas correntes de fluxo iônico possibilita determinar qual o mecanismo de envelhecimento preponderante e estimativa do SOH. Adicionalmente, um método para separar e quantificar os sobrepotenciais que ocorrem nas células de LAB durante a descarga é proposto e o resultado de três taxas de descarga é comparado.

Palavras-chave: Bateria de chumbo-ácido. Modelo Eletroquímico. Modelos Empíricos. Sobrepotenciais.

ABSTRACT

This work aimed to employ an electrochemical model of lead-acid battery (LAB) cells to obtain, through computer simulations, information that contributes to the development of methods to estimate the state of charge (SOC) and state of health (SOH) of these batteries. After validating the model, the behavior of its variables during a discharge and the consumption of active material along the positive and negative electrodes, which is directly related to the capacity and to the SOC, were explored. The causes of the drop in LAB capacity with the increase of the discharge current were investigated and related to the overpotentials that are developed in the electrodes. Both the efficiency sensitivity of the use of the LAB cells' active material to the empirical and geometric parameters used and which one of these parameters has the most significant effect on the performance at different discharge rates were analyzed. Capacity estimates of LAB and its cells by the empirical Peukert equation, widely used for this purpose, and an equation presented by D'Alkaine et al. were compared and debated under what conditions their applications are valid. Three exponential decay equations, with the same objective, have been proposed and their results compared with Peukert's empirical equation. Due to the accuracy in estimating the capacity and low complexity, the presented equations can be easily used in battery management systems (BMS) for monitoring the SOC and, in two these equations, the distinction of the parameters obtained for different application LABs allow the characterization and categorization of batteries. The study of the amount of electrolyte transport in the positive electrode of LAB cells revealed two distinct exponential decays of capacity between the region adjacent to the electrolyte reservoir and the center of the electrode. These decays were modeled for cells under different operating and aging conditions and ion flow currents were calculated from the parameters of the two-phase exponential decay equation presented. The analysis of the behavior of these ionic flux currents makes it possible to determine which is the predominant aging mechanism and SOH estimate. In addition, a method to separate and quantify the overpotentials that occur in LAB cells during discharge is proposed and the result of three discharge rates is compared.

Keywords: Lead-acid battery. Electrochemical model. Empirical models. Overpotentials.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Matriz do planejamento Plackett Burman e % $C_{mat.}$, para o eletrodo positivo	44
Tabela 2.	Matriz do planejamento Plackett Burman e % $C_{mat.}$, para o eletrodo negativo	47
Tabela 3.	Estimativa da capacidade das para as LAB 1 a LAB3	59
Tabela 4.	Estimativa da capacidade para uma LAB de 50 Ah	59
Tabela 5.	Parâmetros normalizados das equações empíricas	60
Tabela 6.	Perda de capacidade de material ativo e correspondentes reduções de espessura ou porosidade e concentração	73
Tabela 7.	Sobrepotenciais de ativação, ôhmica e difusional para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5, para diferentes capacidades de energia fornecida pela célula de bateria de chumbo-ácido	91
Tabela 8.	Sobrepotenciais de ativação, ôhmica e difusional para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5, normalizados por suas correntes de descarga, I_d , para diferentes capacidades de energia fornecida pela célula de bateria de chumbo-ácido	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Participação no mercado global das categorias de aplicação de baterias de chumbo ácido, em 2019	14
Figura 2.	Componentes de uma bateria de chumbo-ácido	15
Figura 3.	Esquema de uma célula de bateria chumbo-ácido e Geometria 1D da célula de bateria de chumbo-ácido modelada	22
Figura 4.	Curvas de descarga, simuladas, da bateria de chumbo-ácido, a taxas de 10C a C/20	27
Figura 5.	Gráfico de Peukert obtido a partir dos dados da Figura 4	28
Figura 6.	Densidades de corrente iônica e eletrônica no início de uma descarga 1C	29
Figura 7.	Perfil do sobrepotencial, para as reações principais, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	30
Figura 8.	Perfil do potencial da matriz sólida, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	31
Figura 9.	Perfil do potencial do eletrólito, ao longo da célula, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C	31
Figura 10.	Perfil de concentração do eletrólito, ao longo da célula, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C	32
Figura 11.	Perfil da área superficial disponível para as reações, ao longo da célula, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	33
Figura 12.	Perfil do gradiente de potencial da matriz sólida, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	34
Figura 13.	Perfil da densidade de corrente de local para as reações principais, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	35
Figura 14.	Perfil do SOC ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	36
Figura 15.	Capacidade da bateria de chumbo-ácido em função da corrente de descarga	37
Figura 16.	Perfil do sobrepotencial ao longo dos eletrodos, no início das descargas a taxas 10C, 1C e C/10. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	37
Figura 17.	Perfil do SOC ao longo dos eletrodos, no final das descargas a taxas 10C, 1C e C/10. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	38
Figura 18.	Sensibilidade de n com ζ	39
Figura 19.	Perfil do SOC ao longo dos eletrodos, no final da descarga, a taxa 10C, variando ζ . (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	39
Figura 20.	Sensibilidade de n com ex	40
Figura 21.	Perfil do SOC ao longo dos eletrodos no final da descarga, a taxa 10C, variando ex . (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	41
Figura 22.	Sensibilidade de n com exm	41
Figura 23.	Sensibilidade de n com γ	42

Figura 24.	Perfil do sobrepotencial ao longo dos eletrodos no final da descarga, a taxa 10C, variando γ . (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo	42
Figura 25.	Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 5C, no eletrodo positivo	45
Figura 26.	Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 1C, no eletrodo positivo	46
Figura 27.	Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a C/5, no eletrodo positivo	46
Figura 28.	Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 5C, no eletrodo negativo	48
Figura 29.	Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 1C, no eletrodo negativo	48
Figura 30.	Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a C/5, no eletrodo negativo	48
Figura 31.	Comparação das previsões de Peukert (a) com linearização de dados e (b) sem linearização	55
Figura 32.	Capacidades das células e bateria 60 Ah, obtidas a partir de simulação e previsões por dois modelos	56
Figura 33.	Predições de capacidade das LAB por equações exponenciais, (a) ExpDec1, (b) ExpDec2 e (c) exponencial alongada	58
Figura 34.	Fases distintas de decaimento exponencial para o ExpDec2, na LAB1	61
Figura 35.	Representação esquemática da distribuição de sulfato de chumbo na placa positiva	62
Figura 36.	Esquema de um display que mostra a capacidade da bateria disponível no momento, quanto pode ser recarregada e a porção da capacidade perdida por envelhecimento	67
Figura 37.	Perfis do volume de $PbSO_4$ produzido por unidade de volume do eletrodo positivo e da concentração do eletrólito na metade positiva de uma célula de LAB, nas DOD de 10,0; 49,4 e 99,9%, em uma corrente de descarga de 60 A	69
Figura 38.	Capacidades equivalentes de eletrólito transportadas do reservatório para o eletrodo, $C_{Res/Elet}$, da zona externa para a zona interna, $C_{Ext/Int}$, e a capacidade equivalente que não corresponde a nenhum fluxo, $C_{SemFluxo}$, para diferentes correntes de descarga, I_d , e suas curvas de ajuste	71
Figura 39.	Capacidade das células, C , as capacidades equivalentes de eletrólito: C_0 , $C_1(I_d)$ e $C_2(I_d)$ para diferentes correntes de descarga, I_d , e curvas de ajuste	72
Figura 40.	Capacidade das células em função da corrente de descarga, I_d , alterando (a) a difusividade e (b) a concentração inicial do eletrólito, e simulando a perda de PAM por (c) redução da espessura do eletrodo e (d) sulfatação	74
Figura 41.	$\bar{I}_{Res/Elet_Norm}$, alterando (a) a difusividade e (b) a concentração inicial do eletrólito, e simulando a perda de PAM por (c) redução da espessura do eletrodo e (d) sulfatação	75
Figura 42.	\bar{I}_{Ext/Int_Norm} , alterando (a) a difusividade e (b) a concentração inicial do eletrólito, e simulando a perda de PAM por (c) redução da espessura do eletrodo e (d) sulfatação	76

Figura 43.	(a) $\bar{I}_{Res/Elet_Norm}$ e (b) \bar{I}_{Ext/Int_Norm} em função da DOD para descargas a taxa 5C, 1C e C/20	78
Figura 44.	Curvas de descarga de uma célula de bateria de chumbo-ácido, com capacidade nominal de 60 Ah, a taxa 5C e sobrepotenciais presentes	82
Figura 45.	Perfil da área superficial ativa relativa no eletrodo positivo para as 3 condições simuladas, na profundidade de 20 Ah, para descarga a 5C	84
Figura 46.	Área relativa (área superficial ativa disponível/área superficial ativa no início da descarga) durante as descargas	85
Figura 47.	Perfil da concentração ao longo da célula, ao final de uma descarga 5C, com difusividade e condutividade iônica infinitas	85
Figura 48.	Perfil do potencial do eletrólito ao longo da célula, ao final de uma descarga 5C, com difusividade e condutividade iônica infinitas	86
Figura 49.	Destaque do perfil do potencial do eletrólito no eletrodo positivo e no reservatório, ao final de uma descarga 5C, com difusividade e condutividade iônica infinitas	86
Figura 50.	Perfil da concentração ao longo da célula, ao final de uma descarga 5C, com difusividade infinita	87
Figura 51.	Perfil de concentração do eletrólito, a profundidade de 20 Ah, para difusividade e condutividade infinitas (D_{inf} e σ_{inf}) e para somente a difusividade infinita (D_{inf})	88
Figura 52.	Perfil do potencial do eletrólito, a profundidade de descarga de 20 Ah, com a difusividade infinita (D_{inf}) e quando nenhuma propriedade de transporte foi alterada (5C)	89
Figura 53.	Sobrepotenciais durante uma descarga a 5C	89
Figura 54.	Sobrepotenciais durante uma descarga a 1C	90
Figura 55.	Sobrepotenciais durante uma descarga a C/5	90
Figura 56.	Sobrepotencial de concentração e a concentração média do eletrólito na célula com a profundidade de descarga	91
Figura 57.	Sobrepotencial de ativação com a profundidade de descarga, para as 3 descargas simuladas	93
Figura 58.	Sobrepotencial de ativação pela corrente de descarga, com a profundidade de descarga, para as 3 descargas simuladas	93
Figura 59.	Relação entre o sobrepotencial de ativação e a área superficial, com a profundidade de descarga, para as 3 descargas simulada	94
Figura 60.	Sobrepotencial ôhmico pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas	94
Figura 61.	Gradientes de concentração máximo pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas	95
Figura 62.	Gradientes de concentração máximo por I_d , pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas	96
Figura 63.	Sobrepotencial ôhmico normalizado pela corrente de descarga, e condutividade iônica, para as 3 taxas de descarga simuladas, em função da profundidade de descarga	96
Figura 64.	Sobrepotencial difusional pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas	97
Figura 65.	Sobrepotencial difusional normalizado pela corrente de descarga e o coeficiente de difusividade, em função da profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas	97

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 A IMPORTÂNCIA DAS BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO E DO SEU MONITORAMENTO	14
1.2 A BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO	15
1.3 OBJETIVOS	16
1.3.1 Objetivo Geral	16
1.3.2 Objetivos Específicos	16
1.4 ESTRUTURA DA TESE	17
2. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE CÉLULAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO	18
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1.1 Modelos Matemáticos	18
2.1.2 Modelos Eletroquímicos	19
2.2 MODELO ELETROQUÍMICO	21
2.2.1 Geometria	21
2.2.2 Reações Eletroquímicas	22
2.2.3 Cinética do eletrodo	23
2.2.4 Variação da Porosidade nos Eletrodos e Superfície Disponível para as Reações	23
2.2.5 Transporte de carga e conservação da corrente	24
2.2.6 Transporte de massa e balanço de massa	25
2.3 METODOLOGIA	26
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
2.4.1 Curvas de Descarga da Bateria e Validação	27
2.4.2. Comportamento das Variáveis do Modelo da Célula da Bateria	28
2.4.3 Capacidade da Bateria em Função da Corrente de Descarga	36
2.4.4 Análise de Sensibilidade do Modelo da Célula de Bateria aos Parâmetros Empíricos	38
2.5 EFEITOS DE PARÂMETROS DO MODELO NO DESEMPENHO DA CÉLULA	43
2.5.1 Metodologia	43
2.5.2 Resultados e Discussão	44
2.5.2.1 Eletrodo Positivo	44
2.5.2.2 Eletrodo Negativo	46
2.6 CONCLUSÃO	49
2.7 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS	49
3 MODELOS EMPÍRICOS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO	51
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	51
3.1.1 Modelos Empíricos	51
3.1.2 Estimativa do Estado de Carga de Baterias	51
3.2 METODOLOGIA	53
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.4 CONCLUSÃO	63
3.5 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS	63
4 DIAGNÓSTICO DE MECANISMO DE ENVELHECIMENTO DE CÉLULAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO EMPREGANDO EQUAÇÃO EMPÍRICA	65
4.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

4.1.1 Monitoramento e Mecanismos de Envelhecimento de Baterias de Chumbo-ácido	65
4.2 METODOLOGIA	67
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.3.1 Quantidades de Transporte de Eletrólito Obtidas por Balanços de Massa .	67
4.3.2 Correntes de Fluxo e Diagnóstico do Envelhecimento de Células de LAB.	72
4.3.3 Correntes de Fluxo Durante a Descarga	77
4.4 CONCLUSÃO	78
4.5 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	79
5. SOBREPOTENCIAIS DA DESCARGA DE CÉLULAS DE BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO	80
5.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	80
5.2 METODOLOGIA	82
5.3 RESULTADO E DISCUSSÃO	82
5.3.1 Método e Validação	82
5.3.2 Sobrepotenciais em Diferentes Taxas de Descarga	89
5.4 CONCLUSÃO	98
5.5 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICE A	106
APÊNDICE B	108
APÊNDICE C	111
APÊNDICE D	131

1. INTRODUÇÃO

1.1 A IMPORTÂNCIA DAS BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO E DO SEU MONITORAMENTO

Em resposta aos esforços para reduzir a emissão de gases da queima de combustíveis fósseis, as fontes renováveis de energia têm aumentado sua participação na matriz energética ao redor do globo. Isso ocorre ao mesmo tempo em que a necessidade da implementação de novos sistemas de armazenamento e distribuição de energia se expande. Por sua mobilidade e resposta rápida à demanda, as baterias são dispositivos de destaque para esse armazenamento e distribuição (1). O físico francês Gaston Planté desenvolveu, em 1859, a bateria de chumbo-ácido (LAB do inglês Lead Acid Battery), a primeira bateria recarregável. Desde então a tecnologia dessas baterias vem se desenvolvendo continuamente e empregada em inúmeros tipos de aplicação. Mesmo com o advento das baterias de íon-lítio, que têm maiores densidades de potência e energia, a tecnologia e cadeia produtiva maduras da LAB, sua robustez, custo e confiabilidade a torna competitiva e justifica sua participação de aproximadamente 70% do mercado de baterias secundárias, atualmente (2-4). Soma-se a isso que a cadeia produtiva da LAB, desde a extração do chumbo até sua confecção final, é robusta e descentralizada, podendo assim responder rapidamente a choques de demanda. Adicionalmente, o chumbo é o metal reciclado de forma mais eficiente e na Europa e Estados Unidos mais de 99% das LAB são recicladas (3).

As LAB são empregadas tanto em aplicações estacionárias, equipamentos portáteis e veículos de tração. A Figura 1 apresenta a participação, no mercado global, das categorias de aplicação dessas baterias. As aplicações veiculares, principalmente baterias para veículos movidos a combustão interna (SLI do inglês Starting-Lighting-Ignition), lideram o mercado de aproximadamente U\$ 60 bilhões, cujas projeções são de crescimento na década de 2020. Contudo, aplicações estacionárias, como os setores de telecomunicações e sistemas de fornecimento de energia ininterrupta (UPS do inglês Uninterrupted Power Supply) tem presença relevante.

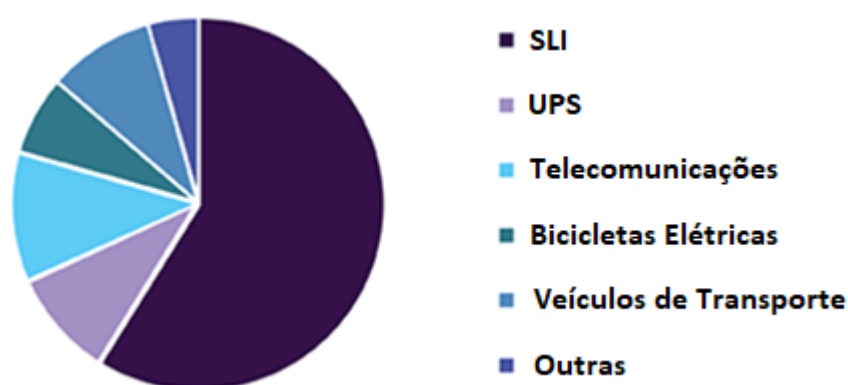


Figura 1. Participação no mercado global das categorias de aplicação de baterias de chumbo-ácido, em 2019. Adaptado de Grand View Research (5).

As baterias não apresentam sinais perceptíveis que indiquem algum tipo de deterioração ou perda de desempenho, até que falhem. E, na ausência de alterações visíveis e métodos acessíveis e rápidos de diagnóstico, a manutenção das baterias, como regra, é desconsiderada

até que inesperadamente tenha que ser retirada de operação (6). Isso pode ser desastroso, particularmente, nos casos em que a bateria é o recurso de redundância de fornecimento de energia de um sistema, por exemplo, em salas cirúrgicas, aeronaves e data centers. Por esses motivos, e pelas tendências de crescimento do consumo de baterias, sistemas de gerenciamento de baterias (BMS do inglês Battery Management System) estão em desenvolvimento continuamente e seu mercado de US\$ 5,2 bilhões, em 2019, é estimado crescer para US\$ 12,6 bilhões até 2024 (7).

O melhor entendimento do comportamento e mecanismos de envelhecimento das baterias de chumbo-ácido é essencial para o aumento da sua longevidade e confiabilidade de operação. A simulação de baterias por meio de modelos eletroquímicos, que possibilitam o acompanhamento das variáveis do sistema no tempo e no espaço, muitas vezes impraticável experimentalmente, é uma ferramenta importante para trazer informações relevantes que contribuam para o melhor projeto e desempenho desses dispositivos.

1.2 A BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO

A bateria de chumbo-ácido é um conjunto de células ligadas em série para que a voltagem desejada seja alcançada, Figura 2. As células são compostas de placas, positiva e negativa, nas quais suas grades condutoras estão em contato com o material ativo. O material ativo dos eletrodos é poroso e seus poros são preenchidos com o eletrólito, H_2SO_4 . Na placa positiva o material ativo é o PbO_2 e na placa negativa o Pb . Durante a descarga, em os ambos eletrodos, o eletrólito que inunda seus poros é consumido e repostado a partir do reservatório e $PbSO_4$ é produzido e precipita na superfície do material ativo. Para evitar o contato entre as placas e consequente curto-circuito, um separador poroso é posicionado entre elas.

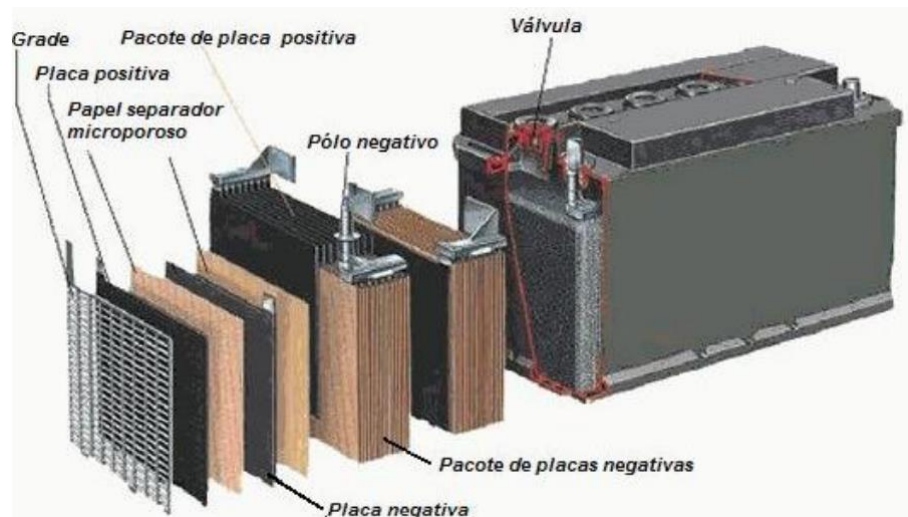


Figura 2. Componentes de uma bateria de chumbo-ácido (8).

As LAB podem ser classificadas, além das categorias de aplicação, pela sua tecnologia. Em relação a tecnologia, os principais tipos de baterias são as inundadas, que são as convencionais, nas quais o eletrólito, encontra-se livre e sujeito a evaporação e as baterias seladas (VRLA do inglês Valve Regulated Lead Acid) que possuem válvulas que evitam a evaporação, derramamento do eletrólito e reduzem a liberação de gases gerados por reações colaterais que ocorrem durante sua carga e dispensam manutenção. Existem dois tipos de

baterias seladas com características particulares, as de manta de fibra absorvente (AGM do inglês Absorbent Glass Mat) e as de gel. Nessas baterias o eletrólito é imobilizado no material absorvente ou no gel, resultando em baterias menores, mais eficientes e seguras (9).

Em relação as aplicações, uma classificação usual dos principais tipos de baterias as divide em: SLI, as de ciclo profundo e as estacionárias. As SLI são as usadas em automóveis com motor a combustão interna que são projetadas para curtas descargas em alta corrente para a partida do motor e recarregadas totalmente nos minutos seguintes. As baterias de ciclo profundo, utilizadas em veículos elétricos como carros de golf e empilhadeiras, são construídas para aplicações que requerem descargas prolongadas e contínuas, por sua vez, utilizam grande parte do seu material ativo e apresentam longevidade. As baterias estacionárias são empregadas em sistemas críticos à interrupção não programadas como telefonia, data centers ou qualquer outra aplicação que demande uma corrente moderada por mais tempo, portanto, seu principal requisito é a confiabilidade.

Novas tecnologias vêm sendo implementadas e estudadas para a aumento da densidade energética e de potência das baterias de chumbo-ácido, maior eficiência de utilização do material ativo, recargas mais rápidas, ciclos de vida mais longos e descargas mais profundas. Dentre elas estão as baterias híbridas que combinam os elementos da bateria com capacitores, a substituição do material ativo dos eletrodos que altera a química da bateria, melhorias nos coletores de corrente com substratos poliméricos para ampliar a área de superfície das reações ou metais mais leves que o chumbo para reduzir o peso das baterias, alteração do design vertical para horizontal, a combinação do eletrodo positivo e negativo no mesmo coletor de corrente (bateria bipolar) e o uso de aditivos ao eletrólito para reduzir sua viscosidade (4).

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Explorar um modelo eletroquímico de células de baterias de chumbo-ácido para extrair informações que tragam subsídios para o desenvolvimento de métodos para a estimativa de seu estado de carga (SOC do inglês State of Charge), diagnóstico de seu estado de saúde (SOH do inglês State of Health) e quantificar seus sobrepotenciais durante a descarga.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Validar o modelo eletroquímico empregado por meio da comparação com dados de outras pesquisas.
- Verificar as causas do consumo não homogêneo do material ativo ao longo dos eletrodos.
- Analisar a sensibilidade da eficiência da descarga e capacidade das células à parâmetros empíricos e geométricos do modelo.
- Modelar a queda da capacidade das baterias de chumbo-ácido com a corrente de descarga empregando equações empíricas cujos parâmetros sejam dimensionalmente coerentes e sejam aplicáveis na estimativa do SOC.
- Analisar o significado físico dos parâmetros da equação empírica proposta que melhor modela o comportamento da capacidade das baterias durante a descarga.
- Simular a descarga de células envelhecidas e propor um método de diagnóstico do mecanismo de degradação com base na equação empírica proposta.

- Propor um método para quantificação dos sobrepotenciais durante a descarga da célula.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

A tese está dividida em cinco capítulos. No capítulo 1, é apresentado o tema do trabalho, sua relevância e estabelece os objetivos que o delimitam. O capítulo 2 apresenta o modelo eletroquímico empregado nas simulações e analisa a sensibilidade da eficiência da descarga e capacidade das células a parâmetros empíricos e geométricos do modelo e investiga as causas do consumo não homogêneo do material ativo ao longo dos eletrodos. No capítulo 3 são propostas três equações empíricas para modelar a capacidade de baterias durante a descarga e comparadas com a equação de Peukert, a mais comumente utilizada para este fim. Duas dessas equações têm parâmetros dimensionalmente consistentes e as três podem servir de base para estimativa do SOC. No capítulo 4 é interpretado o significado físico dos parâmetros da equação empírica, proposta no capítulo 3, que melhor modela a queda de capacidade com a corrente de descarga. Parâmetros do modelo eletroquímico são modificados a fim de simular diferentes processos de degradação do material ativo do eletrodo positivo das células da bateria e apresenta-se um método para o diagnóstico de qual desses mecanismos é o prevalecente segundo a interpretação dada para a equação empírica. O capítulo 5 apresenta um método para quantificar os sobrepotenciais durante a descarga nas células alterando propriedades físicas e físico-químicas do eletrólito. Ao final dos capítulos 2 a 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para pesquisas futuras. As referências que embasaram os trabalhos são apresentadas ao final da tese.

2. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE CÉLULAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Modelos Matemáticos

A modelagem matemática traz uma melhor compreensão do comportamento do sistema modelado permitindo previsões de desempenho e melhorias de projeto. A modelagem matemática de baterias e células de baterias de chumbo-ácido é realizada, principalmente, por modelos empíricos, modelos elétricos e modelos eletroquímicos, associados ou não a métodos matemáticos e estatísticos e inteligência artificial. O tipo de modelagem mais conveniente depende dos propósitos e recursos disponíveis. Enquanto para baterias estacionárias a longevidade e a eficiência são mais críticas, para veículos elétricos e híbridos a estimativa da capacidade em diferentes taxas de descarga é mais importante e para sistemas de redundância, tipo nobreaks, a confiabilidade é fundamental. Se o propósito é o monitoramento em tempo real, modelos mais simples com menores exigências de poder de processamento computacional são mais adequados ao emprego em BMS (10). Em BMS embarcados a velocidade e capacidade de processamento pode ser limitante, enquanto que para dimensionamento e seleção dos materiais utilizados na bateria não há tanta limitação no tempo de resposta do modelo. Portanto, se o objetivo é dimensionar a bateria para melhorar sua eficiência em determinada aplicação e condição de operação ou compreender como se desenvolvem os fenômenos eletroquímicos modelos mais refinados são mais apropriados.

Modelos empíricos são concebidos e baseados apenas em dados observados da resposta de um sistema a perturbações sem necessariamente se compreender sua estrutura e os valores dos parâmetros do modelo são calculados a partir desses dados. Um número significativo de experimentos e dados coletados são fundamentais para a validação desses modelos que se dá pela comparação das suas predições com os mesmos dados experimentais. Um modelo robusto apresenta predições fidedignas quando aplicado a outros conjuntos de dados. Esses modelos são capazes de alcançar precisão suficiente para ser empregados em LAB e sua simplicidade possibilita sua rápida solução, o que é uma vantagem para sua implementação em BMS (10).

Modelos elétricos são baseados em circuitos elétricos equivalentes usando um arranjo de fontes de tensão, resistores e capacitores para representar a bateria. Esses modelos têm sido largamente usados para descrever a resposta de todos tipos de baterias à descarga (11). Seus parâmetros podem ser obtidos diretamente da tensão nos terminais da bateria operando a corrente constante e são capazes de estimar o desempenho da bateria com precisão (12).

Ferramentas estatísticas, principalmente, filtros de Kalman tem sido amplamente empregados em conjunto com modelos elétricos para melhorar os resultados reduzindo o erro das estimativas dos modelos devido aos ruídos dos dados de entrada. A causa desses ruídos tem origem no processo da bateria e, também, podem advir da própria medição. Atualmente as pesquisas, dessa associação dos filtros de Kalman com modelos elétricos, tem se concentrado na estimativa de SOC e SOH de baterias em veículos elétricos. E, embora as baterias de íon-lítio sejam as de maior interesse, muitos métodos tem sido desenvolvidos para LAB (13-19). Filtros de Kalman estendidos também estão sendo empregados para melhorar ainda mais as estimativas em tempo real (20).

A partir de uma grande quantidade de dados de entrada que incluem mapas de tensão a circuito aberto, resistência interna, impedância e *coup de fouet*, redes neurais foram treinadas para estimativa de SOC e SOH (21). Modelos híbridos com uma ou mais ferramentas, como filtros de Kalman e de partículas, lógica difusa, análise de agrupamentos e big data, e outros modelos, como circuitos elétricos e modelos estocásticos, foram propostos para além das estimativas de SOC e SOH, prever a vida útil restante das baterias, diagnóstico e previsão da probabilidade de falhas, tanto para baterias íon-lítio quanto para LAB, e para diversas aplicações que vão desde veículos elétricos a UPS. Esses métodos podem trazer informações em tempo real para o gerenciamento do regime de carga e descarga da bateria, e para o desenvolvimento de projetos de baterias ou bancos de baterias (22-38).

2.1.2 Modelos Eletroquímicos

Modelos eletroquímicos são modelos matemáticos que descrevem, a partir de um conjunto de equações, os processos físico-químicos que governam o comportamento de sistemas eletroquímicos (10). Assim, permitem explorar o uso de materiais com diferentes propriedades e dão suporte ao projeto de baterias para diferentes aplicações. No entanto, a incerteza das características internas da bateria devido às condições operacionais complexas e inconformidades de fabricação, por mais estreitos que sejam os limites de controle de qualidade, faz com que o desempenho observado no nível da célula dificilmente se traduza no observado no nível do sistema. Devido à complexidade dos algoritmos desses modelos a exigência de grande capacidade de processamento dificulta sua implantação em BMS (11).

As equações básicas desses modelos são as de transporte e conservação de carga, eletroneutralidade, cinética, transporte de carga e dos processos capacitivos. Além das equações, são necessárias condições de contorno adequadas para que haja apenas uma solução para o problema. Um modelo eletroquímico típico de uma célula de LAB resolve as variáveis:

potencial elétrico e a porosidade, das matrizes sólidas dos eletrodos, e o potencial elétrico e concentração do eletrólito. Sistemas eletroquímicos contendo eletrodos porosos, como as células de baterias de chumbo-ácido apresentam um desafio adicional para descrever a morfologia complexa desse tipo de estrutura. Newman e Tobias (39), em seu trabalho sobre eletrodos porosos, desenvolveram as bases da abordagem macro-homogênea para contornar a complexidade morfológica dos eletrodos porosos e seu modelo é extensivamente utilizado para estudar sistemas que incluem domínios com essa característica. Nessa abordagem, a estrutura aleatória dos poros é descrita por meio do valor médio das suas propriedades, como porosidade, área superficial por volume, resistividade, as quais podem ser obtidas experimentalmente. Outra complexidade relativa aos meios porosos é que são necessárias correções nas propriedades de transporte de massa e carga, devido ao caminho tortuoso a que são submetidos o eletrólito e os portadores de carga. Para isso são introduzidos parâmetros empíricos aplicados a porosidade para esse fim. Adicionalmente, nas células de baterias de chumbo-ácido, os volumes molares dos produtos das reações nos eletrodos porosos são diferentes de seus precursores alterando a porosidade durante sua carga e descarga e, portanto, uma equação que descreve a variação da porosidade deve ser acrescida. Além disso, o PbSO_4 , produzido durante a descarga e consumido durante a carga, é isolante e altera a área superficial disponível para as reações e isso também deve ser considerado.

Os modelos eletroquímicos, assim como outros tipos de modelos matemáticos, são aplicados para simular o comportamento das baterias, células ou eletrodos, com os objetivos de compreender comportamentos específicos que permitam fazer diagnósticos e prognósticos durante a operação da bateria e no desenvolvimento de projetos mais adequados ao ambiente operacional demandado (10). Ao longo das últimas décadas modelos eletroquímicos de baterias e células de chumbo-ácido foram desenvolvidos modelando diferentes domínios, geometrias, tipos de baterias e operações, trazendo progressivamente contribuições para o refinamento desses modelos. O Quadro 1 apresenta alguns dos mais relevantes trabalhos na área. A complexidade dos modelos aumenta progressivamente da modelagem apenas do eletrodo positivo passando para todos os domínios da célula até o pacote completo da bateria, da geometria em uma dimensão para duas, da bateria inundada para a selada, da operação de descarga para a carga/descarga. Contudo, modelos complexos trazem informações suplementares aos mais simples, sob pena da exigência de poder e tempo computacional elevados. Destacam-se a possibilidade de observar a estratificação do eletrólito com geometria 2D (40), a inclusão do separador que contém o eletrólito, sendo também o reservatório nas baterias seladas (41), a

recombinação do O_2 que, também, ocorre nas baterias seladas (42), a introdução da convecção (43), da resistência ôhmica (44), da dupla camada (45), da corrosão entre o material ativo da placa positiva e a grade (46) a modelagem do envelhecimento da bateria por sulfatação (47).

Quadro 1. Evolução dos modelos eletroquímicos de baterias de chumbo-ácido

Ano	Autor	Modelo	Geometria	Bateria	Operação	Contribuição
1973	Simonsson (48)	Eletrodo positivo	1D	Inundada	Descarga	
1987	Gu et al. (49)	Célula	1D	Inundada	Carga/ Descarga	
1988	Dimpault-Darcy et al. (40)	Eletrodo positivo	2D	Inundada	Descarga	Estratificação do eletrólito
1989	Ekdung e Simonsson (50)	Eletrodo negativo	1D	Inundada	Descarga	
1990	Nguyen et al. (41)	Célula	1D	Selada	Descarga	Separador-Reservatório
1993	Bernardi et al. (51)	Célula	2D	Inundada	Descarga	
1995	Bernardi e Carpenter (42)	Célula	1D	Selada	Carga	Recombinação do O_2
1997	Gu et al. (43)	Célula	2D	Inundada	Carga/ Descarga	Convecção
2002	Tenno et al. (44)	Bateria	1D	Selada	Carga/ Descarga	Resistência ôhmica
2003	Srinivasan et al. (45)	Célula	1D	Selada	Carga/ Descarga	Dupla camada
2009	Boovaragavan et al. (46)	Célula	1D	Inundada	Carga/ Descarga	Corrosão na placa positiva
2009	Cugnet et al. (47)	Bateria	1D	Inundada	Carga/ Descarga	Sulfatação

2.2 MODELO ELETROQUÍMICO

O modelo eletroquímico e a geometria da célula da bateria de chumbo-ácido empregados neste trabalho são essencialmente os mesmos que Cugnet et al. (47) utilizaram para modelar uma bateria inundada de capacidade nominal 60 Ah.

2.2.1 Geometria

A Figura 3, adaptada de Cugnet et al. (47), ilustra uma célula de bateria de chumbo-ácido, inclusive com os coletores de corrente das placas positivas e negativas, e o modelo 1D empregado tem quatro domínios: eletrodo positivo, reservatório, separador e eletrodo negativo. Os contornos 1 e 5 correspondem ao centro dos eletrodos positivo e negativo, respectivamente,

que estão em contato com a grade da bateria. Dessa forma, a geometria representa apenas uma metade de cada eletrodo, o que não implica em prejuízo por questões de simetria.

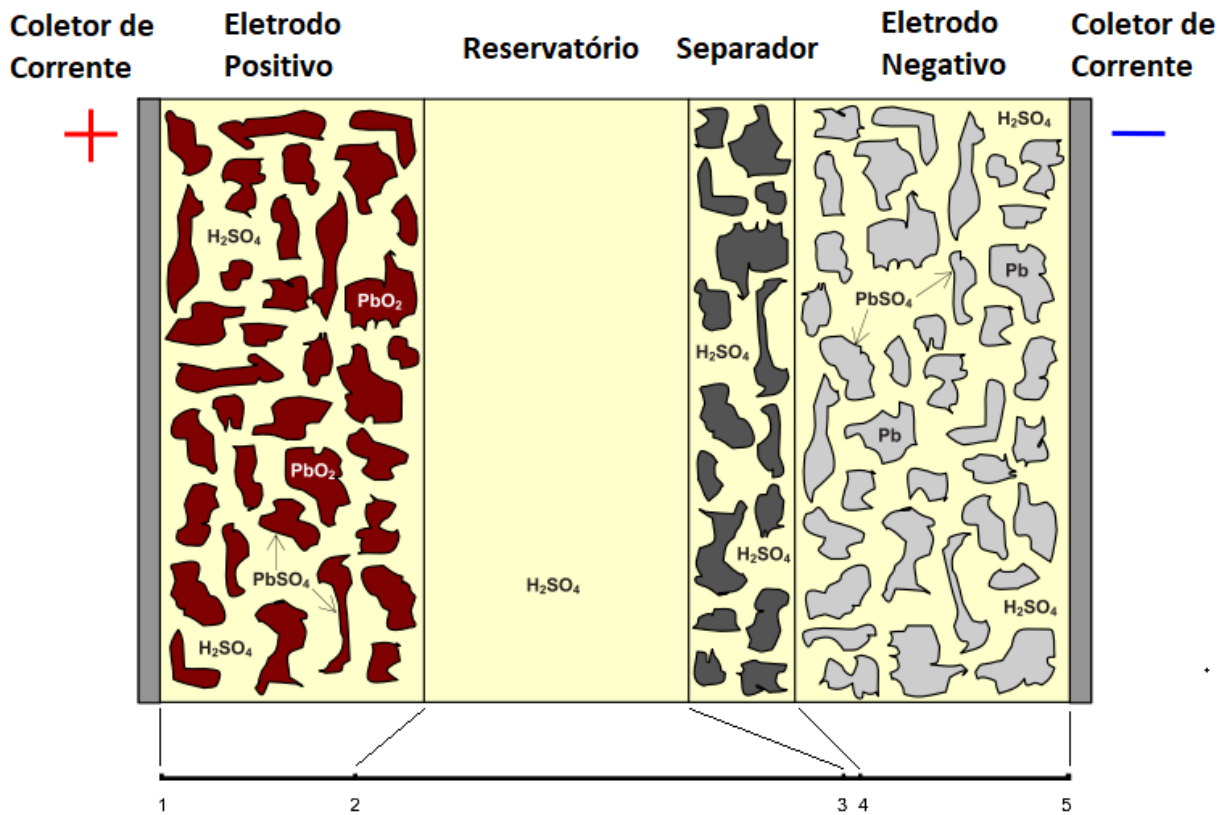


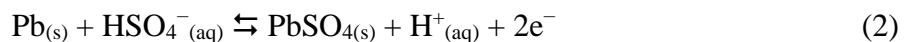
Figura 3. Esquema de uma célula de bateria chumbo-ácido e Geometria 1D da célula de bateria de chumbo-ácido modelada.

2.2.2 Reações Eletroquímicas

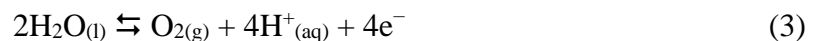
Nos processos de carga e descarga ocorrem separadamente duas meias reações em cada eletrodo. O eletrólito é considerado binário e dissociado em HSO_4^- e H^+ (47). A principal reação no eletrodo positivo, que tem o PbO_2 como material ativo, é:



No eletrodo negativo, onde o material ativo é o Pb , a principal reação é:



Essas reações estão escritas no sentido da descarga. Outras reações podem ocorrer caso durante a carga da bateria os potenciais se tornem muito elevados (4). No eletrodo positivo, evolução de oxigênio de acordo com a reação:



E no eletrodo negativo a reação de evolução de hidrogênio é:



2.2.3 Cinética do eletrodo

Durante a descarga, a corrente elétrica que flui para a célula, a partir do eletrodo negativo, provoca uma reação de transferência de carga na interface entre este eletrodo e o eletrólito contido em seus poros, oxidando seu material ativo, o chumbo. Da solução eletrolítica, contida nos poros do eletrodo negativo, os íons são transportados até o eletrodo positivo onde ocorre a reação catódica, reduzindo seu material ativo, o dióxido de chumbo. A densidade de corrente local, i_{loc} (A cm^{-2}), em ambos eletrodos, é descrita por:

$$i_{loc} = i_0 \left(\frac{c}{c_{ref}} \right)^\gamma \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

onde i_0 (A cm^{-2}) é a densidade de corrente de troca de referência, c (mol L^{-1}) é a concentração do eletrólito, c_{ref} (mol L^{-1}) é a concentração de referência do eletrólito, γ (adimensional) é um expoente cinético, R ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) é a constante universal dos gases perfeitos, T (K) é a temperatura de operação da célula, F (C mol^{-1}) é a constante de Faraday, α_a e α_c (adimensionais) são os coeficientes de transferência de carga anódica e catódica, respectivamente, e η (V) é o sobrepotencial de ativação da reação. O desenvolvimento dessa equação cinética, apresentada em (40), foi discutida por Dimpault-Darcy (52).

O sobrepotencial de ativação é a barreira de potencial a ser superada para que ocorra a reação eletroquímica e é dado por:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (6)$$

onde ϕ_s (V) é o potencial elétrico nos eletrodos, ϕ_l (V) é o potencial elétrico na solução eletrolítica e E_{eq} (V) é o potencial de equilíbrio da semi-reação do eletrodo que varia com a concentração. Esses três potenciais variam ao longo do eletrodo e durante a descarga, consequentemente, o sobrepotencial de ativação tem esse mesmo comportamento e, também, a densidade de corrente local, assim como todas as demais variáveis do modelo.

2.2.4 Variação da Porosidade nos Eletrodos e Superfície Disponível para as Reações

Tanto no eletrodo positivo quanto no negativo, o produto da reação eletroquímica tem volume molar diferente do material ativo precursor. Essa variação de volume tem como consequências a alteração da porosidade dos eletrodos e da superfície ativa disponível para as

reações e o transporte de massa por convecção. O PbSO_4 produzido durante a descarga das células, tanto no eletrodo positivo quanto no negativo, tem volume molar maior que os materiais ativos da matriz sólida porosa o que leva a redução da porosidade, ϵ (adimensional), durante o tempo, t (s), desta operação e é dada como:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -\frac{a i_{loc}}{2F} (-V_{Pb} - V_{PbO_2} + V_{PbSO_4}) \quad (7)$$

onde V ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) representa os volumes molares das espécies sólidas envolvidas na reação e a ($\text{cm}^2 \text{ cm}^{-3}$) é a área superficial disponível para a reação para cada unidade volumétrica do eletrodo.

Como o PbSO_4 é isolante e precipita sobre a superfície do material ativo dos eletrodos a também diminui com o decorrer da descarga e é escrita como:

$$a = a_{max} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_{max} - \epsilon_0} \right)^\zeta \quad (8)$$

onde a_{max} ($\text{cm}^2 \text{ cm}^{-3}$) é a área superficial máxima disponível para as reações, quando as reações não iniciaram, ϵ_{max} e ϵ_0 são as porosidades máxima, quando a célula está totalmente carregada, e mínima, quando a célula está totalmente descarregada, respectivamente, e ζ (adimensional) é um parâmetro morfológico que dita a relação entre a variação da porosidade e a variação da área superficial ativa. A equação (8) é a única em nosso modelo que difere das utilizadas por Cugnet et al. (47) e nossa opção por ela se deve ao fato de ser a mais comum na literatura.

2.2.5 Transporte de carga e conservação da corrente

Por não serem meios contínuos, há uma perda na efetividade do transporte de carga nos eletrodos poroso, que precisa ser corrigida conforme a porosidade varia e a densidade de corrente elétrica, i_s (A cm^{-2}), é escrita como uma modificação da lei do Ohm:

$$i_s = -\epsilon^{exm} \sigma_s \nabla \phi_s \quad (9)$$

onde exm (adimensional) é o parâmetro que corrige a eficiência da condutividade elétrica da matriz sólida do eletrodo, σ_s (S cm^{-1}).

O transporte de carga no reservatório é função da concentração do eletrólito, da fração de corrente transportada pelo cátion, t_+ , e a densidade de corrente iônica, i_l (A cm^{-2}) é escrita como:

$$i_l = -\sigma_l \nabla \phi_l + \left(\frac{\sigma_l RT}{F} \right) (1 - 2t_+) \nabla \ln c \quad (10)$$

onde σ_l (S cm^{-1}) é a condutividade do eletrólito que é função da concentração.

Nos poros dos eletrodos e do separador, assim como para a densidade de corrente elétrica da matriz sólida dos eletrodos, a descontinuidade do meio exige que uma correção seja feita na equação de transporte e a densidade de corrente iônica nesses meios é dada por:

$$\mathbf{i}_l = \epsilon^{ex}(-\sigma_l \nabla \phi_l) + \epsilon^{ex} \left(\frac{\sigma_l RT}{F} \right) (1 - 2t_+) \nabla \ln c \quad (11)$$

Uma corrente capacitiva também se desenvolve na interface da matriz sólida dos eletrodos e do eletrólito presente nos poros e a densidade de corrente da dupla camada (45), i_{dl} (A cm^{-2}), é expressa como:

$$i_{dl} = a_{max} C_{dl} \frac{\partial(\phi_s - \phi_l)}{\partial t} \quad (12)$$

onde C_{dl} (F cm^{-2}) é a capacitância da dupla camada do eletrodo. É considerado que a formação da dupla camada não é afetada pela presença do PbSO_4 na superfície dos eletrodos e, portanto, a área superficial disponível para esse processo não muda com o avanço das reações.

Como toda a carga que flui dos eletrodos para o eletrólito e vice-versa não é perdida, a conservação de carga pode ser escrita como:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s + \nabla \cdot \mathbf{i}_l + i_{dl} = 0 \quad (13)$$

2.2.6 Transporte de massa e balanço de massa

A contração dos poros dos eletrodos durante a descarga provoca um fluxo convectivo movendo o eletrólito, no eletrodo positivo e no reservatório em direção ao eletrodo negativo, com uma velocidade, \mathbf{u}_{PbO_2} (cm s^{-1}), dada por:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_{PbO_2} = -\frac{i_l}{2F} [(V_{PbSO_4} - V_{PbO_2} - (3 - 2t_+)V_{H_2SO_4} + 2V_{H_2O})] \quad (14)$$

e na direção do eletrodo positivo, no eletrodo negativo e no separador, a velocidade, \mathbf{u}_{Pb} (cm s^{-1}), dada por:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_{Pb} = -\frac{i_l}{2F} [V_{Pb} - V_{PbSO_4} - (1 - 2t_+)V_{H_2SO_4}] \quad (15)$$

Assim, o fluxo molar, \mathbf{N}_l ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), no reservatório pode ser escrito como:

$$\mathbf{N}_l = -D \nabla c + \mathbf{u} c \quad (16)$$

onde D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão binário que incorpora os efeitos da migração. Assim, temos o fluxo molar por difusão, migração e convecção presentes no modelo. Nos eletrodos e no separador, considerando a porosidade do meio, o fluxo molar é dado por:

$$\mathbf{N}_l = -\epsilon^{ex} D \nabla c + \mathbf{u} c \quad (17)$$

O volume molar das espécies em solução, consumidas e produzidas durante a descarga, também, são diferentes, e o volume reacional, R_l ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), é escrito como:

$$R_l = -\frac{a_{loc}}{2F} \{(1 - c V_{H_2SO_4})[(1 - t_+)v_{H^+} + t_+v_{HSO_4^-}] - c V_{H_2O}v_{H_2O}\} \quad (18)$$

onde v são os coeficientes estequiométricos das espécies. Portanto, a conservação de massa nos eletrodos e no separador é dada por:

$$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\epsilon^{ex} D \nabla c) - \mathbf{u} \nabla c + R_l \quad (19)$$

sendo o termo reacional nulo no separador. E a expressão de conservação de massa no reservatório:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) - \mathbf{u} \nabla c \quad (20)$$

2.3 METODOLOGIA

O conjunto de equações da célula da bateria de chumbo-ácido foi resolvido no software COMSOL Multiphysics, versão 5.2, que utiliza o método de elementos finitos. As simulações foram realizadas em um computador com processador core i5 de 1,7 GHz e 4 GB de memória RAM, em ambiente Windows 10. Os gráficos não capturados diretamente do COMSOL Multiphysics foram construídos no software OriginLab versão 8.0. A malha foi refinada nas fronteiras entre os domínios e nos domínios correspondentes aos eletrodos, para maior exatidão dos resultados. A malha gerada totalizou 4564 elementos.

Os mesmos parâmetros geométricos da célula e dos poros dos eletrodos, concentração inicial do eletrólito e resistência dos elementos de conexão das células foram as mesmas que Cugnet et al. (47) empregaram, e que correspondem a uma bateria inundada SLI nova, fabricante VARTA, modelo L2 400-60 Ah, capacidade nominal de 60 Ah. No Apêndice A estão descritas as reações, as equações do modelo da célula e as condições de contorno utilizadas. No Apêndice B são apresentadas as condições iniciais, dimensões geométricas da célula, os parâmetros físicos e físico-químicos, as resistências das conexões e grades da bateria e os parâmetros empíricos aplicados a meios porosos.

