

Método rápido de análise do estado de saúde (SOH) de baterias de íon lítio de telefones celulares descartados empregando os conceitos da técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT)

Discarded cell phone lithium ion batteries state of health quick method analysis by galvanostatic intermittent titration technique (GITT) concept

Alexandre Urbano³; Ziani de Souza Schiaber¹; Danilo Toscano¹;
Ricardo Floriano²; Paulo Rogério Catarini²; Jair Scarminio³

Resumo

O estado de saúde (*state of health* – SOH) é um importante parâmetro de avaliação de uma bateria recarregável, pois determina seu tempo de vida útil (número de ciclos) e auxilia na manutenção dos sistemas eletrônicos abastecidos com estas baterias. Neste trabalho o estado de saúde e o coeficiente de difusão aparente D_{ap} de baterias de íon lítio descartadas de telefones celulares foram medidos e correlacionados com o objetivo de diminuir o tempo de análise do SOH para as baterias. O coeficiente de difusão aparente é uma modificação do coeficiente de difusão iônico obtido pela técnica GITT. A correlação entre SOH e D_{ap} é bem comportada revelando uma dependência cúbica. O tempo de análise pode, portanto, ser reduzido em mais de 1 h.

Palavras-chave: Baterias de telefones celulares de íon lítio. Estado de saúde (SOH). GITT. Coeficiente de difusão.

Abstract

The state of health (SOH) is a important evaluation parameter to rechargeable batteries, because determine its cycle life and help on electric devices supplied by batteries maintenance. In this work the lithium ion discards cell phones batteries state of health and apparent diffusion coefficient (D_{ap}) were measured and correlated which purpose is diminish the batteries analyze time. The apparent diffusion coefficient is a ionic diffusion coefficient modification from GITT technique. The SOH and D_{ap} correlation is well behaved, disclosing a cubic dependency. The time analyze was reduced by more than 1 h.

Key words: Cell phone lithium ion battery. State of health (SOH). GITT. Diffusion coefficient.

¹ Graduando (a) em Física, Universidade Estadual de Londrina (UEL). E-mail: zianisouza@yahoo.com.br

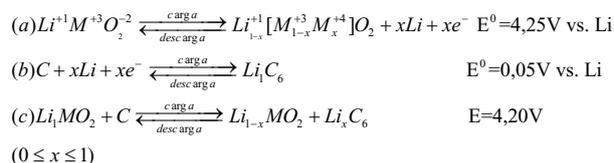
² Pós Graduando em Física, Universidade Estadual de Londrina (UEL).

³ Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL). E-mail: aurbano@uel.br

Introdução

Baterias recarregáveis de íon lítio (IL) tem se destacado como fonte de energia elétrica para aparelhos eletrônicos portáteis como Lap Tops, máquinas fotográficas, filmadoras, telefones celulares, entre outros. O domínio deste tipo de bateria deve-se à sua elevada densidade de energia, específica (Wh/g) e volumétrica (Wh/L), e baixa toxicidade. Com relação às baterias à base de níquel apresentam alta tensão de cela (3:1), baixa auto descarga (1:4) e ausência de efeito memória (LINDEN; REDDY, 2002; BROUSSELY; PERTON; LABAT, 1993; MASATAKA, 2001).