Descargas foram simuladas a 20 °C, em correntes, I_d (A), de 600, 300, 120, 60, 30, 12, 6 e 3 A. É usual expressar as correntes de descarga em relação à capacidade nominal da bateria como C/taxa. Assim uma descarga C/20 corresponde a uma corrente de descarga de 3 A (60 Ah/20h). Nesta notação as taxas de descarga foram 10C, 5C, 2C, 1C, C/2, C/5, C/10 e C/20, respectivamente. A voltagem de corte estabelecida para determinar o final das descargas foi de 1,75 V, que corresponde a 10,5 V em uma bateria composta de 6 células que é a mais comumente empregada nos ensaios de descarga de baterias.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Curvas de Descarga da Bateria e Validação

A Figura 4 mostra as curvas de descarga da LAB nas correntes estudadas. A queda da voltagem no início das descargas se deve às resistências ôhmicas dos elementos de conexão das células que são diretamente proporcionais à corrente de descarga. Das curvas de descarga deriva o gráfico de Peukert, Figura 5, que pode ser expressa como:

$$K = t_d \times I_d^n \quad (21)$$

onde K e n são parâmetros empíricos que dependem da tecnologia da bateria. O parâmetro K está relacionado com a capacidade nominal da bateria e n , sempre maior que 1, com seu grau de não idealidade (53). Assim, n indica a eficiência energética da bateria na descarga. Nos gráficos de Peukert o coeficiente linear corresponde ao parâmetro K e o oposto do coeficiente linear corresponde ao parâmetro n .

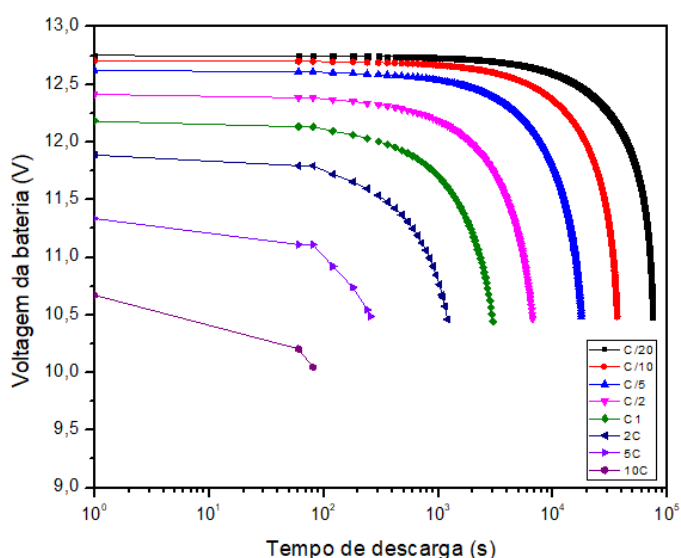


Figura 4. Curvas de descarga, simuladas, da bateria de chumbo-ácido, a taxas de 10C a C/20.

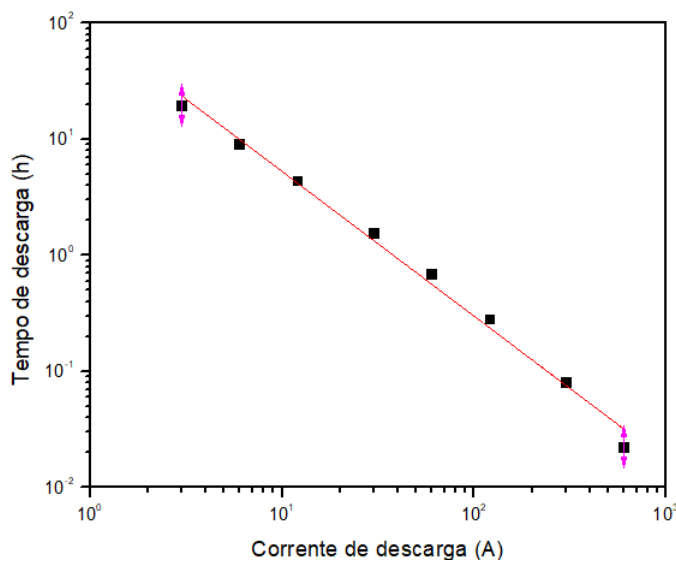


Figura 5. Gráfico de Peukert obtido a partir dos dados da Figura 4.

Os resultados das simulações foram validados comparando-os com os parâmetros de Peukert encontrados por Cugnet et al. (47), obtidos com as mesmas voltagens de corte decrescentes com a corrente de descarga que eles estabeleceram. Foram encontrados K e n de 93,3 e 1,25 enquanto que os pesquisadores citados encontraram 94,1 e 1,25, respectivamente. Esses resultados foram alcançados utilizando o parâmetro morfológico ζ de 1,4.

2.4.2. Comportamento das Variáveis do Modelo da Célula da Bateria

A análise do comportamento das variáveis do modelo da célula da bateria é útil para a compreensão das dinâmicas e interrelações dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem durante a sua descarga. Para isso, foi explorada a descarga em uma corrente intermediária, taxa 1C, cujo tempo para atingir a voltagem de corte, t_d , foi de 3034,7 s. A Figura 6 apresenta a totalidade da célula da LAB, com suas densidades de corrente iônica e eletrônica, no início da descarga. A soma das duas densidades de corrente resulta na densidade de corrente total transportada, que é igual a corrente de descarga imposta, I_d , multiplicada pela área total da célula, A_{cel} (cm^2). A densidade de corrente é negativa por se tratar de uma descarga. A corrente iônica é transportada pelos íons da solução eletrolítica no reservatório ou por esta mais a corrente eletrônica nos eletrodos porosos. No centro do eletrodo negativo, na extremidade direita (contorno 5), toda corrente é transportada pela matriz do eletrodo. Ao longo do eletrodo a reação anódica promove a troca da carga eletrônica para iônica. Assim, em direção ao reservatório, a corrente vai sendo transferida ao eletrólito até que na interface eletrodo/separador (contorno 4), toda corrente já tenha sido trocada. Somente a corrente iônica está presente no separador e no reservatório. A partir da interface do eletrodo positivo/reservatório (contorno 2), em direção ao centro do

eletrodo positivo, na extremidade esquerda (contorno 1), a reação catódica promove a troca da carga iônica para eletrônica até que toda corrente iônica seja transferida para eletrônica.

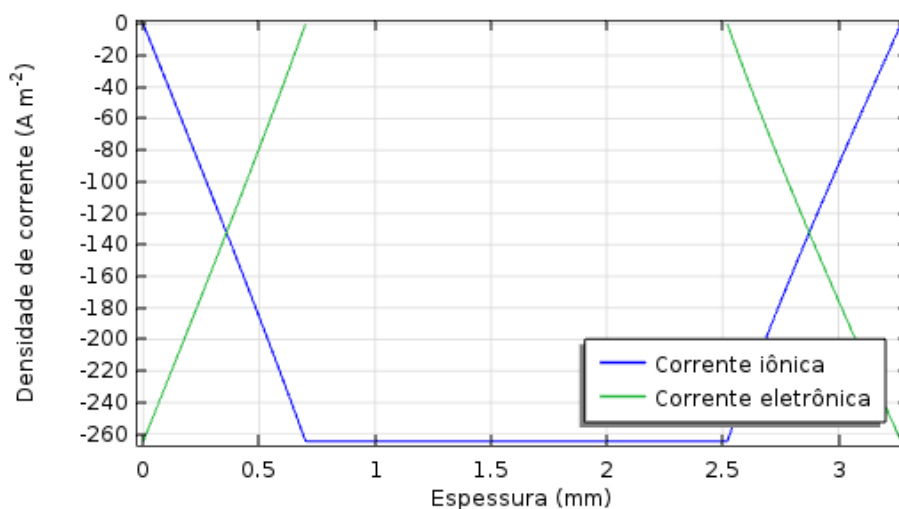


Figura 6. Densidades de corrente iônica e eletrônica no início de uma descarga 1C.

As reações eletroquímicas, que promovem a troca da carga iônica para eletrônica, ocorrem na superfície dos poros da matriz sólido dos eletrodos, a , que estão em contato com o eletrólito que os preenche e para que estas reações ocorram é necessário um sobrepotencial de ativação, η . A Figura 7 mostra perfis desse sobrepotencial no eletrodo positivo e negativo no decorrer da descarga. As espessuras desta figura correspondem às cotas dos eletrodos na célula. Por isso, o eletrodo negativo inicia em uma cota diferente de zero. Embora as reações de evolução de gás que ocorrem nos eletrodos estejam presentes no modelo, para as correntes de descarga apresentadas, sua importância pode ser desprezada sem comprometer a análise. Por isso são apresentados os resultados apenas das reações principais que levam a produção do sulfato de chumbo. Na descarga, a reação no eletrodo positivo é no sentido catódico, por isso os sobrepotenciais são negativos. O contrário ocorre no eletrodo negativo.

Devido às diferenças entre os modelos eletroquímicos, geometrias, propriedades físico-químicas e taxas de descarga empregados, a comparação quantitativa dos resultados com os de outros pesquisadores deve ser feita com cuidado. Considerando essa observação, o comportamento dos sobrepotenciais que o modelo simulado descreve, maiores nas adjacências do reservatório, são coerentes com o apontado por Nguyen e White (41) e, crescente com o tempo de descarga, similar ao apresentado por Simonsson (48), Ekdung e Simonsson (50) e Boovaragavan et al. (46).

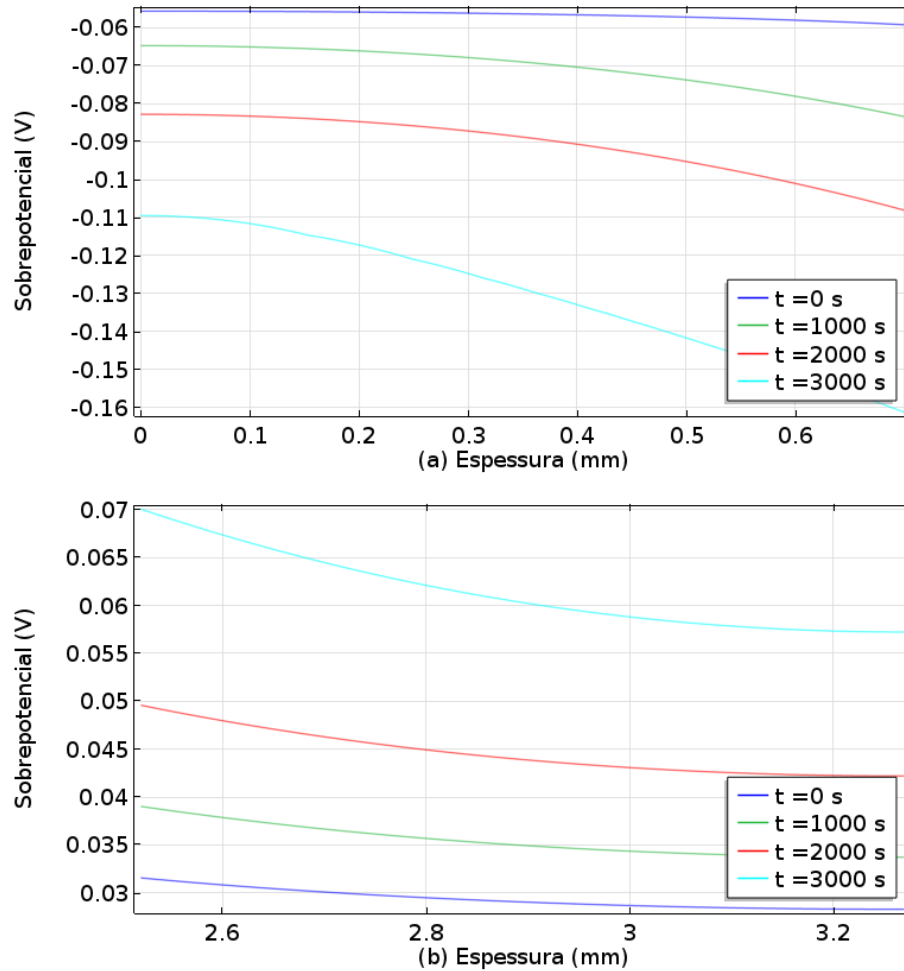


Figura 7. Perfil do sobrepotencial para as reações principais, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

O sobrepotencial de ativação, equação (6), resulta da diferença entre os potenciais da matriz sólida dos eletrodos, Figura 8, da solução eletrolítica, Figura 9, e do potencial de equilíbrio entre a matriz e a solução, que é função da concentração. As concentrações decrescentes com o avanço da descarga resultantes das simulações estão de acordo com os obtidos em outras pesquisas (40,41,43,46-49). Porém, a forma dos perfis muda, significativamente, devido à dependência das variáveis usadas em cada pesquisa. Contudo, os resultados apresentados aqui são muito semelhantes aos de Boovaragavan et al. (46).

No início das descargas, o eletrodo positivo tem uma área superficial disponível para as reações, a_{max} , dez vezes maior que a do eletrodo negativo. Apesar disso, apresenta sobrepotenciais de magnitude maior. Isso se dá, principalmente, para contrabalançar sua densidade de corrente de troca de referência, i_0 , dez vezes menor e seu coeficiente de

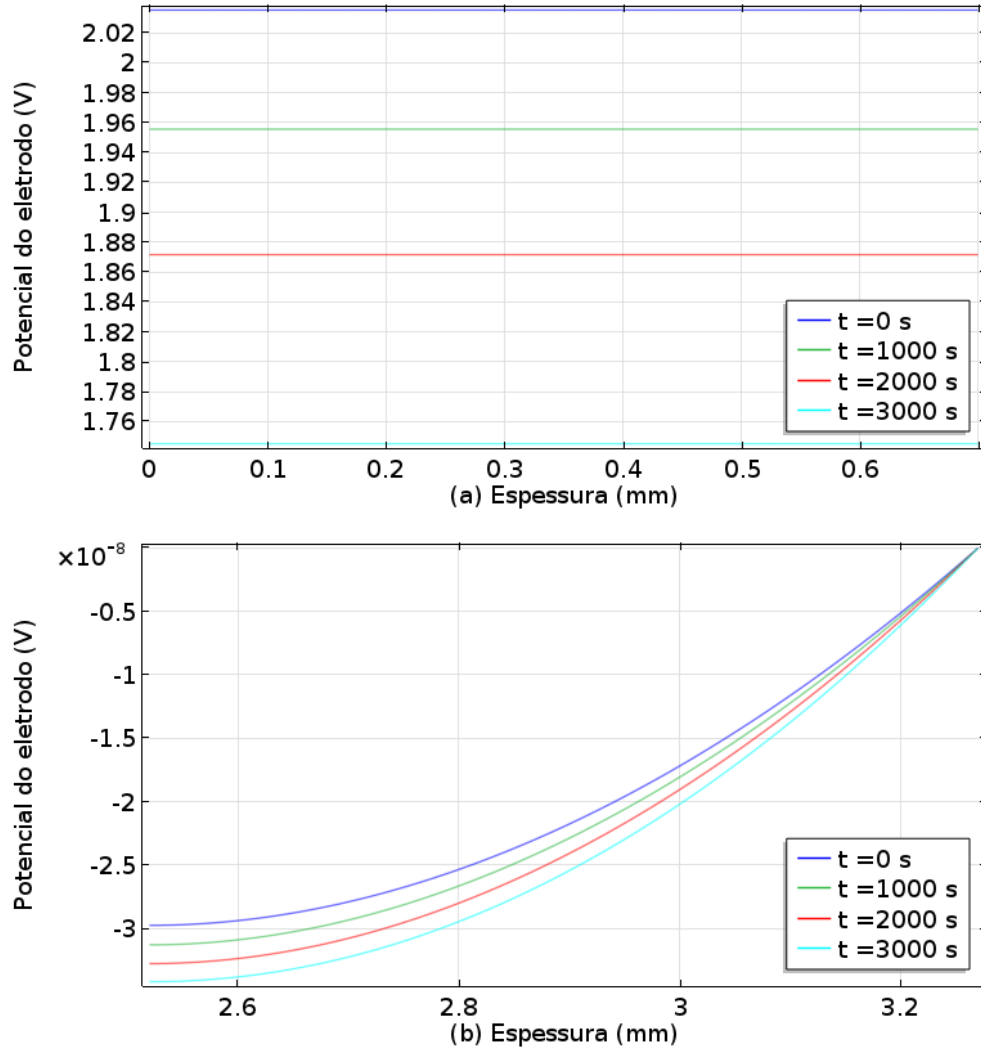


Figura 8. Perfil do potencial da matriz sólida, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

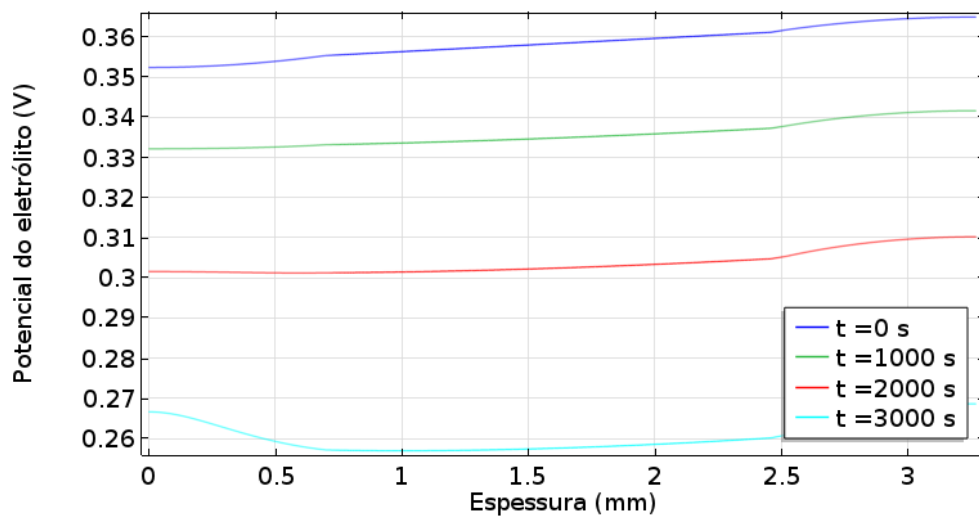


Figura 9. Perfil do potencial do eletrólito, ao longo da célula, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C.

transferência de carga catódico, α_c , menor que o coeficiente de transferência de carga anódico, α_a , do eletrodo negativo. Os sobrepotenciais são crescentes no decorrer da descarga porque a área superficial de contato com o eletrólito, em ambos eletrodos, diminui em razão de o produto das reações, PbSO_4 , que se deposita sobre a superfície ser isolante. Dessa forma, sobrepotenciais maiores são necessários para trocar a mesma quantidade de carga em uma área menor. A não uniformidade dos sobrepotenciais ao longo dos eletrodos é consequência, principalmente, do potencial de equilíbrio entre as matrizes sólidas e o eletrólito. Devido à taxa de consumo de eletrólito ser maior que sua taxa de reposição, sua concentração diminui mais acentuadamente em direção ao centro dos eletrodos, Figura 10. Os potenciais de equilíbrio são decrescentes com a concentração, consequentemente, os sobrepotenciais decrescem na mesma direção. Soma-se a isso o fato de que os maiores sobrepotenciais nas adjacências do reservatório levam a maiores taxas de reação nessas regiões, consequentemente, reduzem mais rapidamente a área superficial disponível para as reações, Figura 11, realimentando a necessidade de sobrepotenciais maiores.

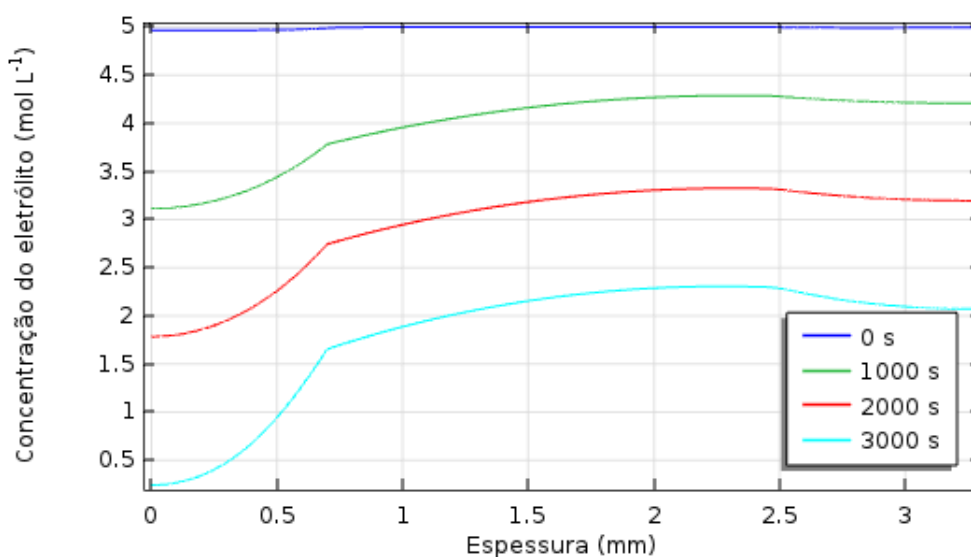


Figura 10. Perfil de concentração do eletrólito, ao longo da célula, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C.

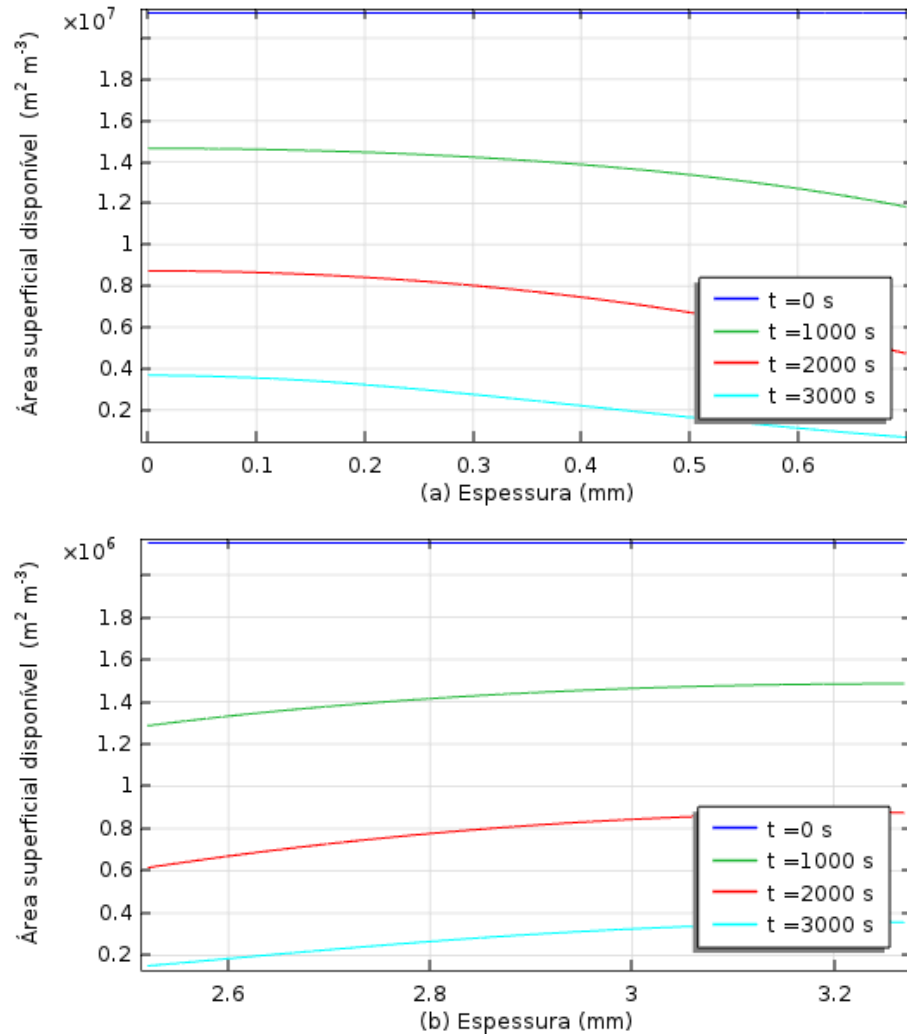


Figura 11. Perfil da área superficial disponível para as reações, ao longo da célula, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

A Figura 12 evidencia o campo elétrico menor no eletrodo negativo, em relação ao eletrodo positivo. O que não fica tão claro na Figura 8 devido à diferença de escala dos gráficos. Isso decorre da condutividade do Pb, material que constitui a matriz sólida do eletrodo negativo, ser 3 ordens de grandeza superior a condutividade do PbO₂, constituinte da matriz sólida do eletrodo positivo. Por isso seu campo elétrico para transportar a mesma corrente é significativamente menor. Esses campos elétricos ajudam explicar porque quase toda a queda de voltagem da célula se verifica no eletrodo positivo, já que, como condição de contorno, o potencial no centro do eletrodo negativo é nulo em qualquer tempo e seu pequeno campo elétrico leva a queda de potencial se manifestar no eletrodo positivo.

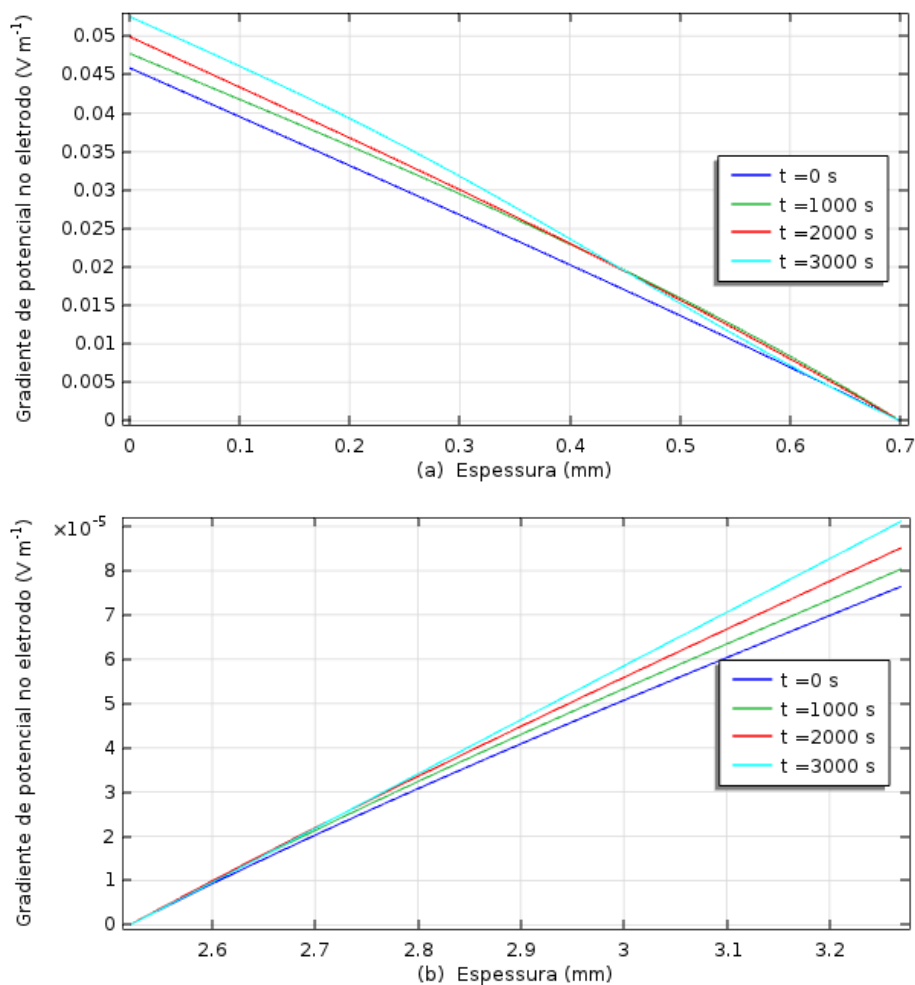


Figura 12. Perfil do gradiente de potencial da matriz sólida, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

As densidades de corrente local, i_{loc} resultantes dos sobrepotenciais são apresentadas na Figura 13. Embora, os sobrepotenciais no eletrodo negativo sejam menores do que no eletrodo positivo, a magnitude da sua densidade de corrente local é significativamente maior porque sua área superficial disponível para as reações é 10 vezes menor. Outros fatores que tem influência sobre a densidade de corrente local são as porosidades, iniciais e finais, e a espessura do eletrodo. As porosidades, em conjunto com ζ , ditam a dinâmica da variação da área superficial porque esta é dada por volume da matriz porosa, ou seja, área disponível para as reações por volume de matriz porosa. Desta forma, quanto menos espesso é um eletrodo, maior a densidade de corrente local para trocar toda a corrente imposta. As densidades de corrente local são crescentes no tempo e maiores em direção à interface dos eletrodos com o reservatório, da mesma forma como se comportam os sobrepotenciais. Consequentemente, as taxas de reação são maiores nas proximidades do reservatório, onde mais sulfato de chumbo é produzido, e como este tem volume molar maior que seus precursores, a porosidade diminui mais

rapidamente nessas regiões. A Figura 14 exibe o efeito dos sobrepotenciais desiguais no consumo do material ativo dos eletrodos, expresso pelo estado de carga nos eletrodos, SOC, que mede o avanço da descarga como uma função da porosidade, dado por:

$$\text{SOC} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_0} \quad (22)$$

Os perfis do SOC obtidos, correlatos aos do sobrepotencial, se assemelham aos encontrados por Simonsson (48), Gu et al. (49), Nguyen e White (41) e Boovaragavan et al. (46). Este último trabalho expressou a porosidade que pela equação (22) pode ser transformada em SOC.

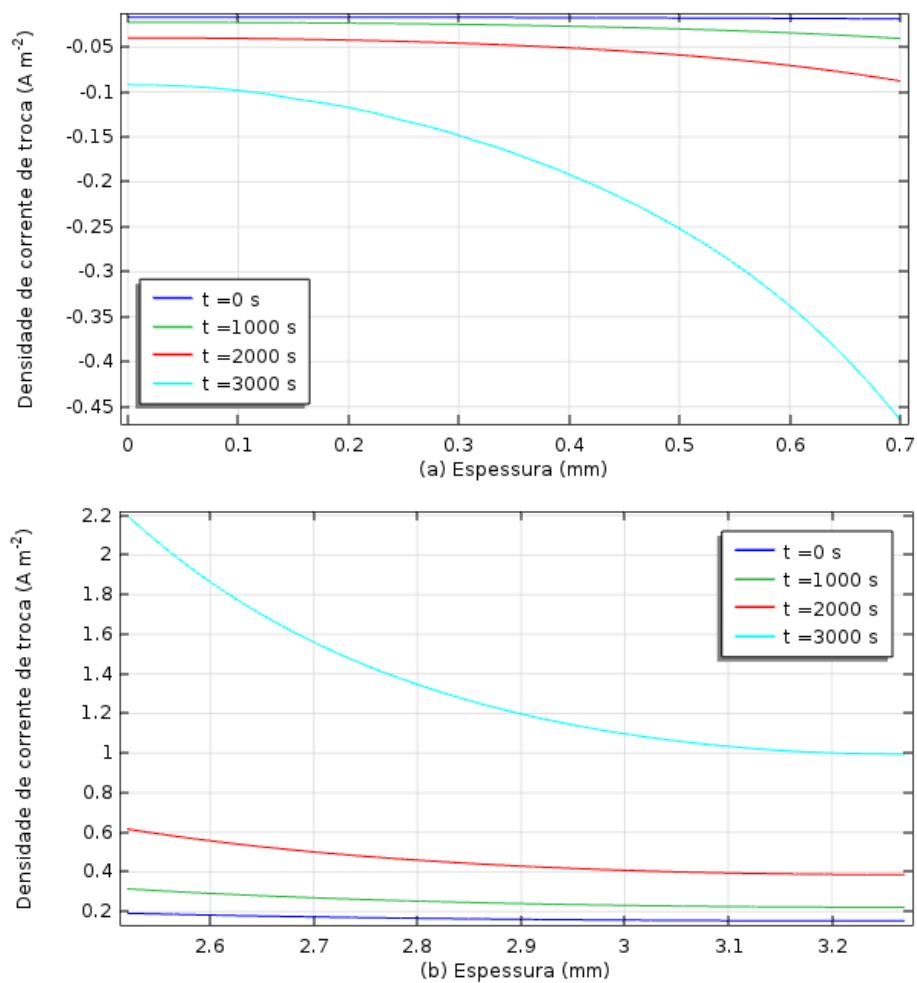


Figura 13. Perfil da densidade de corrente de local para as reações principais, ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

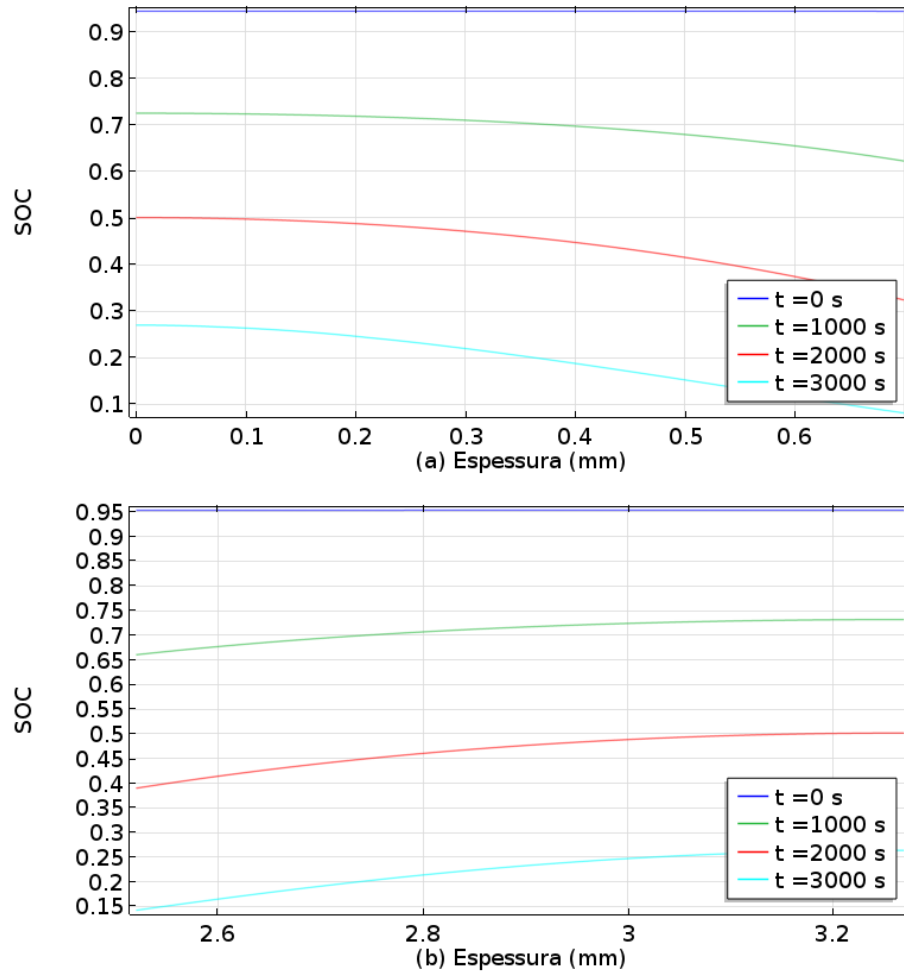


Figura 14. Perfil do SOC ao longo dos eletrodos, em diferentes tempos de descarga, para uma descarga 1C. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

2.4.3 Capacidade da Bateria em Função da Corrente de Descarga

A quantidade de energia que uma LAB fornece é chamada de capacidade, C (Ah), que é o produto da corrente de descarga pelo tempo de descarga, expressa como:

$$C = I_d \times t_d \quad (23)$$

Embora a quantidade de material ativo disponível para as reações eletroquímicas seja constante a capacidade da LAB diminui em função da corrente de descarga, como mostra a Figura 15. Isso ocorre porque taxas de descarga mais elevadas requerem maiores sobrepotências, Figura 16, o que leva a LAB alcançar a voltagem de corte em um tempo menor que o aumento da corrente de descarga. Adicionalmente, taxas mais elevadas promovem sobrepotências significativamente mais intensos em direção à fronteira dos eletrodos com o

reservatório que em relação aos seus centros, o que leva a um consumo mais desigual do material ativo, resultando em maiores SOC ao final da descarga, Figura 17.

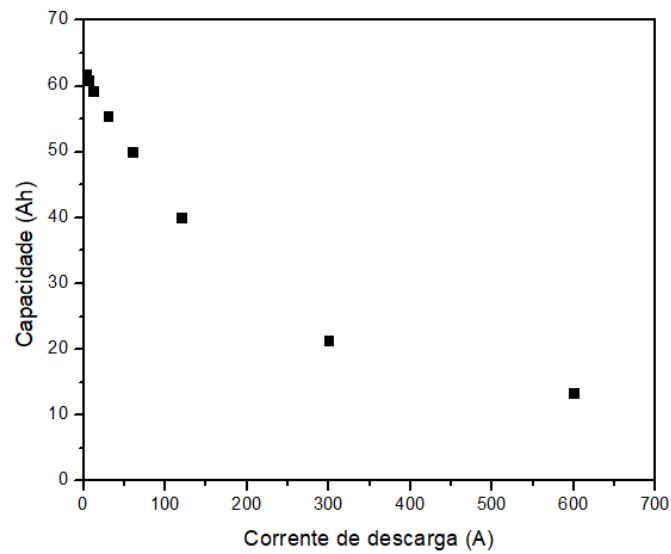


Figura 15. Capacidade da bateria de chumbo-ácido em função da corrente de descarga.

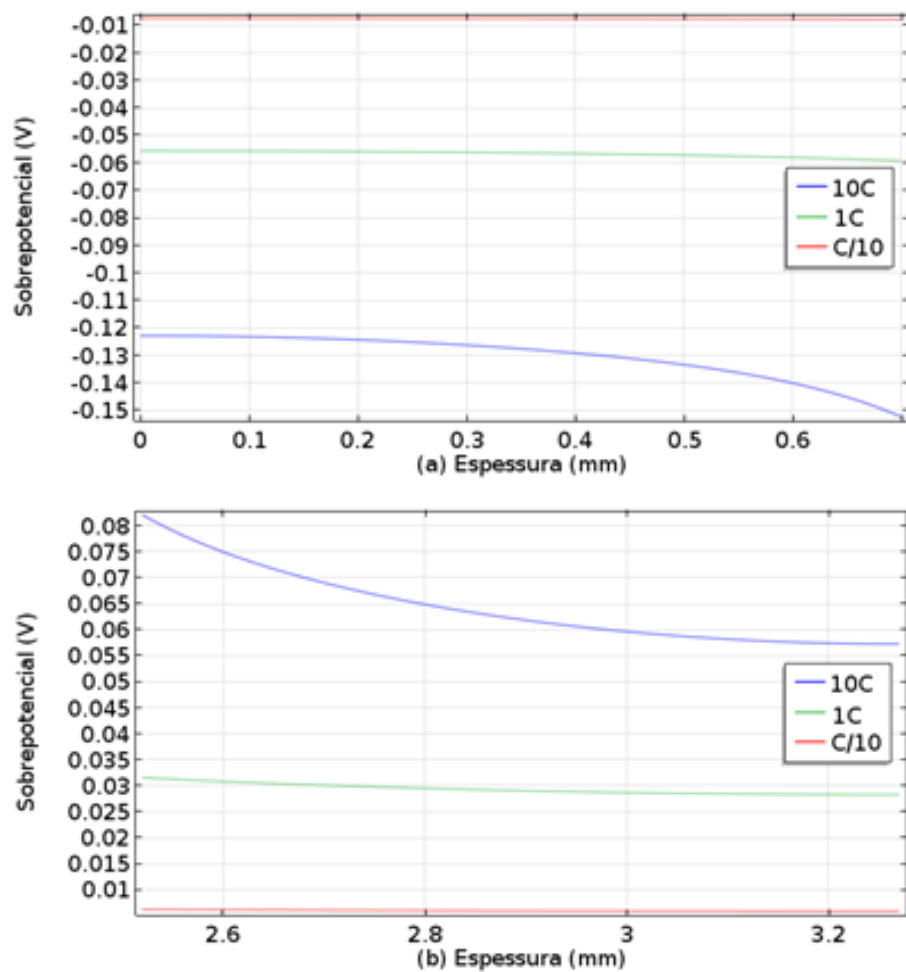


Figura 16. Perfil do sobrepotencial ao longo dos eletrodos, no início das descargas, a taxas 10C, 1C e C/10. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

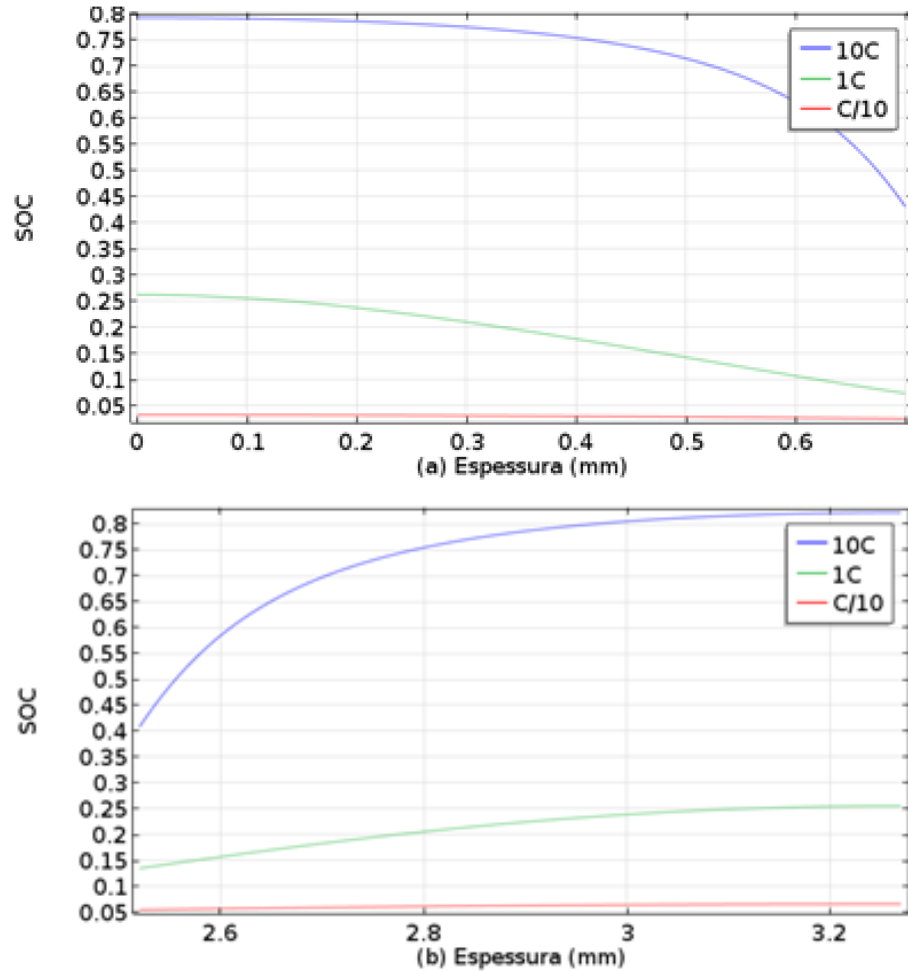


Figura 17. Perfil do SOC ao longo dos eletrodos, no final das descargas, a taxas 10C, 1C e C/10. (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

2.4.4 Análise de Sensibilidade do Modelo da Célula de Bateria aos Parâmetros Empíricos

A sensibilidade do modelo da célula de LAB aos parâmetros empíricos utilizados em modelos macro-homogêneos de meios porosos foi analisada avaliando a resposta do parâmetro de Peukert, n , que indica a eficiência de uma bateria. Uma bateria ideal teria n unitário e quanto maior seu valor menos eficiente é a LAB. A Figura 18 mostra como o parâmetro zeta, ζ , utilizado para corrigir a área superficial disponível para as reações, equação (8), muda a eficiência da descarga da célula. Quanto mais rapidamente diminui a área superficial disponível maiores sobrepotenciais são necessários e menor o tempo em que a voltagem da célula atinge a voltagem de corte. Deste modo, como a dinâmica da redução da área superficial é determinada por ζ , seus valores crescentes diminuem a eficiência da célula elevando n .

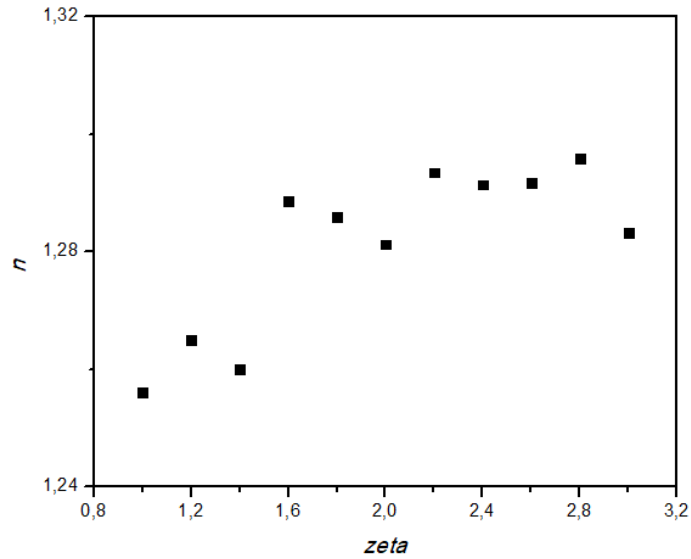


Figura 18. Sensibilidade de n com ζ .

A Figura 19 mostra o perfil do SOC ao final de uma descarga, a taxa 10C, nos dois eletrodos em função de ζ . Em ambos eletrodos quando ζ passa de 1,4 para 1,6 o SOC aumenta de forma abrupta, portanto, menos material ativo foi consumido ao final da descarga e menor a capacidade de energia fornecida pela célula reduzindo, assim, a eficiência da descarga.

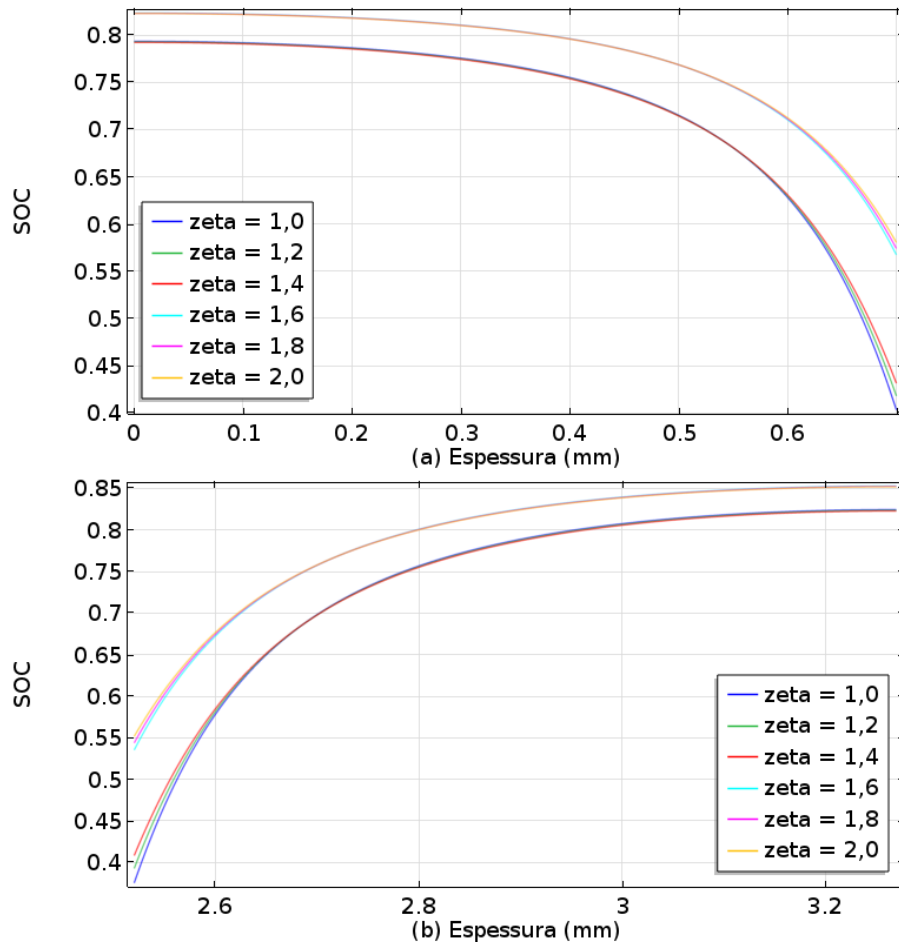


Figura 19. Perfil do SOC ao longo dos eletrodos no final da descarga, a taxa 10C, variando ζ . (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

A porosidade dos eletrodos torna o caminho para difusão do eletrólito mais longa e tortuosa o que diminui sua difusividade e condutividade. Para corrigir o coeficiente de difusão e o coeficiente de condutividade iônica em meios porosos utiliza-se um parâmetro empírico denominado ex como expoente da porosidade para obtenção dos coeficientes efetivos nesses meios. O valor mais usual é 1,5. A Figura 20 mostra que n é crescente com ex . Como a porosidade é sempre menor que 1, quanto maior ex menores os coeficientes efetivos, o que dificulta a difusão e leva a maiores gradientes de concentração e de potencial do eletrólito para manter o fluxo, principalmente na vizinhança dos eletrodos com o reservatório. A Figura 21 evidencia que para ex de 2,0 o SOC dos eletrodos aumenta consideravelmente em relação a ex ao final de uma descarga a 10C.

A condutividade da matriz porosa é corrigida pelo parâmetro exm da mesma forma que ex para a condutividade no eletrólito. O valor usual para exm é 0,5. A Figura 22 mostra que n é pouco sensível a exm . Isso ocorre porque a condutividade das matrizes porosas é pelo menos três ordens de grandeza maior que a do eletrólito, sendo o último o gargalo do transporte de carga. Ou seja, como a condutividade é alta, pequenas diferenças de potencial da matriz aumentam o gradiente o suficiente para compensar a perda de condutividade.

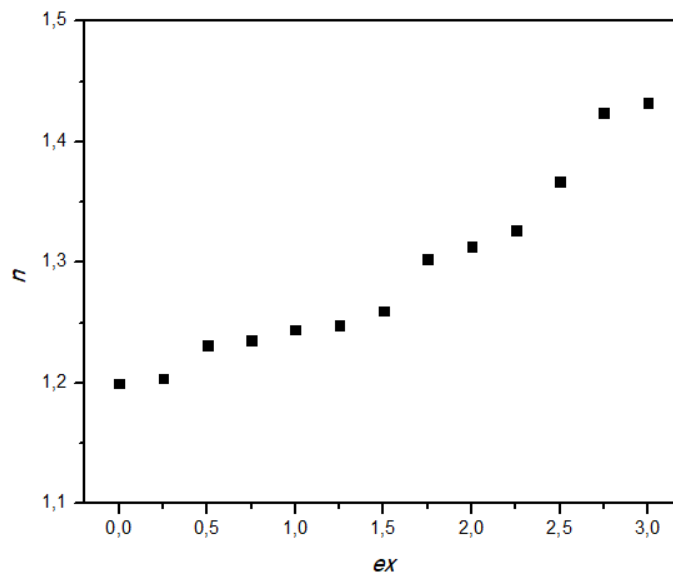


Figura 20. Sensibilidade de n com ex .

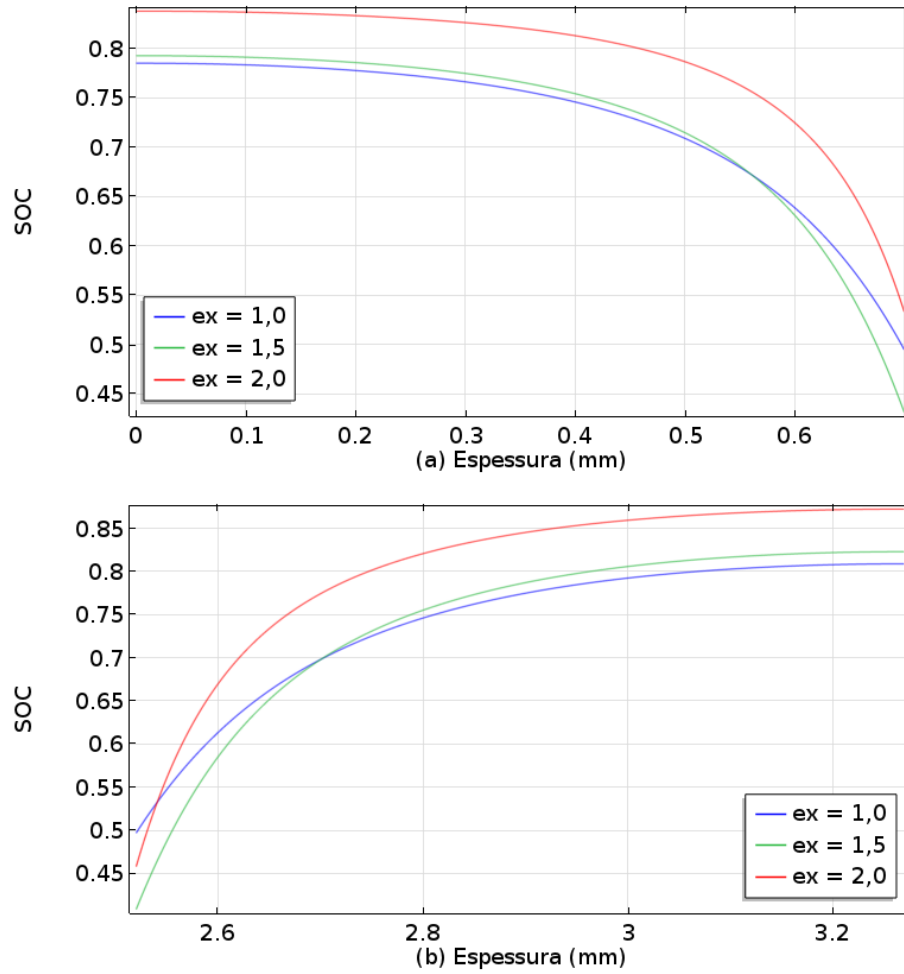


Figura 21. Perfil do SOC ao longo dos eletrodos no final da descarga, a taxa 10C, variando ex . (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

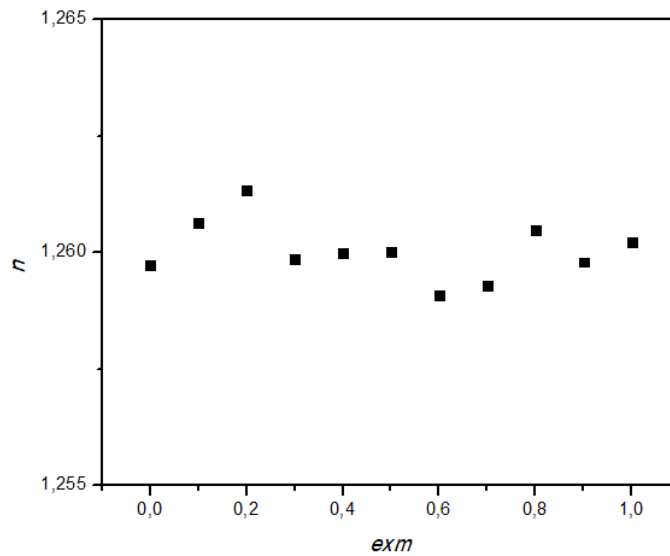


Figura 22. Sensibilidade de n com exm .

A cinética nos eletrodos pode ser afetada, além dos sobrepotenciais, diretamente pela concentração do eletrólito. Isso se dá pelo termo da fração da concentração pela concentração de referência que é elevado a gama, γ , equação (5). A Figura 23 mostra a perda de eficiência

da célula com γ crescente e como essa cinética tem influência quando presente, ou seja, γ diferente de zero. Isso revela que quando a manutenção da corrente de descarga depende mais fortemente da concentração do eletrólito, como esta diminui, sobrepotencias maiores são necessários para compensá-la, como mostra a Figura 24.

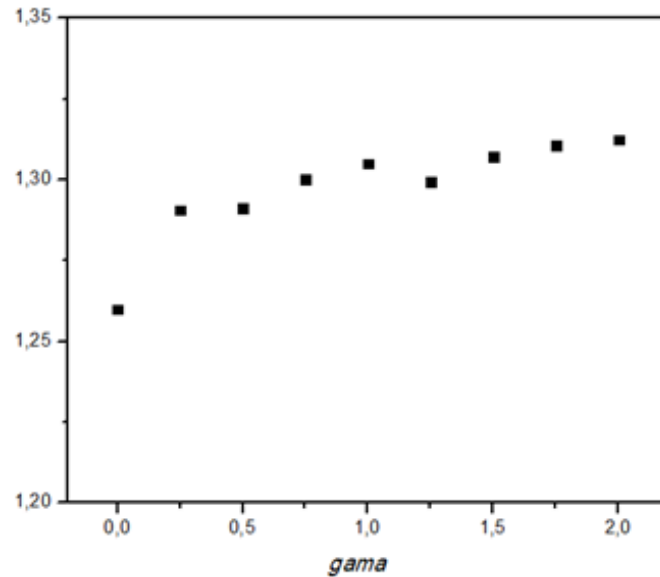


Figura 23. Sensibilidade de n com γ .

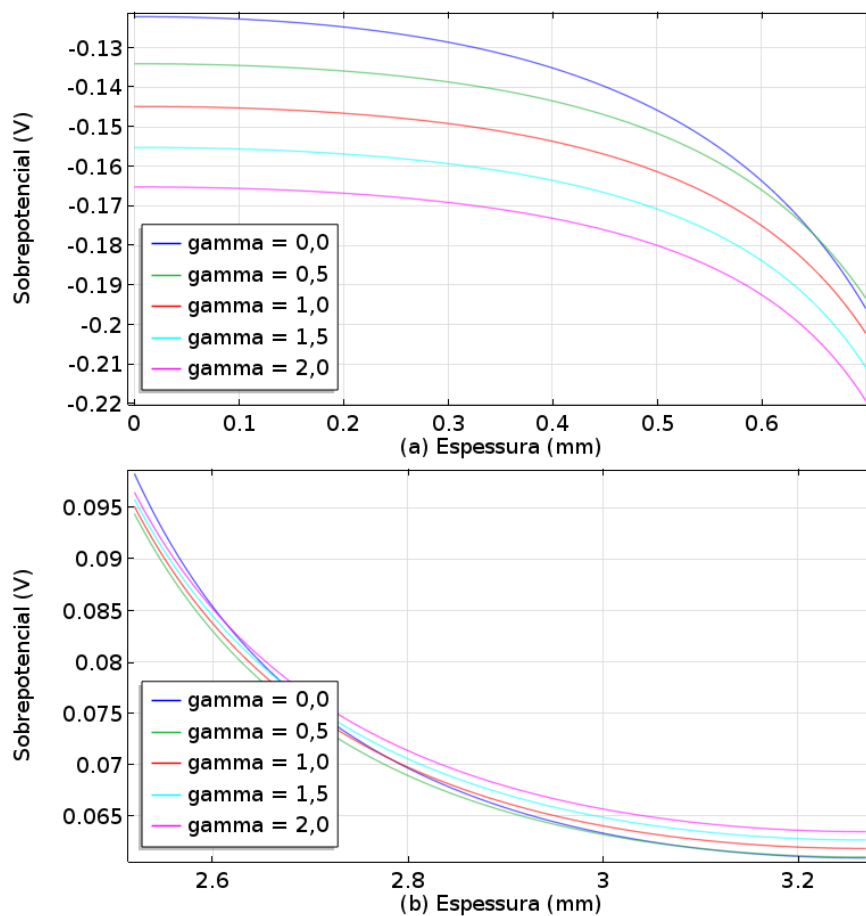


Figura 24. Perfil do sobrepotencial ao longo dos eletrodos no final da descarga, a taxa 10C, variando γ . (a) eletrodo positivo, (b) eletrodo negativo.

2.5 EFEITOS DE PARÂMETROS DO MODELO NO DESEMPENHO DA CÉLULA

Nesta etapa analisamos como alguns parâmetros empíricos aplicados no modelo, parâmetros geométricos do meio poroso, os quais dependem da técnica de preparação do material ativo, e a espessura dos eletrodos tem influência sobre o desempenho das células de baterias de chumbo-ácido simuladas em determinadas taxas de descarga.

2.5.1 Metodologia

Para avaliar os efeitos da espessura dos eletrodos, de parâmetros geométricos e empíricos aplicados aos meios porosos e do expoente da concentração na reação de transferência de carga, γ , na capacidade da célula de chumbo-ácido, efetuou-se uma análise de variância (ANOVA) empregando delineamento composto central rotacional de 2 níveis. Para planejar os experimentos, que nesse trabalho são as simulações, utilizamos o planejamento de experimentos Plackett Burman que é eficiente quando é explorado um grande número de variáveis (54). Avaliamos esse conjunto de fatores para cada eletrodo, de forma independente, e para três taxas de descarga: 5C, 1C e C/5. Quando a espessura do eletrodo e as porosidades máxima e mínima são alteradas a quantidade de material ativo dos eletrodos também muda modificando sua capacidade original. Portanto, para cada simulação foi calculada a quantidade de material ativo do eletrodo limitante e os resultados tomados foram os percentuais das capacidades obtidas das simulações em relação à capacidade dessa nova quantidade de material ativo, % C_{mat} . Como em alguns casos essa nova capacidade superava a capacidade do material ativo do outro eletrodo, em todas as simulações foi duplicada a espessura do eletrodo que não estava sendo estudado para garantir que o eletrodo analisado sempre era o limitante em termos de capacidade, eliminando a interferência desse fator nos resultados.

O Quadro 2 apresenta o valor estabelecido de cada fator analisado para os dois níveis no eletrodo positivo e o Quadro 3 no eletrodo negativo. Enquanto os primeiros três fatores e a porosidade máxima têm valores iguais para os dois eletrodos, a área superficial ativa máxima, a porosidade mínima e a espessura do eletrodo são diferentes por causa das propriedades do material ativo de cada eletrodo e de projeto da célula.

Quadro 2. Valores dos parâmetros para dois níveis, no eletrodo positivo.

Nível	ex	ζ	γ	a_{max} (cm ² cm ⁻³)	ϵ_{max}	ϵ_0	L (mm)
-1	0	1	0	2,30x10 ⁵	0,51	0,3266	0,8 L_{pos}
1	2	2	2	4,37x10 ⁶	0,55	0,3666	1,2 L_{pos}

Quadro 3. Valores dos parâmetros para dois níveis, no eletrodo negativo.

Nível	ex	ζ	γ	a_{max} (cm ² cm ⁻³)	ϵ_{max}	ϵ_0	L (mm)
-1	0	1	0	2,30x10 ⁴	0,51	0,2866	0,8 L_{neg}
1	2	2	2	4,37x10 ⁵	0,55	0,3266	1,2 L_{neg}

2.5.2 Resultados e Discussão

2.5.2.1 Eletrodo Positivo

A Tabela 1 mostra a matriz resultante do planejamento Plackett Burman para o eletrodo positivo e o percentual da capacidade em relação à capacidade do material ativo do eletrodo para as 3 taxas de descarga estudadas. Como a capacidade fornecida pela célula é menor para taxas de descarga maiores há uma grande dispersão dos % C_{mat} encontrados, cujos mínimos verificam-se na simulação 1 e os máximos na simulação 12.

Tabela 1. Matriz do planejamento Plackett Burman e % C_{mat} , para o eletrodo positivo.

Simulação	ex	ζ	γ	a_{max}	ϵ_{max}	ϵ_0	L	% C_{mat}		
								5C	1C	C/5
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	8,7	45,6	72,9
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1	40,5	83,8	92,9
3	-1	1	1	-1	1	-1	-1	18,8	62,5	77,2
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	46,3	89,2	93,3
5	1	1	-1	1	1	-1	1	22,2	59,5	78,2
6	1	1	1	-1	1	1	-1	21,3	67,5	84,9
7	-1	1	1	1	-1	1	1	41,6	77,4	88,7
8	-1	-1	1	1	1	-1	1	22,5	58,3	76,8
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	74,3	94,2	94,6
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	14,1	60,5	89,9
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	39,2	77,9	86,0
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	50,2	87,4	93,9

As Figuras 25 a 27 mostram diagramas de Pareto para o tamanho relativo dos efeitos normalizados de cada fator estudado para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5, no eletrodo positivo. Para a taxa de 5C, Figura 25, os fatores que tem maior efeito positivo no % C_{mat} são a área superficial ativa máxima, a_{max} , e a porosidade mínima, ϵ_0 , e os maiores efeitos negativos são da espessura, L , e dos expoentes ex e γ , respectivamente. Os resultados para a porosidade máxima, ϵ_{max} , e o expoente ζ não tem significância ao nível de 95% porque $p > 0,05$. A análise dos parâmetros expoentes utilizados nas simulações mostram sua importância relativa nos resultados da capacidade das células. Portanto, para a taxa 5C, a escolha de ex e γ deve ser

critérioria, enquanto que ζ não tem efeito significativo. No desenvolvimento do material ativo do eletrodo positivo, aumentar a_{max} é desejável para um bom desempenho da célula nessa taxa de descarga elevada. Embora a elevação de ϵ_0 aumentar a capacidade da célula pareça contraintuitivo, porque reduz a quantidade de material ativo do eletrodo, como estamos avaliando o percentual de utilização do material ativo isso significa maior eficiência nesse sentido, para essa condição de descarga. Portanto, se a célula for desenvolvida para operar nesta intensidade de descarga, maiores ϵ_0 não comprometem e até são benéficos. Por outro lado, o aumento da espessura do eletrodo reduz a eficiência da utilização do material ativo, portanto, eletrodos mais delgados são mais apropriados.

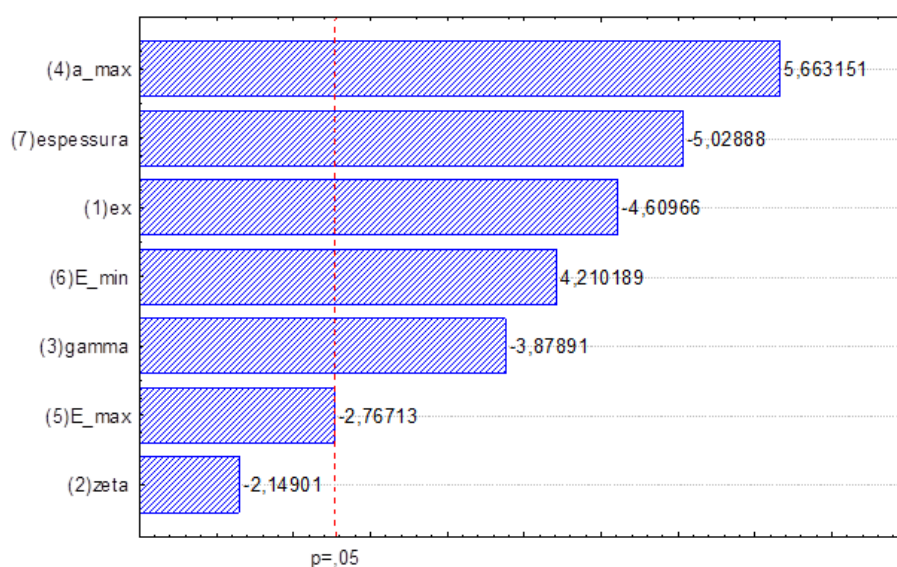


Figura 25. Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 5C, no eletrodo positivo.

Para a taxa de 1C, Figura 26, os fatores que tem maior efeito positivo no % C_{mat} são a ϵ_0 e a_{max} , e os maiores efeitos negativos são da espessura, de ϵ_{max} e ex , respectivamente. E γ e ζ não tem significância estatística. Nessa descarga mais moderada, ϵ_0 passa ser mais importante que a_{max} . A espessura continua a ter um efeito deletério na eficiência, assim com maiores ϵ_{max} tornam-se significativos e prejudiciais e γ perde significância.

Para descarga a taxa C/5, a Figura 27 mostra que somente ϵ_0 tem efeito positivo na eficiência de utilização do material ativo, espessuras maiores continuam prejudicando o desempenho e γ passa ter papel significativo no resultado da capacidade da célula. Os demais fatores não têm influência significativa.

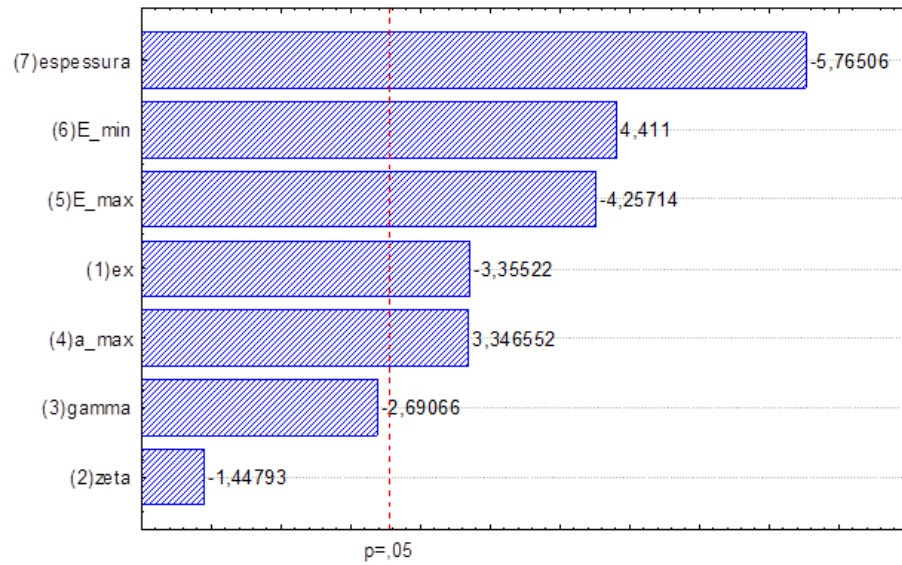


Figura 26. Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 1C, no eletrodo positivo.

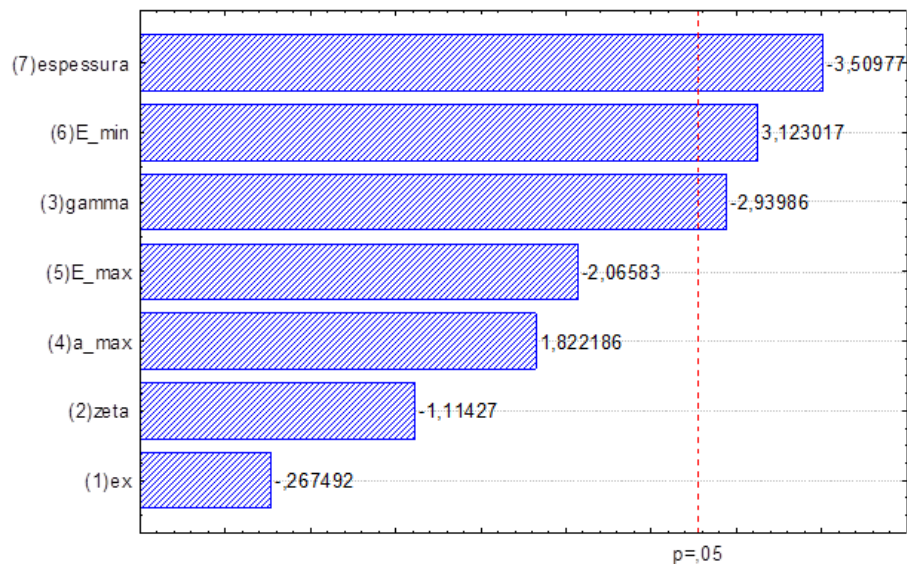


Figura 27. Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a C/5, no eletrodo positivo.

2.5.2.2 Eletrodo Negativo

A Tabela 2 mostra a matriz resultante do planejamento Plackett Burman para o eletrodo negativo e o percentual da capacidade em relação à capacidade do material ativo do eletrodo para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5. Assim como para o eletrodo positivo, os valores mínimos encontrados para % C_{mat} verificam-se na simulação 1 e os máximos na simulação 12.

Tabela 2. Matriz do planejamento Plackett Burman e % C_{mat} , para o eletrodo negativo.

Simulação	ex	ζ	γ	a_{max}	ϵ_{max}	ϵ_0	L	% C_{mat}		
								5C	1C	C/5
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	24,0	65,1	89,1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1	57,1	93,5	95,4
3	-1	1	1	-1	1	-1	-1	55,2	87,9	93,6
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	75,6	94,3	94,5
5	1	1	-1	1	1	-1	1	25,8	59,8	81,0
6	1	1	1	-1	1	1	-1	50,0	89,2	94,6
7	-1	1	1	1	-1	1	1	64,8	90,5	94,0
8	-1	-1	1	1	1	-1	1	38,3	72,8	85,6
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	85,7	95,3	95,5
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	24,7	67,6	93,8
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	52,6	89,9	93,7
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	75,8	95,2	95,5

As Figuras 28 a 30 mostram diagramas de Pareto para o tamanho relativo dos efeitos normalizados de cada fator estudado para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5, no eletrodo negativo. A Figura 28 mostra que os fatores que tem maior efeito favorável no % C_{mat} , para a taxa de descarga de 5C, são ϵ_0 e a_{max} , respectivamente. Resultado similar ao encontrado para essa taxa de descarga no eletrodo positivo, porém com uma inversão na importância do efeito dos fatores. Os efeitos negativos são, em ordem decrescente, da espessura, de ex , da ϵ_{max} e de γ . Novamente, assim como no eletrodo positivo, maiores espessuras do eletrodo diminuem a eficiência da utilização do material ativo. Enquanto ϵ_{max} não tinha efeito significativo no eletrodo positivo, nesta taxa de descarga, no eletrodo negativo maiores ϵ_{max} não são favoráveis ao desempenho. Esses resultados revelam que, embora parecidos, os requisitos para otimização do desempenho do material ativo dos eletrodos positivo e negativo não são necessariamente os mesmos e da mesma ordem de importância.

A Figura 29 indica que somente ϵ_0 tem efeito positivo no % C_{mat} e, exceto ζ e a_{max} que não tem relevância estatística no resultado, os demais fatores tem efeito negativo. Chama a atenção, em relação ao comportamento dos fatores no eletrodo positivo, a perda da importância da a_{max} e a relevância de γ presente neste eletrodo.

A Figura 30 mostra o efeito positivo apenas de ϵ_0 e negativo somente da espessura. O comportamento dos fatores do eletrodo negativo difere do positivo unicamente na perda de significância de γ .

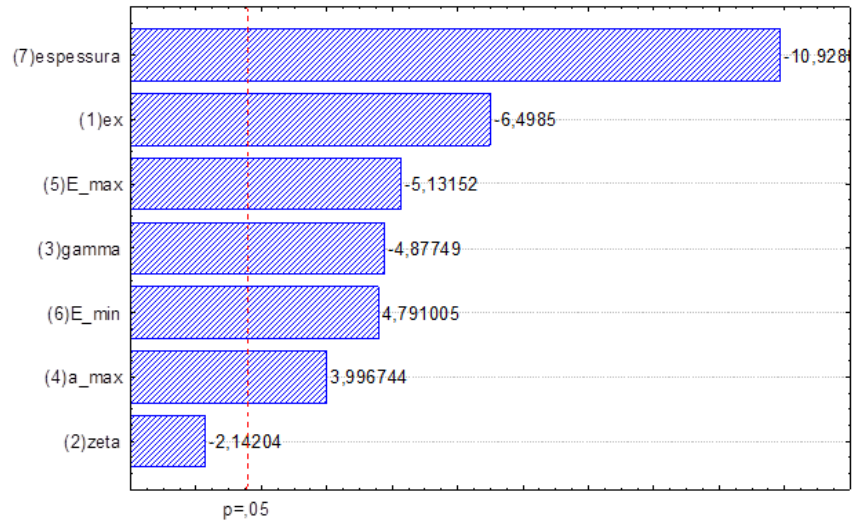


Figura 28. Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 5C, no eletrodo negativo.

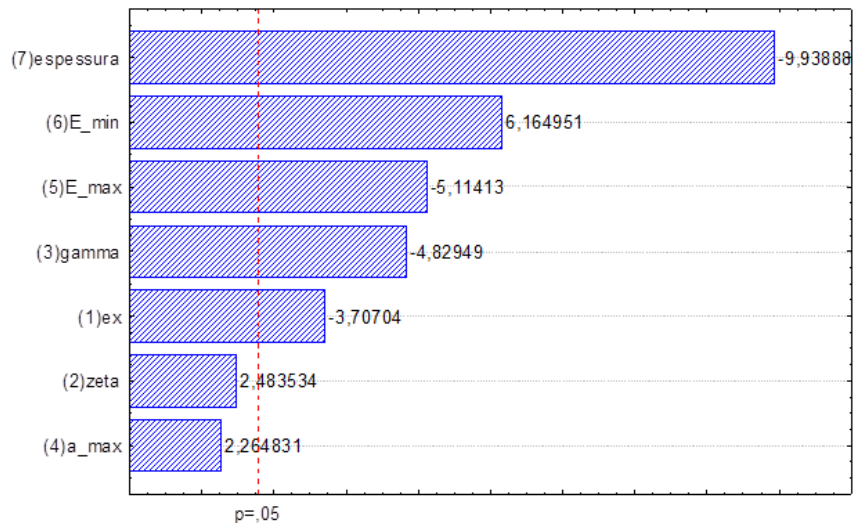


Figura 29. Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a 1C, no eletrodo negativo.

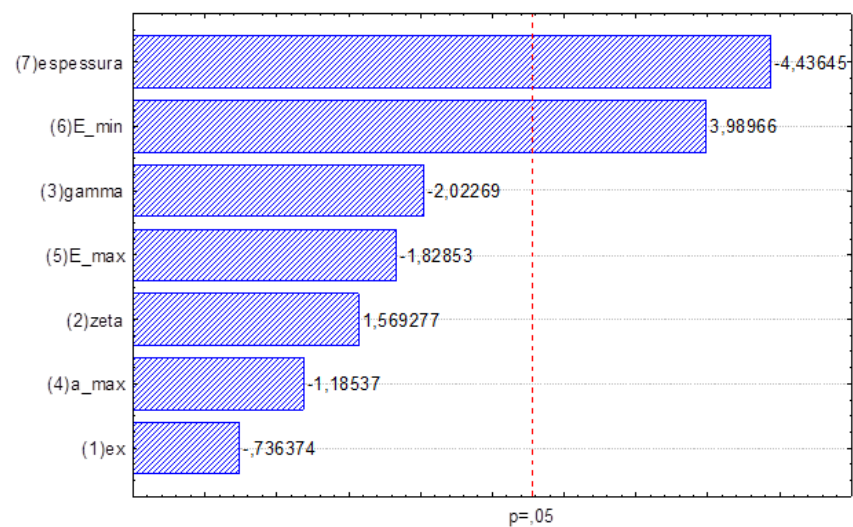


Figura 30. Diagrama de Pareto dos efeitos normalizados para descarga a C/5, no eletrodo negativo.

Para ambos eletrodos da célula da bateria de chumbo-ácido, na faixa de descarga analisada, apenas porosidades mínimas maiores são favoráveis ao desempenho na utilização de material ativo e menores espessuras do eletrodo são mais adequadas. A área superficial ativa disponível é mais importante quanto maior a taxa de descarga. O parâmetro ζ , que dita a dinâmica de variação da área superficial, não tem impacto significativo nos resultados, enquanto que os demais parâmetros têm importância em faixas mais estreitas de descarga.

2.6 CONCLUSÃO

O consumo não homogêneo do material ativo dos eletrodos das células de LAB, durante a descarga, se deve ao desenvolvimento de sobrepotências de maneira não uniforme ao longo de sua espessura. Em direção às regiões mais próximas ao reservatório são encontrados sobrepotências mais intensas que promovem maiores taxas de reação, conseqüentemente, maior produção de PbSO_4 , o que reduz a área disponível para as reações e provoca a necessidade de sobrepotências crescentes durante a descarga. Taxas de descarga mais acentuadas requerem sobrepotências mais elevadas que provocam o alcance da voltagem de corte em tempos proporcionalmente mais curtos que o aumento da corrente reduzindo a capacidade da bateria. No modelo empregado não são consideradas as irreversibilidades presentes em baterias reais e que são uma fonte adicional para a queda da capacidade com a elevação das taxas de descarga.

A sensibilidade do modelo aos parâmetros geométricos dos eletrodos e empíricos, aplicáveis a meios porosos, auxilia o entendimento das suas influências nos resultados das simulações e suas relevâncias no modelo. A modelagem e simulação possibilita o acompanhamento de variáveis do sistema das células de chumbo-ácido, algumas de impraticável observação experimental. Assim, traz informações importantes para direcionar a pesquisa e o desenvolvimento do material ativo e projetos de baterias, para todos os tipos de aplicação, além da economia de tempo e recursos financeiros que a construção de protótipos envolve. Adicionalmente, contribui para o maior entendimento do comportamento desses sistemas, como será abordado nos capítulos seguintes.

2.7 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Como sugestões de pesquisas futuras assinala-se a investigação de como se desenvolvem a corrente capacitiva e o fluxo convectivo durante as descargas e a voltagem das células quando em repouso, a análise do efeito dos parâmetros geométricos e empíricos dos

meios porosos em uma faixa mais extensa de taxas de descarga, a inclusão da condutividade das matrizes sólidas dos eletrodos variável com o SOC, o estudo da redução da área superficial disponível para as reações considerando a quantidade de núcleos de cristalização do PbSO_4 em função da densidade de corrente local e a divisão da geometria dos poros em macro e microporos.

3 MODELOS EMPÍRICOS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 Modelos Empíricos

Desde poucas décadas após a criação da primeira bateria de chumbo-ácido, inúmeros pesquisadores propuseram equações empíricas para modelar a queda da capacidade com a corrente de descarga. Schröder [1894], Liebenow [1897], Rabl [1936], Davtyan [1946] e Shepherd [1965] (55), são alguns deles. Mais recentemente, Sunu e Burrows [1983], Facinelli [1993] usaram modelos derivados de Shepherd. Ainda em 1993 Copetti et al. (56) propuseram um modelo empírico para aplicações fotovoltaicas que correlaciona a tensão durante a descarga com a profundidade e corrente de descarga, temperatura, estado de carga e eficiência de carregamento. Para o mesmo tipo de aplicação, em 1999 Catherino et al. (57) e em 2001 Piller et al. (58) modelaram o processo de carga juntamente com a sobrecarga associada evolução de gás. Em 2004 Pascoe e Anbuky (59) apresentaram um modelo empírico para VRLA que permite simular a capacidade e SOH, sob variadas condições operacionais. De modo geral, estes modelos correlacionam o SOC da bateria com a tensão da célula. Roan e Raman (60), em 1993, modelaram a vida útil da bateria, em número de ciclos, em função da sua idade e da profundidade de descarga a qual é submetida e temperatura de operação e, em 2002, Cherif et al. (61) também apresentam um modelo com o mesmo propósito.

Contudo, devido a aplicabilidade a todos tipos de baterias, robustez, precisão e pequeno número de parâmetros apenas a equação empírica de Peukert [1897], equação (21), é amplamente utilizada para modelar o comportamento das baterias. A precisão dessa equação é geralmente superior a 90% para uma faixa de taxas de descarga de 10C a C/20. Ela pode ser aplicada a uma variedade de condições, como temperaturas de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, tamanho ou capacidade da bateria (10). A expressão da estimativa da capacidade com a corrente de descarga pela equação de Peukert é obtida isolando t_d na equação (21) e substituindo na equação (23), resultando em:

$$C = K \times I_d^{(1-n)} \quad (24)$$

3.1.2 Estimativa do Estado de Carga de Baterias

A confiabilidade do serviço e segurança de baterias depende fortemente de seu estado de carga (SOC). Além disso, a vida útil de uma bateria pode ser estendida com a gestão do seu

regime de ciclos de carga e descarga que em última análise, depende da previsão do SOC (20,24,62-65). O SOC expressa a capacidade que ainda resta em uma bateria parcialmente descarregada, C_r (Ah), como uma porcentagem da bateria totalmente carregada, C_{tot} (Ah):

$$SOC = \frac{C_r}{C_{tot}} \times 100\% \quad (25)$$

No entanto, a capacidade de carga total diminui ao longo do tempo, dependendo da operação temperatura, a concentração de eletrólito, o histórico de ciclos de carga e descarga, entre outras condições que levam ao seu envelhecimento (21). Uma vez que a capacidade é fortemente dependente da corrente de descarga, a definição acima implicitamente assume que C_r e C_{tot} são avaliados na mesma corrente de descarga, I_d , em que a capacidade nominal, C_{nom} (Ah), é definida pelo fabricante. A aplicabilidade desta definição é limitada pelo fato de que a real condição de operação envolve descargas variáveis e não necessariamente comparáveis à corrente do ensaio de descarga. Devido à importância da estimativa do SOC para gerenciamento de bateria, muitos métodos foram desenvolvidos para contornar essas limitações (24). Esses métodos apresentam algumas desvantagens para usos práticos. Medições de circuito aberto requerem a remoção da operação, espectroscopia de impedância é onerosa, e *coup de fouet*, redes neurais, lógica fuzzy, filtros de Kalman têm alto custo computacional (66,67). Entre os vários métodos para estimar SOC, um de aplicabilidade universal é a contagem de Ah ou contagem de Coulomb, que consiste em rastrear a entrada e saída de carga da bateria. O SOC a qualquer momento, t , pode ser expresso por meio da equação:

$$SOC_t = SOC_{t_0} + \frac{\int_{t_0}^t I(\tau) d\tau}{C_{nom}} \quad (26)$$

onde SOC_{t_0} é a SOC inicial, I (A) é a magnitude da corrente, sendo positiva para uma carga e negativa para uma descarga (66).

Doerffel e Sharkh (53) revisaram diferentes implementações com base na equação de Peukert para quantificar o SOC em condições reais de operação. Eles concluíram que o uso da equação de Peukert sob condições variáveis de carga/descarga e temperatura de operação resulta em uma subestimação de C . Vários autores criticaram a dependência dos parâmetros de Peukert das condições de operação e do SOC da bateria (53,68-74). Cugnet et al. (72) apontaram que a precisão da equação de Peukert é limitada pela faixa de taxa de descarga e a escolha da voltagem de corte. Outro problema da equação de Peukert é a ausência de significado físico de seus parâmetros devido a unidade de K depender do valor de n e, portanto, não corresponderem

a uma quantidade física (71,75). Além disso, há a previsão de uma capacidade infinita quando a corrente de descarga tende a zero (70,72,74).

Nesta etapa do trabalho, comparamos a precisão da equação de Peukert com três equações de decaimento exponencial. Essas equações são mais precisas do que a equação de Peukert e têm parâmetros dimensionalmente consistentes, que podem ser úteis para caracterizar e categorizar baterias. Além disso, eles podem fornecer informações sobre o comportamento dos fenômenos que levam à queda na capacidade das baterias.

3.2 METODOLOGIA

Gráficos de Peukert de um grupo de 20 baterias de chumbo-ácido, para diferentes aplicações, operadas a 25 °C, apresentados por um fabricante, foram digitalizados para a obtenção das capacidades em função da corrente de descarga e os parâmetros de Peukert foram calculados. As especificações técnicas e gráficos de Peukert destas LAB encontram-se no Apêndice C. Adicionalmente, a partir de um conjunto de capacidades para diferentes correntes de descarga de uma LAB, apresentados em uma patente (76), foram calculados os parâmetros de Peukert. A partir dessas informações também foram calculados os parâmetros para as três equações de decaimento exponencial, apresentadas a seguir:

$$C = C_0 + C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{c1}}\right) \quad (27)$$

$$C = C_0 + C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{c1}}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{c2}}\right) \quad (28)$$

$$C = C_{max} \exp\left[-\left(\frac{I_d}{I_c}\right)^\alpha\right] \quad (29)$$

Onde nas equações (27), de decaimento exponencial de uma fase (ExpDec1), e (28), de decaimento exponencial de duas fases, C_0 (Ah) é a parcela da capacidade que não é sensível à corrente de descarga, C_1 e C_2 (Ah) são as magnitudes das parcelas da capacidade que decaem exponencialmente com a corrente de descarga a uma taxa determinada pelas correntes características I_{c1} e I_{c2} (A), e, na equação (29), de decaimento exponencial alongado, C_{max} (Ah) é a capacidade quando a corrente de descarga tende a zero, I_c (A) é uma corrente característica que, juntamente com o expoente α , ditam a dinâmica do decaimento.

A precisão das equações empíricas foi avaliada quantitativamente a partir da dispersão entre suas estimativas de capacidade e da capacidade real das baterias pelo teste do qui-quadrado, χ^2 e pelo critério de informação de Akaike (AIC). São apresentados, a seguir, os resultados de três LAB, de aplicações distintas, e da bateria cujos dados são apresentados na

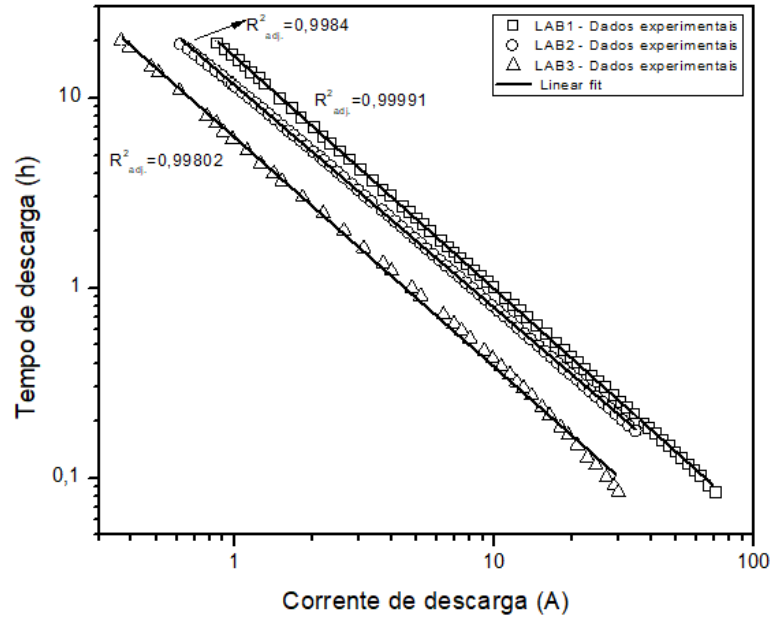
patente. Os resultados das outras LAB são apresentados no Apêndice D. Adicionalmente, resultados da capacidade das células e da bateria modelada, apresentadas no capítulo anterior, foram ajustadas à equação de Peukert e à equação proposta por D'Alkaine et al. (74).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

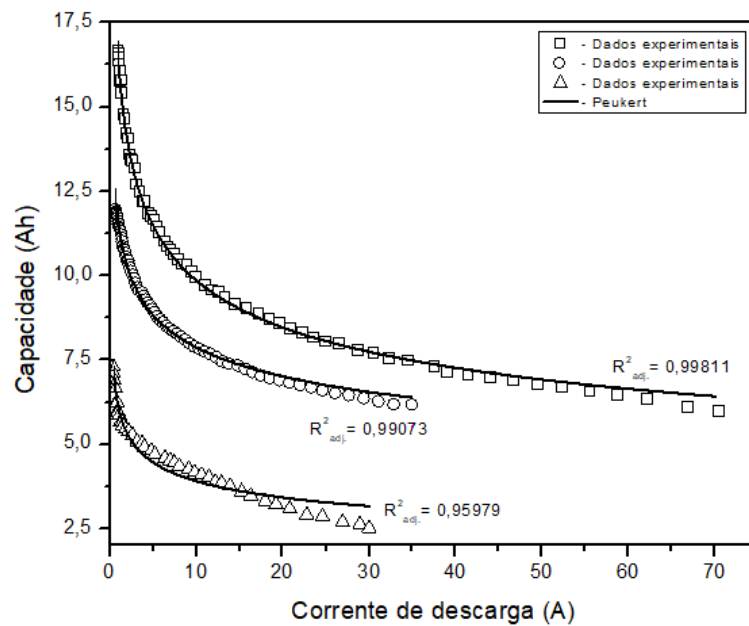
A Figura 31a apresenta o gráfico de Peukert para as três LAB de capacidade e aplicação diferentes. A LAB1 (17 Ah) é usada como alimentação principal e nobreak, a LAB2 (12 Ah) é utilizada somente como nobreak, e a LAB3 (7,2 Ah) é usada para fornecer energia durante uma situação de desligamento de emergência em turbinas eólicas. Esta Figura é um gráfico de Peukert onde os eixos são apresentados em escala logarítmica e os coeficientes linear e angular são os parâmetros de Peukert K e n , respectivamente, obtidos de um ajuste linear.

Embora o ajuste seja bom nessas coordenadas, uma vez que a correlação estatística com base no número de variáveis independentes, R^2_{adj} , são aproximadamente 1, a transformação do logaritmo leva a uma compressão dos dados que tendem a ser distribuídos em linha reta. Mesmo assim, pequenos desvios podem ser vistos, particularmente na LAB3 em altas correntes de descarga. Assim, os parâmetros de Peukert são fortemente dependentes da faixa de descarga que eles são calculados. A Figura 31b mostra as capacidades das LAB em função da corrente de descarga e os ajustes com base na equação de Peukert. Percebe-se que os pequenos desvios apresentados na Figura 31a tornam-se consideravelmente maiores, levando a estimativas da capacidade das LAB a não serem tão precisas. De modo geral, Peukert subestima a capacidade em correntes intermediárias e superestima em baixas e altas correntes. Em correntes muito baixas, o desvio é ainda maior, uma vez que Peukert prevê uma capacidade infinita em correntes tendendo a zero.

A Figura 32 mostra a comparação das capacidades simuladas das células e da bateria. As capacidades das células foram tomadas com voltagem de corte constante de 10,5 V. As voltagens da bateria, U_{bat} (V), foram obtidas subtraindo da voltagem das células, V_{cel} (V), todas as perdas ôhmicas nas conexões entre as células, R_{ic} (Ω), nos terminais da bateria, R_t (Ω), e nas grades que suportam o material ativo e conduzem a corrente para as conexões, R_g (Ω), segundo a expressão:



(a)



(b)

Figura 31. Comparação das previsões de Peukert (a) com linearização de dados e (b) sem linearização.

$$U_{bat} = 6 V_{cel} + I_d \left(5R_{ic} + 2R_t + \frac{12R_g}{N-1} \right) \quad (30)$$

onde N é o número total de placas da bateria (47). Assim, a bateria atinge a voltagem de corte em um tempo menor do que as células, levando a uma capacidade inferior. No entanto, assim como na prática dos ensaios conduzidos em baterias, foram utilizadas voltagens de corte decrescentes com a corrente de descarga que compensam parcialmente as resistências ôhmicas dos elementos externos às células.

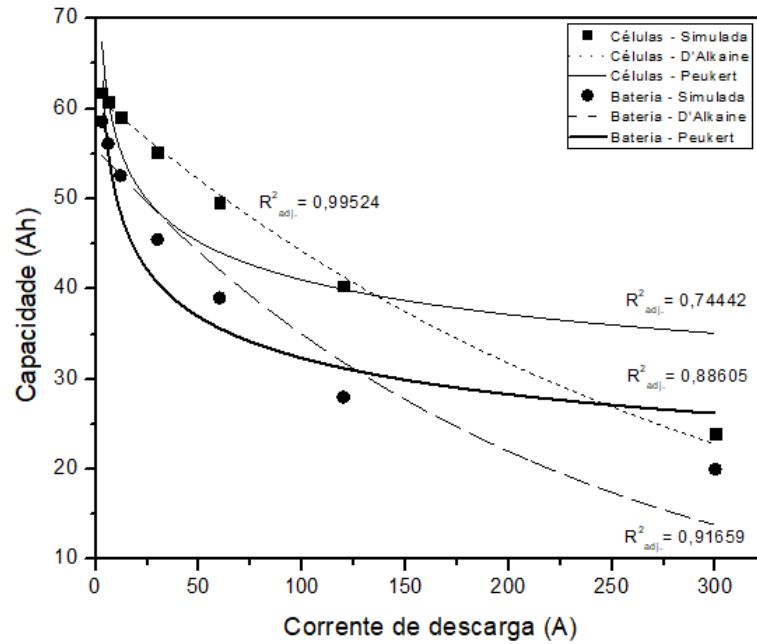


Figura 32. Capacidades das células e bateria 60 Ah, obtidas a partir de simulação e previsões por dois modelos.

D'Alkaine et al. (74) estudou o comportamento da capacidade do eletrodo positivo de uma LAB em excesso de eletrólito e baixas correntes de descarga e propôs a equação de decaimento exponencial para a capacidade:

$$\log C = m i + \log C_0 \quad (31)$$

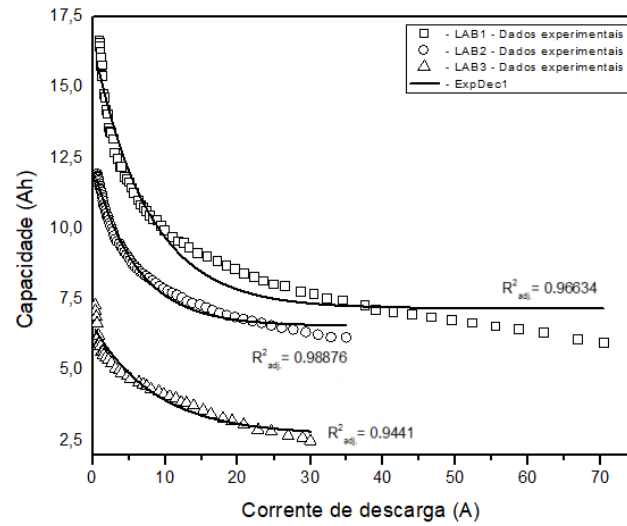
onde C (Ah) é a capacidade do eletrodo, m é uma função da concentração de ácido sulfúrico, i (A) é a corrente de descarga e C_0 (Ah) é a capacidade em uma descarga com corrente tendendo a zero. Essa definição de C_0 é compatível com a definição apresentada para o mesmo parâmetro nas equações ExpDec1 e ExpDec2. Para as células simuladas, esta equação apresentou melhor ajuste do que a equação de Peukert. No entanto, deve ser considerada a observação de Vervaet e Baert (73) que, devido à pequena faixa de correntes e ao pequeno número de medições realizadas nos ensaios conduzidos por D'Alkaine et al. (74), não é possível afirmar que esta representação seja melhor do que a de Peukert para as LAB.