As baterias de IL comerciais são compostas basicamente por óxidos de metal de transição litados como catodo (LiCoO_2 ou LiMn_2O_4) e carbono como anodo (grafite ou *black*). O eletrólito é composto de sal de lítio (LiClO_4 ou LiPF_6) dissolvido em solvente orgânico aprótico (PC, DMC, EC...) (VARELA et al., 2002; MOSHTEV; JOHNSON, 2000). As reações de oxirredução nesta bateria ocorrem quando o íon de lítio (Li^+) intercala ou deintercala da estrutura cristalina dos eletrodos, promovendo a co-intercalação (co-deintercalação) de elétrons na sua estrutura eletrônica. No processo de carga da bateria, sob ação de um campo elétrico externo (não espontâneo), íons de lítio, e elétrons (esses pelo circuito externo), deintercalam do catodo e intercalam no anodo (DI PIETRO; PATRIARCA; SCROSATI, 1982). No processo de descarga (espontâneo) os íons de lítio, e elétrons, tomam o caminho inverso, deintercalando do anodo e intercalando no catodo. As equações abaixo mostram as semirreações eletroquímicas do catodo (a), e do anodo (b), bem como a reação global da bateria (c). Em (a) também é mostrada a variação do estado de oxidação do metal de transição quando este é o cobalto (BRUCE; SAIDI, 1992).



A capacidade de carga de uma bateria de IL é determinada pela quantidade de íons de lítio, consequentemente de elétrons, que podem migrar reversivelmente entre os eletrodos. Em cada ciclo de carga e descarga várias reações secundárias ocorrem nos eletrodos, fazendo com que a capacidade de carga da bateria diminua. A diminuição da capacidade de carga da bateria se deve a diminuição na quantidade de íons de lítio que podem ciclar entre os eletrodos e à fenômenos que resultam no aumento da resistência elétrica ou de transferência de carga entre os mesmos (movimento iônico) (BRADLEY; RALPH, 1998; QUNWEI; WENQUAN; PRAKASH, 2000). Uma das variáveis que é alterada com essas mudanças é o coeficiente de difusão iônico (D) dos eletrodos, catodo e anodo, que podem ter seu coeficiente de difusão diminuído, refletindo na diminuição do desempenho elétrico das mesmas.

A perda de íons disponíveis para ciclagem ocorre quando a estrutura cristalográfica dos eletrodos é alterada via transformação de fase estrutural, ou quando íons de lítio são capturados e reagem formando camadas passivantes nas superfícies dos eletrodos (processos irreversíveis) (BERG et al., 1997).

As baterias de IL possuem baixa resistência interna e de transferência de carga quando são novas, mas ao longo de sucessivas ciclagens seus componentes internos se oxidam, aumentando a resistência elétrica, e, com a formação de camadas passivantes na superfície dos eletrodos há um aumento na resistência de transferência de carga com consequente diminuição na cinética eletroquímica (ANDERSSON et al., 1999). Esses fenômenos refletem num aumento global da impedância da bateria (ESHKENAZIA et al., 2004).

A capacidade de carga da bateria diminui tanto pela diminuição da quantidade de íons de lítio disponíveis, como pelo aumento da sua impedância, que acarreta diminuição no potencial de trabalho, a qual é proporcional ao aumento da corrente elétrica solicitada (DEISS et al., 2001).

O tempo de vida de uma bateria de IL depende exclusivamente do número de ciclos a que foi submetida. Ainda que varie entre marcas e modelos, a estimativa é que suporte em média 700 ciclos de carga e descarga durante sua vida útil.

Internacionalmente é definido que quando a capacidade de carga da bateria for de 70% da capacidade de carga da bateria nova, sua vida útil terá chegado ao fim. Seu estado de saúde (*State of Health*, SOH), que corresponde ao número de ciclos que a bateria recarregável ainda pode fornecer durante sua vida útil, é calculado comparando-se a capacidade de carga atual (Q_A) com a capacidade de carga nominal da bateria nova (Q_N). O SOH pode ser calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$SOH = \frac{Q_A}{Q_N} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

Percentualmente o SOH é de 100% quando a bateria é nova ($Q_A = Q_N$).

O SOH é um parâmetro importante para programação de manutenção (troca ou reposição) de sistemas abastecidos com baterias recarregáveis.