Para a LAB simulada, as estimativas da equação de Peukert melhoram, enquanto as estimativas por meio da equação apresentada por D'Alkaine et al. perdem precisão porque nas correntes reduzidas que trabalharam as perdas ôhmicas são pouco significativas. Os maiores desvios nas predições de Peukert na bateria simulada em relação às baterias reais se devem, em parte, a dois fatores. Primeiro, à maior faixa de correntes de descarga usadas nas simulações, 5C a C/20, enquanto nos ensaios das baterias as descargas foram a taxas de no máximo 4C a C/20. Segundo, à escolha da voltagem de corte. Como apontado em (72), a escolha adequada

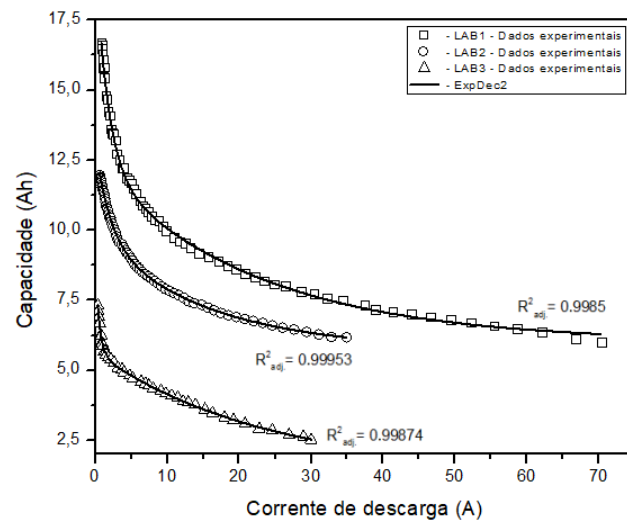
das voltagens de corte é importante para a obtenção de parâmetros de Peukert representativos. Vale ressaltar que quando as capacidades são tomadas em diferentes voltagens de corte, a referência da capacidade da bateria deixa de ser objetiva. Na prática dos ensaios de descarga a escolha da tensão de corte é, em geral, heurística. Deste modo, é possível obter um melhor ajuste dos parâmetros de Peukert estabelecendo voltagens de corte mais oportunas para este modelo. Deste modo, a equação de Peukert parece capturar tanto o difusivo fenômeno e a resistência ôhmica dos componentes da bateria uma vez que descreve melhor o comportamento das LAB (73).

As Figuras 33a a 33c mostram as previsões de capacidade das três equações de decaimento exponencial. Com um parâmetro a mais do que a equação de Peukert, a ExpDec1 também superestima a capacidade em altas correntes e subestima em correntes intermediárias, no entanto, quando a corrente tende a zero, prevê a capacidade limite. A ExpDec2 tem um melhor ajuste do que as duas equações anteriores em toda o intervalo de descarga, o que é esperado, uma vez que tem mais parâmetros. A equação de decaimento exponencial alongado, com apenas três parâmetros, ajusta-se bem às capacidades medidas em toda a faixa de descarga.

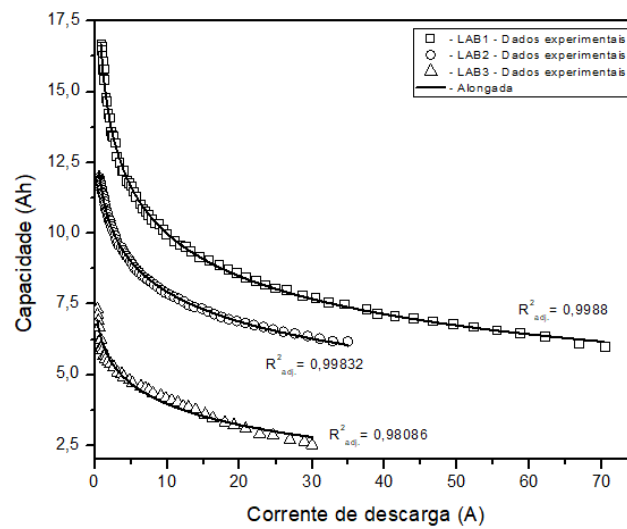
A Tabela 3 mostra a precisão das diferentes equações pela medição da dispersão entre a estimativa e os dados experimentais pelo teste χ^2 e pelo AIC. Valores mais baixos de χ^2 e AIC indicam melhor ajuste do estimativas aos dados experimentais. AIC penaliza equações com um número maior de parâmetros. Portanto, a equação com uma menor dispersão pode, eventualmente, ter um AIC mais alto. Isso ocorre com a LAB3, onde o ExpDec1 leva a uma dispersão que é menor do que a de Peukert, no entanto, seu AIC é maior devido a uma penalidade por causa do parâmetro adicional, em comparação com Peukert. Os dados apresentados no Apêndice D corroboram as observações para as três LAB aqui apresentadas. As equações de Peukert e ExpDec1 têm precisão equivalente na maioria dos casos. Ocasionalmente, a precisão de uma ou outra perde qualidade. Este é o caso da ExpDec1 na LAB1, onde a estimativa a partir em aproximadamente 40 A, Figura 33a, apresenta dispersão crescente entre a predição e os dados experimentais. Isso indica que a qualidade da predição pode variar significativamente de acordo com o LAB. As equações ExpDec2 e exponencial alongada tem precisão superior em comparação com os outros dois modelos. Este é um aspecto importante para a contagem de Ah, porque durante a integração, equação (26), os erros se acumulam e pequenas distorções podem levar a grandes desvios durante a descarga.



(a)



(b)



(c)

Figura 33. Predições de capacidade das LAB por equações exponenciais, (a) ExpDec1, (b) ExpDec2 e (c) exponencial alongada.

Tabela 3. Estimativa da capacidade para as LAB 1 a LAB3.

Equação empírica	LAB1		LAB2		LAB3	
	χ^2	AIC	χ^2	AIC	χ^2	AIC
Peukert	0,134	-250,3	0,219	-241,9	0,809	-106,3
ExpDec1	2,052	-64,7	0,307	-227,0	0,723	-91,1
ExpDec2	0,087	-261,2	0,010	-449,2	0,016	-247,3
Alongada	0,059	-278,1	0,038	-316,7	0,285	-136,1

A Tabela 4 mostra a estimativa da capacidade por meio das equações estudadas, sob diferentes correntes de descarga e o erro de cada uma delas em relação aos dados experimentais da LAB apresentados na patente (76). A tendência de Peukert de superestimar a capacidade em baixas e altas correntes e subestimar em correntes intermediárias fica clara. Para esta LAB, a precisão da ExpDec1 é significativamente maior do que a de Peukert, corroborando o que foi dito anteriormente que a qualidade de predição pode variar consideravelmente dependendo da LAB. Neste caso, sua precisão é comparável a da exponencial alongada. A ExpDec2, com erros menores, mostra grande aderência aos resultados experimentais e não há tendência de superestimação ou subestimação da capacidade, dentro do intervalo de correntes de descarga estudado. Adicionalmente, como a precisão de suas predições independe do tipo de bateria, este atributo torna esta equação confiável para ser empregada na contagem de Ah.

Tabela 4. Estimativa da capacidade para uma LAB de 50 Ah.

I_d (A)	C_{Exp} (Ah)	$C_{Peukert}$ (Ah)	Erro %	$C_{ExpDec1}$ (Ah)	Erro %	$C_{ExpDec2}$ (Ah)	Erro %	C_{Along} (Ah)	Erro %
5	50,3	54,9	9,2	49,6	-1,4	50,3	-0,1	50,9	1,2
10	47,1	46,7	-0,9	47,2	0,2	47,2	0,1	46,6	-1,2
20	42,2	39,7	-6,0	42,9	1,7	42,2	0,1	41,5	-1,6
40	35,9	33,7	-6,1	36,4	1,4	35,8	-0,3	35,8	-0,2
60	31,8	30,6	-3,7	31,9	0,4	31,8	0,2	32,3	1,5
80	29,2	28,6	-1,9	28,8	-1,3	29,2	0,0	29,7	1,6
100	27,1	27,2	0,3	26,7	-1,6	27,3	0,6	27,6	1,8
120	25,9	26,0	0,5	25,2	-2,8	25,7	-0,7	25,9	0,0
160	23,4	24,3	4,0	23,4	0,1	23,4	0,2	23,3	-0,6
200	21,8	23,1	5,9	22,6	3,7	21,8	0,0	21,2	-2,7
χ^2	0,863			0,091		0,003		0,065	
AIC	21,3			3,1		-8,6		0,7	

Além da qualidade de predição das equações empíricas, o significado físico de seus parâmetros pode ajudar a entender melhor o comportamento do LAB. A Tabela 5 apresenta os parâmetros das equações, normalizados pela capacidade nominal (exceto os parâmetros n e α , que são adimensionais). Sabe-se que os parâmetros de Peukert

n e K estão relacionados com a eficiência da bateria e à sua capacidade, respectivamente. No entanto, como a dimensionalidade de K está acoplada a n , equação (24), não é possível interpretar seu significado, restando apenas a indicação da eficiência da bateria por n .

Tabela 5. Parâmetros normalizados das equações empíricas.

Equação empírica	Parâmetro normalizado	LAB1	LAB2	LAB3
Peukert	K	0,963	0,964	0,845
	n	1,220	1,167	1,191
ExpDec1	C_0	0,424	0,549	0,380
	C_1	0,557	0,475	0,539
	I_{C_1} (h^{-1})	0,442	0,500	1,203
	$C_0 + C_1$	0,981	1,023	0,919
ExpDec2	C_0	0,354	0,479	0,186
	C_1	0,447	0,272	0,468
	I_{C_1} (h^{-1})	0,101	0,168	0,074
	C_2	0,369	0,336	0,598
	I_{C_2} (h^{-1})	1,327	1,305	3,261
	$C_0 + C_1 + C_2$	1,170	1,087	1,252
Alongada	C_{\max}	11,091	2,108	1,327
	I_c (h^{-1})	$5,8 \times 10^{-7}$	0,343	2,120
	α	0,078	0,167	0,305

Na ExpDec1, pode-se interpretar C_0 como a fração da capacidade que é independente da corrente, ou seja, a capacidade que a bateria forneceria mesmo em altas correntes de descarga. Sob altas correntes de descarga não há tempo suficiente para o eletrólito ser transportado do reservatório para os poros do eletrodo. Contudo, o eletrólito presente nos poros está disponível. Como a capacidade das LAB pode estar limitada por um ou outro eletrodo, os parâmetros das equações se relacionam mais fortemente com as propriedades deste eletrodo limitante, que é o positivo neste trabalho. Portanto, essa C_0 é equivalente à quantidade de material ativo do eletrodo positivo que reagiria se o eletrólito já estava presente dentro de seus poros e C_1 é a fração da capacidade que é sensível à corrente de descarga, cuja dinâmica de decaimento é ditada por I_{C_1} . Mais especificamente, I_{C_1} é a corrente de descarga na qual a capacidade remanescente da célula é $C_0 + C_1/e$, onde e é o número de Euler. Quando I_d tende a zero, a capacidade é a soma de C_0 e C_1 . Sob esta condição, a difusão não é limitante para as regiões mais internas do eletrodo, o que significa que todo o material ativo disponível é consumido. Por isso essa soma se aproxima da unidade. Chama a atenção que a LAB3, empregada para correção de correntes de pico em turbinas eólicas, portanto projetadas para fornecer altas correntes em curto período de tempo, tem I_{C_1} consideravelmente distinto das

outras duas baterias, que são projetadas para entregar correntes mais moderadas por mais tempo e cujos parâmetros são mais parecidos.

Para a ExpDec2, C_0 pode ser interpretado da mesma forma que para ExpDec1. No entanto, considerando a acurácia da ExpDec2, sua estimativa deve ser mais precisa e coerente com a dada interpretação. A Figura 34 mostra duas fases de queda de capacidade muito distintas que compõem os dois termos de decaimento exponencial. Isso indica que existem dois fenômenos ou dinâmicas que regem a queda na capacidade das LAB.

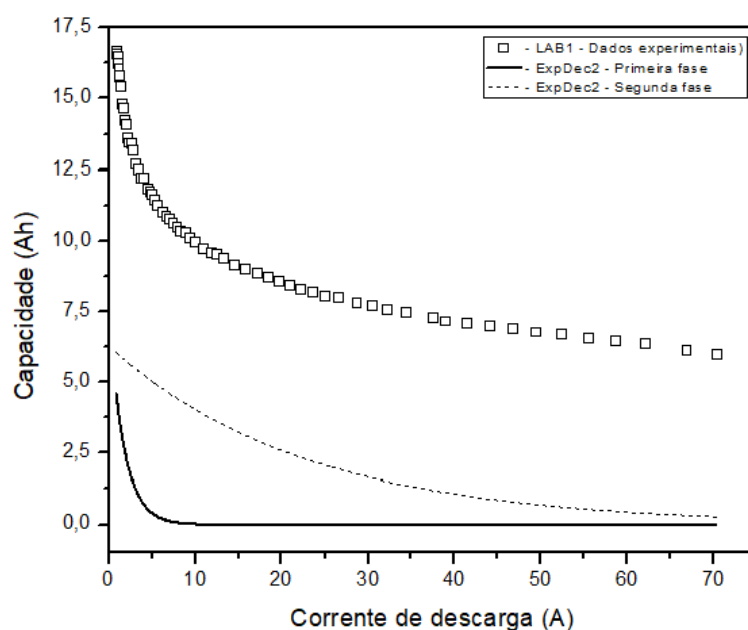


Figura 34. Fases distintas de decaimento exponencial para o ExpDec2, na LAB1.

Uma possível explicação para este comportamento é a utilização não homogênea do material ativo através dos eletrodos. Baert e Vervae (77) apresentam resultados de fluorescência de raios X, Figura 35, obtidos por Bode, Haebler, Panesar e Voss, nos quais para baixas densidades de corrente de descarga a quantidade de $PbSO_4$ produzido é praticamente igual em toda a extensão do eletrodo positivo. Com o aumento das correntes de descarga esta quantidade cai acentuadamente em direção do centro do eletrodo, enquanto que em direção à fronteira com o reservatório a diminuição não é tão pronunciada. Além disso, com o aumento da corrente, transições abruptas dessa quantidade aparecem em posições cada vez mais afastadas do centro do eletrodo. Essa redução da quantidade de $PbSO_4$ produzido nas posições mais afastadas do reservatório se deve à diminuição da concentração de eletrólito, que em taxas de descarga mais altas não tem um grande déficit de suprimento devido à limitação difusional. Isso revela zonas com dinâmica de decaimento da capacidade bem distintos no eletrodo. Uma vez que a quantidade de sulfato produzido é diretamente proporcional à capacidade da bateria,

é razoável inferir que a primeira fase do decaimento na ExpDec2, dada por C_1 e I_{c1} , representa a parte mais interna do eletrodo, que é mais sensível à corrente de descarga e a segunda fase, dada por C_2 e I_{c2} , representa a sua parte mais externa. A morfologia dos poros dita o caminho tortuoso no qual o eletrólito está sujeito durante a difusão nos meios porosos. Portanto, uma vez que os parâmetros da ExpDec2 dependam da difusão, podem ser usados para quantificá-la indiretamente e, conseqüentemente, dar informações sobre a morfologia do eletrodo positivo. Como C_0 é um indicativo da capacidade quando não há difusão, está relacionado ao volume de eletrólito presente no início das descargas e, portanto, para a porosidade inicial, desde que a espessura do eletrodo seja conhecida. Em baixas correntes de descarga, a queda da capacidade é determinada, principalmente, pela primeira fase de decaimento exponencial, o que corrobora a presença de apenas um decaimento exponencial observado por D'Alkaine et al. (74) que trabalharam nesta faixa de correntes.

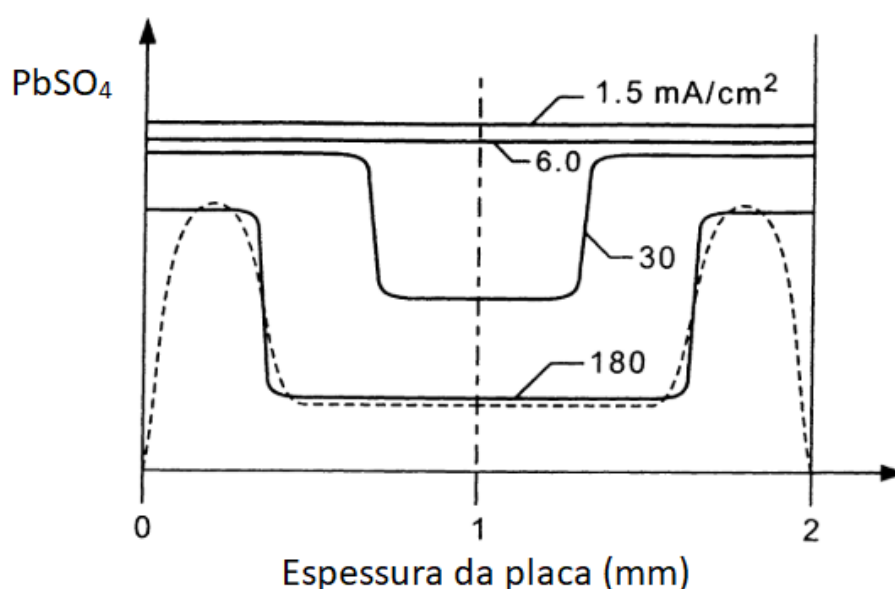


Figura 35. Representação esquemática da distribuição de sulfato de chumbo na placa positiva. Adaptado de Baert e Vervaeet (77).

Nessas duas equações de decaimento exponencial (ExpDec1 e ExpDec2) a coerência dimensional de seus parâmetros e a variabilidade dentro de uma faixa estreita de valores de seus parâmetros podem ser usados para caracterizar cada bateria individualmente. Quando os parâmetros são mais distintos, eles podem ser úteis para categorizar baterias de diferentes aplicações, como é o caso de LAB3 quando comparada às LAB 1 e 2. Se os parâmetros são monitorados durante a vida da bateria, eles podem ajudar a controlar a deterioração de seu material ativo. Diagnóstico do estado de saúde (SOH) também são possíveis com base nisso.

Por ter mais parâmetros, ExpDec2 é mais apropriado para a caracterização, categorização e monitoramento do envelhecimento das LAB.

A equação de decaimento exponencial alongada pode ser interpretada como uma representação global de um sistema com muitos decaimentos exponenciais independentes, cada um com uma taxa de decaimento específica (78). Portanto, o parâmetro I_c pode ser entendido como uma corrente de descarga característica que reflete o decaimento global em conjunto com o expoente α . Como visto anteriormente, ambos os decaimentos exponenciais da ExpDec2 explicam o comportamento da queda da capacidade da bateria com a corrente de descarga e, decaimentos adicionais, se presentes, têm pouca relevância. Contudo, o mérito da equação de decaimento exponencial alongada é ter menos parâmetros que a ExpDec2 e, mesmo assim, modelar bem o comportamento das LAB. As propriedades de caracterização e categorização das outras duas equações de decaimento exponencial não se manifestam na equação de decaimento exponencial alongada devido grande variabilidade nos valores de seus parâmetros. Além disso, a presença do expoente dificulta a interpretação de significados físicos para seus parâmetros.

3.4 CONCLUSÃO

Apesar do sucesso da equação de Peukert, por causa de sua simplicidade e aceitável precisão, seus parâmetros não são muito úteis para caracterizar, categorizar e monitorar o envelhecimento de baterias. Equações de decaimento exponencial têm parâmetros dimensionalmente coerentes e podem ser empregadas para esses fins. A equação de decaimento exponencial de duas fases, além de alta precisão, separa claramente o processo da queda de capacidade das LAB com a corrente de descarga em duas dinâmicas distintas tendo, portanto, grande potencial para categorizar e caracterizar baterias. Embora tenham mais parâmetros do que a equação de Peukert, as equações de decaimento exponencial são simples o suficiente para serem facilmente implementadas em sistemas de gerenciamento de bateria para a estimativa de SOC e SOH. Além disso, assim como a equação de Peukert, as equações apresentadas aqui podem ser empregadas para outros tipos de baterias.

3.5 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Sugere-se que pesquisas futuras envolvam um maior número de baterias, para variadas aplicações, inclusive baterias de química diversa a de chumbo-ácido, e em diferentes temperaturas de operação e SOC inicial para avaliar a acurácia, robustez e a capacidade de

caracterização e categorização da ExpDec2. Além disso, voltagens de corte mais elevadas, que correspondem a profundidades de descarga menores, e comuns na operação das baterias podem ser utilizadas para gerar mapas dos parâmetros da equação e integrarem BMS para aplicações embarcadas.

4 DIAGNÓSTICO DE MECANISMO DE ENVELHECIMENTO DE CÉLULAS DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO EMPREGANDO EQUAÇÃO EMPÍRICA

4.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4.1.1 Monitoramento e Mecanismos de Envelhecimento de Baterias de Chumbo-ácido

Baterias de um mesmo lote, sob as mesmas condições de operação, podem perder sua capacidade de armazenamento de energia de forma distinta, ao longo do ciclo de vida, devido a diferentes mecanismos de degradação de seus materiais ativos. Ciclos de carga e descarga a profundidades e temperaturas irregulares, também, promovem diferentes tipos de degradação. Devido aos ruídos de medição, comportamento não-linear e ausência de sinais claros que indiquem seu SOC, prever quando e como uma bateria necessitará ser substituída torna-se desafiador (79). Além disso, sinais de deterioração de desempenho não detectados reduzem a vida útil de bateria e aumentam os custos de manutenção (80,81). Portanto, para confiabilidade em sua operação é imprescindível que, além do SOC estimado com precisão aceitável, sejam identificados comportamentos que indiquem o estado de saúde da bateria (SOH).

Para as LAB, os métodos de estimativa da SOH podem ser categorizados em três tipos (82):

- Capacidade: o método mais utilizado, que indica o SOH como o percentual da capacidade atual de uma bateria em relação a sua capacidade quando nova. Nessa definição a vida útil da bateria termina quando seu SOH é reduzido entre 80 a 60%.
- *Coup de fouet*: a queda da voltagem no início da descarga da bateria totalmente carregada, abaixo da voltagem do patamar de descarga, que é característico das LAB.
- Técnicas de impedância: que relacionam o envelhecimento da bateria com o aumento de sua impedância.

Esses e outros métodos disponíveis apresentam problemas de precisão ou de ordem prática. Estimativas precisas da capacidade exigem a retirada da bateria de operação. O emprego do *coup de fouet* necessita de um mapeamento prévio de descargas em diferentes SOC iniciais e um grande volume de dados a serem processados. Impedância requer equipamentos caros (82). Mesmo para as baterias de íon-lítio (LIB do inglês Lithium Ion Battery), apesar de mais intensamente estudadas atualmente, a identificação dos mecanismos de envelhecimento e estimativa de saúde permanece um desafio (83).

Embora, todos os tipos de LAB apresentem os mesmos mecanismos de degradação do material ativo que levam ao envelhecimento e consequente perda gradual de capacidade, sua intensidade pode variar entre eles. Os principais mecanismos que levam ao envelhecimento das

LAB são a estratificação do eletrólito, sulfatação do material ativo dos eletrodos, corrosão na interface entre material ativo do eletrodo e a grade, e o descolamento do material ativo. Cada um desses mecanismos manifesta um comportamento característico nos parâmetros da bateria os quais podem ser correlacionados com seu grau de degradação (84).

Inúmeros pesquisadores têm desenvolvido métodos para melhorar as estimativas em tempo real de SOC e SOH e diagnóstico de envelhecimento de baterias. Essas pesquisas tem se intensificado nos últimos anos devido à crescente importância das baterias nos sistemas de distribuição de energia e ascensão do mercado de veículos micro-híbridos, híbridos e elétricos. O êxito do emprego desses métodos em sistemas de gerenciamento de baterias (BMS) depende de sua adaptabilidade a diferentes tecnologias de bateria, simplicidade de uso, atendimento a requisitos de hardware e software viáveis, resultados válidos para as condições de uso irregulares a que as baterias são submetidas, exatidão e precisão, robustez e escalabilidade da célula para o módulo da bateria (85). Os métodos de estimativa de SOC e SOH dividem-se em abordagens orientadas a dados e abordagem empírica baseada em modelos físicos (21). Todavia, o mais comum são métodos híbridos que utilizam as duas abordagens. Tanto para aplicações automotivas quanto para sistemas de armazenamento de energia, a literatura apresenta grande diversidade de métodos híbridos para LIB (22,23,26,80,81,86-92) e para LAB (21,79,82,93-96).

As melhores estimativas de SOC são obtidas em sistemas que monitoram conjuntamente a voltagem, a corrente e empregam a contagem de Ah e a temperatura. Porém, a maioria dos BMS não estimam a capacidade da bateria, se limitando a aferição da voltagem e sua correlação com o SOC. O diagnóstico do envelhecimento é ainda menos frequente devido à dificuldade de modelar o comportamento das baterias. Contudo, o desenvolvimento de BMS com estimativas confiáveis, incluindo da capacidade, vem se ampliando nos últimos anos. Um conceito mais atual para representar de forma mais segura e confiável a real condição da bateria é a indicação de três estados diferentes de capacidade, o State of Function (SOF), que reflete a capacidade da bateria em termos de energia utilizável, observando o estado de carga em relação à capacidade efetivamente disponível (6). A figura 36 ilustra uma proposta de um display para expressar o SOF indicando a capacidade disponível, o quanto a bateria ainda pode ser recarregada e quanto da sua capacidade foi perdida por envelhecimento.

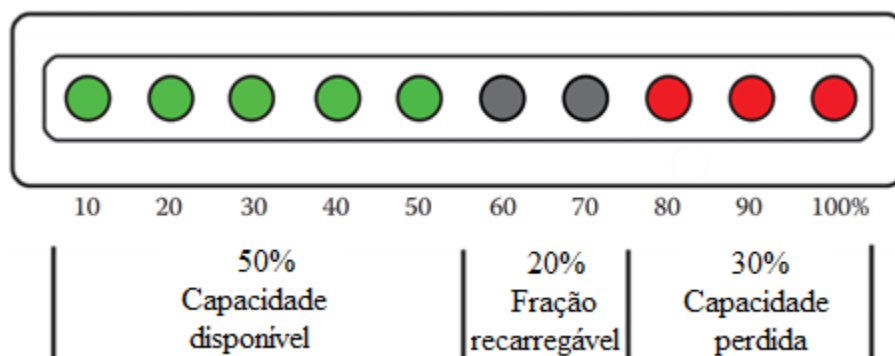


Figura 36. Esquema de um display que mostra a capacidade da bateria disponível no momento, quanto pode ser recarregada e a porção da capacidade perdida por envelhecimento (6).

4.2 METODOLOGIA

A queda de capacidade de células de LAB com a corrente de descarga e a perda de capacidade pela modificação das condições de operação e envelhecimento foram simuladas no modelo eletroquímico em uma malha de 246 elementos. O eletrodo positivo, limitante da capacidade das células, foi dividido em duas regiões de mesma espessura: zona externa, adjacente ao reservatório, e zona interna, limitada pela zona externa e o centro do eletrodo. Balanços de massa foram utilizados para quantificar o transporte do eletrólito através das fronteiras das duas regiões.

Foram simuladas diferentes condições de operação e envelhecimento das células de LAB. Para a modificação das condições de operação foi alterada a difusividade do eletrólito, simulando os efeitos da temperatura de operação. Para o envelhecimento por perda de eletrólito reduziu-se sua concentração inicial. O envelhecimento por descolamento de material ativo do eletrodo positivo (PAM do inglês Positive Active Material) foi obtido pela diminuição da espessura deste eletrodo. A sulfatação foi incorporada por meio da redução da concentração inicial do eletrólito e da porosidade inicial do eletrodo positivo. A ExpDec2, apresentada no capítulo anterior, foi utilizada para modelar o comportamento do transporte do eletrólito e correntes de fluxo, derivadas dos parâmetros desta equação, foram utilizadas para identificar o mecanismo prevalecente de perda de capacidade.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Quantidades de Transporte de Eletrólito Obtidas por Balanços de Massa

Na descarga das células das LAB o eletrólito, H_2SO_4 , presente nos poros do eletrodo, e que está dissociado, vai sendo consumido e repostado pelo seu fluxo a partir do reservatório da

célula. Este fluxo é limitado, principalmente, pela difusão. A Figura 37 ilustra os perfis do volume de $PbSO_4$ produzido no eletrodo positivo por volume do eletrodo, V_{PbSO_4} ($cm^3 cm^{-3}$), e os perfis de concentração do eletrólito, $c_{H_2SO_4}$ ($mol L^{-1}$), na metade positiva de uma célula (do centro do eletrodo positivo até o centro do reservatório), em três profundidades de descarga (DOD do inglês Depth of Discharge), para uma descarga na corrente de 60 A. O eletrodo está dividido em duas partes de mesma espessura, zona interna e zona externa. Quando a célula entrega 6 Ah, DOD de 10%, enquanto o volume de $PbSO_4$ é praticamente o mesmo ao longo do eletrodo, um gradiente de concentração de H_2SO_4 , tanto no eletrodo quanto no reservatório, já está bem estabelecido. Como o volume molar do $PbSO_4$ é maior que o do PbO_2 , a porosidade do eletrodo diminui com a DOD, dificultando a difusão, portanto, reduzindo o fluxo. Deste modo, quanto maior a DOD mais acentuado é o gradiente de concentração do eletrólito no eletrodo, enquanto que no reservatório as mudanças não são tão perceptíveis. Também, com o avanço da descarga, a taxa de reação aumenta em direção à fronteira do reservatório com o eletrodo, portanto o volume de $PbSO_4$ é maior quanto mais próximo a essa região. Assim, a concentração do eletrólito, o volume de $PbSO_4$ e, conseqüentemente, a porosidade são funções da DOD e da posição em relação ao centro do eletrodo.

Ao final de uma descarga, DOD de 100%, em qualquer corrente, a quantidade total de eletrólito consumido nos eletrodos, Q_{Total} (mol), é diretamente proporcional à carga que a bateria forneceu, portanto:

$$Q_{Total} = \frac{C}{n_{HSO_4^-} F} \quad (32)$$

onde $n_{HSO_4^-}$ é o número de ânions do eletrólito envolvidos na reação e F a constante de Faraday ($26,8 Ah mol^{-1}$). Importante salientar que C decresce com I_d por causa de limitações na difusão, como evidenciado adiante.

Nem todo eletrólito consumido no eletrodo, durante a descarga, flui pela fronteira reservatório/eletrodo uma vez que sua concentração final é menor que a inicial, Figura 37. Portanto, houve consumo do eletrólito presente nos poros antes da descarga, ou seja, uma quantidade de eletrólito consumido não foi repostada pelo fluxo, $Q_{SemFluxo}$ (mol). Deste modo, a quantidade de eletrólito transportado pela fronteira reservatório/eletrodo, $Q_{Res/Elet}$ (mol), é dada por:

$$Q_{Res/Elet} = Q_{Total} - Q_{SemFluxo} \quad (33)$$

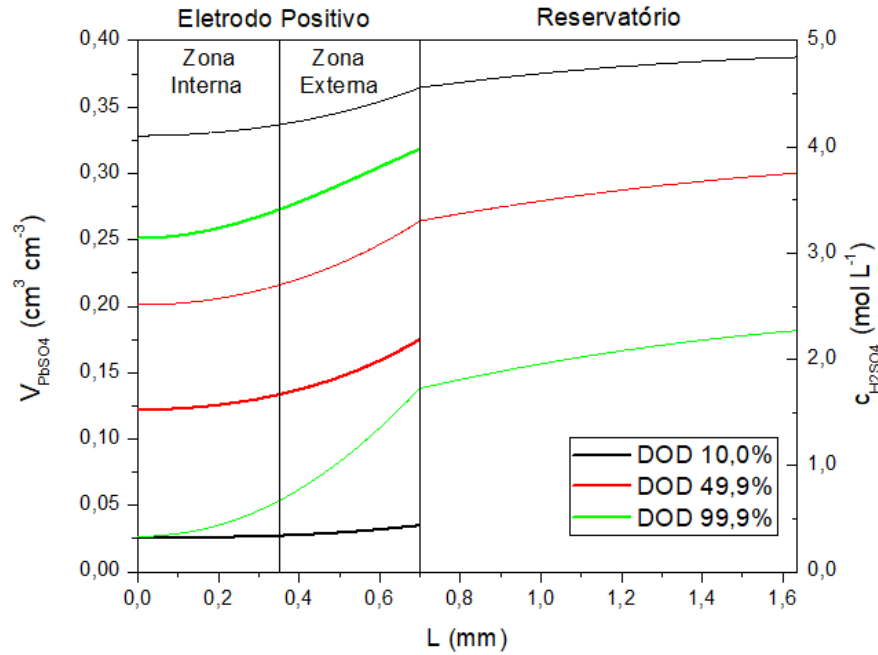


Figura 37. Perfis do volume de $PbSO_4$ produzido por unidade de volume do eletrodo positivo e da concentração do eletrólito na metade positiva de uma célula de LAB, nas DOD de 10,0; 49,4 e 99,9%, em uma corrente de descarga de 60 A.

Por sua vez, $Q_{SemFluxo}$ pode ser escrito como:

$$Q_{SemFluxo} = Q_{Inicial} - Q_{Final} \quad (34)$$

onde a quantidade de eletrólito presente nos poros no início das descargas, $Q_{Inicial}$ (mol), é dado por:

$$Q_{Inicial} = A_{Elet} \int_0^L \varepsilon_{t0}(L) c_{H_2SO_4,t0}(L) dL \quad (35)$$

sendo A_{Elet} (cm^2) é a área geométrica do eletrodo que faz fronteira com o reservatório e $\varepsilon_{t0}(L)$ e $c_{H_2SO_4,t0}(L)$ obtidos dos perfis de porosidade e de concentração ao longo do eletrodo, no início das descargas. A quantidade de eletrólito, ao final da descarga, Q_{Final} (mol), é dada por:

$$Q_{Final} = A_{Elet} \int_0^L \varepsilon_{td}(L) c_{H_2SO_4,td}(L) dL \quad (36)$$

sendo que $\varepsilon_{td}(L)$ e $c_{H_2SO_4,td}(L)$ são obtidos dos perfis de porosidade e de concentração ao longo do eletrodo, ao final das descargas.

A multiplicação pela constante de Faraday nas quantidades de eletrólito resulta em capacidade equivalente relacionada ao transporte pela fronteira reservatório/eletrodo, $C_{Res/Elet}$ (Ah), e na capacidade equivalente não relacionada ao transporte, $C_{SemFluxo}$ (Ah).

De forma similar à $C_{Res/Elet}$, a capacidade equivalente ao transporte de eletrólito entre a zona externa e a zona interna do eletrodo, $C_{Ext/Int}$ (Ah), é dada por:

$$C_{Ext/Int} = C_{Int} - C_{Int_SemFluxo} \quad (37)$$

onde C_{Int} (Ah) é a capacidade equivalente da zona interna e $C_{Int_SemFluxo}$ (Ah) é a capacidade equivalente do eletrólito presente nos poros da zona interna e que não é reposta pelo transporte, dada por:

$$C_{Int_SemFluxo} = C_{Int_Inicial} - C_{Int_Final} \quad (38)$$

onde $C_{Int_Inicial}$ (Ah) é capacidade equivalente de eletrólito presente nos poros da zona interna do eletrodo no início das descargas e C_{Int_Final} (Ah) ao fim das descargas. Essas duas capacidades são obtidas, além da transformação da quantidade de eletrólito em capacidade equivalente pela multiplicação de F , tomando os limites das integrais das equações (35) e (36) como 0 e $L/2$, ou seja, do centro do eletrodo até a fronteira zona interna/externa.

Como a reação catódica na descarga das células não ocorre a taxas iguais ao longo do eletrodo não é possível relacionar C_{Int} com C , como feito para o eletrodo como um todo. Contudo, C_{Int} é proporcional ao volume de $PbSO_4$ produzido e é dada por:

$$C_{Int} = \frac{n F A_{Elet}}{\bar{V}_{PbSO_4}} \times \frac{\bar{V}_{PbSO_4}}{\bar{V}_{PbSO_4} - \bar{V}_{PbO_2}} \int_0^{L/2} \varepsilon_{max} - \varepsilon_{td}(L) dL \quad (39)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, \bar{V}_{PbSO_4} e \bar{V}_{PbO_2} ($cm^3 mol^{-1}$) são os volumes molares do $PbSO_4$ e do PbO_2 , respectivamente.

A Figura 38 ilustra os melhores ajustes para as capacidades equivalente encontradas para diferentes correntes de descarga. $C_{SemFluxo}$ é, praticamente, independente da corrente de descarga e se ajusta a uma reta praticamente paralela à abcissa. Sendo assim, pode ser tomada como constante. De modo diverso, $C_{Ext/Int}$ e $C_{Res/Elet}$ são decrescentes com a corrente de descarga e se ajustam a equações de decaimento exponencial de uma fase e duas fases, respectivamente, e ambas sem coeficiente linear. Portanto:

$$C_{Ext/Int} = C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) \quad (40)$$

onde C_1 (Ah) é a quantidade máxima de transporte de eletrólito na fronteira zona externa/interna e I_{C1} (A) dita a dinâmica de decaimento exponencial dessa quantidade com a corrente de descarga. A quantidade máxima de transporte é alcançada com I_d tendendo a zero. Como $C_{Res/Elet}$ está contida em $C_{Ext/Int}$:

$$C_{Res/Elet} = C_{Ext/Int} + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right) \quad (41)$$

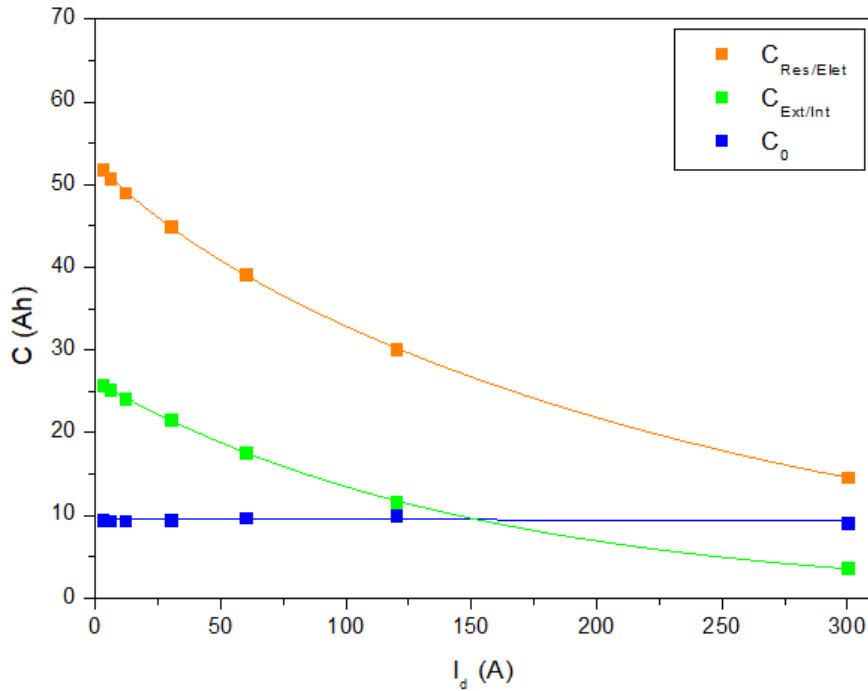


Figura 38. Capacidades equivalentes de eletrólito transportadas do reservatório para o eletrodo, $C_{Res/Elet}$, da zona externa para a zona interna, $C_{Ext/Int}$, e a capacidade equivalente que não corresponde a nenhum fluxo, $C_{SemFluxo}$, para diferentes correntes de descarga, I_d , e suas curvas de ajuste. Em azul $y = 9,55 - 5,7 \times 10^{-4} I_d$, $R^2_{adj} = -0,1459$; em verde $y = 26,27 \exp(-I_d/149,6)$, $R^2_{adj} = 0,9997$; em laranja $y = 3,73 \exp(-I_d/34,8) + 48,90 \exp(-I_d/247,8)$, $R^2_{adj} = 0,99998$.

onde C_2 e I_{C2} tem o mesmo significado que C_1 e I_{C1} , porém se referem à diferença entre a quantidade de transporte de eletrólito na fronteira reservatório/eletrodo com zona externa/interna.

Reescrevendo a equação (33) em termos de capacidade equivalente, chamando $C_{SemFluxo}$ de C_0 e substituindo a equação (40) na equação (41), a capacidade das células pode ser escrita como:

$$C = C_0 + C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right) \quad (42)$$

que é a equação exponencial de decaimento de duas fases (ExpDec2) apresentada no capítulo anterior, equação (28).

A Figura 39 ilustra o comportamento da capacidade das células, seus termos componentes e suas curvas de ajuste. Em correntes de descarga muito baixas a capacidade das células é máxima porque a difusão não limita substancialmente o transporte de eletrólito, tanto do reservatório para o eletrodo quanto da zona externa do eletrodo para a zona interna. Conforme a corrente aumenta, menos eletrólito é transportado para o eletrodo e, conseqüentemente, para a fronteira zona externa/interna (40,97). A redução é mais acentuada

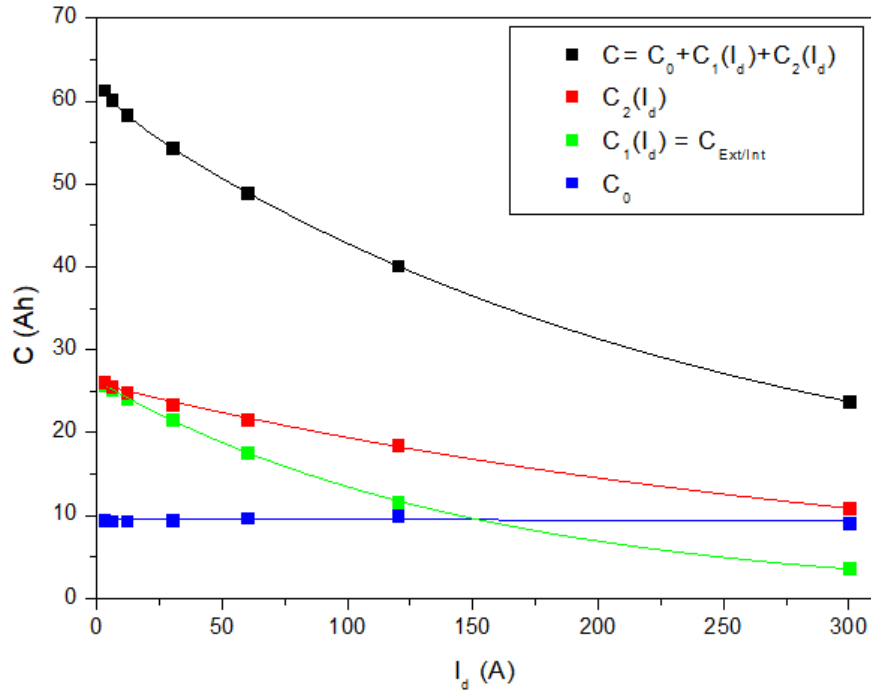


Figura 39. Capacidade das células, C , as capacidades equivalentes de eletrólito: C_0 , $C_1(I_d)$ e $C_2(I_d)$ para diferentes correntes de descarga, I_d , e curvas de ajuste. Em vermelho $y = 25,91 \exp(-I_d/345,6)$, $R^2_{\text{adj}} = 0,99663$; em preto $y = 9,19 + 2,33 \exp(-I_d/8,5) + 51,15 \exp(-I_d/238,8)$, $R^2_{\text{adj}} = 0,99998$.

na fronteira zona externa/interna é evidenciada por I_{C1} maior que I_{C2} . Assim, o comportamento da redução da capacidade das células da LAB é bem modelado pela equação de decaimento exponencial de duas fases, equação (42), e seus parâmetros modelam o transporte de eletrólito nas duas fronteiras descritas. Contudo, a Figura 35, apresentada no capítulo anterior, mostra que a transição entre uma zona externa e a interna do eletrodo seria melhor descrita como uma fronteira móvel se deslocando em direção ao reservatório com o aumento da corrente de descarga. As simulações no modelo usado não apresentam variações acentuadas no volume do PbSO_4 produzido nem na concentração do eletrólito, Figura 37, impossibilitando observar uma transição clara entre as duas regiões. Assim, não é possível mover objetivamente essa fronteira para fazer balanços de massa que corroborem as observações experimentais. Além disso, os balanços de massa apresentados nessa seção requerem informações impraticáveis de se obter experimentalmente o que poderia auxiliar uma interpretação mais objetiva do modelo proposto.

4.3.2 Correntes de Fluxo e Diagnóstico do Envelhecimento de Células de LAB

Sabendo a quantidade de eletrólito transportada durante as descargas a partir de $C_{Ext/Int}$, dada pela equação (40), pode-se escrever a corrente de fluxo médio de eletrólito entre a zona externa e a zona interna do eletrodo, $\bar{I}_{Ext/Int}$ (A), como:

$$\bar{I}_{Ext/Int} = \frac{c_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right)}{t_d} \quad (43)$$

isolando t_d na equação (23) e tomando C da equação (42), tem-se:

$$\bar{I}_{Ext/Int} = \frac{c_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right)}{c_0 + c_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + c_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right)} I_d \quad (44)$$

De forma análoga, a corrente de fluxo médio de eletrólito entre o reservatório e o eletrodo, $\bar{I}_{Res/Elet}$ (A), é:

$$\bar{I}_{Res/Elet} = \frac{c_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + c_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right)}{c_0 + c_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + c_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right)} I_d \quad (45)$$

A obtenção dos parâmetros da equação (42) a partir do transporte de eletrólito, feito na seção anterior, têm óbices práticos. Contudo, estes parâmetros podem obtidos pelo ajuste da ExpDec2 diretamente da capacidade das LAB, como efetuado no capítulo anterior. Assim, da análise de $\bar{I}_{Ext/Int}$ e $\bar{I}_{Res/Elet}$ com base nesse método pode-se examinar o comportamento das células de LAB em diversas condições de degradação e intensidade de envelhecimento. O envelhecimento por descolamento de material ativo e por sulfatação levam à degradação do PAM que resulta na redução da capacidade da bateria. Assim, é possível comparar esses dois mecanismos de degradação na mesma intensidade de perda de PAM. A Tabela 6 mostra a equivalência de perda de PAM pelo seu descolamento, simulado pela redução de espessura, e da sulfatação, simulada pela redução da porosidade do eletrodo e concentração inicial do eletrólito.

Tabela 6. Perda de capacidade de material ativo e correspondentes reduções de espessura ou porosidade e concentração.

Perda de PAM (%)	L (mm)	$\epsilon - c_{H_2SO_4}$ (mol L ⁻¹)
0,00	0,70	0,520 - 5,000
2,86	0,68	0,515 - 4,949
5,71	0,66	0,510 - 4,898
8,57	0,64	0,505 - 4,847
11,43	0,62	0,500 - 4,795

A Figura 40 mostra o comportamento da capacidade das células em relação a corrente de descarga nas quatro situações estudadas. A capacidade das células diminui com o aumento da corrente de descarga porque sua voltagem cai mais rapidamente quanto maior a taxa de descarga e, portanto, menos PAM é consumido quando se atinge a voltagem de corte. A quantidade de PAM consumido também é limitada pela redução da difusividade, cujo efeito é

mais pronunciado em correntes de descarga mais elevadas, Figura 40a. O mesmo ocorre para a concentração de eletrólito porque a difusividade é uma função deste, Figura 40b. Embora as reduções do material ativo tenham sido as mesmas para o descolamento de PAM e sulfatação, Figuras 40c e 40d, o comportamento da capacidade difere entre eles. Isso porque a sulfatação, implica também em redução da concentração inicial de eletrólito e da porosidade. Consequentemente, há uma diminuição da difusividade e o meio poroso fica mais tortuoso, aumentando o caminho a ser percorrido pelo eletrólito, dificultando ainda mais a difusão. Essa diferença de comportamento da queda de capacidade entre esses dois últimos mecanismos mostra que diretamente do monitoramento da capacidade é possível inferir qual dos dois mecanismos de envelhecimento é predominante.

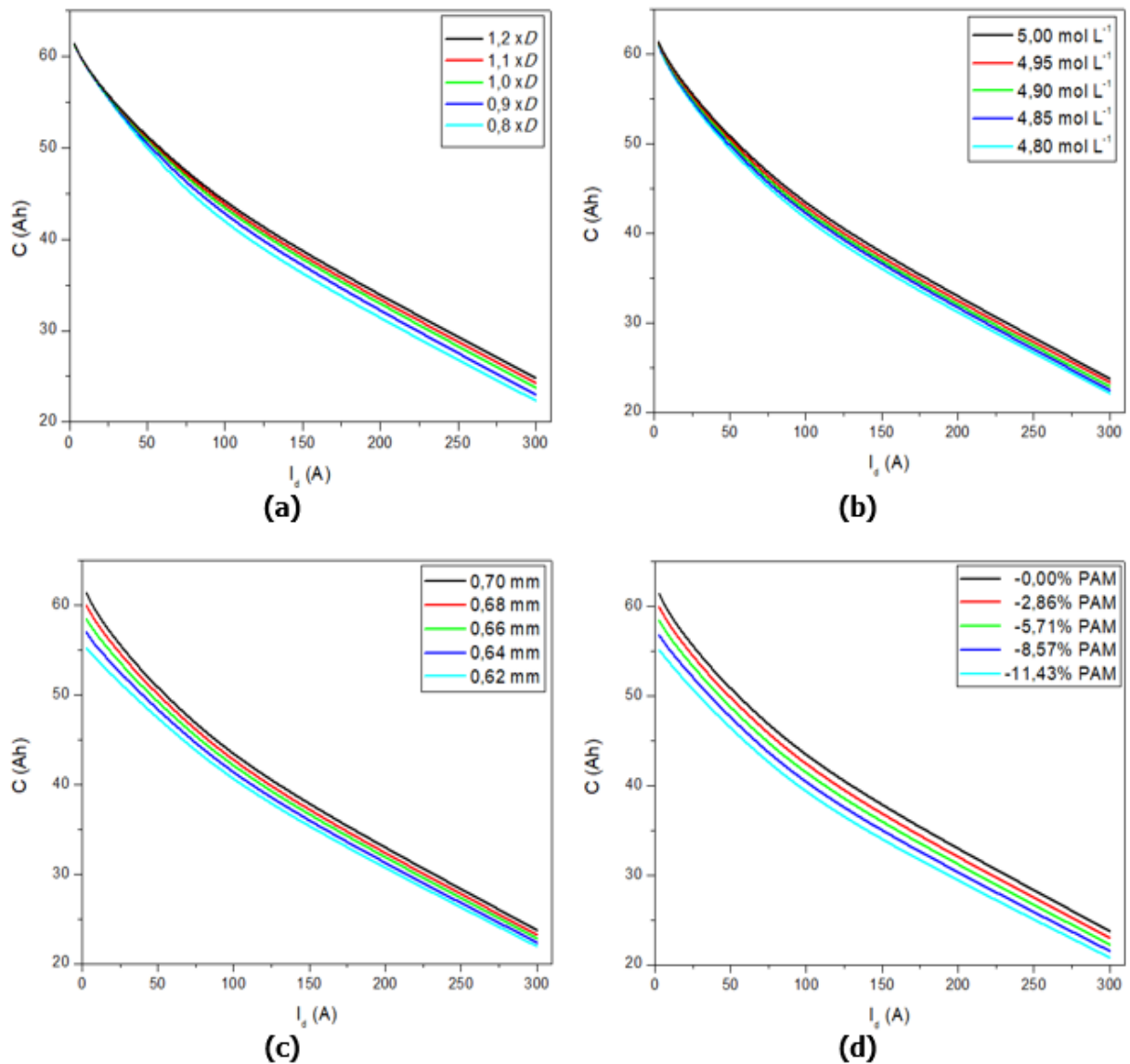


Figura 40. Capacidade das células em função da corrente de descarga, I_d , alterando (a) a difusividade e (b) a concentração inicial do eletrólito, e simulando a perda de PAM por (c) redução da espessura do eletrodo e (d) sulfatação.

A Figura 41 ilustra as correntes de fluxo médio de eletrólito que passam pela fronteira entre o reservatório e o eletrodo, normalizadas pela corrente de descarga, $\bar{I}_{Res/Elet_Norm}$, nas correntes estudadas. As Figuras 41a e 41b mostram que, quanto maior a corrente de descarga, proporcionalmente, menos eletrólito é repostado no eletrodo. O decréscimo de $\bar{I}_{Res/Elet_Norm}$ com a redução da difusão, seja pela da difusividade ou da concentração inicial do eletrólito, corrobora que o limite difusional se manifesta mais intensamente nas correntes mais elevadas. Diferentemente, o descolamento de PAM, Figura 41c, implica em aumento desta corrente de fluxo médio conforme a espessura do eletrodo é reduzida. O motivo desse comportamento é o menor percurso que o eletrólito faz para alcançar o centro do eletrodo, já que a espessura diminui. Assim, a difusão para as regiões mais internas é facilitada o que desloca a transição

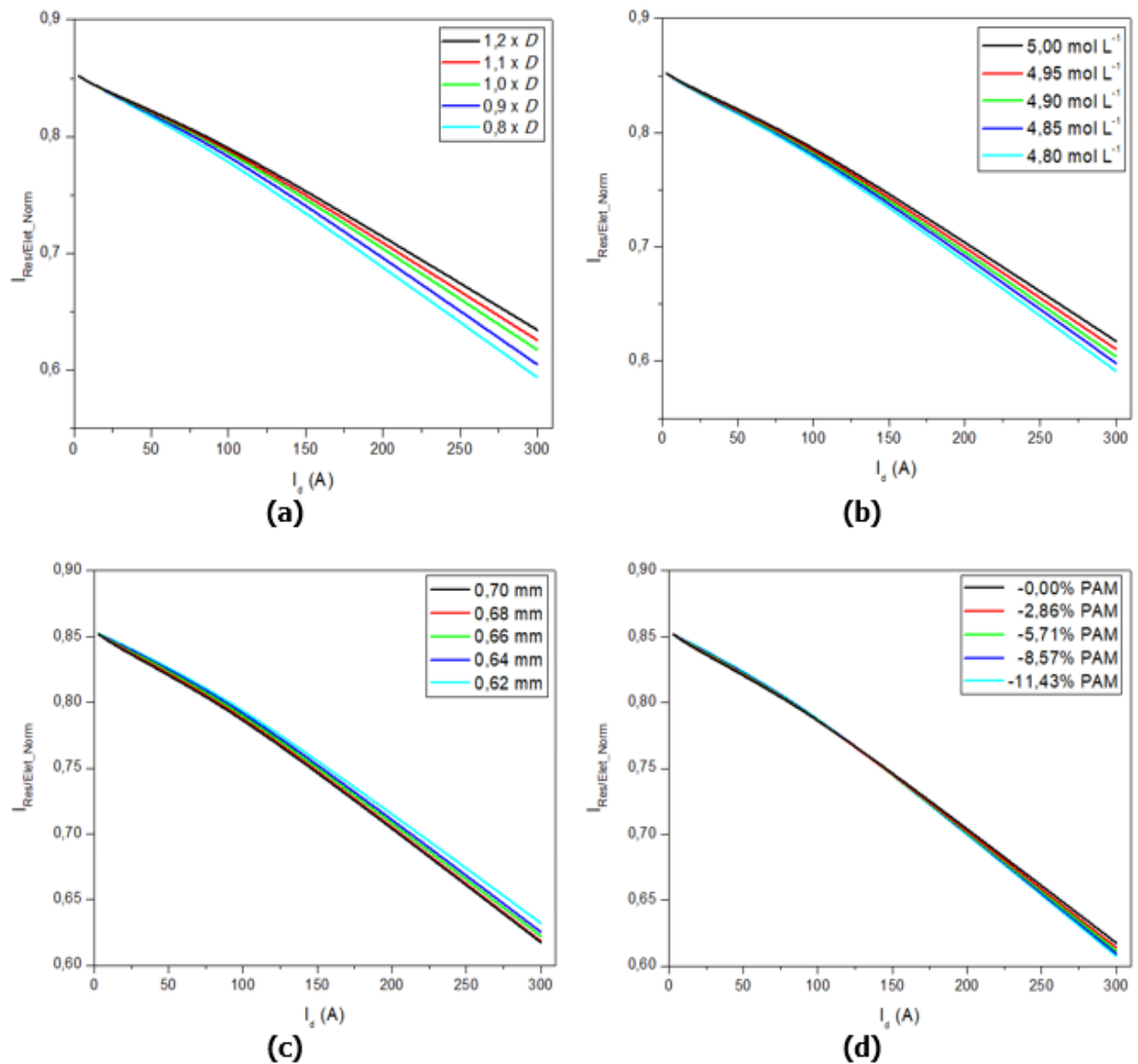


Figura 41. $\bar{I}_{Res/Elet_Norm}$, alterando (a) a difusividade e (b) a concentração inicial do eletrólito, e simulando a perda de PAM por (c) redução da espessura do eletrodo e (d) sulfatação.

entre região externa e interna mais para o centro do eletrodo. A evolução da sulfatação, Figura 41d, somente manifesta uma pequena redução em $\bar{I}_{Res/Elet_Norm}$ em correntes de descarga mais elevadas, quando o papel da difusão tem relevância maior. Este comportamento diverso, entre a perda de capacidade por descolamento de PAM e sulfatação, indica mais claramente qual o mecanismo prevaiente de envelhecimento do material ativo do eletrodo positivo.

A Figura 42 mostra as correntes de fluxo médio de eletrólito que passam pela fronteira entre a zona externa e a interna do eletrodo, normalizadas pela corrente de descarga, \bar{I}_{Ext/Int_Norm} . Tanto para a difusividade quanto para a concentração, Figuras 42a e 42b, a \bar{I}_{Ext/Int_Norm} se comporta de maneira inversa ao da outra fronteira. Ela aumenta com a redução da difusividade e da concentração inicial. Isso ocorre porque a redução da difusão aumenta a

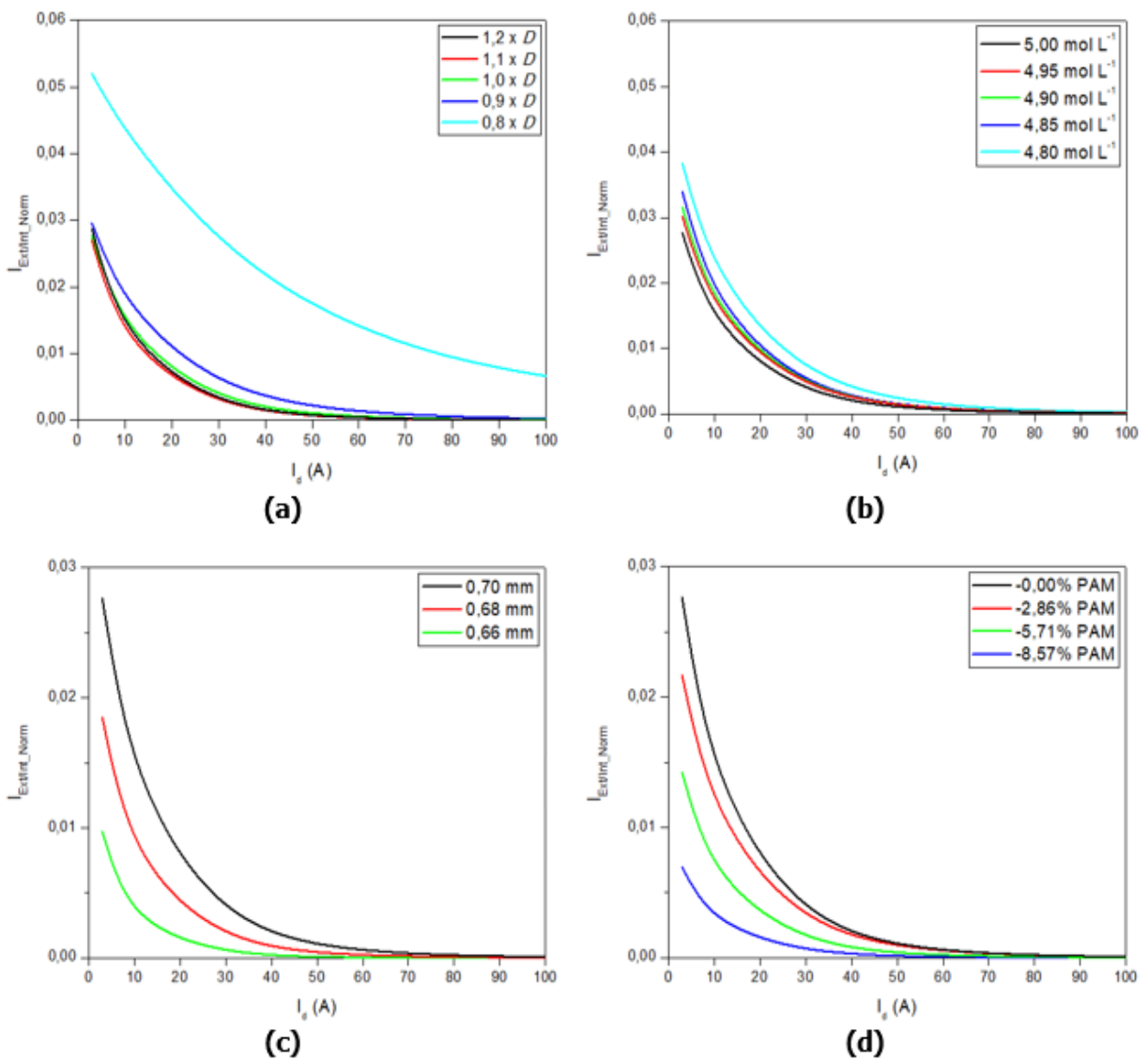
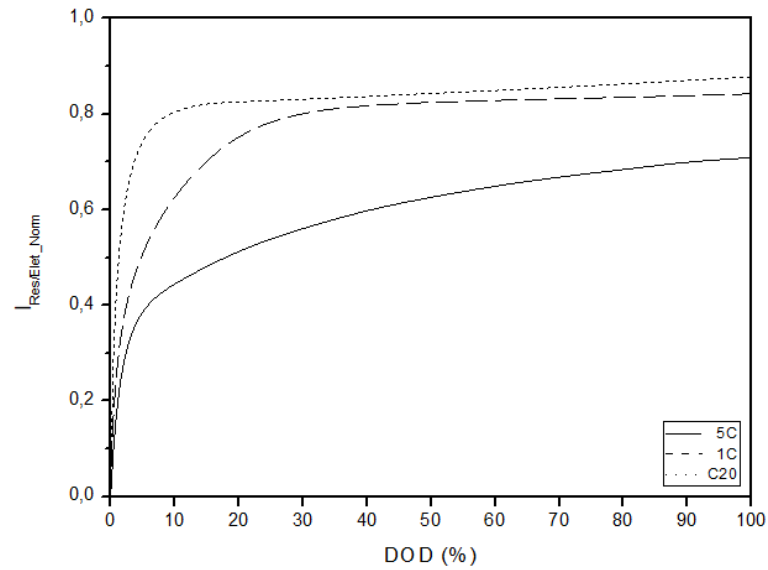


Figura 42. \bar{I}_{Ext/Int_Norm} , alterando (a) a difusividade e (b) a concentração inicial do eletrólito, e simulando a perda de PAM por (c) redução da espessura do eletrodo e (d) sulfatação.

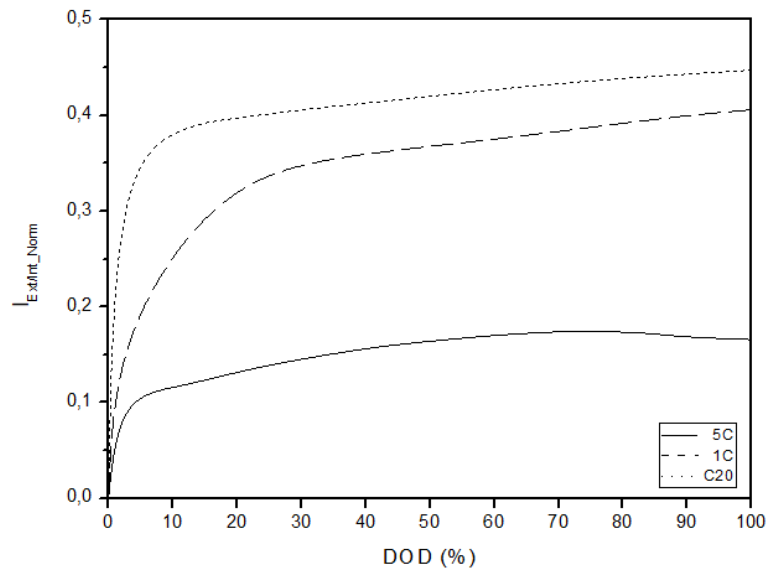
importância relativa da zona interna. A mudança na posição da dinâmica do decaimento da capacidade, que define a divisão entre as zonas externa e interna, se afasta do centro do eletrodo aumentando a espessura da zona interna. A Figura 42c mostra que quanto mais intenso o descolamento de PAM menor a \bar{I}_{Ext/Int_Norm} . Isso porque a redução da espessura do eletrodo desloca a fronteira da zona externa/interna em direção ao centro do eletrodo, reduzindo o tamanho da zona interna até que desapareça. Abaixo da espessura de 0,66 mm não há esse fluxo entre essas fronteiras porque o eletrodo tem apenas um decaimento característico, se comportando como se somente houvesse uma região, a zona externa. Com a sulfatação, Figura 42d, a redução da zona interna é menos intensa, em relação ao descolamento PAM, porque a diminuição da porosidade e da concentração limitam de forma significativa a difusão, o que favorece a presença desta região. Esse comportamento mais persistente da zona interna para a sulfatação, associado com redução da corrente de fluxo médio de eletrólito na fronteira reservatório/eletrodo em altas taxas de descarga, torna ainda mais claro qual o mecanismo de envelhecimento do material ativo. Embora, seja provável que o envelhecimento ocorra por mais de um mecanismo simultaneamente, as correntes de fluxo médio podem indicar o mecanismo predominante.

4.3.3 Correntes de Fluxo Durante a Descarga

Da mesma forma que as quantidades de transporte de eletrólito e as correntes médias de fluxo iônico foram obtidas para a descarga completa, balanços de massa em diferentes DOD revelam as correntes de fluxo iônico durante a descarga. As Figuras 43a e 43b apresentam as correntes de fluxo iônico normalizados pela corrente de descarga do reservatório para o eletrodo e da zona externa para a zona interna, em função da DOD, para 3 taxas de descarga. Na Figura 43a observa-se que o fluxo do eletrólito do reservatório para o eletrodo é menor que a unidade o que indica que parte da quantidade de eletrólito presente nos poros no início das descargas não é repostas. Além disso, quanto menor a taxa de descarga, proporcionalmente, maior é o fluxo. Isso ocorre porque em taxas elevadas a descarga se encerra muito rapidamente e pouco eletrólito é transportado nesta fronteira. No início das descargas, primeiramente o eletrólito presente nos poros é consumido e, então, se desenvolvem gradientes de concentração progressivamente mais elevados que promovem correntes de fluxo que tendem assintoticamente a um limite, que é maior quanto menor a taxa. O comportamento das correntes de fluxo na fronteira entre a zona externa e a zona interna, Figura 43b, apresenta um comportamento semelhante. Contudo, um limite assintótico não fica claro e na taxa de descarga mais elevada há uma tendência de redução do fluxo ao final da descarga.



(a)



(b)

Figura 43. (a) $\bar{I}_{Res/Elet_Norm}$ e (b) \bar{I}_{Ext/Int_Norm} em função da DOD para descargas a taxa 5C, 1C e C/20.

Como a concentração do eletrólito ao longo do eletrodo depende das correntes de fluxo iônico, a modelagem do comportamento dessas correntes com a profundidade de descarga pode ser útil para a estimativa do SOC pelo monitoramento da voltagem das células. Contudo, esta relação depende de outras variáveis como o volume dos poros que muda ao longo do eletrodo durante a descarga e com o envelhecimento da célula, dificultando uma relação direta.

4.4 CONCLUSÃO

Empregando simulações de descarga em um modelo eletroquímico 1D de células de bateria de chumbo-ácido e por meio de balanços de massa foram encontradas as capacidades

das metades interna e externa do eletrodo positivo. A capacidade reduz exponencialmente com a corrente de descarga e com dinâmicas distintas nas duas metades do eletrodo. A capacidade da metade interna é significativamente mais sensível à corrente de descarga que a metade externa. Uma equação de decaimento exponencial de duas fases se ajusta bem a esse comportamento e separa claramente essas duas regiões do eletrodo, quantificando essas dinâmicas de decaimento distintas. Os parâmetros desta equação, ajustados diretamente da capacidade das células em diferentes correntes de descarga, são sensíveis à temperatura de operação e ao envelhecimento por perda de eletrólito, perda de PAM por descolamento e sulfatação. Correntes de fluxo médio do eletrólito, na fronteira do reservatório/eletrodo e zona externa/zona interna do eletrodo, calculados a partir dos parâmetros da equação exponencial, podem ser empregadas para diagnosticar a intensidade e o mecanismo de envelhecimento predominante nas células de LAB. Isso pode ser útil para os métodos de diagnóstico e prognóstico de envelhecimento embarcados em sistemas de gerenciamento de baterias. Como limites difusionais estão presentes em todos os sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia é possível que seus comportamentos também possam ser modelados e estudados a partir da equação apresentada nesse trabalho.

4.5 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que ensaios experimentais sejam realizados em células de baterias de chumbo-ácido para verificar a validade das interpretações dadas sobre o significado dos parâmetros da equação apresentada que modela a perda e queda de capacidade desses dispositivos com a corrente de descarga e com a degradação de seus materiais ativos. Na impossibilidade de experimentalmente quantificar o transporte do eletrólito pode-se, alternativamente, fazer as análises pelo volume de PbSO_4 produzido ao longo do eletrodo e durante as descargas. Também, mesmo sem observações experimentais diretas, o emprego da equação proposta, em conjunto ou não com outros métodos, em sistemas de gerenciamento de baterias pode aprimorar as interpretações e indicar se ela é capaz de estimar o SOC e diagnosticar o envelhecimento de baterias.

5. SOBREPOTENCIAIS DA DESCARGA DE CÉLULAS DE BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO

5.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Quando uma bateria começa a ser descarregada sua voltagem cai, progressivamente, por causa da presença de sobrepotenciais e polarização por resistência que são as barreiras que se opõem às reações eletroquímicas e ao transporte de carga e massa (55,98). Essas barreiras se manifestam na superfície de contato entre os materiais ativos do eletrodo e o eletrólito, no meio eletrolítico ao longo da célula e nos componentes condutores de corrente da bateria que ligam as células em série. Os sobrepotenciais estão presentes na superfície, enquanto que nos meios condutores de carga eletrônica e iônica está a polarização por resistência (99,100). A literatura não apresenta de forma uníssona todas as polarizações presentes nas baterias de chumbo-ácido e, eventualmente, suas definições não são concordantes por completo. Assim, a síntese feita aqui representa um agrupamento de conceitos majoritários e úteis para a discussão. Além disso, a medida dos componentes da resistência à polarização da solução eletroquímica de células de baterias de chumbo-ácido, até o momento, é impraticável experimentalmente (101).

A resistência total da bateria, R_t (Ω), pode ser escrita como:

$$R_t = \frac{\eta}{I_d} + \frac{\eta_p}{I_d} + R_c \quad (46)$$

onde, I_d (A), é a corrente de descarga, η (V), é a soma dos sobrepotenciais da superfície onde ocorrem as reações eletroquímicas, η_p (V), a resistência por polarização da solução eletrolítica da célula e, R_c (Ω), é a soma das resistências ôhmicas dos coletores de corrente, do contato entre os coletores e o material ativo e das conexões entre as células. Vale ressaltar que alguns autores como Bode (55), Esfahanian et al. (98) e Krivík (102) consideram a resistência à polarização do eletrólito como uma parcela da resistência ôhmica e, também, que a resistência do material ativo dos eletrodos é pequena em relação as resistências presentes na solução eletrolítica (103).

Compõe η , o sobrepotencial de ativação, também chamado de sobrepotencial superficial ou de transferência de carga, η_{ativ} (V), que é a força motriz requerida para superar a barreira associada às reações na superfície dos eletrodos (98), o sobrepotencial de concentração, η_{conc} (V), devido redução da concentração do eletrólito na superfície do eletrodo e o sobrepotencial de cristalização, η_{cris} (V), que é a energia necessária para a formação de cristais de $PbSO_4$ no início da descarga (55,103). Assim, η resulta em:

$$\eta = \eta_{ativ} + \eta_{conc} + \eta_{cris} \quad (47)$$

No modelo utilizado foi explicitado apenas um sobrepotencial, o sobrepotencial de ativação, dado como o desvio acima ou abaixo do potencial de equilíbrio (104) entre a matriz sólida do eletrodo e o eletrólito, equação (6). Assim, η é η_{ativ} , a qual governa a cinética dos eletrodos, equação (5). O sobrepotencial de ativação é variável no tempo e ao longo dos eletrodos, conseqüentemente, a densidade de corrente de troca (105). Desta forma, não há um η que possa ser atribuído diretamente à queda de voltagem da célula. Embora o sobrepotencial de concentração não esteja explícito nas equações do modelo quando γ é nulo, como η é função do potencial de equilíbrio entre a matriz sólida dos eletrodos com a solução eletrolítica, e este é função da concentração, η_{conc} se manifesta implicitamente. Portanto, o modelo desconsidera somente η_{cris} .

O sobrepotencial na solução eletrolítica da célula, η_p , é a resistência da solução eletrolítica decorrente das limitações de condutividade e difusional do eletrólito (105). A baixa condutividade do eletrólito dificulta o transporte das cargas iônicas até os poros dos eletrodos e um gradiente de potencial eletrolítico maior é necessário para sustentar tal transporte, aumentando a resistência. Esse gradiente se reflete ao longo eletrodo e aumenta a magnitude de η . O consumo do eletrólito nos poros dos eletrodos, repostado a partir do reservatório, reduz sua concentração e, conseqüentemente, o potencial de equilíbrio, E_{eq} (V), que é função da concentração. Isso, também, aumenta a magnitude de η . Assim, pode-se definir o sobrepotencial da solução eletrolítica como (105):

$$\eta_p = \eta_{ohm} + \eta_{dif} \quad (48)$$

onde η_{ohm} (V) é o sobrepotencial causado pela resistência ôhmica e η_{dif} (V) o sobrepotencial por resistência difusional.

Dessa forma, no modelo matemático utilizado, embora η esteja relacionado somente com a cinética das reações eletroquímicas, ele é o resultado de outro sobrepotencial e a polarização por resistência não explícitas na sua expressão, estão presentes em outras equações do modelo matemático. Assim, a voltagem da célula da bateria de chumbo-ácido, E_{cel} (V), pode ser escrita como:

$$E_{cel} = E(OCV_i) - \eta - \eta_p \quad (49)$$

onde $E(OCV_i)$ (V) é a voltagem de circuito aberto da célula no início da descarga, ou mais detalhadamente escrita como:

$$E_{cel} = E(OCV_i) - \eta_{conc} - \eta_{ativ} - \eta_{ohm} - \eta_{dif} \quad (50)$$

5.2 METODOLOGIA

Simulações de descarga de células de baterias de chumbo-ácido foram realizadas no modelo eletroquímico em uma malha de 609 elementos. Um método é proposto para separar e quantificar os sobrepotenciais presentes e seu desenvolvimento é detalhado na seção seguinte. O modelo utilizado apresenta apenas o sobrepotencial de ativação. Assim, o sobrepotencial de concentração foi obtido do cálculo dos potenciais de equilíbrio das células em concentrações decrescentes. Os sobrepotenciais por resistência ôhmica e difusional foram obtidos, de forma indireta, por curvas de descarga em simulações nas quais os coeficientes de difusividade e condutividade iônica foram modificados a fim de se eliminar as resistências à difusão e à condutividade iônica.

5.3 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.3.1 Método e Validação

A Figura 44 apresenta curvas de descarga de uma célula de bateria de chumbo-ácido de 60 Ah, a taxa 5C, obtidas por diferentes abordagens, para a divisão do sobrepotencial total em componentes mais elementares.

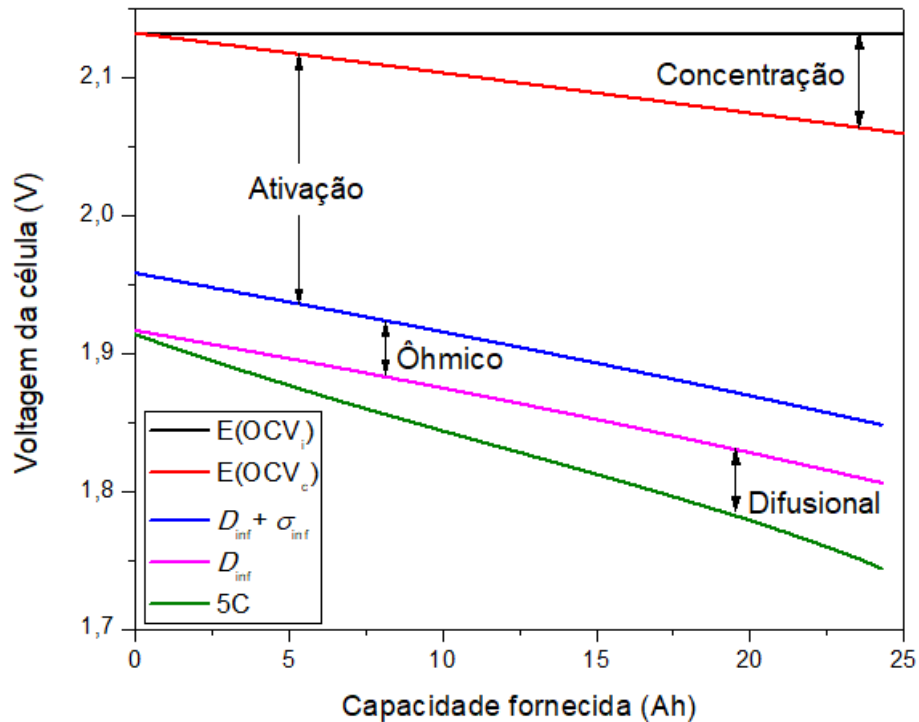


Figura 44. Curvas de descarga de uma célula de bateria de chumbo-ácido com capacidade nominal de 60 Ah, a taxa 5C, sobrepotenciais presentes.

O sobrepotencial de concentração, η_{conc} (V), foi obtido da diferença entre o potencial de circuito aberto (OCV do inglês Open Circuit Voltage) da célula com o eletrólito na concentração inicial, $E(OCV_i)$ (V), contra o OCV da célula com o eletrólito em suas concentrações decrescentes durante a descarga, $E(OCV_c)$ (V). Os potenciais $E(OCV_c)$ foram calculados considerando o consumo do eletrólito durante a descarga, a redução do volume disponível para o eletrólito na célula, devido ao encolhimento dos poros em razão de o volume molar do $PbSO_4$ produzido ser maior que o volume molar do material ativo dos eletrodos, e concentração homogênea em toda célula. O sobrepotencial de ativação, η_{ativ} (V), resultou da diferença do $E(OCV_c)$ com a voltagem da célula, durante a descarga, quando suprimidas as resistências do eletrólito à difusão e à condutividade iônica. A supressão das resistências foi obtida levando a difusividade e condutividade do eletrólito tender ao infinito, multiplicando-as por um fator de 10^6 . Chamamos essa curva de D e σ infinitas. Assim, a queda de voltagem da célula se deve ao consumo do eletrólito, redução da concentração, e diminuição da área superficial ativa dos eletrodos. A curva D infinita foi obtida pela simulação da descarga quando somente a difusividade foi levada ao infinito. Assim, a queda de voltagem se deve ao consumo do eletrólito, a diminuição a área superficial ativa dos eletrodos e a resistência do eletrólito ao transporte das cargas iônicas. Portanto, a diferença entre essa curva e a curva D e σ infinitas é o sobrepotencial ôhmico, η_{ohm} (V). A última curva, 5C, é a descarga sem modificação de parâmetro algum. Nela estão presentes as quedas de voltagem devidas a todos os sobrepotenciais estudados. Portanto, a diferença de voltagem entre essa curva e a D infinita é o sobrepotencial de difusional, η_{dif} (V).

Para verificar a validade das suposições das propriedades de transporte serem consideradas infinitas, foram analisados os perfis ao longo da célula no final de descargas simuladas a taxa 5C, da área superficial ativa disponível, da concentração e do potencial do eletrólito. Essas 3 variáveis foram analisadas para validação porque o sobrepotencial de ativação é função da área superficial ativa, o sobrepotencial por resistência ôhmica do eletrólito é função do potencial do eletrólito e o sobrepotencial por resistência difusional do eletrólito é função de sua concentração.

Embora, a área superficial ativa disponível dependa apenas da profundidade da descarga, seu perfil ao longo dos eletrodos é variável. A Figura 45 apresenta o perfil da área superficial relativa no eletrodo positivo para as 3 condições simuladas, na profundidade de 20 Ah. Quando a difusividade e condutividade são infinitas a área superficial ativa é uniforme ao longo do eletrodo. Isso porque, nessas condições, a concentração do eletrólito é a mesma em

qualquer posição do eletrodo e, dessa forma, o potencial de equilíbrio (entre PbO_2 e H_2SO_4). Assim, o sobrepotencial de reação, que controla a cinética da reação, e depende destes dois potenciais, é igual ao longo do eletrodo. Por isso, o consumo de material ativo do eletrodo é o mesmo, em toda extensão do eletrodo, e, portanto, a área superficial ativa. Quando apenas a difusividade é infinita, o potencial de equilíbrio é igual ao longo do eletrodo, mas há gradiente de potencial do eletrólito. Este potencial é maior na fronteira do eletrodo com o reservatório, o que leva a maiores sobrepotenciais de reação nesta região, fazendo com que o consumo de material ativo seja mais intenso, levando a diminuição da área superficial mais intensa, também. Na descarga, sem mudanças nas propriedades de transporte da fase líquida, o potencial de equilíbrio tem papel preponderante porque varia mais intensamente que o potencial do eletrólito. A concentração de eletrólito é maior na região da fronteira eletrodo/reservatório o que leva a um maior sobrepotencial de reação, diminuindo mais intensamente a área superficial ativa nesta vizinhança.

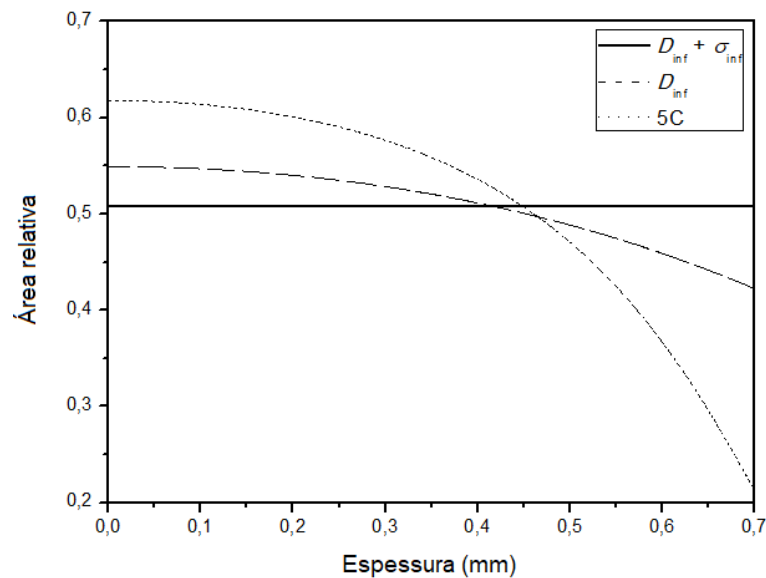


Figura 45. Perfil da área superficial ativa relativa no eletrodo positivo para as 3 condições simuladas, na profundidade de 20 Ah, para descarga a 5C.

A Figura 46 mostra como a área superficial ativa relativa (área superficial ativa disponível/área superficial ativa no início da descarga) cai durante as descargas. Esses valores foram tomados da soma da área superficial dos dois eletrodos. A variação da área superficial ativa total e, conseqüentemente da área superficial ativa relativa, só dependem da profundidade da descarga, ou seja, da capacidade de energia fornecida pelas células. Desta forma, sua variação é idêntica para todos os casos estudados. Portanto, como a área superficial ativa disponível é independente das propriedades de transporte, conclui-se que o sobrepotencial de ativação encontrado pelo método proposto é válido.

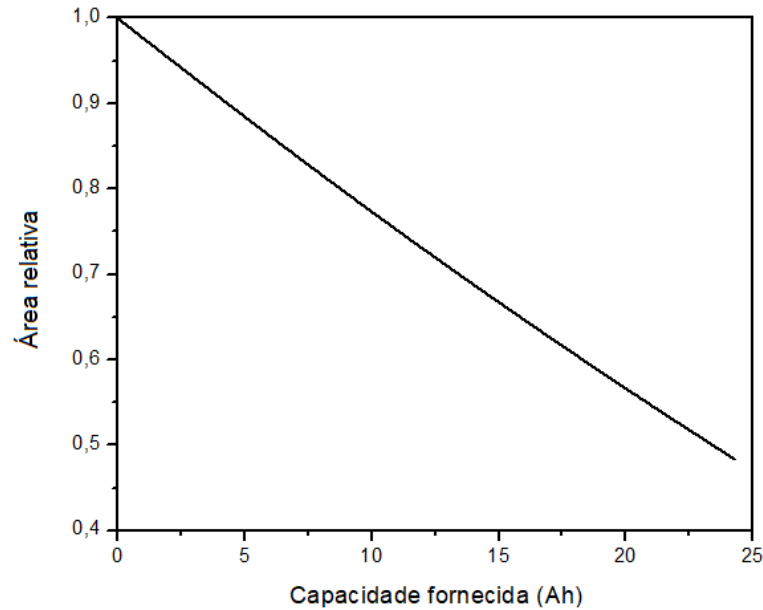


Figura 46. Área relativa (área superficial ativa disponível/área superficial ativa no início da descarga) durante as descargas.

A Figura 47 apresenta o perfil da concentração quando consideradas a difusividade e a condutividade iônica infinitas. Constata-se que a difusividade usada é grande o suficiente para a suposição de difusividade infinita ser válida, já que a concentração varia menos que 10^{-6} ao longo da célula.

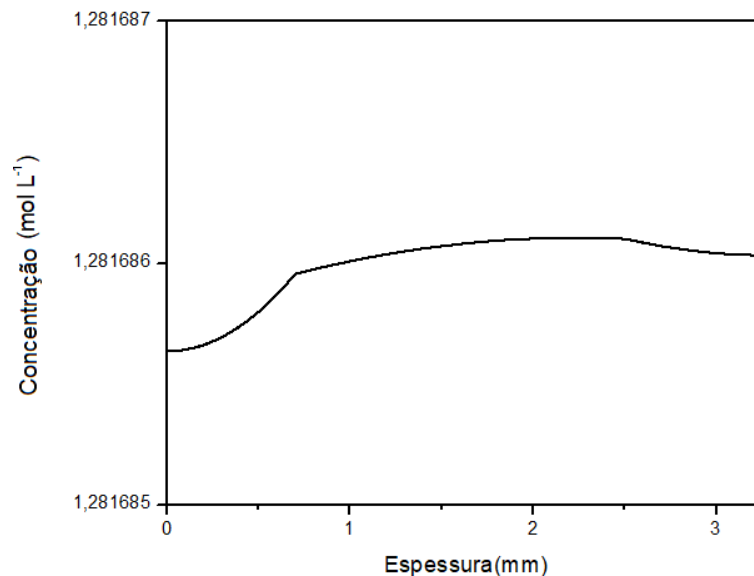


Figura 47. Perfil da concentração ao longo da célula, ao final de uma descarga 5C, com difusividade e condutividade iônica infinitas.

A Figura 48 mostra o perfil do potencial do eletrólito ao longo da célula, ao final de uma descarga 5C, com difusividade e condutividade iônica infinitas. Há uma significativa variação no potencial do eletrólito apenas no eletrodo negativo. Isso decorre da necessidade da presença de sobrepotenciais de ativação, sem os quais as reações eletroquímicas não ocorrem. Assim, a

rotina de cálculo encontra o perfil de potencial do eletrólito para manter as reações na taxa de descarga estabelecida. No eletrodo positivo o eletrólito já se encontra em um potencial suficiente para sustentar a reação. A Figura 49 é um segmento da Figura 48 apresentando apenas o eletrodo positivo e o reservatório, para destacar o perfil de potencial nessas regiões. O potencial praticamente uniforme do eletrólito no separador, no reservatório e no eletrodo positivo mostram que a suposição de condutividade iônica infinita usada é válida.

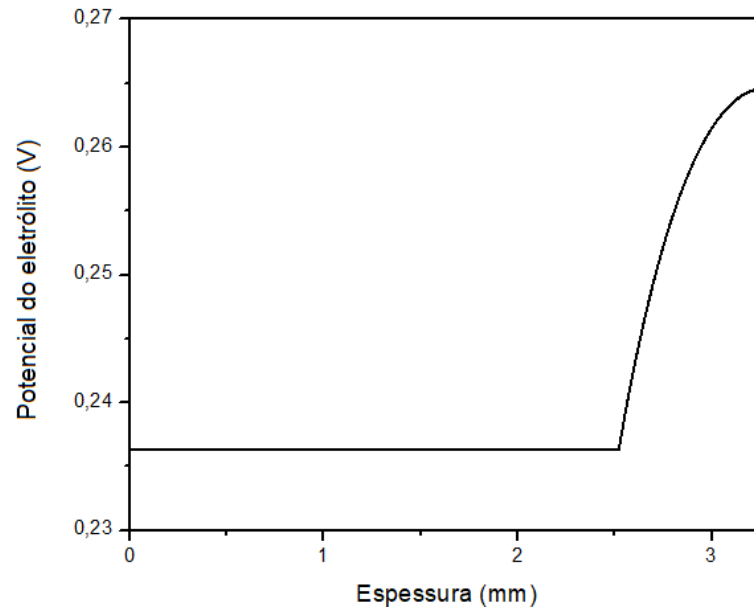


Figura 48. Perfil do potencial do eletrólito ao longo da célula, ao final de uma descarga 5C, com difusividade e condutividade iônica infinitas.

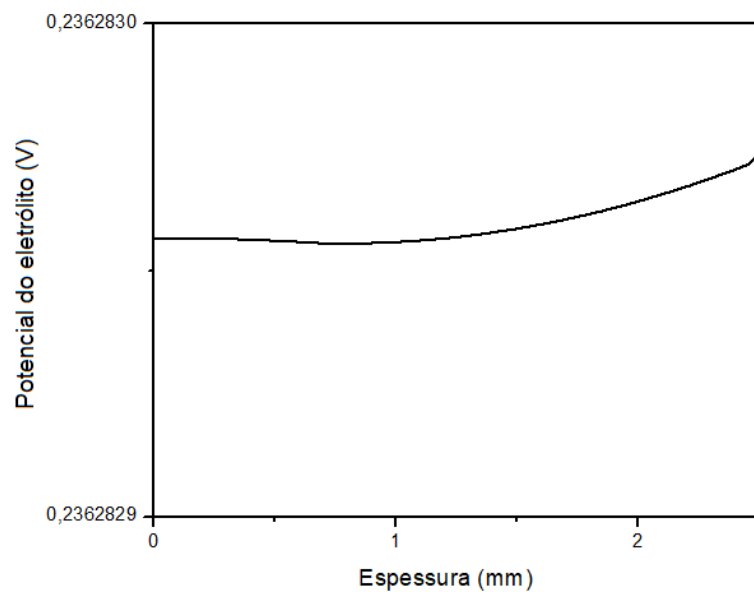


Figura 49. Destaque do perfil do potencial do eletrólito no eletrodo positivo e no reservatório, ao final de uma descarga 5C, com difusividade e condutividade iônica infinitas.

Quando considerada apenas a difusividade infinita, a concentração do eletrólito varia, também, menos que 10^{-6} , como mostra a Figura 50. Corroborando a validade da suposição nessa condição. Ao final desta simulação a concentração do eletrólito é menor que a apresentada na Figura 47, onde ambos, difusividade e condutividade iônica, foram consideradas infinitas. Isso indica que com apenas difusividade infinita a descarga foi mais demorada, a célula forneceu mais energia e mais material ativo foi consumido. Por esse motivo, na Figura 44, foram apresentadas as curvas de descarga com a voltagem em função da capacidade, ao contrário do usual com a voltagem pelo tempo de descarga. Dessa forma, foi possível comparar descargas em diferentes condições, mas com a mesma quantidade de material ativo consumido.

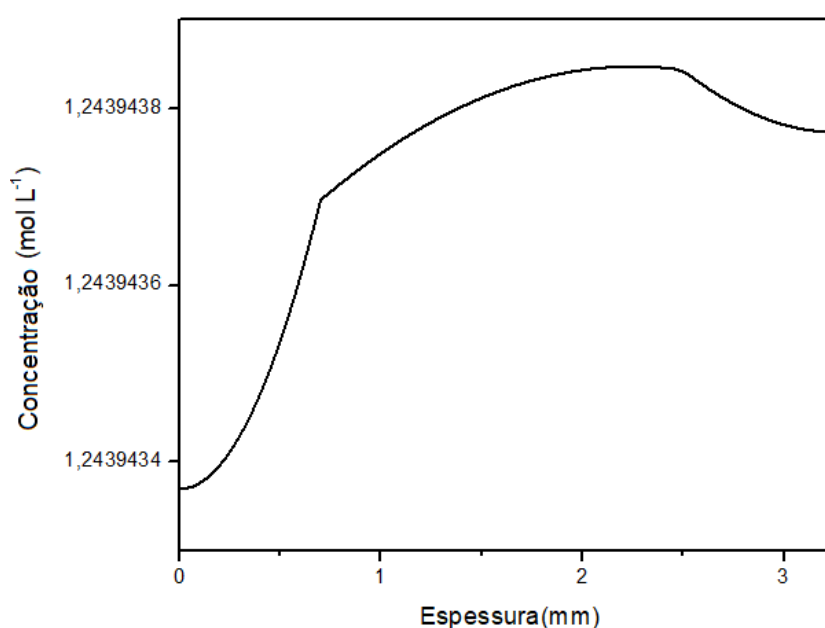


Figura 50. Perfil da concentração ao longo da célula, ao final de uma descarga 5C, com difusividade infinita.

As análises feitas acima, para separar os sobrepotenciais de ativação, ôhmico e difusional presentes da descarga das células da bateria de chumbo-ácido, considera que eles são independentes. Para avaliar a possível presença de influência mútua entre esses dois sobrepotenciais, foram comparados os perfis da concentração do eletrólito, do seu potencial eletroquímico e da área superficial ativa, nas diferentes descargas simuladas. Como a profundidade de descarga difere entre as simulações realizadas, estabelecemos como ponto de comparação a capacidade de 20 Ah, que é próxima ao final da descarga a 5C e comum às demais descargas.

A Figura 51 mostra o perfil de concentração do eletrólito, a profundidade de 20 Ah, para difusividade e condutividade infinitas (D_{inf} e σ_{inf}) e para somente a difusividade infinita (D_{inf}). Embora, a área baixo das duas curvas devesse ser igual, porque se referem à mesma quantidade

de material ativo consumido, elas são bastante próximas e, provavelmente, a diferença se deve a questões da rotina numérica de cálculo. Esses perfis, muito parecidos para as duas situações simuladas, mostram que a condutividade iônica não interfere no gradiente de concentração. Portanto, quando a difusividade é infinita a condutividade iônica não afeta o gradiente de concentração, conseqüentemente a presença do sobrepotencial ôhmico não tem influência significativa sobre o sobrepotencial difusional.

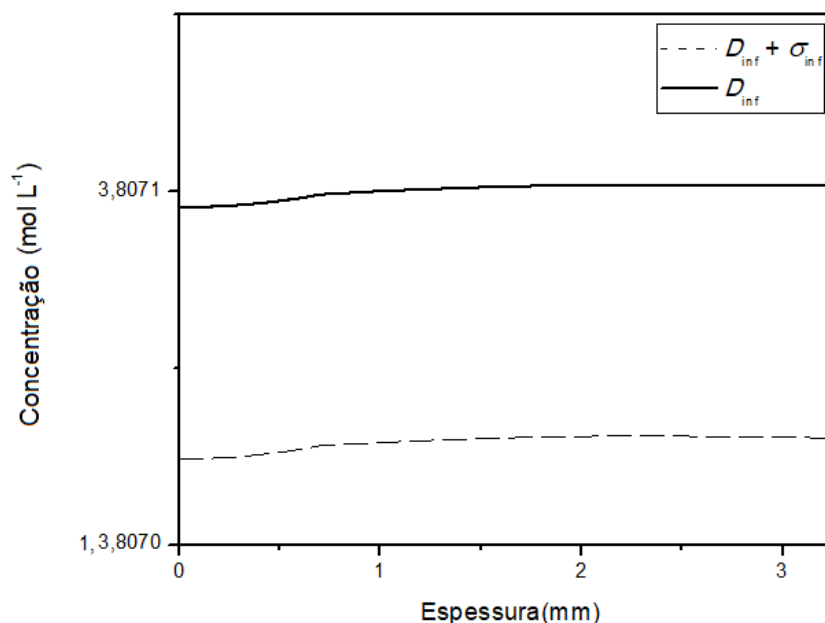


Figura 51. Perfil de concentração do eletrólito, a profundidade de 20 Ah, para difusividade e condutividade infinitas (D_{inf} e σ_{inf}) e para somente a difusividade infinita (D_{inf}).

A Figura 52 apresenta o perfil do potencial do eletrólito com a difusividade infinita (D_{inf}) e quando nenhuma propriedade de transporte foi alterada (5C). Com difusividade infinita o gradiente de concentração é muito pequeno, Figura 50, e para alcançar o sobrepotencial de reação necessário para manter a taxa de descarga, o gradiente de potencial do eletrólito precisa ser maior. Assim, pode-se concluir que o transporte iônico por difusão é tão maior que o transporte por migração que independe desse e o sobrepotencial difusional independe do ôhmico. Porém, o sobrepotencial ôhmico depende do difusional. Como o potencial do eletrólito é alterado pela difusividade, portanto, o sobrepotencial difusional altera o sobrepotencial ôhmico, ao contrário da recíproca. Assim, o sobrepotencial ôhmico é, na verdade, menor que o apresentado na Figura 44, logo o sobrepotencial difusional é maior que o apresentado. Propomos que trabalhos futuros sejam desenvolvidos para aprimoramento dessa questão. Contudo, os resultados que seguem foram obtidos com base neste método.