As quantidades Q_A e Q_N podem ser obtidas diretamente, e com o mínimo de erro, procedendo-se um ciclo completo de carga e descarga da bateria. Apesar de preciso, o inconveniente deste procedimento é o longo tempo de análise, que pode variar de 4 a 6 horas, dependendo do valor da corrente elétrica utilizada. Busca-se, portanto, processos de medida indireta do SOH de uma bateria que reduzam o tempo de análise com o máximo de confiabilidade.

Dentre os parâmetros que são investigados, para medida indireta de SOH para baterias de IL, destacam-se a condutância e a impedância da bateria. Métodos sofisticados como Fuzzy Logic também são aplicados (SINGH et al., 2006; DELAILLE et al., 2006).

Neste trabalho é apresentado um método simples para se estimar o SOH de baterias recarregáveis de IL, empregadas em telefones celulares, utilizando-se os conceitos básicos da Técnica Eletroquímica de Titulação Galvanostática Intermitente, daqui por diante chamada de GITT. Com esta técnica pretende-se obter uma grandeza que denominaremos coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) e correlacioná-la ao SOH das baterias, como forma de diminuir o tempo de análise.

Medida direta do SOH

A medida direta do SOH é realizada aplicando-se um ciclo completo de carga e descarga na bateria. Na etapa da descarga avalia-se a quantidade de carga disponível na bateria (processo espontâneo).

Um dos protocolos de carga mais utilizados no carregamento de baterias de IL é o de CC-CV⁴, apresentado na Figura 1, que significa aplicar na bateria uma corrente constante (galvanostático) seguida de voltagem constante (potenciostático) (ZHANG, 2006). A corrente aplicada no processo de CC (etapa A) é de 0,7 C/h, ou seja, 70% da capacidade de carga por unidade de tempo, expressa em mA (miliampere). Para o modelo de bateria estudado neste trabalho a capacidade de carga é de 850 mAh, e, portanto, a corrente do processo de carga a 0,7 C/h é de 0,6 A. O processo é mudado para potenciostático quando uma tensão limite (4,2 V) é alcançada (limite V_1). Esta tensão é singular para baterias de IL para preservação química do eletrólito. O modo potenciostático (etapa B) é limitado quando a corrente elétrica decai para 0,02 C/h (limite I_1) e a bateria é considerada plenamente carregada.

⁴ Antes da aplicação do processo CC-CV a bateria foi completamente descarregada.

Com o objetivo de diminuir o tempo de análise do SOH de uma bateria de IL no método direto, a descarga da bateria também foi realizada com protocolo CC-CV. A descarga inicia-se em CC (etapa C) com corrente de 0,7 C/h até atingir a tensão limite (V_2) de 3,6 V, que é a tensão requerida pelos aparelhos eletrônicos, em especial os telefones celulares. Ao atingir V_2 o processo alterna para CV (etapa D) até que a corrente atinja o valor de 0,2 C/h (limite I_2). A partir daí, sob a corrente I_2 , a bateria é descarregada até a tensão de 3,0 V para garantir a plena descarga.

A capacidade de carga atual (Q_A), sob corrente de 0,2 C/h e tensão de 3,6 V, é numericamente obtida da área tracejada mostrada na Figura 1, utilizando-se a equação abaixo:

$$Q_A = \int_{t_0}^t i \cdot dt \quad (2)$$

Para o cálculo do SOH aplica-se na sequência este valor na equação 1.

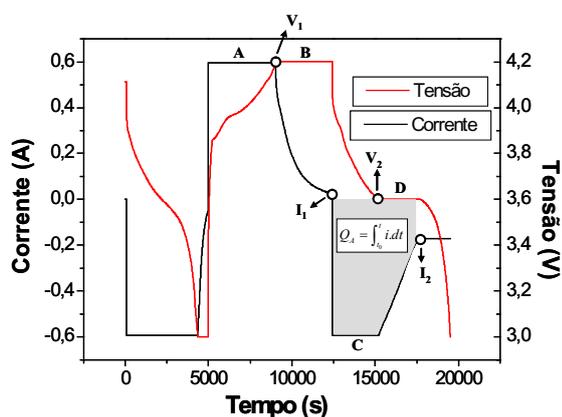


Figura 1. Relação entre Corrente, tensão e tempo. A área destacada corresponde ao valor do SOH da bateria.

A técnica GITT

A técnica GITT (WEPPNER; HUGGINS, 1977a, 1977b) consiste no registro dos potenciais transiente e de relaxamento de um eletrodo de intercalação iônica, resultantes, respectivamente, da aplicação de pulsos curtos de corrente, seguido de um longo tempo em circuito aberto até o equilíbrio. O coeficiente de difusão é calculado por essa técnica a partir da equação abaixo:

$$D_{Li^+} = \frac{4I^2L^2}{\pi} \left[\frac{dV^e}{dQ} \right] \left[\frac{dV}{d\sqrt{t}} \right]^2 \quad (3)$$

onde D_{Li^+} é o coeficiente de difusão dos íons Li^+ , I é a corrente aplicada no pulso, L é o comprimento de difusão, V^e o potencial de equilíbrio da cela eletroquímica em circuito aberto, Q a carga acumulativa inserida na cela pelos pulsos de corrente, $V(t)$ o potencial da cela no tempo t de aplicação do pulso e τ a duração da aplicação do pulso.

A Figura 2 esquematiza os procedimentos experimentais usados na aplicação da técnica GITT para a medida do coeficiente de difusão (CATARINI et al., 2006). A Figura 2a mostra a forma da resposta do eletrodo pela aplicação de um pulso de corrente, inicialmente em equilíbrio, seguido de um longo tempo em circuito aberto. Durante o pulso há um transiente no potencial, resultando numa variação total ΔV . Em circuito aberto, o potencial relaxa até um novo potencial de equilíbrio, resultando em uma variação ΔV^e entre os potenciais de equilíbrio, antes e após a aplicação do pulso. O gráfico da curva experimental V vs. \sqrt{t} durante o transiente de potencial, Figura 2c, resulta numa reta e cujo coeficiente angular representa o termo $dV/d\sqrt{t}$ para cada pulso de corrente.

A Figura 2b mostra a forma esquematizada de uma curva de titulação V^e vs. Q , construída pela aplicação de sucessivos pulsos de corrente. De cada

pulso é obtido o potencial V^e , ao fim da relaxação, e a carga Q acumulada no interior da bateria, resultante dos sucessivos incrementos de carga.

Obtidas as curvas experimentais das Figura 2b e 2c, o coeficiente de difusão D^e pode ser calculado pela expressão (3).

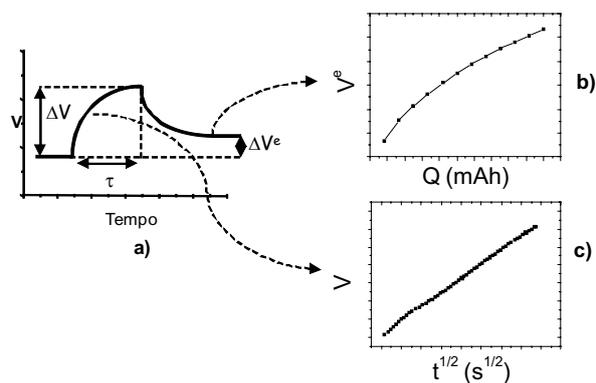


Figura 2. Esquema do método GITT: a) variação do potencial da célula seguido de relaxação; b) curva de titulação; c) transiente de potencial durante a aplicação do pulso de corrente.

No entanto, esta técnica só é válida para a avaliação do coeficiente de difusão iônico de um único eletrodo intercalante, analisado em célula eletroquímica de três eletrodos. A bateria de IL é um sistema diferente dos quais normalmente se aplica esta técnica, por isso algumas considerações são necessárias, já que o intuito deste trabalho é correlacionar a resposta elétrica obtida da aplicação da técnica GITT com a determinação do SOH de baterias de IL [14].