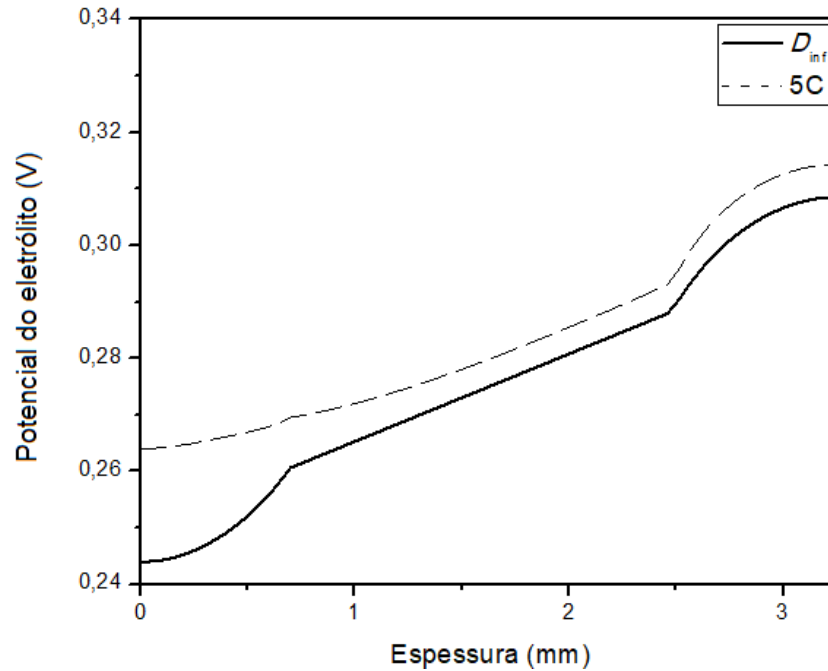


Figura 52. Perfil do potencial do eletrólito, a profundidade de descarga de 20 Ah, com a difusividade infinita (D_{inf}) e quando nenhuma propriedade de transporte foi alterada (5C).

5.3.2 Sobrepotenciais em Diferentes Taxas de Descarga

Quanto menor a taxa de descarga, menores são os gradientes de concentração e de potencial do eletrólito. Portanto, as análises anteriores realizadas na maior taxa de descarga estudada, 5C, assegura a validade das conclusões para as demais taxas de descarga, que são menores. As Figuras 53, 54 e 55 apresentam os sobrepotenciais para descargas a 5C, 1C e C/5, respectivamente.

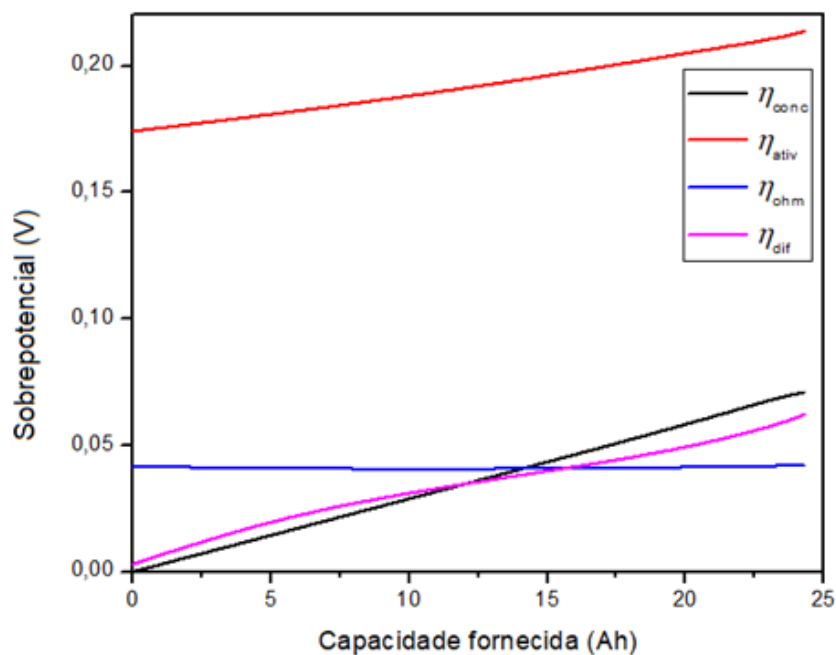


Figura 53. Sobrepotenciais durante uma descarga a 5C.

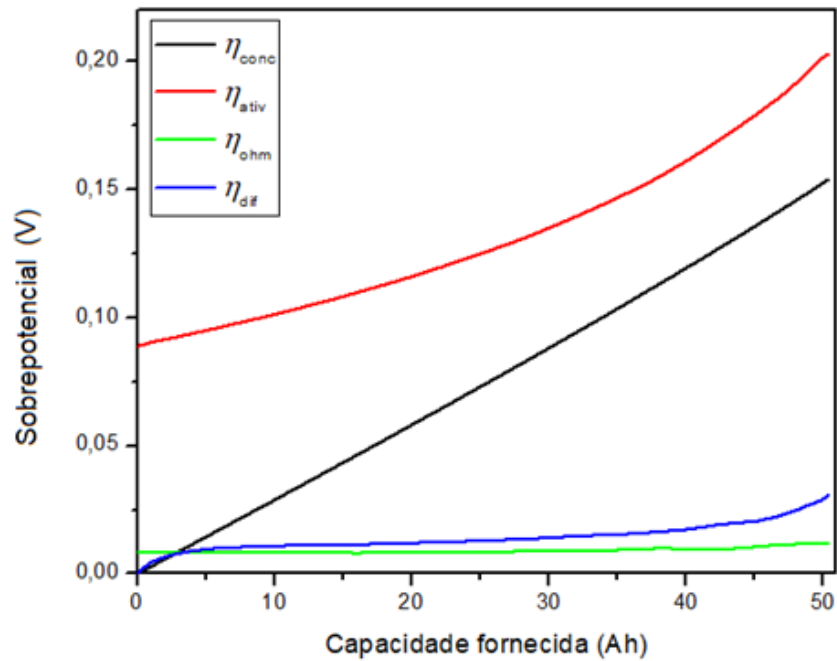


Figura 54. Sobrepotenciais durante uma descarga a 1C.

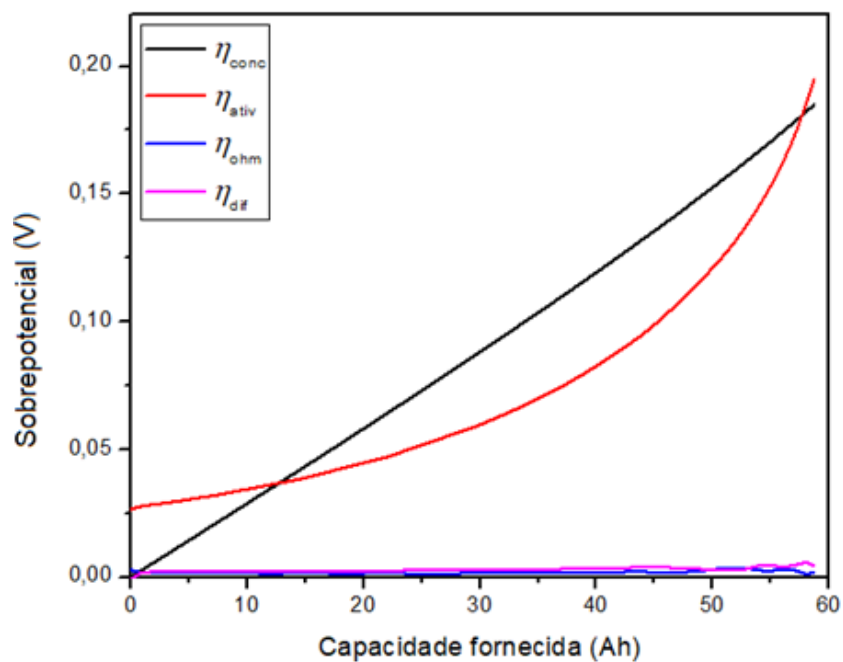


Figura 55. Sobrepotenciais durante uma descarga a C/5.

O sobrepotencial de concentração só depende da profundidade da descarga porque a concentração média do eletrólito também é função desta, como mostra a Figura 56. O sobrepotencial de concentração é inversamente proporcional a concentração. Os demais sobrepotenciais são maiores para correntes mais elevadas.

A Tabela 7 apresenta a intensidade dos sobrepotenciais ao longo das descargas, exceto o sobrepotencial de concentração, durante as descargas para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5.

Os sobrepotenciais mais acentuados para taxas de descarga mais elevadas se devem às maiores densidades de corrente de troca que são necessárias para entregar maiores correntes. Também, os sobrepotenciais são crescentes durante a descarga, à exceção do final de algumas delas.

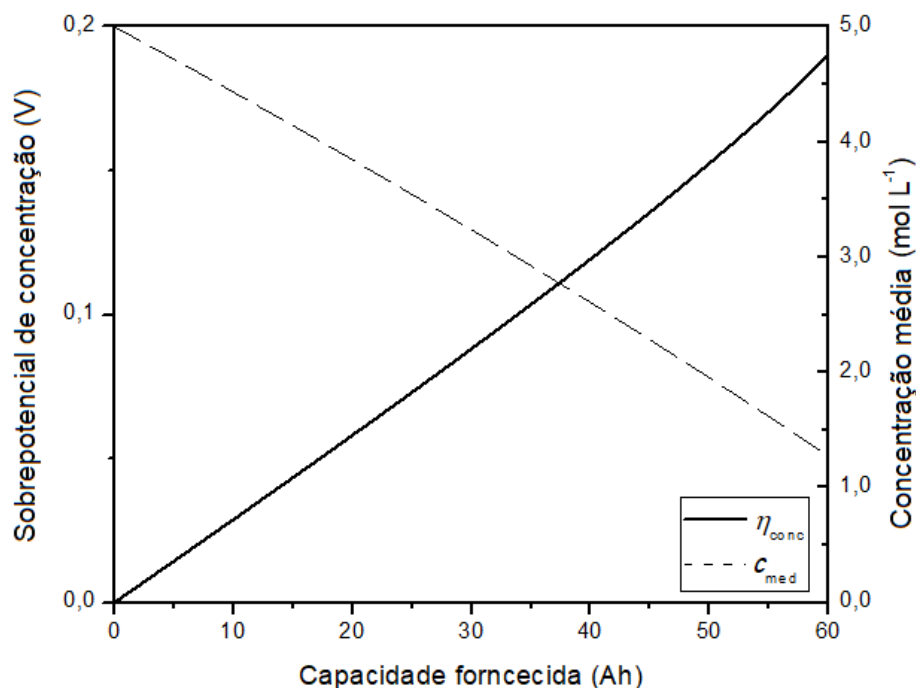


Figura 56. Sobrepotencial de concentração e a concentração média do eletrólito na célula com a profundidade de descarga.

Tabela 7. Sobrepotenciais de ativação, ôhmica e difusional para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5, para diferentes capacidades de energia fornecida pela célula de bateria de chumbo-ácido.

C_{for} (Ah)	η_{ativ} (mV)			η_{ohm} (mV)			η_{dif} (mV)		
	5C	1C	C/5	5C	1C	C/5	5C	1C	C/5
5	180,7	95,0	30,4	40,9	8,3	1,7	20,8	9,7	2,2
10	188,0	101,3	34,4	40,7	8,3	1,6	31,5	11,0	2,1
15	196,0	108,3	38,9	40,9	8,3	1,8	39,8	11,4	2,2
20	205,0	116,1	44,7	41,4	8,4	1,5	48,6	12,0	2,4
25		124,9	51,7		8,6	1,1		13,0	2,8
30		135,0	59,6		8,8	1,8		14,1	2,7
35		146,9	69,9		9,3	1,8		15,4	2,9
40		161,1	82,7		9,8	1,8		17,3	3,5
45		178,9	98,9		10,5	1,9		20,6	3,9
50		201,6	121,1		11,9	3,0		29,0	3,1
55			153,3			2,5			4,7

A Tabela 8 apresenta os sobrepotenciais normalizados pelas respectivas correntes de descarga de cada taxa. O sobrepotencial de ativação normalizado pela corrente de descarga, diferentemente do seu valor absoluto, é crescente com a redução das taxas de descarga. O sobrepotencial por resistência ôhmica normalizado é semelhante para todas as taxas de descarga

e a difusional é menor para a taxa de 5C e tem comportamento parecido para 1C e C/5. Os motivos de todos esses comportamentos serão discutidos na sequência.

Tabela 8. Sobrepotenciais de ativação, ôhmica e difusional para as taxas de descarga 5C, 1C e C/5, normalizados por suas correntes de descarga, I_d , para diferentes capacidades de energia fornecida pela célula de bateria de chumbo-ácido.

C_{for} (Ah)	η_{ativ}/I_d (m Ω)			η_{ohm}/I_d (m Ω)			η_{dif}/I_d (m Ω)		
	5C	1C	C/5	5C	1C	C/5	5C	1C	C/5
5	0,60	1,58	2,53	0,14	0,14	0,14	0,07	0,16	0,18
10	0,63	1,69	2,87	0,14	0,14	0,13	0,10	0,18	0,18
15	0,65	1,81	3,24	0,14	0,14	0,15	0,13	0,19	0,19
20	0,68	1,94	3,73	0,14	0,14	0,13	0,16	0,20	0,20
25		2,08	4,31		0,14	0,09		0,22	0,23
30		2,25	4,97		0,15	0,15		0,24	0,23
35		2,45	5,82		0,16	0,15		0,26	0,24
40		2,69	6,89		0,16	0,15		0,29	0,29
45		2,98	8,24		0,18	0,16		0,34	0,32
50		3,36	10,09		0,20	0,25		0,48	0,26
55			12,78			0,21			0,39

A Figura 57 mostra o sobrepotencial de ativação com a profundidade de descarga para as 3 descargas. Observa-se que este sobrepotencial aumenta com a corrente e profundidade de descarga já que maiores sobrepotenciais de ativação são necessários para maiores correntes de descarga. Em direção ao final das descargas a área superficial disponível para as reações diminui sendo necessárias mais densidades de corrente de troca elevando ainda mais o sobrepotencial. A Figura 58 mostra o sobrepotencial de ativação normalizado pela corrente de descarga, com a profundidade de descarga. Verifica-se que quanto menor a corrente, maior a barreira relativa a ser ultrapassada. Isso porque a relação entre a densidade de corrente de troca e, portanto, a corrente de descarga é exponencial, equação (5), conseqüentemente, pequenos incrementos no sobrepotencial de ativação implicam em aumentos exponenciais da densidade de corrente. A Figura 59 apresenta a relação entre o sobrepotencial de ativação e a área superficial, com a profundidade de descarga. Essa relação aumenta exponencialmente com a profundidade da descarga porque a taxa da redução da área superficial disponível é superior à taxa de crescimento do sobrepotencial de ativação. A Figura 60 apresenta o sobrepotencial ôhmico pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga. Quanto maior a corrente de descarga maior esse sobrepotencial, dado que para uma maior demanda de corrente iônica o eletrólito manifesta maior resistência ao transporte das cargas. Este sobrepotencial não se altera significativamente ao longo das descargas.

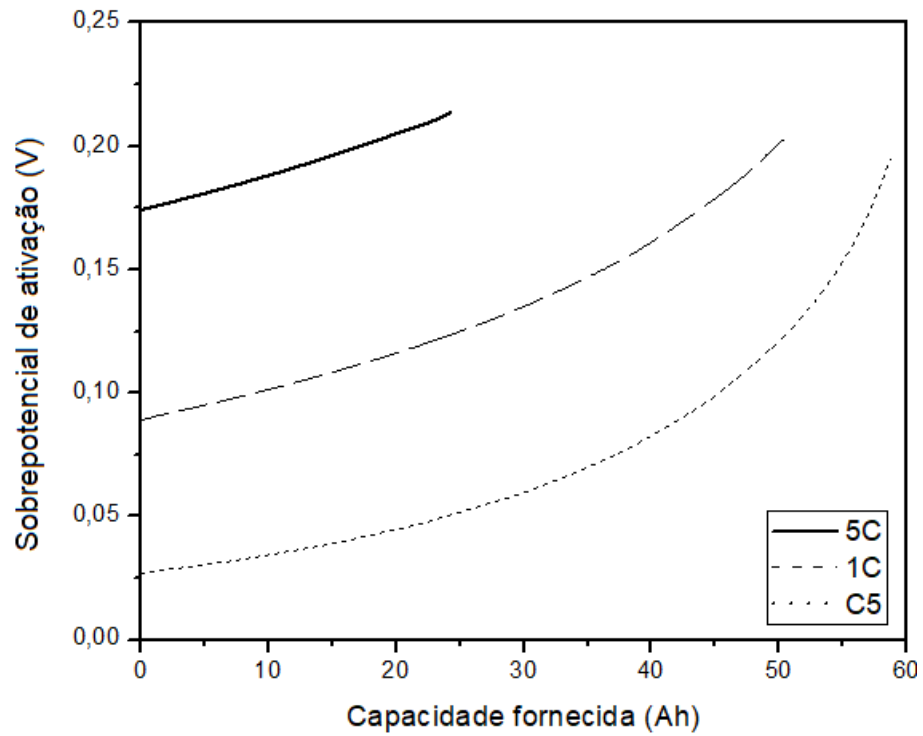


Figura 57. Sobrepotencial de ativação com a profundidade de descarga, para as 3 descargas simuladas.

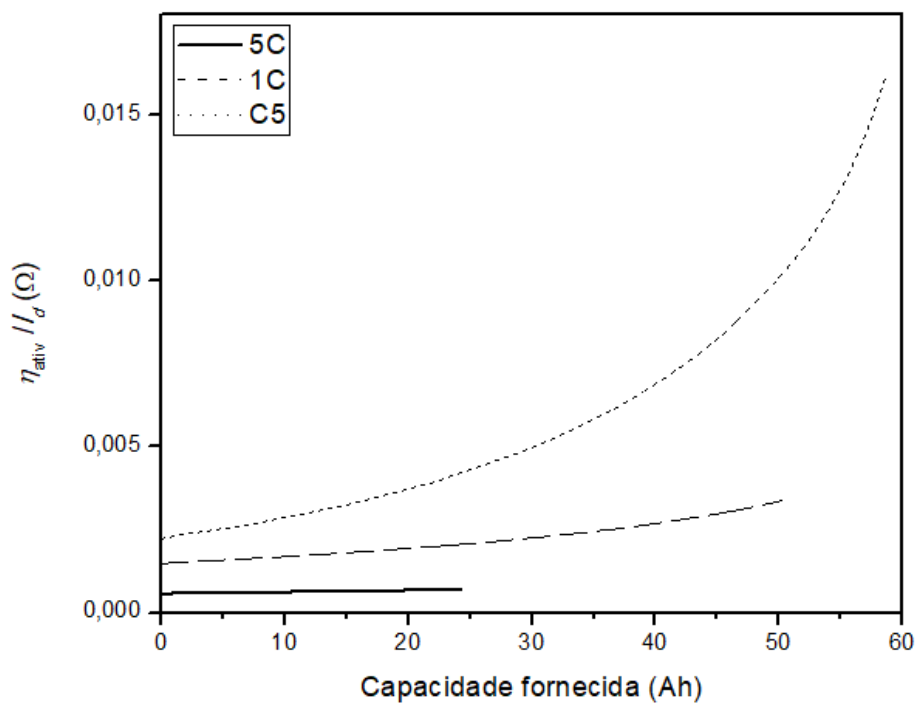


Figura 58. Sobrepotencial de ativação pela corrente de descarga, com a profundidade de descarga, para as 3 descargas simuladas.

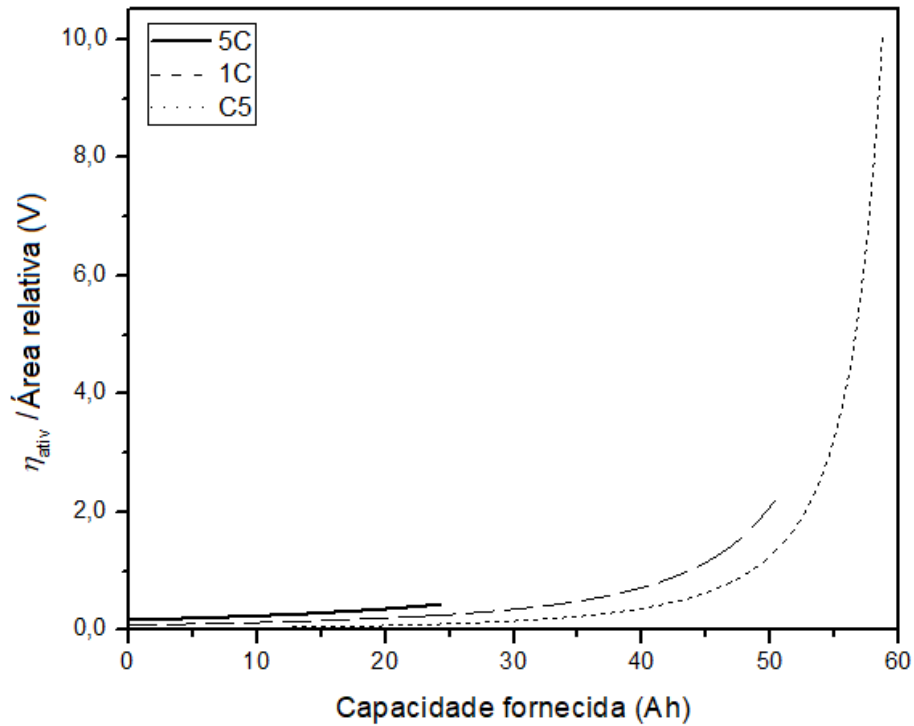


Figura 59. Relação entre o sobrepotencial de ativação e a área superficial, com a profundidade de descarga, para as 3 descargas simuladas.

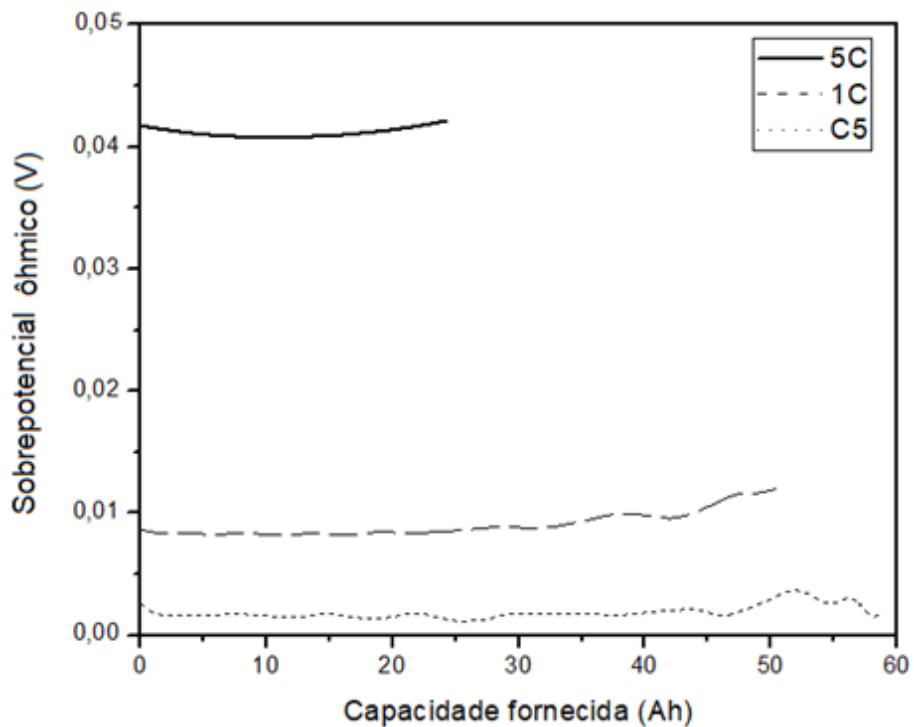


Figura 60. Sobrepotencial ôhmico pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas.

Tanto o sobrepotencial ôhmico quanto o difusional estão correlacionados com o gradiente de concentração. Portanto é conveniente compreender seu comportamento para fazer

essa correlação. A Figura 61 ilustra os gradientes de concentração máximos em função da profundidade de descarga para as 3 taxas. Os gradientes de concentração não são uniformes ao longo da célula e o gradiente máximo sempre está na fronteira do eletrodo positivo com o reservatório. No início das descargas o gradiente é pequeno porque a concentração do eletrólito é a mesma ao longo da célula. Conforme a descarga avança, a concentração do eletrólito nos poros dos eletrodos diminui mais rapidamente que a do reservatório elevando, progressivamente, o gradiente de concentração até o final da descarga. Embora estes gradientes sejam mais elevados para maiores taxas de descarga, quando normalizados pela corrente de descarga observa-se um comportamento diferente, Figura 62. A Figura 63 mostra que o sobrepotencial ôhmico normalizado pela corrente de descarga, em função da profundidade de descarga, tem um comportamento semelhante para todas as taxas de descarga estudadas. No início das descargas essa razão é maior quanto menor a taxa de descarga. Isso mostra que o transporte de massa por migração tem uma importância relativamente grande, nestes momentos iniciais, em comparação ao difusional quando os gradientes de concentração ainda são muito pequenos, Figura 61. Conforme o gradiente de concentração aumenta, para as taxas menores, o sobrepotencial ôhmico normalizado pela corrente de descarga se aproxima da taxa 5C. Em direção ao final da descarga, mesmo com maiores gradientes de concentração, o transporte de massa por difusão é comprometido pela redução da concentração do eletrólito e decréscimo da condutividade iônica, e o sobrepotencial ôhmico cresce para compensá-los.

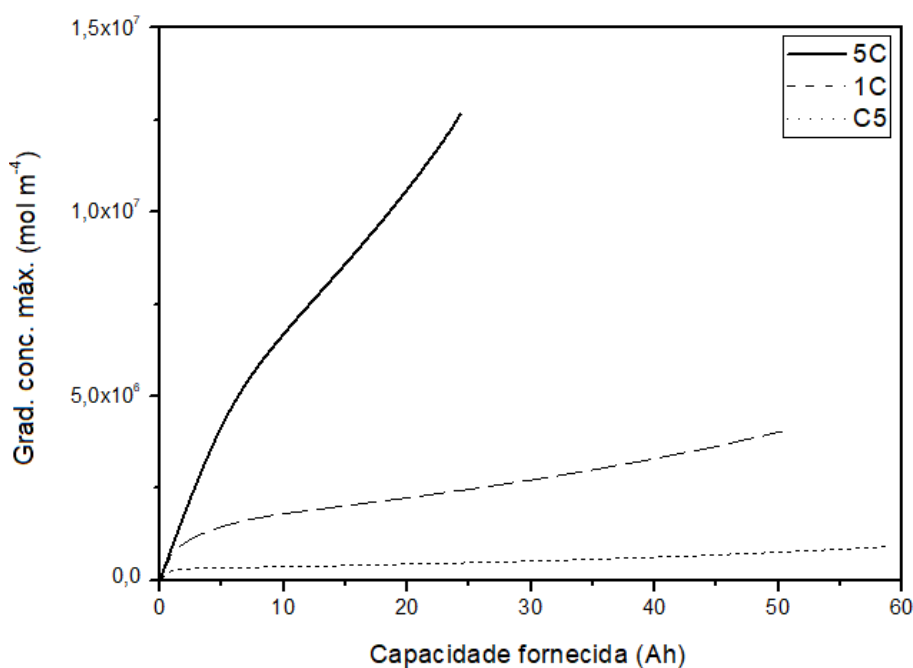


Figura 61. Gradientes de concentração máximo pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas.

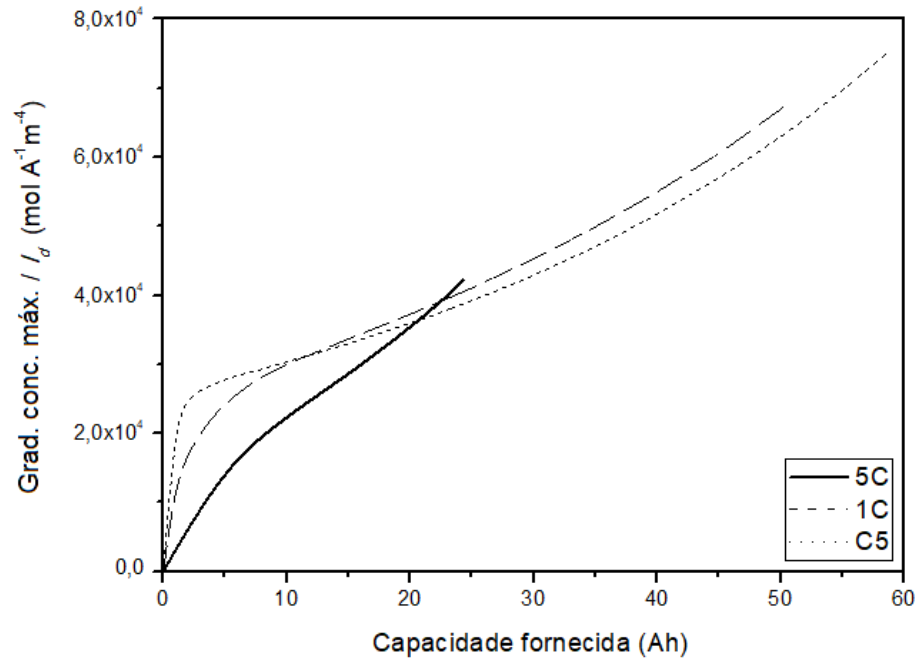


Figura 62. Gradientes de concentração máxima por I_d , pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas.

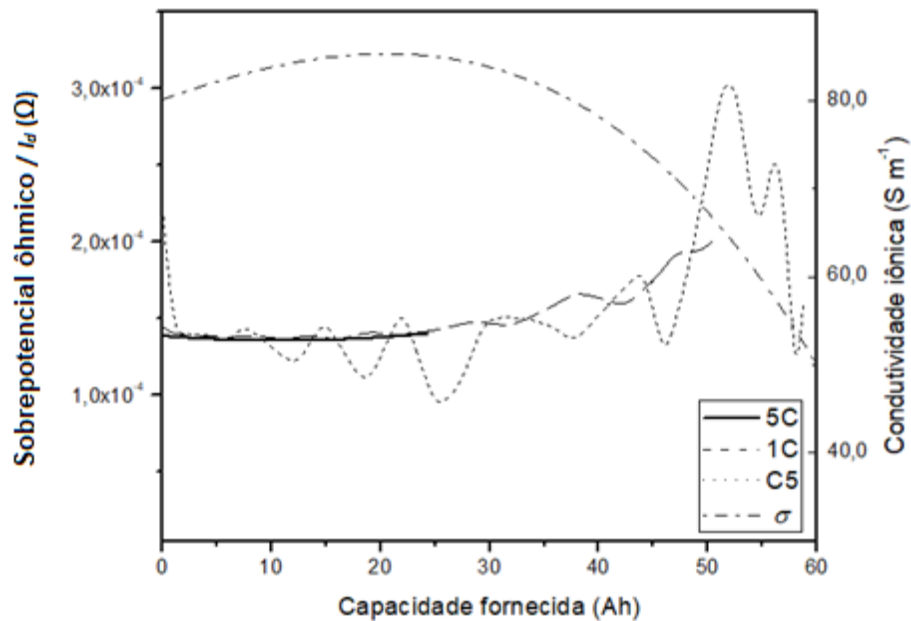


Figura 63. Sobrepotencial ôhmico normalizado pela corrente de descarga e condutividade iônica, para as 3 taxas de descarga simuladas, em função da profundidade de descarga.

A Figura 64 apresenta o sobrepotencial difusional em função da profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga. Novamente, quanto maior a corrente de descarga maior o sobrepotencial, pois para uma maior demanda de corrente maior o consumo de eletrólito que, por sua vez, produz maiores gradientes de concentração, portanto maior a resistência. Como esse gradiente e o sobrepotencial difusional estão associados, ambos têm comportamento parecido.

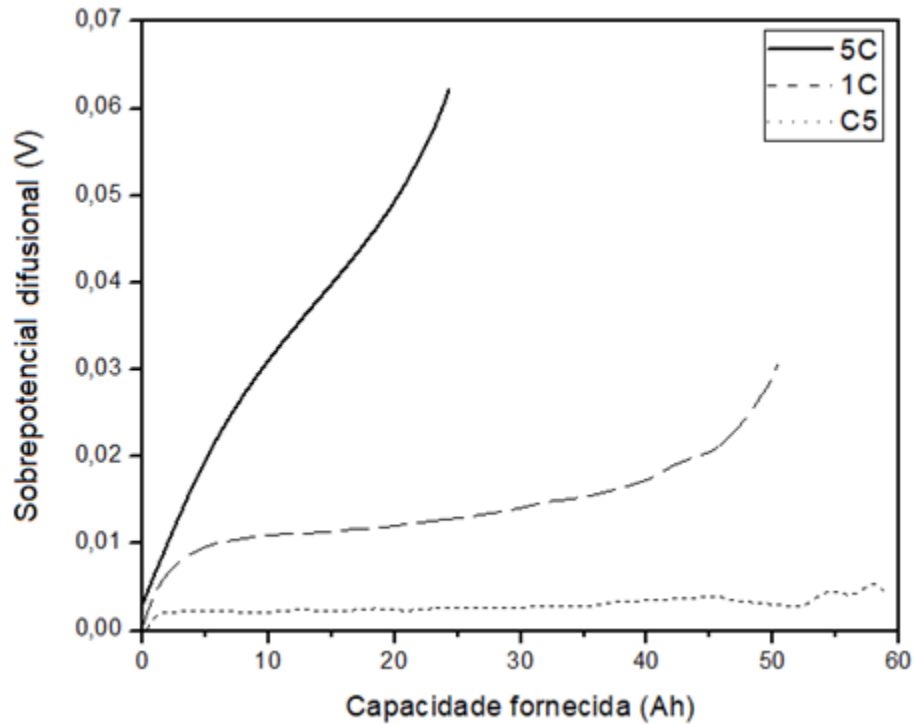


Figura 64. Sobrepotencial difusional pela profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas.

A Figura 65 mostra o sobrepotencial difusional normalizado pela corrente de descarga, em função da profundidade de descarga, para 3 taxas estudadas. Seu comportamento reforça a associação com o gradiente difusional, pois é muito semelhante a este quando normalizado pela corrente de descarga, Figura 62, embora haja um descolamento ao final das descargas 1C e C/5.

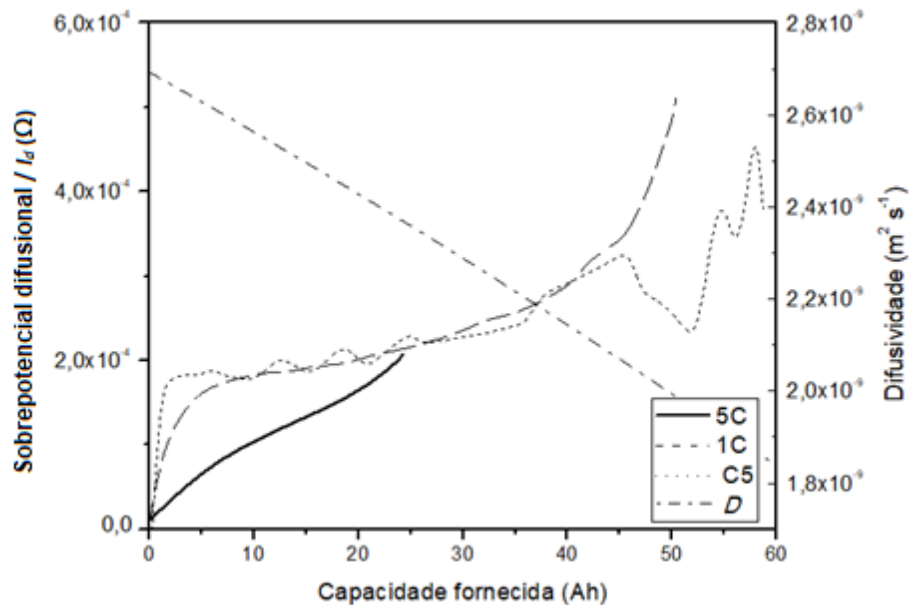


Figura 65. Sobrepotencial difusional normalizado pela corrente de descarga e o coeficiente de difusividade, em função da profundidade de descarga, para as 3 taxas de descarga simuladas.

5.4 CONCLUSÃO

A metodologia apresentada, embora haja necessidade de refinamentos, subdivide a queda de voltagem de células de bateria de chumbo-ácido durante a descarga em polarizações não observáveis experimentalmente. Todas as polarizações estão interrelacionadas e culminam no sobrepotencial de ativação que governa a cinética das reações. Como a densidade de corrente de troca cresce exponencialmente com o sobrepotencial de ativação, para maiores taxas de descarga ele é, relativamente à corrente de descarga, menor que para taxas mais reduzidas. As polarizações por resistência ôhmica e difusional estão fortemente correlacionadas com os gradientes de concentração que se desenvolvem durante a descarga. A quantificação dos sobrepotenciais e sua relação, principalmente com a área superficial disponível para as reações, pode ser útil para o aperfeiçoamento do projeto de células de baterias de chumbo-ácido conforme as condições de descarga mais demandadas.

5.5 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Para pesquisas futuras sugere-se o refinamento do método proposto, a análise dos efeitos da temperatura de operação, concentração do eletrólito e dos parâmetros geométricos e morfológicos do modelo na intensidade dos sobrepotenciais, e a possibilidade de estimativas de SOC e SOH com base na voltagem resultante dos sobrepotenciais.

REFERÊNCIAS

- 1 XU, Q.; ZHAO, T. S. Fundamental models for flow batteries. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 49, p. 40-58, 2015.
- 2 SHEN, Y. Hybrid unscented particle filter based state-of-charge determination for lead-acid batteries. **Energy**, v. 74, p. 795-803, 2014.
- 3 MAY, G. J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B. Lead batteries for utility energy storage: A review. **Journal of Energy Storage**, v. 15, p. 145-157, 2018.
- 4 JOEY, J. Fundamentals of lead-acid rechargeable batteries. In: JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Lead-acid battery technologies: Fundamentals, materials and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2016, p. 2-65.
- 5 GRAND VIEW RESEARCH. **Market Analysis Report**. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lead-acid-battery-market>. Acesso em: 29 jan. 2021.
- 6 BUCHMANN, I. Battery Testing and Diagnostic Instrumentation. In: JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Lead-acid battery technologies: Fundamentals, materials and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2016, p. 213-228.
- 7 MARKETS AND MARKETS. **Battery Management System Market**. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/battery-management-bms-market-234498189.html>. Acesso em: 29 jan. 2021.
- 8 LUCZKIEWICZ, F. R. G. **Determinação do Estado de Saúde da Bateria Chumbo-Ácido**. 2011. Dissertação – Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, Guarapuava.
- 9 LI, Z.; ZHANG, Y. Applications of Lead-Acid Batteries. In: JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Lead-acid battery technologies: Fundamentals, materials and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2016, p. 319-330.
- 10 CUGNET, M.; LIAW, B. Y. Mathematical Modeling of Lead-Acid Batteries. In: JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Lead-acid battery technologies: Fundamentals, materials and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2016, p. 230-318.
- 11 REZVANIZANIANI, S. M.; LIU, Z.; CHEN Y.; LEE J. Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (EV) safety and mobility. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 110-124, 2014.
- 12 DEVARAKONDA, L.; HU, T. Effects of rest time on discharge response and equivalent circuit model for a lead-acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 282, p. 19-27, 2015.
- 13 SHAHRIARI, M.; FARROKHI, M. State-of-Charge Estimation of VRLA Batteries Using Neural Networks and Extended Kalman Filter. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 43, p. 52-56, 2010.
- 14 BURGOS, C. et al. Fuzzy modelling for the state-of-charge estimation of lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 274, p. 355-366, 2015.
- 15 SHEN, Y. Hybrid unscented particle filter based state-of-charge determination for lead-acid batteries. **Energy**, v. 74, p. 795-803, 2014.

- 16 VASEBI, A.; BATHAEE, S. M. T.; PARTOVIBAKHSH, M. Predicting state of charge of lead-acid batteries for hybrid electric vehicles by extended Kalman filter. **Energy Conversion and Management**, v.49, p. 75–82, 2008.
- 17 HAN, J.; KIM, D.; SUNWOO, M. State-of-charge estimation of lead-acid batteries using an adaptive extended Kalman filter. **Journal of Power Sources**, v. 188, p. 606–612, 2009.
- 18 ZHANG, J.; XIA, C. State-of-charge estimation of valve regulated lead acid battery based on multi-state Unscented Kalman Filter. **Electrical Power and Energy Systems**, v. 33, p. 472–476, 2011.
- 19 BURGESS, W. L. Valve Regulated Lead Acid battery float service life estimation using a Kalman filter. **Journal of Power Sources**, v. 191, p. 16–21, 2009.
- 20 WASSILIADIS, N. et al. Revisiting the dual extended Kalman filter for battery state-of-charge and state-of-health estimation: A use-case life cycle analysis. **Energy Storage**, v. 19, p. 73-87, 2018.
- 21 ZHANG, Y.; DU, X.; SALMAN, M. Battery state estimation with a self-evolving electrochemical ageing model. **Electrical Power and Energy Systems**, v. 85, p. 178–189, 2017.
- 22 CADINI, F. et al. State-of-life prognosis and diagnosis of lithium-ion batteries by data-driven particle filters. **Applied Energy**, v. 235, p. 661–672, 2019.
- 23 ZHAO, Y. et al. Fault and defect diagnosis of battery for electric vehicles based on big data analysis methods. **Applied Energy**, v. 207, p. 354–362, 2017.
- 24 ZAHID, T. et al. State of charge estimation for electric vehicle power battery using advanced machine learning algorithm under diversified drive cycles. **Energy**, v. 162, p. 871-882, 2018.
- 25 ZHAO, Y. et al. Electric vehicle battery fault diagnosis based on statistical method. **Energy Procedia**, v. 105, p. 2366-2371, 2017.
- 26 WANG, Y. et al. Model based insulation fault diagnosis for lithium-ion battery pack in electric vehicles. **Measurement**, v. 131, p. 443–451, 2019.
- 27 LUO, J.; PENG, J., HE, H. Lithium-ion battery SOC estimation study based on Cubature. **Energy Procedia**, v. 158, p. 3421-3426, 2019.
- 28 CHENG, X.; WANG, S.; YAO, L. Li-ion Battery Pack State-of-Charge Estimation Disturbed by Colored Noises. **Energy Procedia**, v. 105, p. 4104-4109, 2017.
- 29 LAIFA, T. et al. A review of stochastic battery models and health management. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 716–732, 2017.
- 30 LONG, X.; JUNPING, W.; QUANSHI, C. Kalman filtering state of charge estimation for battery management system based on a stochastic fuzzy neural network battery model. **Energy Conversion and Management**, v. 53, p. 33–39, 2012.
- 31 LI, X.; WANG, Z.; ZHANG; L. Co-estimation of capacity and state-of-charge for lithium-ion batteries in electric vehicles. **Energy**, v. 174, p. 33-44, 2019.
- 32 KARIMI, M. A.; KARAMI, H.; MAHDIPOUR, M. ANN modeling of water consumption in the lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 946–956, 2007.

- 33 MONTEIRO, R. V. A. et al. Long-term sizing of lead–acid batteries in order to reduce technical losses on distribution networks: A distributed generation approach. **Electric Power Systems Research**, v. 144, p. 163–174, 2017.
- 34 HE, B.; WANG, H.; HE, X. Vibration test methods and their experimental research on the performance of the lead-acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 326-330, 2014.
- 35 SKRYLNYK, O. et al. State-of-charge observers for lead-acid storage units used in autonomous solar applications. **Journal of Energy Storage**, v. 14, 1-7, 2017.
- 36 RAMADAN, H. S.; BECHERIF, M.; CLAUDE F. Extended kalman filter for accurate state of charge estimation of lithium-based batteries: a comparative analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 29033-29046, 2017.
- 37 AFSHAR, S.; MORRIS, K.; KHAJEPOUR, A. State of Charge estimation via extended Kalman filter designed for electrochemical equations. **IFAC PapersOnLine**, v. 50, p. 2152-2157, 2017.
- 38 XIAOPENG, T. et al. Load-responsive model switching estimation for state of charge of lithium- ion batteries. **Applied Energy**, v. 238, p. 423-434, 2019.
- 39 NEWMAN, J. S.; TOBIAS, C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 109, p. 1183-1191, 1962.
- 40 DIMPAULT-DARCY, E. C.; NGUYEN, T. V.; WHITE, R. E. A Two-Dimensional Mathematical Model of a Porous Lead Dioxide Electrode in a Lead-Acid Cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, p. 278-285, 1988.
- 41 NGUYEN, T. V.; WHITE, R. E.; GU, H. The Effects of Separator Design on the Discharge Performance of a Starved Lead-Acid Cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, p. 2998-3004, 1990.
- 42 BERNARDI, D. M.; CARPENTER, M. K. A Mathematical Model of the Oxygen-Recombination Lead-Acid Cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, p. 2631-2642, 1995.
- 43 GU, W. B.; WANG, C. Y.; LIAW, B. Y. Numerical Modeling of Coupled Electrochemical and Transport Processes in Lead-Acid Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, p. 2053-2061, 1997.
- 44 TENNO, A.; TENNO, R.; SUNTIO, T. Evaluation of VRLA battery under overcharging: model for battery testing. **Journal of Power Sources**, v. 111, p. 65–82, 2002.
- 45 SRINIVASAN, V.; WANG, G. Q.; WANG, C. Y. Mathematical Modeling of Current-Interrupt and Pulse Operation of Valve-Regulated Lead Acid Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, p. A316-A325, 2003.
- 46 BOOVARAGAVAN, V. et al. A Mathematical Model of the Lead-Acid Battery to Address the Effect of Corrosion. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, p. A854-A862, 2009.
- 47 CUGNET, M. et al. A Mathematical Model for the Simulation of New and Aged Automotive Lead-Acid Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, p. A974-A985, 2009.
- 48 SIMONSSON, D. A mathematical model for the porous lead dioxide electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 3, p. 261-270, 1973.

- 49 GU, H.; NGUYEN, T. V.; WHITE, R. E. A Mathematical Model of a Lead-Acid Cell: Discharge, Rest, and Charge. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 134, p. 2953-2960, 1987.
- 50 EKDUNGE, P.; SIMONSSON, D. The discharge behaviour of the porous lead electrode in the lead-acid battery. I. Experimental investigations. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, p. 127-135, 1989.
- 51 BERNARDI, D. M.; GU, H.; SCHOENE, A. Y. Two-Dimensional Mathematical Model of a Lead-Acid Cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, p. 2250-2258, 1993.
- 52 DIMPAULT-DARCY, E. C. A Two-Dimensional Mathematical Model of a Porous Lead Dioxide Electrode in a Lead Acid Cell. 1987. Tese - Texas A&M University, College Station.
- 53 DOERFFEL, D.; SHARKH, S. A. A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 155, p. 395-400, 2006.
- 54 RODRIGUES, E. et al. Phenolic compounds and antioxidant activity of blueberry cultivars grown in Brazil. **Food Science and Technology**, v. 31, p.911-917, 2011
- 55 BODE, H. **Lead-Acid Batteries**. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- 56 COPETTI, J. B.; LORENZO, E.; CHENLO, F. A general battery model for PV system simulation. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 1, p. 283-292, 1993.
- 57 CATHERINO, H. A. et al. Modelling and simulation of lead-acid battery charging. **Journal of Power Sources**, v. 80, p. 17-20, 1999.
- 58 PILLER, S.; PERRIN, M.; JOSSEN, A. Methods for state-of-charge and their applications. **Journal of Power Sources**, v. 96, p. 113-120, 2001.
- 59 PASCOE, P. E.; ANBUKY, A. H. A VRLA battery simulation model. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 1015-1041, 2004.
- 60 ROAN, V. P.; RAMAN, A. An approach to incorporating age and electrolyte temperature effects on performance simulation of electric/hybrid vehicle batteries. In: **Proceedings** of the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, San Diego, CA, 1993, p. 2229-2237.
- 61 CHERIF, A.; JRAIDI, M.; DHOUIB, A. A battery aging model used in stand-alone PV systems. **Journal of Power Sources**, v. 112, p. 9-53, 2002.
- 62 LI, Y. et al. Real-time estimation of lead-acid battery parameters: A dynamic data-driven approach. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 758-764, 2014.
- 63 PILATOWICZ, G. et al. Determination of the lead-acid battery's dynamic response using Butler-Volmer equation for advanced battery management systems in automotive applications. **Journal of Power Sources**, v. 331, p. 348-358, 2016.
- 64 MURARIU, T.; MORARI C. Time-dependent analysis of the state-of-health for lead-acid batteries: An EIS study. **Journal of Energy Storage**, v. 21, p. 87-93, 2019.
- 65 VASEBI, A.; PARTOVIBAKHSH, M.; BATHAEE S. M. T. A novel combined battery model for state-of-charge estimation in lead-acid batteries based on extended Kalman filter for hybrid electric vehicle applications. **Journal of Power Sources**, v. 174, p. 30-40, 2007.