A primeira consideração é que o comprimento de difusão L , determinado pelo tamanho do grão que compõe o eletrodo, é inacessível para medição direta sem que a bateria seja destruída. A segunda, e mais importante, é que todas as medidas de tensão serão respostas globais, ou seja, serão dadas pela soma de tensão do catodo mais do anodo. Na técnica GITT uma das grandezas avaliadas é o fator dV^e/dQ , que

equivale à inclinação da curva de tensão versus carga para um único eletrodo (Figura 2c). Para bateria este fator será extraído do comportamento global. Durante o processo de carga, íons são deintercalados do catodo para o eletrólito e intercalados do eletrólito para o anodo, concomitantemente. Assim utilizar-se-á a técnica GITT para relacionar o coeficiente de difusão global, que será chamado de coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) com o SOH, que também é uma resposta global da bateria de IL.

Materiais e métodos

Neste trabalho o SOH e o Coeficiente de Difusão Aparente (D_{ap}) foram medidos para 09 baterias de IL descartadas de telefones celulares da marca Nokia, modelo BL-5C e capacidade de carga nominal de 850 mAh (Q_N). As baterias foram coletadas aleatoriamente no depósito da Empresa de Telefonia Celular Sercomtel S/A, da cidade de Londrina, Paraná.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados num multipotenciostato/galvanostato da marca Arbin Instruments, sob temperatura ambiente controlada de 20 °C. A conexão com os terminais elétricos das baterias foi feita soldando-se cabos elétricos com solda estanho.

Para medida do SOH a bateria foi inicialmente plenamente descarregada sob corrente de - 600 mA (Figura 1) e as correntes elétricas empregadas em todas as etapas de CC foram de 600 mA (0,7 C/h) com correntes limites de 170 mA (0,2 C/h).

A técnica GITT foi aplicada no sentido de carga da bateria, após a bateria ter sido completamente descarregada. Os pulsos de corrente utilizados foram de 50 mA por 1 minuto e o tempo de relaxação foi de 5 minutos, sendo este procedimento repetido por 12 vezes para se avaliar o seu comportamento com relação à carga inserida.

Resultados e discussões

O lote de baterias analisadas apresentou SOH que variou de 108,3% a 51,2%. O resultado de 108,3%, que é superior à capacidade nominal da bateria, pode ser devido à flutuações na capacidade de carga da bateria quando é fabricada, mas indica que a mesma encontrava-se descartada com SOH equivalente (e superior) ao de uma bateria nova. De acordo com o valor do SOH, as baterias foram classificadas segundo o critério abaixo:

70% < SOH	RUIM
70% < SOH < 85%	BOA
85% < SOH < 100%	EXCELENTE

Das medidas com GITT observou-se que a capacidade de carga da bateria é muito grande frente aos incrementos de carga em cada pulso de corrente e que a variação do potencial de equilíbrio (V^e) da bateria foi pequena. Pode ser observado também que o potencial da bateria durante a aplicação do pulso de corrente variou linearmente com \sqrt{t} (Figura 2). Portanto a equação de GITT pode ser simplificada, tornando-se:

$$D_{Li^+} = \frac{4L^2}{\tau\pi} \left(\frac{\Delta V^e}{\Delta V} \right)^2 \quad (4)$$

Uma vez que não se conhece o valor de L , o fator multiplicativo das variações de potencial será incorporado ao valor do coeficiente de difusão resumindo-o a coeficiente de difusão aparente (D_{ap}).

$$D_{ap} = \left(\frac{\Delta V^e}{\Delta V} \right)^2 \quad (5)$$

A Figura 3 mostra a resposta eletroquímica de uma das baterias, submetida à técnica GITT.

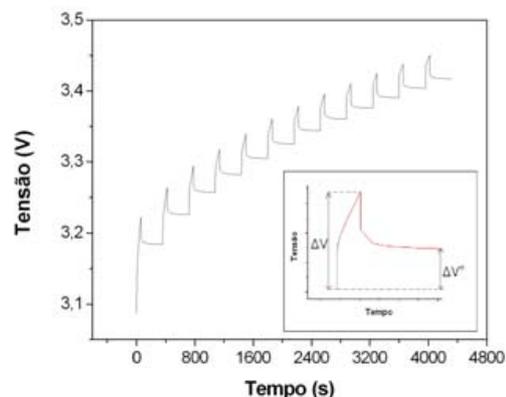


Figura 3. Resposta eletroquímica de uma das baterias frente a aplicação da técnica GITT.

A Figura 4 mostra a variação do coeficiente de difusão aparente em função da carga inserida para todas as amostras. Percebe-se que o comportamento é praticamente idêntico para todas as baterias de estados de saúde diferentes. Quanto maior o estado de saúde da bateria, ou seja, quanto maior o SOH, maior é o coeficiente de difusão aparente em todo intervalo de carga.

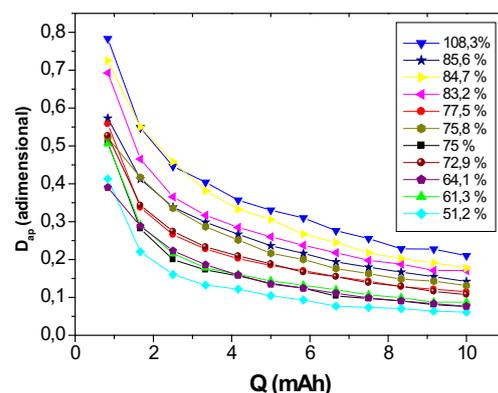


Figura 4. Variação do coeficiente de difusão aparente em função da carga inserida para o conjunto de amostras com diferentes valores de SOH.

Com a intenção de diminuir o tempo de estimativa de SOH para uma bateria, apenas o primeiro ponto do D_{ap} foi correlacionado ao SOH. Como resultado tem-se uma dependência cúbica entre esses dois parâmetros (Figura 5). Portanto, se for conhecido

o valor do coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) da bateria, é possível estimar seu estado de saúde (SOH).

Da curva de SOH (%) vs. D_{ap} , foi obtido o ajuste polinomial que correlaciona as variáveis:

$$\text{SOH (\%)} = -453 + 2751 (D_{ap}) - 4806 (D_{ap})^2 + 2815 (D_{ap})^3$$

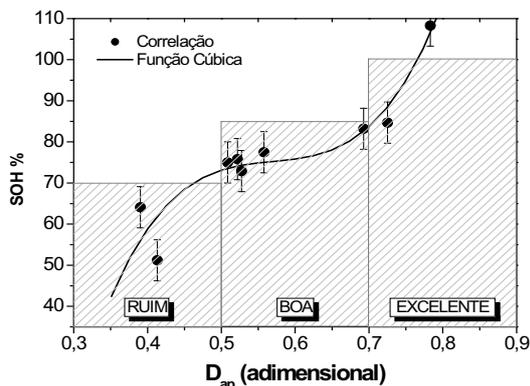


Figura 5. Relação entre o estado de saúde (SOH) e o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}).

Conclusões

Neste trabalho o estado de saúde (SOH) e o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) de baterias de íon lítio de telefones celulares descartadas foram medidos e correlacionados.

O tempo necessário para se medir a capacidade de carga de uma bateria por ciclos de carga e descarga (medida direta) utilizando protocolo CC-CV é de aproximadamente 1,5 h. Este tempo depende do estado de saúde da bateria sob análise, entretanto é consideravelmente mais rápido do que o processo de descarga realizado apenas no modo CC, que demoraria em torno de 5 h, caso a corrente fosse constante e igual a 0,2 C/h.