- 66 KALAWOUN, J. et al. From a novel classification of the battery state of charge estimators toward a conception of an ideal one. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 694-706, 2015.
- 67 SURENDAR, V. et al. Estimation of State of Charge of a Lead Acid Battery Using Support Vector Regression. **Procedia Technology**, v. 21, p. 264-270, 2015.
- 68 OMAR, N. et al. Peukert Revisited—Critical Appraisal and Need for Modification for Lithium-Ion Batteries. **Energies**, v. 6, p. 5625-5641, 2013.
- 69 GALUSHKIN, N. E.; YAZVINSKAYA, N. N.; GALUSHKIN D. N. Peukert's Generalized Equation Taking into Account the Temperature for Nickel-Cadmium Batteries. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, p. 2874-2882, 2019.
- 70 MANENTI, A.; ONORI, S.; GUEZENNEC, Y. A New Modeling Approach to Predict 'Peukert Effect' for Lead Acid Batteries. In: **Proceedings** of the 18th The International Federation of Automatic Control (IFAC), Milano, Italy, 2011, p. 12289-12294.
- 71 HAUSMANN, A.; DEPCIK, C. Expanding the Peukert equation for battery capacity modeling through inclusion of a temperature dependency. **Journal of Power Sources**, v. 235, p. 148-158, 2013.
- 72 CUGNET, M.; DUBARRY, M.; LIAW, B. Y. Peukert's Law of a Lead-Acid Battery Simulated by a Mathematical Model. **ECS Transactions**, v. 25, p. 223-233, 2010.
- 73 VERVAET, A. A. K.; BAERT, D. H. J. The lead acid battery: semiconducting properties and Peukert's law. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3297-3302, 2002.
- 74 D'ALKAINE, C. V. et al. Relation between energetic and utilization coefficients in the positive plates of automotive lead/acid batteries. **Journal of Power Sources**, 1995, 53, 289.
- 75 NEBL, C.; STEGER, F.; SCHWEIGER, H.G. Discharge Capacity of Energy Storages as a Function of the Discharge Current –Expanding Peukert's equation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 4940-4957, 2017.
- 76 SONG, S. **Battery Capacity Prediction Method and Apparatus Using Natural Logarithm**. Depositante: Samsung Electronics Co. Ltd., U.S. 5830595A. Depósito: 30 nov. 1995. Concessão: 3 nov. 1998.
- 77 BAERT, D.; VERVAET, A. Lead-acid battery model for the derivation of Peukert's law. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3491-3504, 1999.
- 78 JOHNSTON, D. C. Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays. **Physical review B**, v. 74, p. 184430-1, 2006.
- 79 DUONG, V. H. et al. State Estimation Technique for VRLA Batteries for Automotive Applications. **Journal of Power Electronics**, v. 16, p. 238-248, 2016.
- 80 WEI, J.; DONG, G.; CHEN, Z. Model-based fault diagnosis of Lithium-ion battery using strong tracking Extended Kalman Filter. **Energy Procedia**, v. 158, p. 2500-2050, 2019.
- 81 MERLA, Y. et al. An easy-to-parameterise physicsinformed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design, diagnosis, and degradation. **Journal of Power Sources**, v. 384, p. 66-79, 2018.
- 82 SUN, Y.; JOU, H.; WUB, J. Auxiliary diagnosis method for lead–acid battery health based on sample entropy. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 2250-2256, 2009.

- 83 LI Y. et al. Datadriven health estimation and lifetime prediction of lithium-ion batteries: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109254, 2019.
- 84 BRIK, K.; AMMAR, F. Causal tree analysis of depth degradation of the lead acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 228, p. 39-46, 2013.
- 85 PASTOR-FERNÁNDEZ, C. et al. Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 109, p. 138-159, 2019.
- 86 FENG, F. et al. Propagation mechanisms and diagnosis of parameter inconsistency within Li-Ion battery packs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p. 102-113, 2019.
- 87 LI, X.; WANG, Z. A novel fault diagnosis method for lithium-Ion battery packs of electric vehicles. **Measurement**, v. 116, p. 402-411, 2018.
- 88 MA, Z. et al. A mechanism identification model based state-of-health diagnosis of lithium-ion batteries for energy storage applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 379-390, 2018.
- 89 WEI J.; DONG G.; CHEN Z. Lyapunov-based state of charge diagnosis and health prognosis for lithiumion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 397, p. 352-360, 2018.
- 90 SUN, Z.; LIU, P.; WANG, Z. Real-time fault diagnosis method of battery system based on Shannon entropy. **Energy Procedia**, v. 105, p. 2354-2359, 2017.
- 91 KHALEGHI, S. et al. Developing a real-time data-driven battery health diagnosis method, using time and frequency domain condition indicators. **Applied Energy**, v. 255, p. 113813, 2019.
- 92 ZHANG, Y. et al. Aging characteristics-based health diagnosis and remaining useful life prognostics for lithium-ion batteries. **eTransportation**, v. 1, p. 100004, 2019.
- 93 BANGUERO, E. et al. Diagnosis of a battery energy storage system based on principal component analysis. **Renewable Energy**, v. 146, p. 2438-2449, 2020.
- 94 SUN, Y. et al. Auxiliary health diagnosis method for lead-acid battery. **Applied Energy**, v. 87, p. 3691-3698, 2010.
- 95 SADABADI, K. K. et al. Design and calibration of a semi-empirical model for capturing dominant aging mechanisms of a PbA battery. **Journal of Energy Storage**, v. 24, p.100789, 2019.
- 96 LYU, C. et al. A lead-acid battery's remaining useful life prediction by using electrochemical model in the Particle Filtering framework. **Energy**, v. 120, p. 975-984, 2017.
- 97 VIJAYASEKARAN, B.; BASHA, C. A. Shrinking core discharge model for the negative electrode of a lead-acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 710-721, 2006.
- 98 ESFAHANIAN, V.; SHAHBAZI, A. A.; TORABI, F. A real-time battery engine simulation tool (BEST) based on lumped model and reduced-order modes: Application to lead-acid battery. **Journal of Energy Storage**, v. 24, p. 100780, 2019.
- 99 VETTER, K. J. **Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects**. New York: Academic Press Inc., 1967.

100 NEWMAN, J.; THOMAS-ALYEA, K. E. **Electrochemical Systems**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

101 TENNO, A.; TENNO, R.; SUNTIO, T. Charge-discharge behaviour of VRLA batteries: model calibration and application for state estimation and failure detection. **Journal of Power Sources**, v.103, p. 42-53, 2001.

102 KRIVÍK, P. Methods of SoC determination of lead acid battery. **Journal of Energy Storage**, v. 15, p. 191–195, 2018.

103 FRANKE, M.; KOWAL, J. Empirical sulfation model for valve-regulated lead-acid batteries under cycling operation. **Journal of Power Sources**, v. 380, p. 76–82, 2018.

104 WHITE, C.; DEVEAU, J.; SWAN, L. G. Evolution of internal resistance during formation of flooded lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 327, p. 160-170, 2016.

105 NEWMAN, J.; TIEDEMANN, W. Porous-Electrode Theory with Battery Applications. **AIChE Journal**, v. 21, p. 25-41, 1975.

APÊNDICE A

Quadro A-I. Reações, escritas no sentido da descarga.

Reação	Expressão	Eletrodo
Principal	$\text{PbO}_{2(s)} + \text{HSO}_4^- (\text{aq}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Positivo
Evolução de O ₂	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^-$	Positivo
Principal	$\text{Pb}_{(s)} + \text{HSO}_4^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4(s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^-$	Negativo
Evolução de H ₂	$2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$	Negativo

Quadro A-II. Equações do modelo.

Equação	Expressão	Domínio
Densidade de corrente local	$i_{loc} = i_0 \left(\frac{c}{c_{ref}} \right)^\gamma \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right]$	Eletrodos
Sobrepotencial	$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq}$	Eletrodos
Variação da porosidade	$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -\frac{a i_{loc}}{2F} (-V_{Pb} - V_{PbO_2} + V_{PbSO_4})$	Eletrodos
SOC	$SOC = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_{max} - \epsilon_0}$	Eletrodos
Área superficial disponível	$a = a_{max} SOC^\zeta$	Eletrodos
Densidade de corrente eletrônica	$\mathbf{i}_s = -\epsilon^{exm} \sigma_s \nabla \phi_s$	Eletrodos
Densidade de corrente iônica	$\mathbf{i}_l = \epsilon^{ex} (-\sigma_l \nabla \phi_l) + \epsilon^{ex} \left(\frac{\sigma_l RT}{F} \right) (1 - 2t_+) \nabla \ln c$	Eletrodos
Corrente capacitiva	$i_{dl} = a_{max} C_{dl} \frac{\partial (\phi_s - \phi_l)}{\partial t}$	Eletrodos
Magnitude da corrente local	$i = a i_{loc}$	Eletrodos
Conservação de carga	$\nabla \cdot \mathbf{i}_s + \nabla \cdot \mathbf{i}_l + i_{dl} = 0$	Todos
Transporte de massa	$\mathbf{N}_l = -\epsilon^{ex} D \nabla c + \mathbf{u} c$	Eletrodos
Velocidade de fluxo convectivo	$\mathbf{u}_{PbO_2} = -\frac{i_l}{2F} [(V_{PbSO_4} - V_{PbO_2} - (3 - 2t_+)V_{H_2SO_4} + 2V_{H_2O})]$	Eletrodo positivo e reservatório
Velocidade de fluxo convectivo	$\mathbf{u}_{Pb} = -\frac{i_l}{2F} [V_{Pb} - V_{PbSO_4} - (1 - 2t_+)V_{H_2SO_4}]$	Eletrodo negativo e separador

Termo reacional volumétrico	$R_l = -\frac{ai_{loc}}{2F} \{ (1 - c V_{H_2SO_4}) [(1 - t_+) v_{H^+} + t_+ v_{HSO_4^-}] - c V_{H_2O} v_{H_2O} \}$	Eletrodos
Conservação de massa	$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (\epsilon^{ex} D \nabla c) - \mathbf{u} \nabla c + R_l$	Eletrodos e separador
Densidade de corrente iônica	$\mathbf{i}_l = -\sigma_l \nabla \phi_l + \left(\frac{\sigma_l RT}{F} \right) (1 - 2t_+) \nabla \ln c$	Reservatório
Transporte de massa	$\mathbf{N}_l = -D \nabla c + \mathbf{u} c$	Reservatório
Conservação de massa	$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) - \mathbf{u} \nabla c$	Reservatório
Densidade de corrente iônica	$\mathbf{i}_l = \epsilon_{sep}^{ex} (-\sigma_l \nabla \phi_l) + \epsilon_{sep}^{ex} \left(\frac{\sigma_l RT}{F} \right) (1 - 2t_+) \nabla \ln c$	Separador
Transporte de massa	$\mathbf{N}_l = -\epsilon_{sep}^{ex} D \nabla c + \mathbf{u} c$	Separador
Conservação de massa	$\epsilon_{sep} \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\epsilon_{sep}^{ex} D \nabla c) - \mathbf{u} \nabla c_l + R_l$	Separador

Observação: vetores em negrito.

A voltagem da bateria é calculada segunda a equação:

$$U_{bat} = 6V_{cel} + I_d \left(5R_{ic} + 2R_t + \frac{12R_g}{N-1} \right)$$

onde $V_{cel} = \phi_s$ no contorno 1.

Quadro A-III. Condições de contorno.

Condição de contorno	Expressão	Contorno
Ausência de fluxo	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_l = 0$	1 e 5
Potencial de referência	$\phi_s = 0$	5
Densidade de corrente no eletrodo	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_s = I_d$	1

Observação: \mathbf{n} é o vetor normal ao plano da superfície dos coletores/alimentadores.

APÊNDICE B

Quadro B-I. Condições iniciais.

Parâmetro	Condição inicial	Domínio
Concentração do eletrólito	$c = c_{l_inic}$	Todos
Potencial da matriz sólida	$\phi_s = E_{eqPbO_2}(c_{l_inic}) - E_{eqPb}(c_{l_inic})$	Eletrodo positivo
Potencial da matriz sólida	$\phi_s = 0$	Eletrodo negativo
Potencial do eletrólito	$\phi_l = -E_{eqPb}(c_{l_inic})$	Todos
Porosidade	$\epsilon = \epsilon_{max_pos} - 0,01$	Eletrodo positivo
Porosidade	$\epsilon = \epsilon_{max_neg} - 0,01$	Eletrodo negativo

Quadro B-II. Geometria da célula.

Parâmetro	Valor	Descrição
L_{pos} (mm)	0,70	Espessura do eletrodo positivo
L_{res} (mm)	1,76	Espessura do reservatório
L_{sep} (mm)	0,06	Espessura do separador
L_{neg} (mm)	0,75	Espessura do eletrodo negativo
H_{cel} (mm)	112,5	Altura da célula
W_{cel} (mm)	144,0	Largura da célula
N	14	Número de placas por célula

Quadro B-III. Parâmetros físicos e físico-químicos.

Parâmetro	Valor	Descrição
T (K)	293,15	Temperatura da célula
σ_{pos} (S/cm)	80	Condutividade eletrônica do PbO_2
σ_{neg} (S/cm)	$4,8 \times 10^4$	Condutividade eletrônica do Pb
V_{PbO_2} (cm ³ /mol)	24,7	Volume molar do PbO_2
V_{Pb} (cm ³ /mol)	18,3	Volume molar do Pb
V_{PbSO_4} (cm ³ /mol)	48,1	Volume molar do $PbSO_4$
$V_{H_2SO_4}$ (cm ³ /mol)	45,0	Volume molar do H_2SO_4
V_{H_2O} (cm ³ /mol)	17,5	Volume molar do H_2O
c_{l_inic} (mol/L)	5,0*	Concentração inicial do eletrólito
a_{max_pos} (cm ² /cm ³)	$2,3 \times 10^5$	Área superficial máxima no eletrodo positivo

a_{\max_neg} (cm ² /cm ³)	2,3x10 ⁴	Área superficial máxima no eletrodo negativo
$i_{0_ref_pos}$ (A/cm ²)	3,0x10 ⁻⁷	Densidade de corrente de troca na concentração de referência para o eletrodo positivo
$i_{0_ref_neg}$ (A/cm ²)	3,0x10 ⁻⁶	Densidade de corrente de troca na concentração de referência para o eletrodo negativo
α_{a_pos}	1,21	Coefficiente de transferência de carga anódico no eletrodo positivo
α_{a_neg}	1,55	Coefficiente de transferência de carga anódico no eletrodo negativo
α_{c_pos}	0,79	Coefficiente de transferência de carga catódico no eletrodo positivo
α_{c_neg}	0,45	Coefficiente de transferência de carga catódico no eletrodo negativo
γ_{pos}	0*	Expoente da concentração na reação de transferência de carga, no eletrodo positivo
γ_{neg}	0*	Expoente da concentração na reação de transferência de carga, no eletrodo negativo
t_+	0,72	Número de transporte
i_{0_O2} (A/cm ²)	1,0x10 ⁻²⁷	Densidade de corrente de troca do O ₂
α_{O2}	2	Coefficiente de transferência de carga do O ₂
E_{eqO2} (V)	1,23	Potencial de equilíbrio na reação de evolução de O ₂
i_{0_H2} (A/cm ²)	1,0x10 ⁻¹³	Densidade de corrente de troca do H ₂
α_{H2}	0,5	Coefficiente de transferência de carga do H ₂
E_{eqH2} (V)	0,0	Potencial de equilíbrio na reação de evolução de H ₂
C_{dl_pos} (F/cm ²)	2x10 ⁻⁵	Capacitância da dupla camada no eletrodo positivo
C_{dl_neg} (F/cm ²)	2x10 ⁻⁵	Capacitância da dupla camada no eletrodo negativo

* Quando não especificado outro.

Quadro B-IV. Parâmetros físicos e físico-químicos expressos como funções.

Parâmetro	Valor	Descrição
c_{l_ref} (mol/cm ³)	$-2,9x10^{-6} T + 5,75x10^{-3}$	Concentração de referência do eletrólito
D (cm ² /s)	$10^{-5}(1,75 + c_l) e^{[(\frac{2174}{298,15}) - (\frac{2174}{T})]}$	Coefficiente de difusão do eletrólito
σ_l (S/cm)	$c_l e^{(1,1104 + 199,495 c_l - 16097,781 c_l^2 + \frac{3916,95 - 9940}{T})}$	Condutividade iônica
m (mol/kg)	$1,00322x10^3 c_l + 3,55x10^4 c_l^2 + 2,17x10^6 c_l^3 + 2,06x10^8 c_l^4$	Molalidade do eletrólito

$E_{eq_PbO_2}$ (V)	$1,628194 + 0,073924 \log m$ $+ 0,033120 \log^2 m$ $+ 0,043220 \log^3 m$ $+ 0,021567 \log^4 m$	Potencial padrão de equilíbrio no eletrodo de PbO ₂
E_{eq_Pb} (V)	$-0,294606 - 0,073595 \log m$ $- 0,030432 \log^2 m$ $- 0,030552 \log^3 m$ $- 0,0420145 \log^4 m$	Potencial padrão do eletrodo de Pb
R_t (Ω)	$10^{-4}[1 + 4,22 \times 10^{-3}(T - 293,15)]$	Resistência do terminal de Pb
R_{ic} (Ω)	$10^{-4}[1 + 4,22 \times 10^{-3}(T - 293,15)]$	Resistência intercélulas
R_g (Ω)	$1,8 \cdot 10^{-3}[1 + 4,22 \times 10^{-3}(T - 293,15)]$	Resistência da grade da bateria

Quadro B-V. Parâmetros geométricos e empíricos aplicados aos meios porosos.

Parâmetro	Valor	Descrição
ϵ_{max_pos}	0,53	Porosidade do eletrodo positivo com a célula totalmente carregada
ϵ_{min_pos}	0,3466	Porosidade do eletrodo positivo com a célula totalmente descarregada
ϵ_{max_neg}	0,53	Porosidade do eletrodo negativo com a célula totalmente carregada
ϵ_{min_neg}	0,3066	Porosidade do eletrodo negativo com a célula totalmente descarregada
ϵ_{sep}	0,73	Porosidade do separador
ex	1,5*	Expoente de correção das propriedades de transporte na fase líquida, nos eletrodos
exm	0,5*	Expoente de correção da condutividade elétrica na fase sólida porosa
ex_{sep}	3,53	Expoente de correção das propriedades de transporte na fase líquida, no separador
ζ_{pos}	1,5*	Parâmetro morfológico que corrige o SOC no eletrodo positivo
ζ_{neg}	1,5*	Parâmetro morfológico que corrige o SOC no eletrodo negativo

* Quando não especificado outro.

APÊNDICE C

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS E GRÁFICOS DE PEUKERT DAS LAB

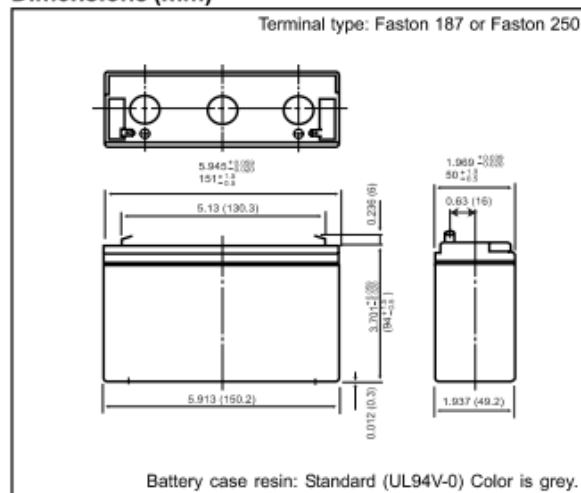
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-P0612P



For standby power supplies. Expected trickle life: Approx. 6 years at 25°C, Approx. 10 years at 20°C.

Dimensions (mm)

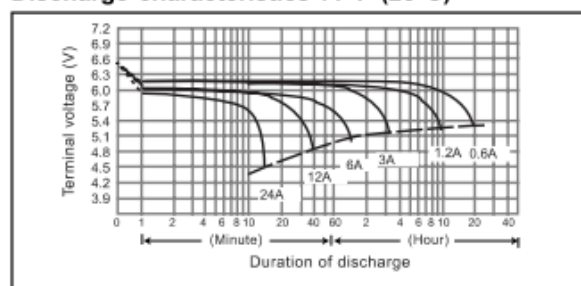


Specifications

Nominal Voltage		6V
Rated capacity (20 hour rate)		12Ah
Dimensions	Length	5.945 inches (151.0 mm)
	Width	1.969 inches (50.0 mm)
	Height	3.702 inches (94.0 mm)
	Total Height*	3.937 inches (100.0 mm)
Approx. mass		4.41 lbs. (2.0 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94V-0 Faston 250	LC-P0612P1
Optional Terminals and Resin	UL94V-0 Faston 187	◆ LC-P0612P

* The total height with #250 terminal is 101.5mm.
◆ Please contact Panasonic for availability on optional items. Optional items may be subject to minimum order quantities.

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

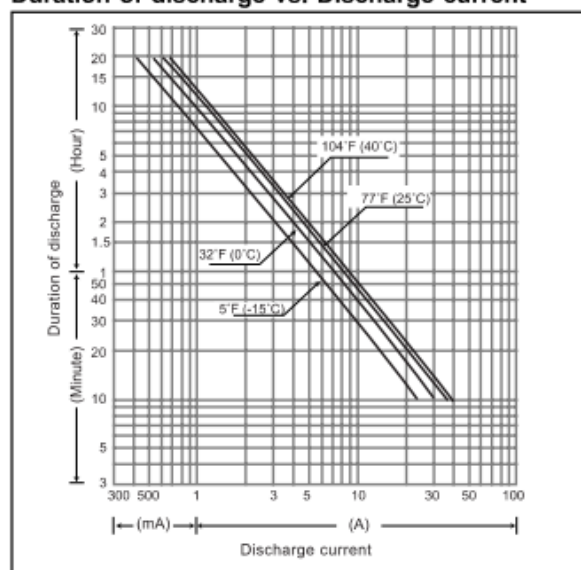


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (600mA)	12Ah
	10 hour rate (1130mA)	11.3Ah
	5 hour rate (2080mA)	10.4Ah
	1 hour rate (8100mA)	8.1Ah
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 5.25 V	5.8A
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 15mΩ
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%
	77°F (25°C)	100%
	32°F (0°C)	85%
	5°F (-15°C)	65%
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%
	Residual capacity after standing 6 months	82%
	Residual capacity after standing 12 months	64%
	Charge Method (Constant Voltage)	Trickle use
		1.8 A or smaller 6.8V to 6.9V (per 6V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.
(Note) For cycle use of the battery, please contact us in advance.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

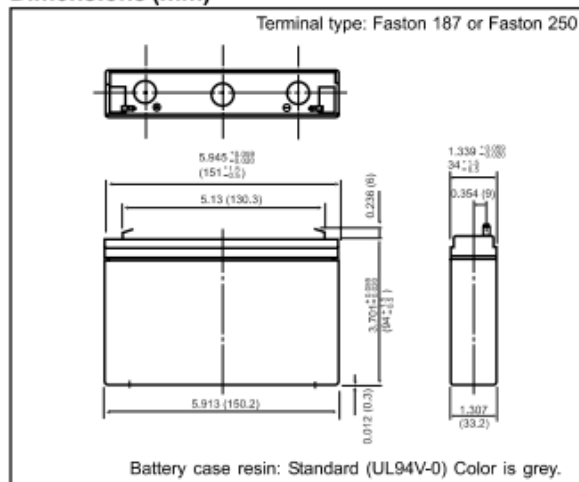
LC-P067R2P



Photo/Label for reference only.

For standby power supplies. Expected trickle life: Approx. 6 years at 25°C, Approx. 10 years at 20°C.

Dimensions (mm)

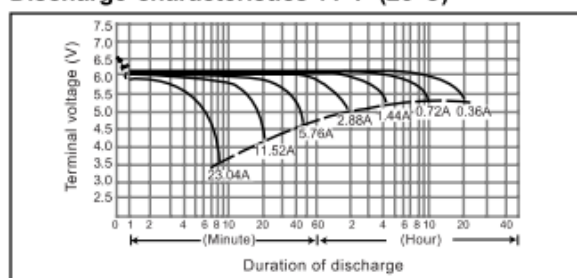


Specifications

Nominal Voltage		6V
Rated capacity (20 hour rate)		7.2Ah
Dimensions	Length	5.945 inches (151.0 mm)
	Width	1.339 inches (34.0 mm)
	Height	3.702 inches (94.0 mm)
	Total Height*	3.937 inches (100.0 mm)
Approx. mass		2.86 lbs. (1.30 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94V-0 Faston 250	LC-P067R2P1
Optional Terminals and Resin	UL94V-0 Faston 187	LC-P067R2P

* Please contact Panasonic for availability on optional items. Optional items may be subject to minimum order quantities.

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



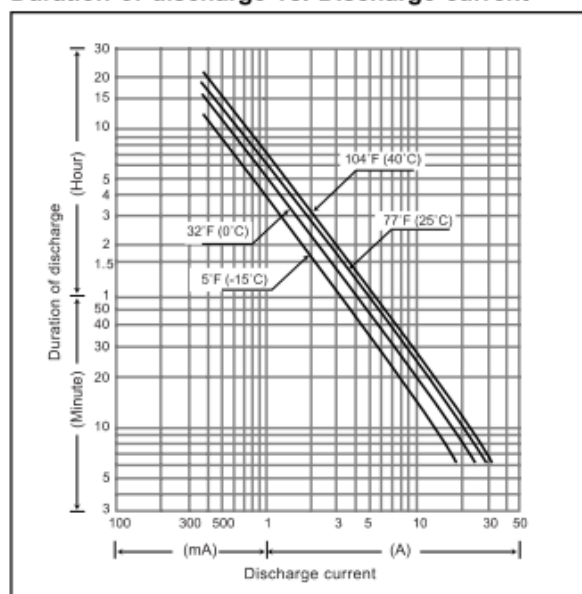
Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (360mA)	7.2Ah	
	10 hour rate (680mA)	6.8Ah	
	5 hour rate (1260mA)	6.3Ah	
	1 hour rate (4900mA)	4.9Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 5.25 V	3.5A	
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 20mΩ	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
	5°F (-15°C)	65%	
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
Charge Method (Constant Voltage)	Trickle use	Initial current	1.08 A or smaller
		Control voltage	6.8V to 6.9V (per 6V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

(Note) For cycle use of the battery, please contact us in advance.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

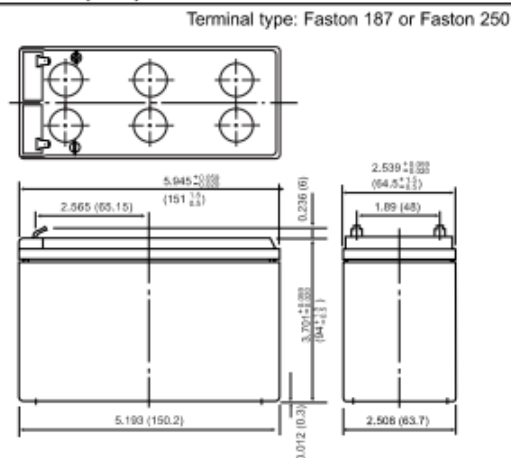
LC-P127R2P



Photo/Label for reference only.

For standby power supplies. Expected trickle life: Approx. 6 years at 25°C, Approx. 10 years at 20°C.

Dimensions (mm)



Battery case resin: Standard (UL94V-0) Color is grey.

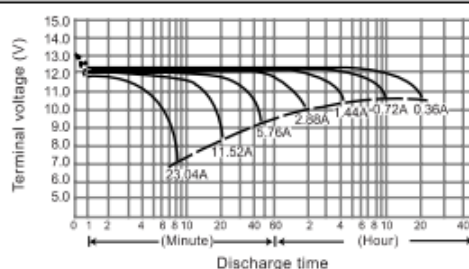
Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated capacity (20 hour rate)		7.2Ah
Dimensions	Length	5.945 inches (151.0 mm)
	Width	2.539 inches (64.5 mm)
	Height	3.702 inches (94.0 mm)
	Total Height*	3.937 inches (100.0 mm)
Approx. mass		5.516 lbs. (2.50 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94V-0 Faston 250	LC-P127R2P1
Optional Terminals and Resin	UL94V-0 Faston 187	◆ LC-P127R2P

* The total height with #250 terminal is 101.5mm.

◆ Please contact Panasonic for availability on optional items. Optional items may be subject to minimum order quantities.

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



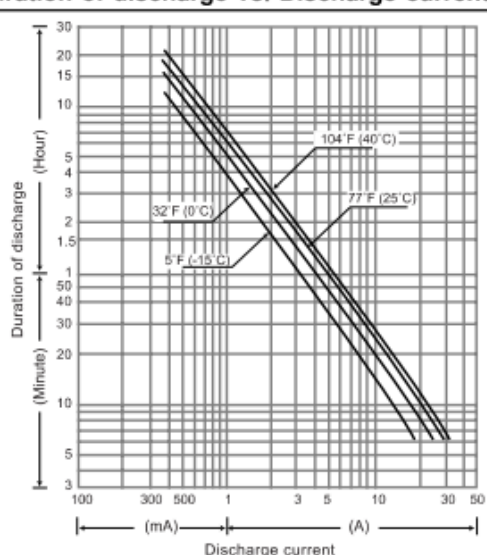
Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (360mA)	7.2Ah
	10 hour rate (680mA)	6.8Ah
	5 hour rate (1260mA)	6.3Ah
	1 hour rate (4900mA)	4.9Ah
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	3.5A
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 40mΩ
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%
	77°F (25°C)	100%
	32°F (0°C)	85%
	5°F (-15°C)	65%
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%
	Residual capacity after standing 6 months	82%
	Residual capacity after standing 12 months	64%
	Charge Method (Constant Voltage)	Trickle use

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

(Note) For cycle use of the battery, please contact us in advance.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R0612P



Specifications

Nominal Voltage		6V
Rated Capacity (20 hour rate)		12.0Ah
Dimensions	Length	5.945 inches (151.0 mm)
	Width	1.969 inches (50.0 mm)
	Height	3.702 inches (94.0 mm)
	Total Height*	3.937 inches (100.0 mm)
Approx. mass		4.30 lbs. (1.95 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-R0612P
	UL94HB Faston 250	LC-R0612P1

* The total height with #250 terminal is 101.5mm.

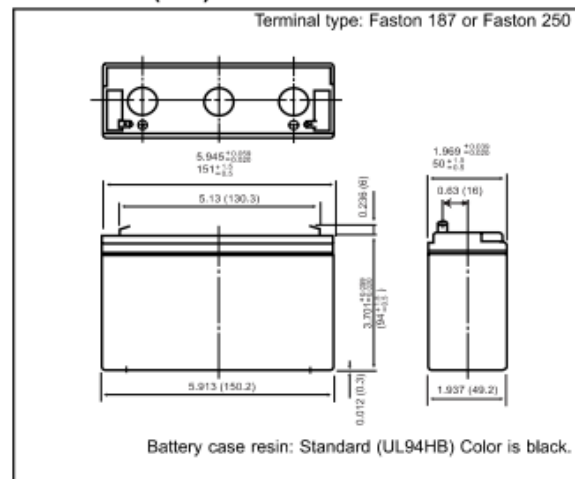
Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (360mA)	12Ah	
	10 hour rate (680mA)	11.3Ah	
Internal Resistance	5 hour rate (1260mA)	10.4Ah	
	1 hour rate (4900mA)	8.1Ah	
	1.5 hour rate discharge	5.8A	
	Cut-off voltage 5.25 V		
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 15mΩ	
	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
Self discharge 77°F (25°C)	5°F (-15°C)	65%	
	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
Charge Method (Constant Voltage)	Residual capacity after standing 12 months	64%	
	Cycle use (Repeating use)	Initial current	4.8 A or smaller
		Control voltage	7.25V to 7.45V (per 6V cell 25°C)
	Trickle use	Initial current	1.8 A or smaller
Control voltage		6.8V to 6.9V (per 6V cell 25°C)	

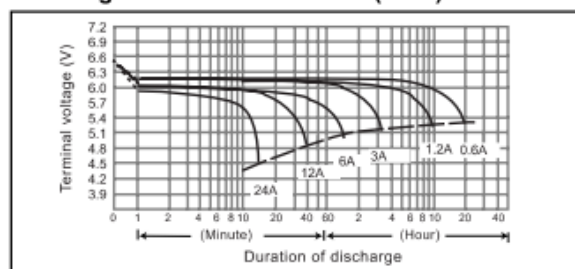
(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

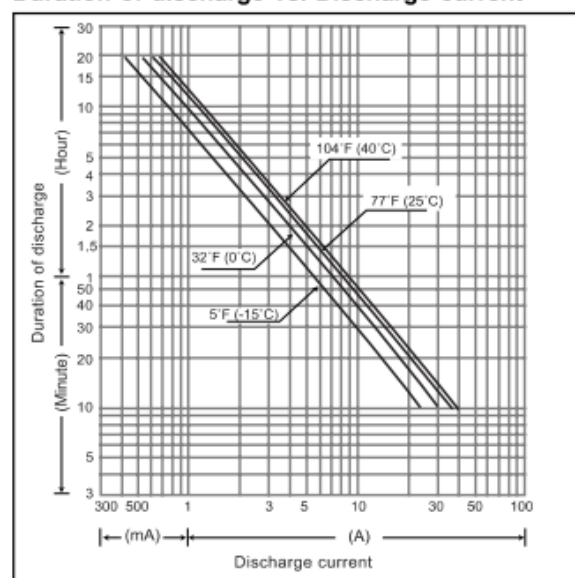
Dimensions (mm)



Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R063R4P



Photo/Label for reference only.

Specifications

Nominal Voltage		6V
Rated Capacity (20 hour rate)		3.4Ah
Dimensions	Length	5.276 inches (134.0 mm)
	Width	1.339 inches (34.0 mm)
	Height	2.362 inches (60.0 mm)
	Total Height	2.598 inches (66.0 mm)
Approx. mass		1.37 lbs. (0.62 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-R063R4P

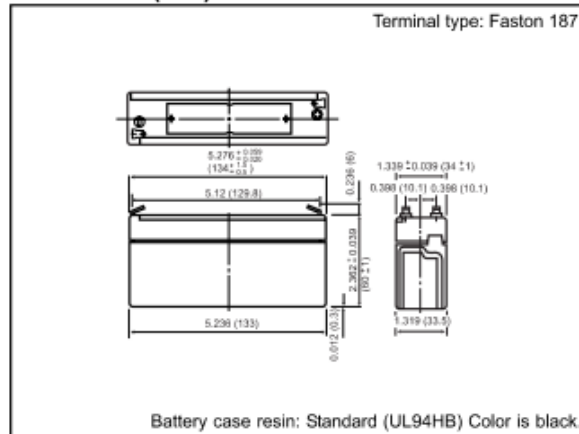
Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (170mA)	3.4Ah	
	10 hour rate (300mA)	3Ah	
	5 hour rate (540mA)	2.7Ah	
	1 hour rate (2100mA)	2.1Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 5.25 V	1.5Ah	
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 30mΩ	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
	5°F (-15°C)	65%	
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
Charge Method (Constant Voltage)	Cycle use (Repeating use)	initial current	1.36 A or smaller
		Control voltage	7.25V to 7.45V (per 6V cell 25°C)
	Trickle use	initial current	0.51 A or smaller
		Control voltage	6.8V to 6.9V (per 6V cell 25°C)

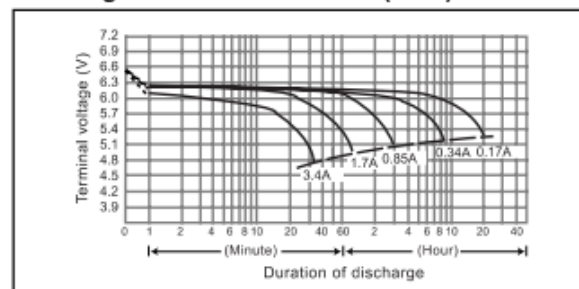
(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

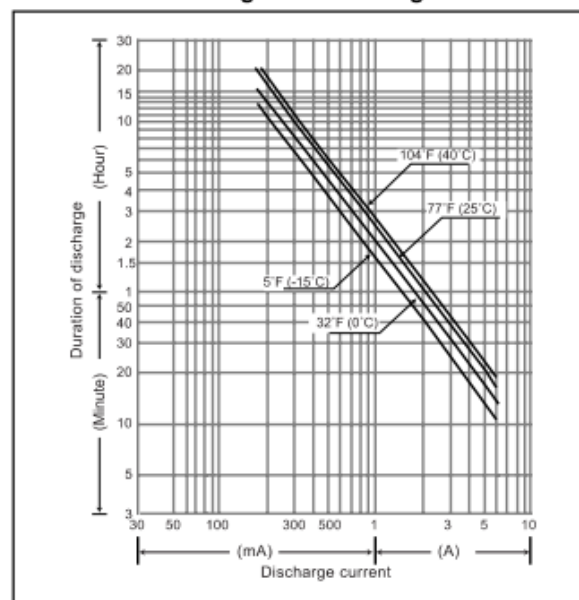
Dimensions (mm)



Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

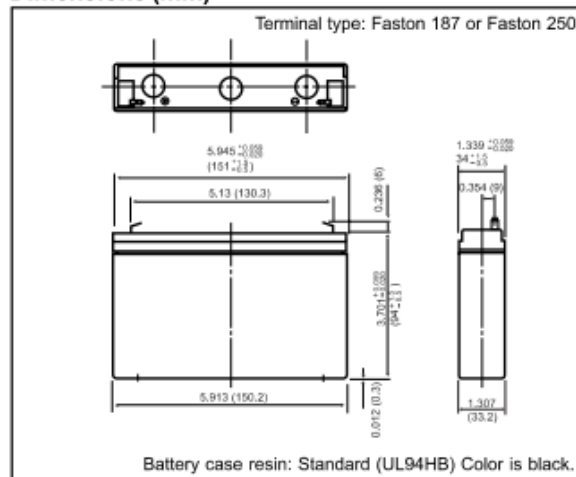
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R067R2P



For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

Dimensions (mm)

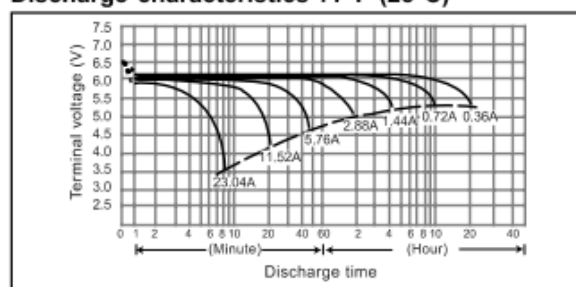


Specifications

Nominal Voltage		6V
Rated Capacity (20 hour rate)		7.2Ah
Dimensions	Length	5.945 inches (151.0 mm)
	Width	1.339 inches (34.0 mm)
	Height	3.702 inches (94.0 mm)
	Total Height*	3.937 inches (100.0 mm)
Approx. mass		2.78 lbs. (1.26 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-R067R2P
	UL94HB Faston 250	LC-R067R2P1
Optional Terminals and Resin	UL94HB Faston 187/250	◆ LC-R067R2P2

* Please contact Panasonic for availability on optional items. Optional items may be subject to minimum order quantities.

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

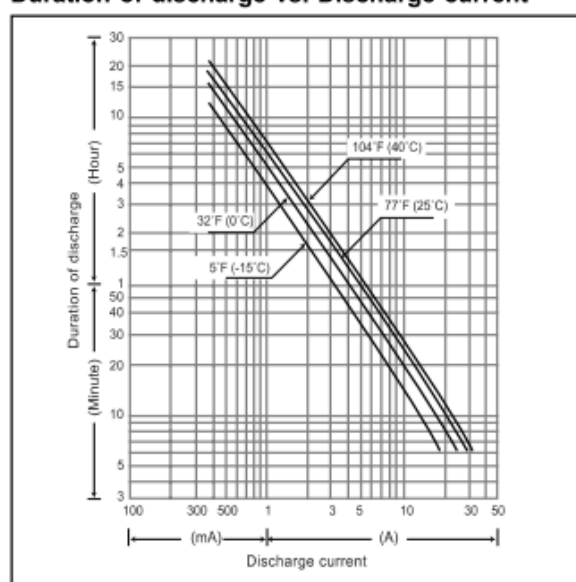


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (360mA)	7.2Ah	
	10 hour rate (680mA)	6.8Ah	
Internal Resistance	5 hour rate (1260mA)	6.3Ah	
	1 hour rate (4900mA)	4.9Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 5.25 V	3.5A	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 20mΩ	
	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
Self discharge 77°F (25°C)	5°F (-15°C)	65%	
	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
Charge Method (Constant Voltage)	Cycle use (Repeating use)	Initial current	2.88 A or smaller
		Control voltage	7.25V to 7.45V (per 6V cell 25°C)
	Trickle use	Initial current	1.08 A or smaller
		Control voltage	6.8V to 6.9V (per 6V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

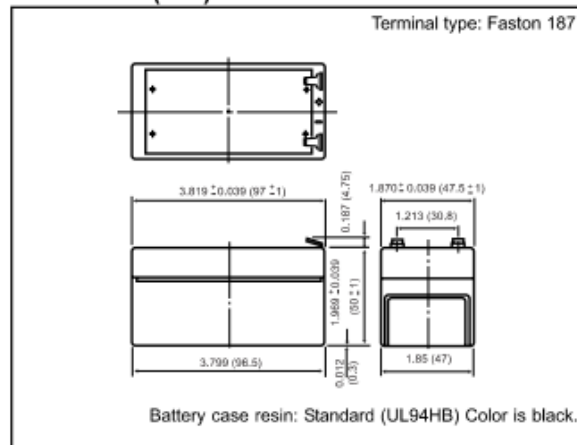
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R121R3P



For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

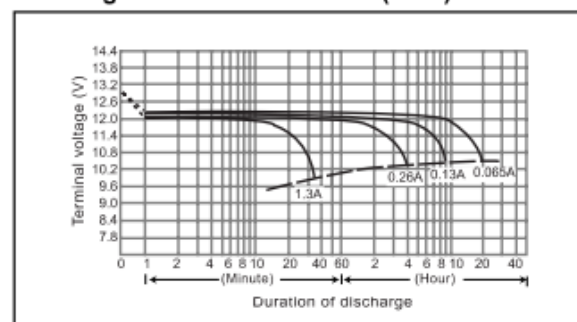
Dimensions (mm)



Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		1.3Ah
Dimensions	Length	3.819 inches (97.0 mm)
	Width	1.870 inches (47.5 mm)
	Height	1.969 inches (50.0 mm)
	Total Height	2.165 inches (55.0 mm)
Approx. mass		1.30 lbs. (0.59 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-R121R3P

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

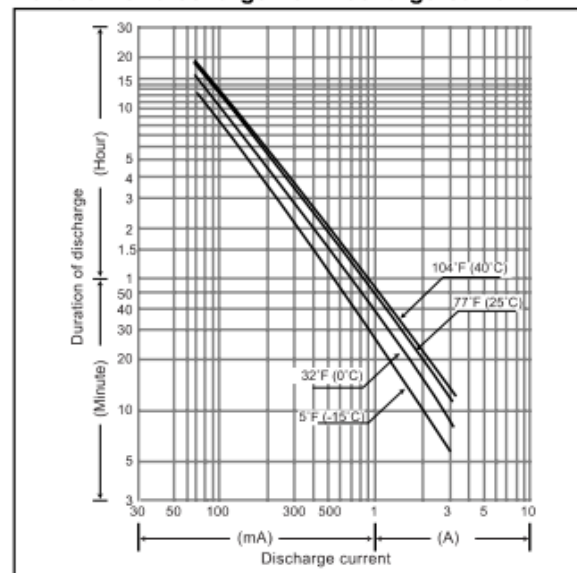


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (65mA)	1.3Ah	
	10 hour rate (120mA)	1.2Ah	
	5 hour rate (210mA)	1.05Ah	
	1 hour rate (850mA)	0.85Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	0.6A	
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 90mΩ	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
	5°F (-15°C)	65%	
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
Charge Method (Constant Voltage)	Cycle use (Repeating use)	Initial current	0.52 A or smaller
		Control voltage	14.5V to 14.9V (per 12V cell 25°C)
	Trickle use	Initial current	0.195 A or smaller
		Control voltage	13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

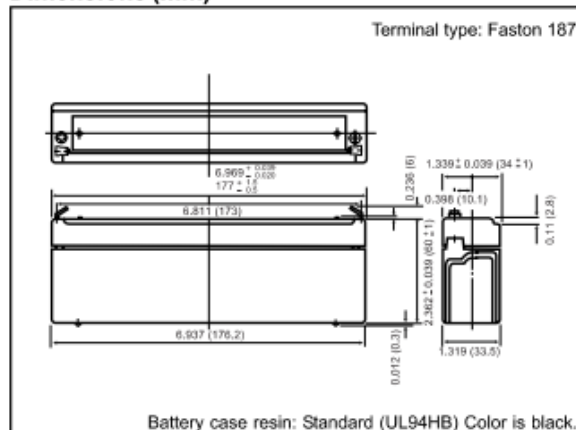
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R122R2P



For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

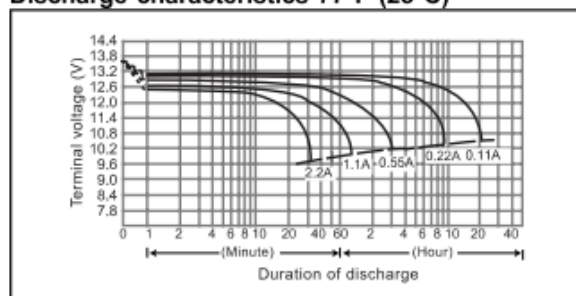
Dimensions (mm)



Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		2.2Ah
Dimensions	Length	6.968 inches (177.0 mm)
	Width	1.339 inches (34.0 mm)
	Height	2.362 inches (60.0 mm)
	Total Height	2.598 inches (66.0 mm)
Approx. mass		1.76 lbs. (0.80 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-R122R2P

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

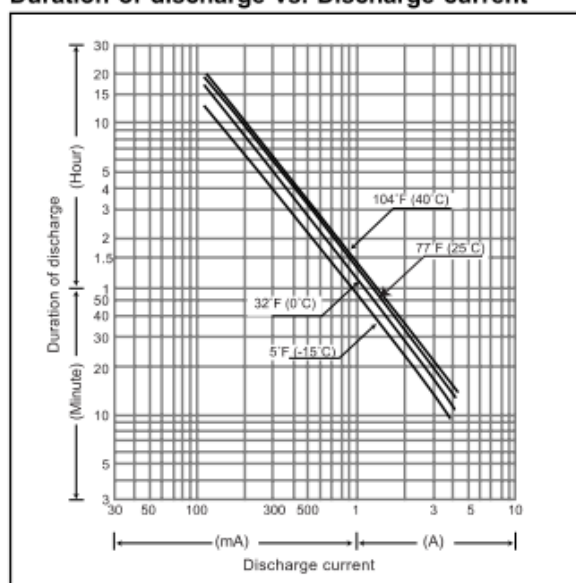


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (110mA)	2.2Ah	
	10 hour rate (200mA)	2Ah	
Internal Resistance	5 hour rate (360mA)	1.8Ah	
	1 hour rate (1300mA)	1.3Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	0.95A	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 70mΩ	
	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
Self discharge 77°F (25°C)	5°F (-15°C)	65%	
	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
Charge Method (Constant Voltage)	Residual capacity after standing 12 months	64%	
	Cycle use (Repeating use)	Initial current	0.88 A or smaller
		Control voltage	14.5V to 14.9V (per 12V cell 25°C)
	Trickle use	Initial current	0.33 A or smaller
Control voltage		13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)	

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R1233P



Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		33Ah
Dimensions	Length	7.701 inches (195.6 mm)
	Width	5.118 inches (130.0 mm)
	Height	6.102 inches (155.0 mm)
	Total Height	7.087 inches (180.0 mm)
Approx. mass (lbs.)		26.5 (12.0 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB M6 Bolt and Nut	LC-R1233P
	UL94V-0 M6 Bolt and Nut	◆ LC-V1233P

◆ Please contact Panasonic for availability on optional items. Optional items may be subject to minimum order quantities.

Characteristics

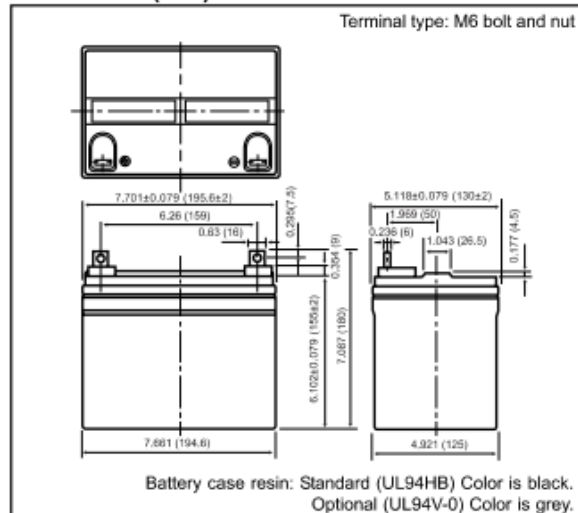
Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (1.65A)	33Ah	
	10 hour rate (3A)	30Ah	
Internal Resistance	5 hour rate (5.4A)	27Ah	
	1 hour rate (20A)	20Ah	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	13.4A	
	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 7mΩ	
Self discharge 77°F (25°C)	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
Charge Method (Constant Voltage)	5°F (-15°C)	65%	
	Cycle use (Repeating use)	Residual capacity after standing 3 months	91%
		Residual capacity after standing 6 months	82%
Trickle use	Residual capacity after standing 12 months	64%	
	Initial current	13.2 A or smaller	
Control voltage		14.5V to 14.9V (per 12V cell 25°C)	
	Initial current	4.95 A or smaller	
Control voltage		13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)	

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

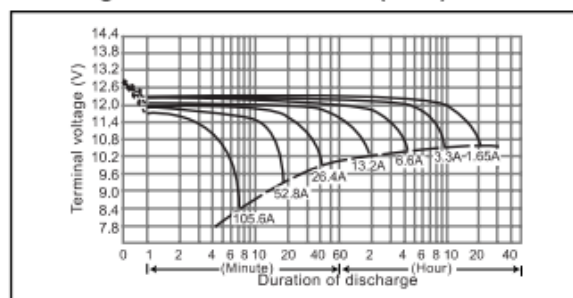
(Note) For cycle use of the battery, please consult us in advance.

For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

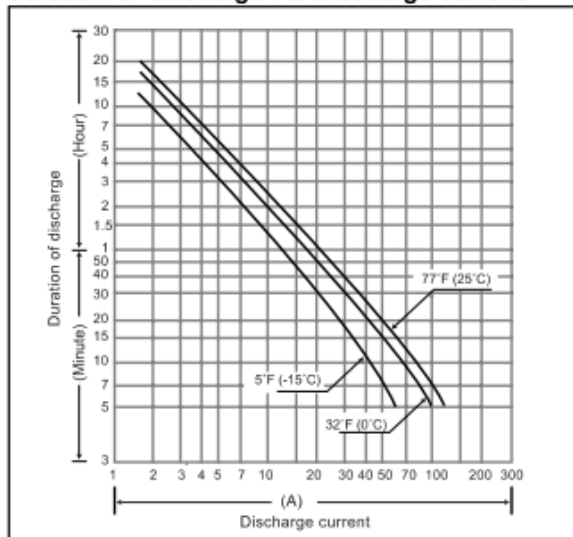
Dimensions (mm)



Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

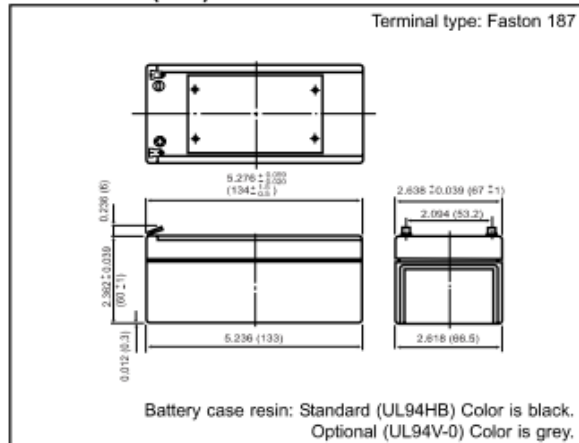
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R123R4P



For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

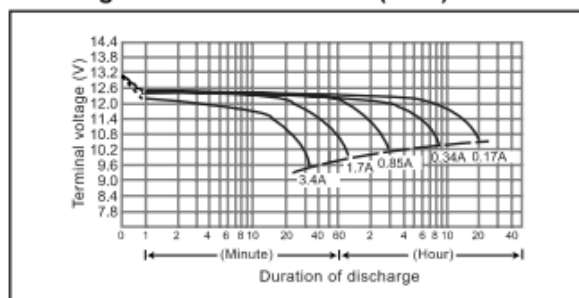
Dimensions (mm)



Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		3.4Ah
Dimensions	Length	5.276 inches (134.0 mm)
	Width	2.638 inches (67.0 mm)
	Height	2.362 inches (60.0 mm)
	Total Height	2.598 inches (66.0 mm)
Approx. mass		2.65 lbs. (1.20 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-R123R4P

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

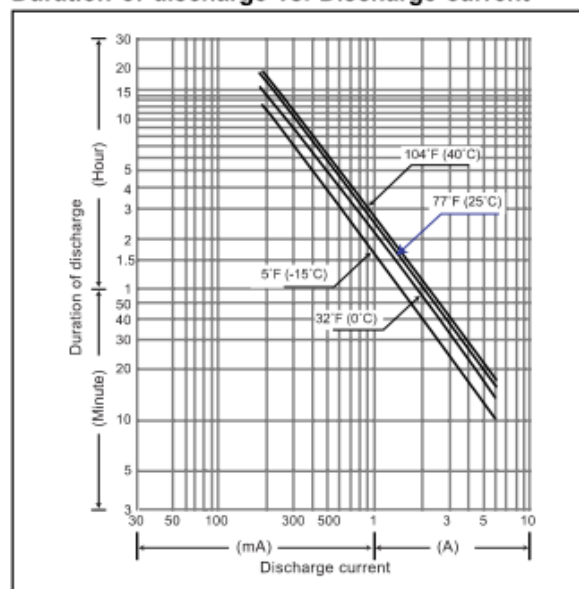


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (170mA)	3.4Ah	
	10 hour rate (300mA)	3Ah	
	5 hour rate (540mA)	2.7Ah	
	1 hour rate (2100mA)	2.1Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	1.5A	
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 60mΩ	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
	5°F (-15°C)	65%	
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
Charge Method (Constant Voltage)	Cycle use (Repeating use)	Initial current	1.36 A or smaller
		Control voltage	14.5V to 14.9V (per 12V cell 25°C)
	Trickle use	Initial current	0.51 A or smaller
		Control voltage	13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



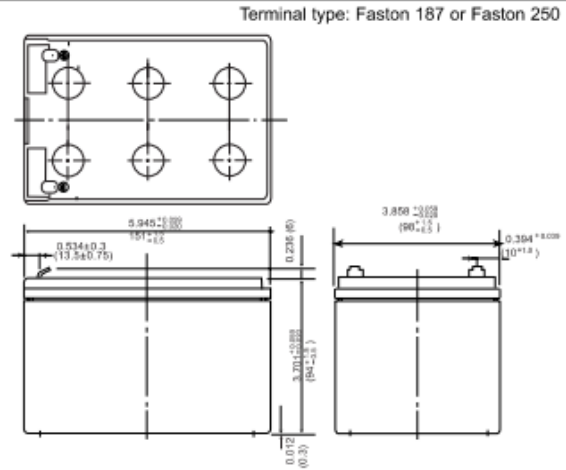
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-RA1212P



For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

Dimensions (mm)

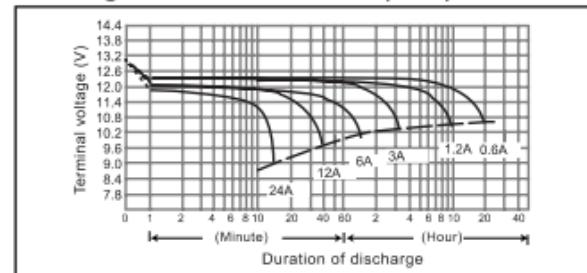


Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		12Ah
Dimensions	Length	5.945 inches (151.0 mm)
	Width	3.860 inches (98.0 mm)
	Height	3.702 inches (94.0 mm)
	Total Height*	3.937 inches (100.0 mm)
Approx. mass		8.36 lbs. (3.8 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-RA1212P
	UL94HB Faston 250	LC-RA1212P1

* The total height with #250 terminal is 101.5mm.

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

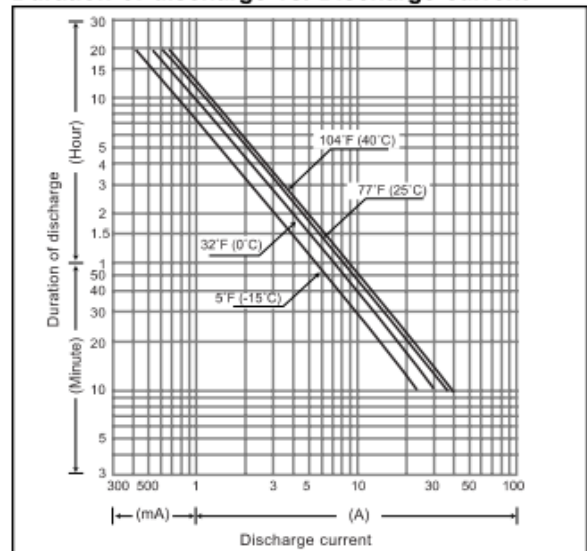


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (600mA)	12Ah	
	10 hour rate (1130mA)	11.3Ah	
Internal Resistance	5 hour rate (2080mA)	10.4Ah	
	1 hour rate (8100mA)	8.1Ah	
	1.5 hour rate discharge	5.8A	
	Cut-off voltage 10.5 V		
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 30mΩ	
	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
Self discharge 77°F (25°C)	5°F (-15°C)	65%	
	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
Charge Method (Constant Voltage)	Cycle use (Repeating use)	Initial current	4.8 A or smaller
		Control voltage	14.5V to 14.9V (per 12V cell 25°C)
	Trickle use	Initial current	1.8 A or smaller
		Control voltage	13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

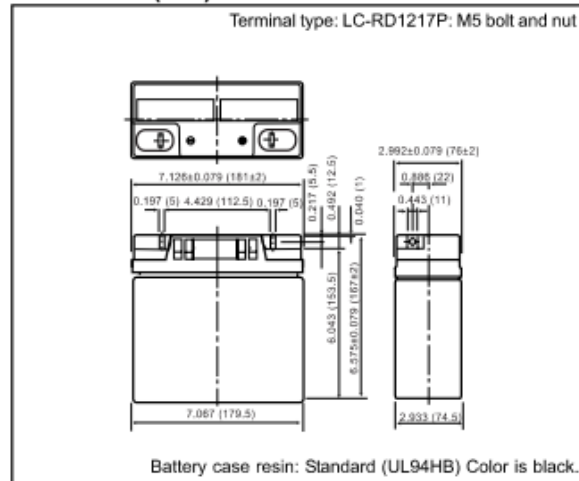
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-RD1217P



For main and standby power supplies. Expected trickle life: Approx 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

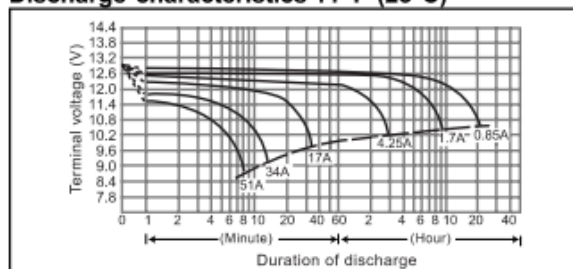
Dimensions (mm)



Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		17Ah
Dimensions	Length	7.126 inches (181.0 mm)
	Width	2.992 inches (76.0 mm)
	Height	6.575 inches (167.0 mm)
	Total Height	6.575 inches (167.0 mm)
Approx. mass		14.34 lbs. (6.5 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB M5 Bolt and Nut	LC-RD1217P

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



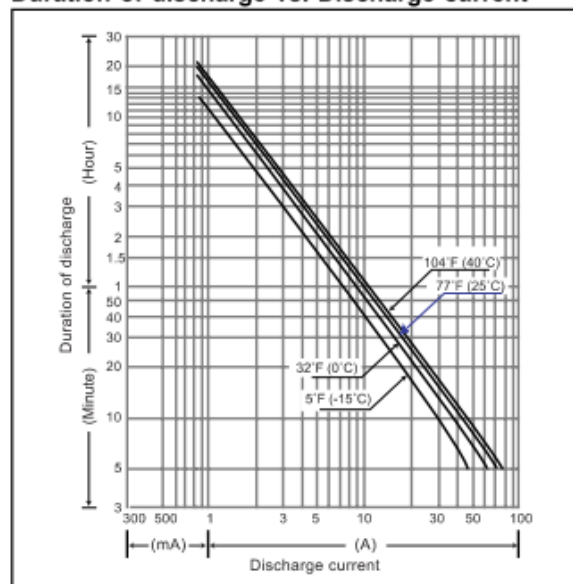
Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (850mA)	17Ah	
	10 hour rate (1500mA)	15Ah	
Internal resistance	5 hour rate (2600mA)	13Ah	
	1 hour rate (10000mA)	10Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	7A	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 12mΩ	
	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
Self discharge 77°F (25°C)	32°F (0°C)	85%	
	5°F (-15°C)	65%	
	Residual capacity after standing 3 months	91%	
Charge Method (Constant Voltage)	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
	Cycle use (Repeating use)	Initial current	6.8 A or smaller
Control voltage		14.5V to 14.9V (per 12V cell 25°C)	
Trickle use		Initial current	2.55 A or smaller
		Control voltage	13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

(Note) For cycle use of the battery, please contact us in advance.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

LC-WTP1212



Contents indicated (including the recycle marking, etc) are subject to change without notice.

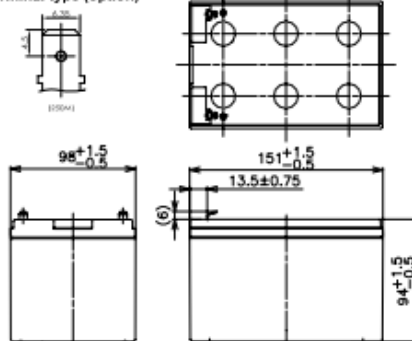
For pitch backup systems in wind turbines

Expected life: 10 years at 20°C, 5 years at 25°C

(based on a weekly discharge cycle of max 15 seconds)

■ Dimensions(mm)

Terminal type (option)



Battery case resin: Flame-retardant (UL94V-0)

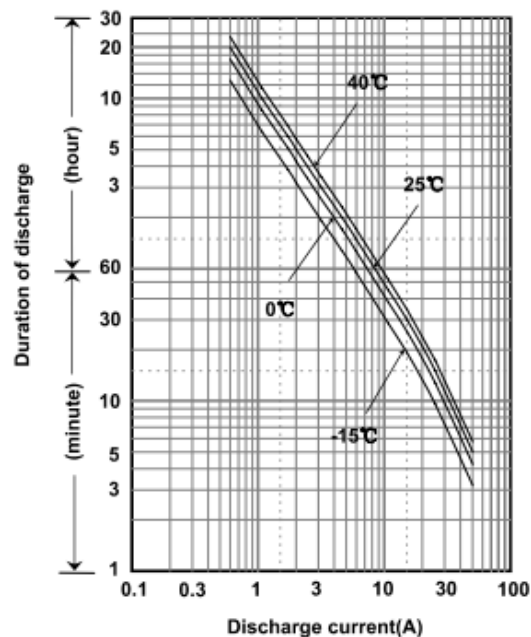
■ Specification

Nominal Voltage	12V	
Rated Capacity(20HR)	12Ah	
Dimensions	Length	151 mm
	Width	98 mm
	Height	94 mm
	Total height	100 mm
Approx. Mass	3.85 kg	
Terminal	250M	

■ Characteristics

Capacity (25 °C)	20 hour rate	12Ah
	10 hour rate	10Ah
	3 hour rate	9.3Ah
	1 hour rate	8.1Ah
Internal Resistance	Fully charged battery (25 °C)	15 mΩ
	Temperature Dependency of Capacity (20 hour rate)	
	40 °C	102%
	25 °C	100%
	0 °C	85%
	-15 °C	65%
Self Discharge (25 °C)	After 3 months	91%
	After 6 months	82%
	After 12 months	64%

■ Duration of discharge vs. discharge current



■ Large current discharge characteristics(25°C)

Peak current(A for milliseconds)	267	250	233	217	200	187	175	157	143	133	125
Discharge current(A)	240	225	210	195	180	168	158	142	130	120	113
Discharge time(sec)	3	6	10	15	20	25	30	40	50	60	70
Peak current(A for milliseconds)	117	110	103	98	92	87	82	77	73	70	67
Discharge current(A)	105	100	93	88	83	78	73	70	67	63	60
Discharge time(sec)	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180

The cut off voltage should be more than 8.0V.
Battery should be charged after each discharge.

■ Charging Method

**Control voltage: 13.6V~13.8V at 20°C~25°C with temperature compensation, Initial current: 1.80A or smaller

**Please consult us for the right control voltage if the ambient temperature is different.

■ Operating Temperature Range

*Storage	Charge	Discharge
-40°C~ 50°C	-20°C~ 50°C	-20°C~ 50°C

* For storage, please ensure that battery is fully charged.

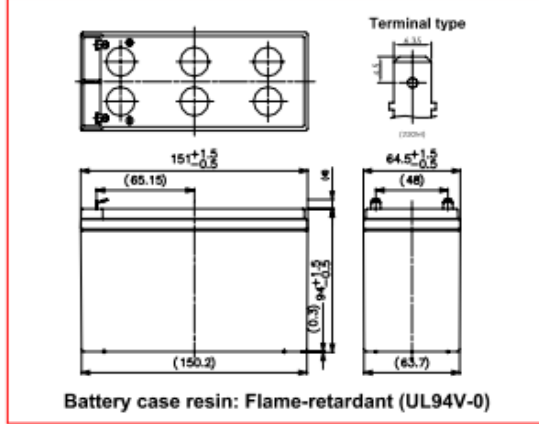
Data in this sheet are for reference only and are not guaranteed values.

LC-WTP127R2



For pitch backup systems in wind turbines
 Expected life: 10 years at 20°C, 5 years at 25°C
 (based on a weekly discharge cycle of max 15 seconds)

■ Dimensions(mm)



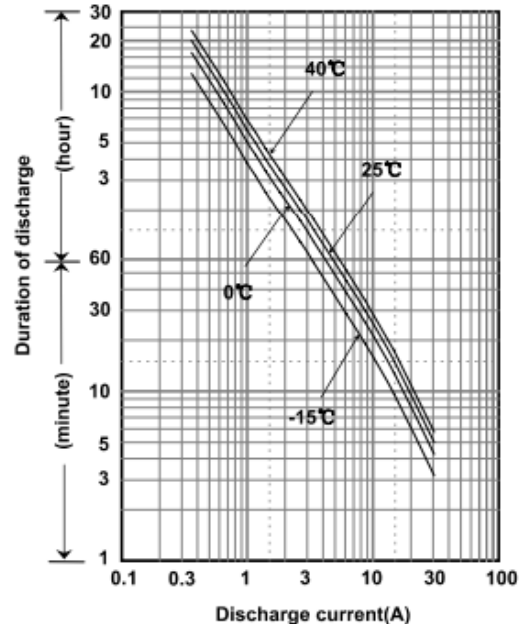
■ Specification

Nominal Voltage	12V	
Rated Capacity(20HR)	7.2Ah	
Dimensions	Length	151 mm
	Width	64.5 mm
	Height	94 mm
	Total height	100 mm
Approx. Mass	2.50 kg	
Terminal	250M	

■ Characteristics

Capacity (25 °C)	20 hour rate	7.2Ah
	10 hour rate	6.5Ah
	3 hour rate	5.8Ah
	1 hour rate	4.9Ah
Internal Resistance	Fully charged battery (25 °C)	21 mΩ
	Temperature Dependency of Capacity (20 hour rate)	
Self Discharge (25 °C)	After 3 months	91%
	After 6 months	82%
	After 12 months	64%

■ Duration of discharge vs. discharge current



■ Large current discharge characteristics(25°C)

Peak current(A for milliseconds)	160	150	140	130	120	112	105	94	86	80	75
Discharge current(A)	144	135	126	117	108	101	95	85	78	72	68
Discharge time(sec)	3	6	10	15	20	25	30	40	50	60	70
Peak current(A for milliseconds)	70	66	62	59	55	52	49	46	44	42	40
Discharge current(A)	63	60	56	53	50	47	44	42	40	38	36
Discharge time(sec)	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180

The cut off voltage should be more than 8.0V.
 Battery should be charged after each discharge.

■ Charging Method

**Control voltage: 13.6V~13.8V at 20°C~25°C with temperature compensation, Initial current: 1.08A or smaller

**Please consult us for the right control voltage if the ambient temperature is different.

■ Operating Temperature Range

*Storage	Charge	Discharge
-40°C~ 50°C	-20°C~ 50°C	-20°C~ 50°C

* For storage, please ensure that battery is fully charged.

Data in this sheet are for reference only and are not guaranteed values.

LC-WTV1212



Contents indicated (including the recycle marking, etc) are subject to change without notice.

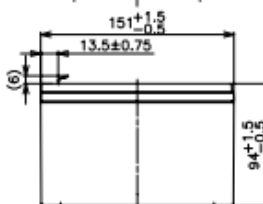
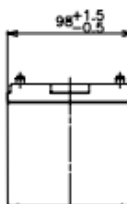
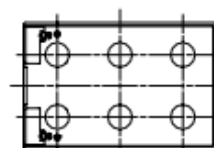
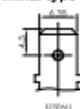
For pitch backup systems in wind turbines

Expected life: 5 years at 20°C, 3 years at 25°C

(based on a weekly discharge cycle of max 15 seconds)

■ Dimensions(mm)

Terminal type (option)



Battery case resin: Flame-retardant (UL94V-0)

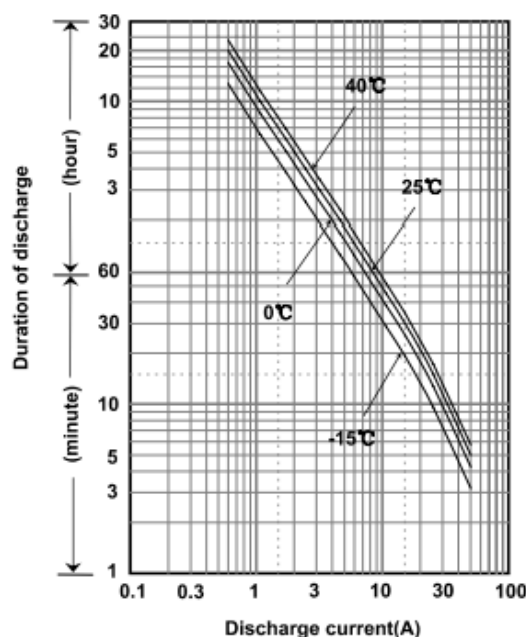
■ Specification

Nominal Voltage	12V	
Rated Capacity(20HR)	12Ah	
Dimensions	Length	151 mm
	Width	98 mm
	Height	94 mm
	Total height	100 mm
Approx. Mass	3.85 kg	
Terminal	250M	

■ Characteristics

Capacity (25 °C)	20 hour rate	12Ah
	10 hour rate	10Ah
	3 hour rate	9.3Ah
	1 hour rate	8.5Ah
Internal Resistance	Fully charged battery (25 °C)	15 mΩ
	40 °C	102%
Temperature Dependency of Capacity (20 hour rate)	25 °C	100%
	0 °C	85%
	-15 °C	65%
	Self Discharge (25 °C)	After 3 months
	After 6 months	82%
	After 12 months	64%

■ Duration of discharge vs. discharge current



■ Large current discharge characteristics(25°C)

Peak current(A for milliseconds)	267	250	233	217	200	187	175	157	143	133	125
Discharge current(A)	240	225	210	195	180	168	158	142	130	120	113
Discharge time(sec)	3	6	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Peak current(A for milliseconds)	117	110	103	98	92	87	82	77	73	70	67
Discharge current(A)	105	100	93	88	83	78	73	70	67	63	60
Discharge time(sec)	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180

The cut off voltage should be more than 8.0V.
Battery should be charged after each discharge.

■ Charging Method

**Control voltage: 13.6V~13.8V at 20°C~25°C with temperature compensation, Initial current: 1.80A or smaller

**Please consult us for the right control voltage if the ambient temperature is different.

■ Operating Temperature Range

*Storage	Charge	Discharge
-40°C~50°C	-20°C~50°C	-20°C~50°C

* For storage, please ensure that battery is fully charged.

Data in this sheet are for reference only and are not guaranteed values.

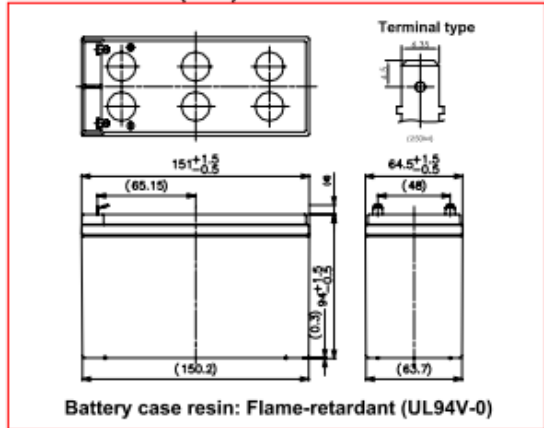
LC-WTV127R2



Contents indicated (including the recycle marking, etc) are subject to change without notice.

For pitch backup systems in wind turbines
 Expected life: 5 years at 20°C, 3 years at 25°C
 (based on a weekly discharge cycle of max 15 seconds)

■ Dimensions(mm)



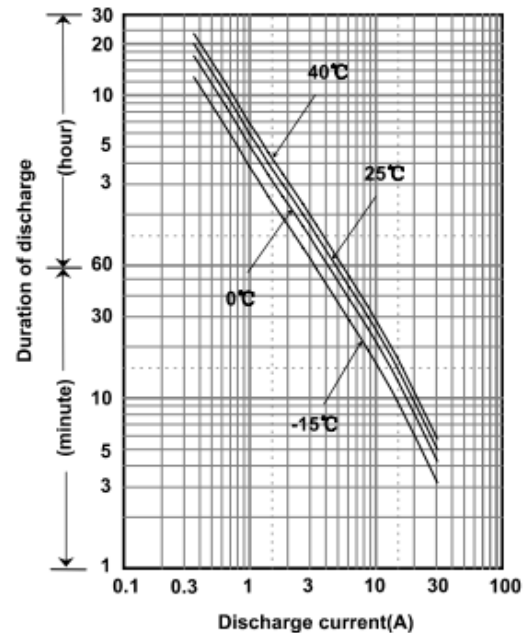
■ Specification

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity(20HR)		7.2Ah
Dimensions	Length	151 mm
	Width	64.5 mm
	Height	94 mm
	Total height	100 mm
Approx. Mass		2.50 kg
Terminal		250M

■ Characteristics

Capacity (25 °C)	20 hour rate	7.2Ah
	10 hour rate	6.5Ah
	3 hour rate	5.8Ah
	1 hour rate	4.9Ah
Internal Resistance	Fully charged battery (25 °C)	21 mΩ
Temperature Dependency of Capacity (20 hour rate)	40 °C	102%
	25 °C	100%
	0 °C	85%
	-15 °C	65%
Self Discharge (25 °C)	After 3 months	91%
	After 6 months	82%
	After 12 months	64%

■ Duration of discharge vs. discharge current



■ Large current discharge characteristics(25°C)

Peak current(A for milliseconds)	160	150	140	130	120	112	105	94	86	80	75
Discharge current(A)	144	135	126	117	108	101	95	85	78	72	68
Discharge time(sec)	3	6	10	15	20	25	30	40	50	60	70
Peak current(A for milliseconds)	70	66	62	59	55	52	49	46	44	42	40
Discharge current(A)	63	60	56	53	50	47	44	42	40	38	36
Discharge time(sec)	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180

The cut off voltage should be more than 8.0V.
 Battery should be charged after each discharge.

■ Charging Method

**Control voltage: 13.6V~13.8V at 20°C~25°C with temperature compensation, Initial current: 1.08A or smaller

**Please consult us for the right control voltage if the ambient temperature is different.

■ Operating Temperature Range

*Storage	Charge	Discharge
-40°C~ 50°C	-20°C~ 50°C	-20°C~ 50°C

* For storage, please ensure that battery is fully charged.

Data in this sheet are for reference only and are not guaranteed values.

VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-X1220P/LC-X1220AP



Photo/Label for reference only.

(a) The photo and dimensions represent LC-X1220P.

Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		20Ah
Dimensions	Length	7.126 inches (181.0 mm)
	Width	2.992 inches (76.0 mm)
	Height	6.575 inches (167.0 mm)
	Total Height	6.575 inches (167.0 mm)
Approx. mass		14.56 lbs. (6.6 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB M5 Bolt and Nut	LC-X1220P
Optional Terminals and Resin	UL94HB M5 Threaded Post	LC-X1220AP

◆ Please contact Panasonic for availability on optional items. Optional items may be subject to minimum order quantities.

Characteristics

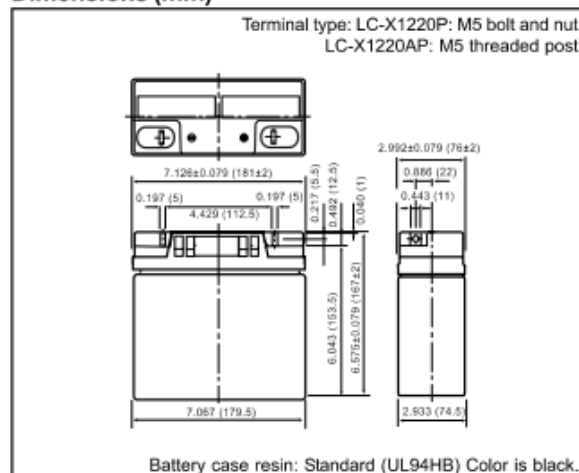
Capacity ^(note) 77°F (25°C)	20 hour rate (1.2A)	20Ah	
	10 hour rate (2.2A)	18Ah	
	5 hour rate (3.8A)	16Ah	
	1 hour rate (14A)	12Ah	
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	9.8A	
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 11mΩ	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
	5°F (-15°C)	65%	
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
Charge Method (Constant Voltage)	Cycle use (Repeating use)	Initial current	8 A or smaller
		Control voltage	14.5 V to 14.9 V (per 12V cell 25°C)
	Trickle use	Initial current	3 A or smaller
		Control voltage	13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

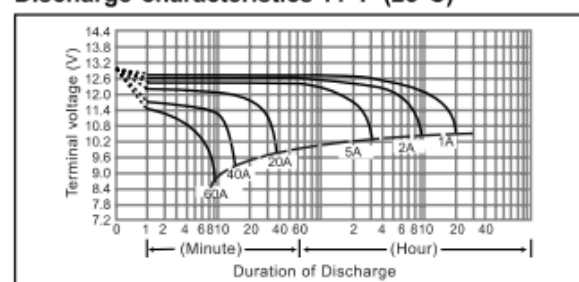
(Note) For cycle use of the battery, please contact us in advance.

For main and standby power supplies. Expected trickle life: Approx. 6 years at 25°C, Approx. 10 years at 20°C.

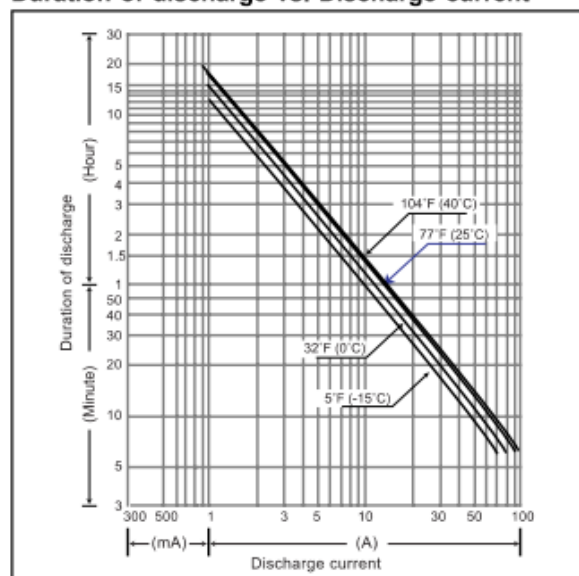
Dimensions (mm)



Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-X1228P/LC-X1228AP



Photo/Label for reference only.

(a) The photo and dimensions represent LC-X1228AP.

Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		28Ah
Dimensions	Length	6.496 inches (165 mm)
	Width	4.921 inches (125 mm)
	Height	7.07 inches (179.5 mm)
	Total Height	LC-X1228AP 8.890 inches (175 mm) LC-X1228P 7.067 inches (179.5 mm)
Approx. mass		24.34 lbs. (11 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB M5 Bolt and Nut	LC-X1228P
	UL94HB M5 Threaded Post	LC-X1228AP
Optional Terminals and Resin	UL94V-0 M5 Bolt and Nut	◆ LC-P1228P
	UL94V-0 M5 Threaded Post	◆ LC-P1228AP

◆ Please contact Panasonic for availability on optional items. Optional items may be subject to minimum order quantities.

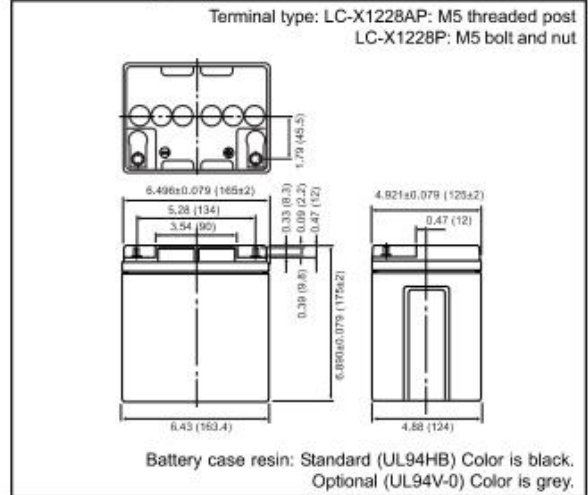
Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (1.40A)	28.0Ah
	10 hour rate (2.65A)	26.5Ah
Internal Resistance	5 hour rate (5.00A)	25.0Ah
	1 hour rate (21.0A)	21.0Ah
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	9.80A
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 6.0mΩ
	104°F (40°C)	102%
	77°F (25°C)	100%
	32°F (0°C)	85%
Self discharge 77°F (25°C)	5°F (-15°C)	65%
	Residual capacity after standing 3 months	91%
	Residual capacity after standing 6 months	82%
Charge Method (Constant Voltage)	Residual capacity after standing 12 months	64%
	Trickle use	Initial current
Control voltage		13.6V to 13.8V (per 12V cell 25°C)

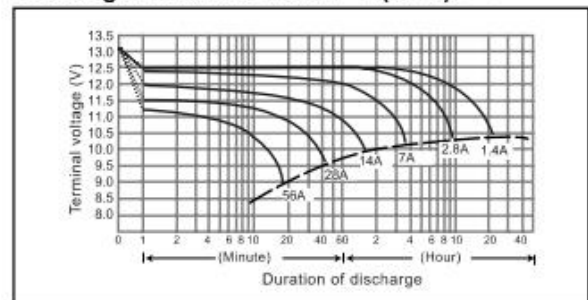
(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

For standby power supplies. Expected trickle life: Approx. 6 years at 25°C, Approx. 10 years at 20°C.

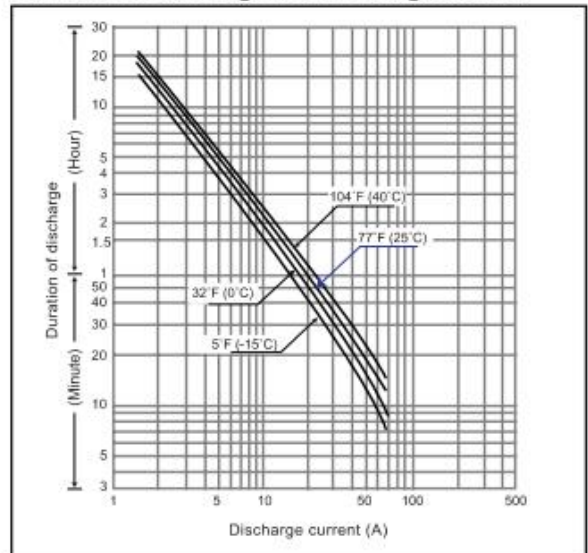
Dimensions (mm)



Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)



Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

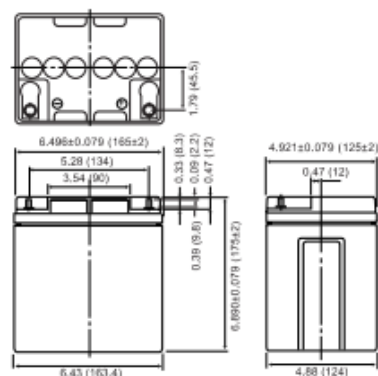
LC-XC1228AP



For main power supplies.
Cycle long life type.

Dimensions (mm)

Terminal type: LC-XC1228AP: M5 threaded post

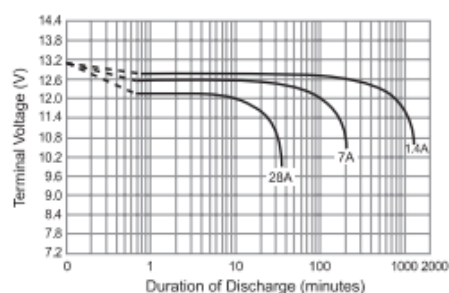


Battery case resin: Standard (UL94HB) Color is black.

Specifications

Nominal Voltage		12V
Rated Capacity (20 hour rate)		28Ah
Dimensions	Length	6.496 inches (165 mm)
	Width	4.921 inches (125 mm)
	Height	6.890 inches (175 mm)
	Total Height	7.07 inches (179.5 mm)
Approx. mass		24.34 lbs. (11 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB M5 Threaded Post	LC-XC1228AP

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

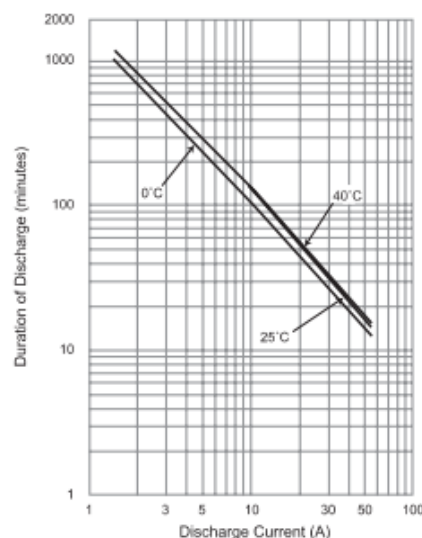


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (1.4A)	28Ah
	10 hour rate (2.65A)	26.5Ah
Internal Resistance	5 hour rate (4.8A)	24Ah
	1 hour rate (18A)	18Ah
	1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 10.5 V	14A
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 10mΩ
Self discharge 77°F (25°C)	104°F (40°C)	102%
	77°F (25°C)	100%
	32°F (0°C)	85%
	5°F (-15°C)	65%
Charge Method (Constant Voltage)	Residual capacity after standing 3 months	91%
	Residual capacity after standing 6 months	82%
	Residual capacity after standing 12 months	64%
Cycle use (Repeating use)	Initial current	11.2 A or smaller
	Control voltage	14.5V to 14.9V (per 12V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to any cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

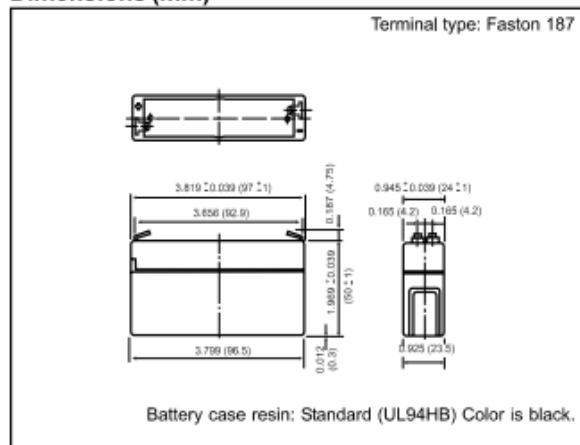
VALVE-REGULATED LEAD ACID BATTERIES: INDIVIDUAL DATA SHEET

LC-R061R3P



For main and standby power supplies.
Expected trickle life: 3-5 years at 25°C, Approx. 5 years at 20°C.

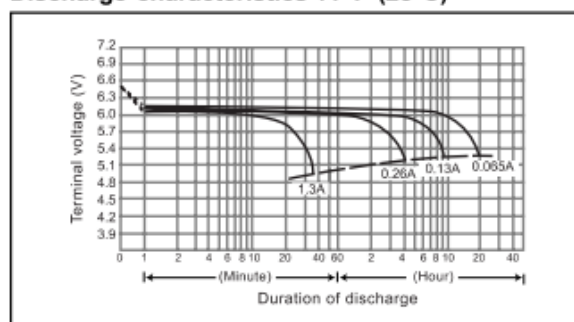
Dimensions (mm)



Specifications

Nominal Voltage		6V
Rated Capacity (20 hour rate)		1.3Ah
Dimensions	Length	3.819 inches (97.0 mm)
	Width	0.945 inches (24.0 mm)
	Height	1.969 inches (50.0 mm)
	Total Height	2.165 inches (55.0 mm)
Approx. mass		.661 lbs. (0.30 kg)
Standard Terminals and Resin	UL94HB Faston 187	LC-R061R3P

Discharge characteristics 77°F (25°C) (Note)

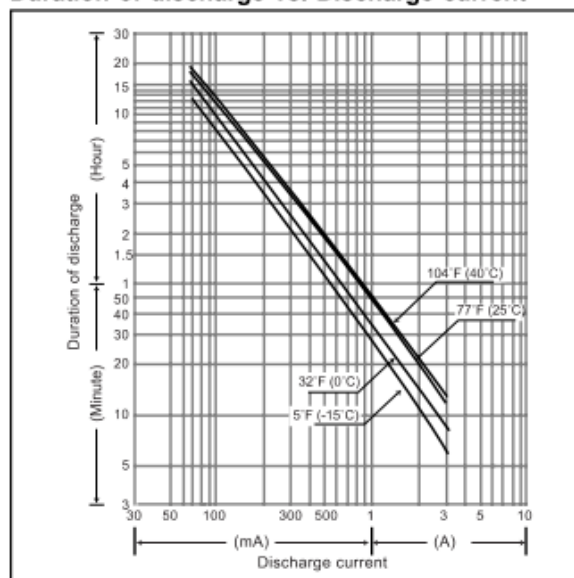


Characteristics

Capacity (note) 77°F (25°C)	20 hour rate (65mA)	1.3Ah	
	10 hour rate (120mA)	1.2Ah	
Dimensions	5 hour rate (210mA)	1.05Ah	
	1 hour rate (850mA)	0.85Ah	
1.5 hour rate discharge Cut-off voltage 5.25 V		0.6A	
Internal Resistance	Fully charged battery 77°F (25°C)	Approx. 50mΩ	
Temperature dependency of capacity (20 hour rate)	104°F (40°C)	102%	
	77°F (25°C)	100%	
	32°F (0°C)	85%	
	5°F (-15°C)	65%	
Self discharge 77°F (25°C)	Residual capacity after standing 3 months	91%	
	Residual capacity after standing 6 months	82%	
	Residual capacity after standing 12 months	64%	
Charge Method (Constant Voltage)	Cycle use (Repeating use)	initial current	0.52 A or smaller
		Control voltage	7.25V to 7.45V (per 6V cell 25°C)
	Trickle use	initial current	0.195 A or smaller
		Control voltage	6.8V to 6.9V (per 6V cell 25°C)

(Note) The above characteristics data are average values obtained within three charge/discharge. Cycles not the minimum values.

Duration of discharge vs. Discharge current (Note)



Panasonic

VRLA BATTERIES

AUGUST 2005

This information is generally descriptive only and is not intended to make or imply any representation, guarantee or warranty with respect to cells and batteries. Cell and battery designs/specifications are subject to modification without notice. Contact Panasonic for the latest information.

APÊNDICE D

PARÂMETROS AJUSTADOS ÀS EQUAÇÕES EMPÍRICAS

Tabela D-I. LAB para alimentação principal e nobreak de 1,3 a 3,4 Ah.

Modelo	Bateria	LC-R061R3P	LC-R121R3P	LC-R122R2P	LC-R063R4P	LC-R123R4P
Empírico	C_{nom} (Ah)	1,3	1,3	2,2	3,4	3,4
Peukert	K	0,606	0,599	0,600	0,710	0,709
	n	1,182	1,200	1,231	1,199	1,210
	AIC	-417,7	-480,6	-440,3	-337,4	-402,5
	χ^2	0,061	0,033	0,038	0,012	0,020
ExpDec1	C_0	0,469	0,483	0,447	0,544	0,506
	C_1	0,484	0,516	0,557	0,518	0,533
	I_c (h^{-1})	0,592	0,473	0,347	0,259	0,329
	$C_0 + C_1$	0,953	0,998	1,004	1,062	1,039
	AIC	-463,3	-459,1	-399,7	-234,3	-323,6
	χ^2	0,026	0,043	0,069	0,115	0,083
ExpDec2	C_0	0,378	0,393	0,381	0,502	0,439
	C_1	0,219	0,299	0,329	0,737	0,335
	I_c (h^{-1})	0,130	0,114	0,090	0,034	0,101
	C_2	0,433	0,420	0,422	0,398	0,379
	I_c (h^{-1})	1,286	1,147	0,735	0,487	0,764
	$C_0 + C_1$	1,031	1,112	1,131	1,637	1,153
	AIC	-664,3	-693,4	-625,2	-386,6	-516,9
	χ^2	0,001	0,001	0,002	0,005	0,002
Alongada	C_{max}	1,298	1,896	2,705	8,719	5,016
	I_c (h^{-1})	1,911	0,405	0,044	3,4E-6	0,001
	α	0,319	0,210	0,170	0,080	0,109
	AIC	-682,4	-687,8	-673,6	-308,0	-500,2
	χ^2	0,001	0,001	0,001	0,022	0,003

Tabela D-II. LAB para alimentação principal e nobreak de 7,2 a 33,0 Ah.

Modelo	Bateria	LC-R067R2P	LC-R0612P	LC-RA1212P	LC-X1220P	LC-R1233P
Empírico	C_{nom} (Ah)	7,2	12,0	12,0	20,0	33,0
Peukert	K	0,843	0,963	0,963	0,890	1,014
	n	1,168	1,161	1,169	1,113	1,191
	AIC	-212,0	-284,1	-229,6	-173,2	6,7
	χ^2	0,401	0,221	0,191	0,480	4,563
ExpDec1	C_0	0,469	0,560	0,544	0,534	0,376
	C_1	0,468	0,462	0,476	0,316	0,490
	I_c (h^{-1})	0,808	0,510	0,503	0,867	0,794
	$C_0 + C_1$	0,937	1,022	1,020	0,850	0,866
	AIC	-222,7	-224,2	-203,2	-165,8	-25,0
	χ^2	0,314	0,307	0,319	0,512	2,711
ExpDec2	C_0	0,355	0,492	0,480	0,442	0,206
	C_1	0,246	0,264	0,272	0,167	0,257
	I_c (h^{-1})	0,173	0,162	0,161	0,214	0,150
	C_2	0,416	0,332	0,338	0,285	0,493
	I_c (h^{-1})	2,290	1,307	1,249	2,882	2,560
	$C_0 + C_1 + C_2$	1,017	1,088	1,090	0,894	0,956
	AIC	-440,5	-474,6	-407,6	-330,4	-298,1
	χ^2	0,008	0,010	0,012	0,048	0,081
Alongada	C_{max}	1,318	2,187	2,269	1,154	1,149
	I_c (h^{-1})	2,705	0,285	0,212	10,195	2,088
	α	0,281	0,156	0,156	0,232	0,346
	AIC	-441,5	-429,0	-337,7	-377,8	-223,9
	χ^2	0,011	0,038	0,036	0,030	0,266

Tabela D-III. LAB para alimentação principal e nobreak de 7,2 a 28,0 Ah e para alimentação principal de 28,0 Ah.

Modelo	Bateria	LC-P067R2P	LC-P127R2P	LC-X1228P	LC-XC1228AP
Empírico	C_{nom} (Ah)	7,2	7,2	28,0	28,0
	Aplicação	SbPS	SbPS	SbPS	MPS
Peukert	K	0,850	0,846	1,131	1,130
	n	1,169	1,168	1,162	1,188
	AIC	-249,9	-219,5	-11,5	4,3
	χ^2	0,453	0,413	2,359	2,723
ExpDec1	C_0	0,475	0,471	0,512	0,452
	C_1	0,469	0,469	0,505	0,562
	I_{c_1} (h^{-1})	0,768	0,785	0,743	0,643
	$C_0 + C_1$	0,944	0,941	1,018	1,014
	AIC	-255,3	-226,9	-119,9	-117,4
	χ^2	0,391	0,341	0,415	0,225
ExpDec2	C_0	0,372	0,381	0,381	0,423
	C_1	0,244	0,236	0,184	0,348
	I_{c_1} (h^{-1})	0,155	0,144	0,170	0,030
	C_2	0,416	0,414	0,504	0,556
	I_{c_2} (h^{-1})	2,020	1,921	1,693	0,774
	$C_0 + C_1 + C_2$	1,032	1,032	1,068	1,327
	AIC	-462,2	-407,7	-283,1	-224,4
	χ^2	0,019	0,018	0,026	0,035
Alongada	C_{max}	1,359	1,340	1,193	1,179
	I_c (h^{-1})	2,415	2,574	3,380	2,111
	α	0,272	0,275	0,427	0,475
	AIC	-477,7	-441,9	-294,0	-145,9
	χ^2	0,018	0,012	0,024	0,171

Tabela D-IV. LAB para turbinas eólicas de 7,2 a 12,0 Ah e LAB de 50 Ah (76).

Modelo	Bateria	LC-WTV127R2	LC-WTP1212	LC-WTV1212	US PATENT
Empírico	C_{nom} (Ah)	7,2	12,0	12,0	50,0
	Aplicação	PBSWT	PBSWT	PBSWT	-
	K	0,844	0,944	0,943	1,511
Peukert	n	1,191	1,174	1,170	1,218
	AIC	-128,1	-50,6	-50,9	21,3
	χ^2	0,790	2,162	1,748	0,865
	C_0	0,397	0,355	0,357	0,437
ExpDec1	C_1	0,540	0,584	0,569	0,609
	I_{c_1} (h^{-1})	1,039	1,518	1,521	1,085
	$C_0 + C_1$	0,936	0,939	0,927	1,046
	AIC	-105,8	-72,7	-73,9	3,1
	χ^2	0,859	0,948	0,747	0,091
	C_0	0,142	0,104	0,083	0,342
ExpDec2	C_1	0,438	0,387	0,308	0,324
	I_{c_1} (h^{-1})	0,087	0,062	0,081	0,509
	C_2	0,629	0,737	0,748	0,412
	I_{c_2} (h^{-1})	3,728	3,699	3,966	2,710
	$C_0 + C_1 + C_2$	1,209	1,229	1,138	1,078
	AIC	-303,1	-198,3	-194,4	-8,6
	χ^2	0,013	0,065	0,043	0,003
	C_{max}	1,395	1,090	1,073	1,390
Alongada	I_c (h^{-1})	1,765	3,829	3,997	2,489
	α	0,286	0,475	0,479	0,362
	AIC	-163,7	-111,6	-114,0	0,7
	χ^2	0,294	0,476	0,341	0,065