O método GITT foi reduzido para ser aplicado à bateria de IL. O termo D_{ap} é particular para cada marca e modelo de bateria, uma vez que é dependente do diâmetro médio dos grãos que compõem os materiais eletroativos dos eletrodos.

A função cúbica mostrou-se adequada para correlacionar o SOH vs. D_{ap} , englobando todos os pontos experimentais. A forma cúbica foi dividida em três partes com diferentes valores de SOH, < 70% (RUIM), entre 70 e 85% (BOA) e entre 85 e 100% (EXCELENTE).

A correlação entre o SOH e o D_{ap} reduz o tempo de análise da bateria para aproximadamente 10 min, o que torna este processo atraente, ainda que menos preciso.

Agradecimentos

À Sercomtel Celular S.A. pelo apoio financeiro, ao CNPq pelas bolsas de estudos de Iniciação Científica e Mestrado e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro referente ao Programa PAPPE.

Referências

- ANDERSSON, A. M.; EDSTROM, K.; RAO, N.; WENDSJO, A. Temperature dependence of the passivation layer on graphite. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 81/82, p. 286–290, 1999.
- BERG, H.; BERGSTROM, O.; GUSTAFSSON, T.; KELDER, E. M.; THOMAS, J. O. Structural aspects of lithium insertion in transition metal oxide electrodes. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 68, p. 24–29, 1997.
- BRADLEY, A. J.; RALPH, E. W. Characterization of commercially available lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 80, p. 48–54, 1998.
- BROUSSEL, Y. M.; PERTON, F.; LABAT, J. Li/LixNiO, and Li/LixCoO₂ rechargeable systems: comparative study and performance of practical cells. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 43/44, p. 209–216, 1993.
- BRUCE, P. G.; SAIDI, M. Y. The mechanism of electrointercalation. *Journal of Electroanalytical chemistry*, Lausanne, v. 322, p. 93–105, 1992.
- CATARINI, P. R.; SCARMINIO, J.; URBANO, A.; SCHREINER, W. H.; LOURENÇO A. Difusão de íons li⁺ em filmes finos de óxido de tungstênio. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Rio de Janeiro, v. 25, n. 3, p. 167–173, 2006.

- DEISS, E.; HARINGER, D.; NOVAK, P.; HAAS O. Modeling of the charge–discharge dynamics of lithium manganese oxide electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, New York, v. 46, p. 4185–4196, 2001.
- DELAILLE, A.; PERRIN, M.; HUET, F.; HERNOUT, B. Study of the “coup de fouet” of lead-acid cells as a function of their state-of-charge and state-of-health. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 158, p. 1019–1028, 2006.
- DI PIETRO, B.; PATRIARCA, M.; SCROSATI, B. On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries, *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 8, p. 289-299, 1982.
- ESHKENAZIA, V.; PELEDA, E.; BURSTEINB, L.; GOLODNITSKYA, D. XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 170, n. ½, p. 83–91, 2004.
- LINDEN, D.; REDDY, T. B. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, 2002.
- MASATAKA, W. Recent Developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering*, Lausanne, v. R33, p. 109-134, 2001.
- MOSHTEV, R.; JOHNSON, B. State of the art of commercial Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 91, p. 86–91, 2000.
- QUNWEI, W. U.; WENQUAN, L. U.; PRAKASH, J. Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 88, p. 237–242, 2000.
- SINGH, P.; VINJAMURI, R.; WANG, X.; REISNER, D. Fuzzy logic modeling of EIS measurements on lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, New York, v. 51, p. 1673–1679, 2006.
- VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 287-299, 2002.
- WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li3Sb. *Journal of the Electrochemical Society*, Baltimore, v. 124, n. 10, p. 1569-1578, 1977a.
- _____. A. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li3Sb and Li3Bi. *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v. 22, p. 297-308, 1977b.
- ZHANG, S. S. The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 161, p. 1385–1391, 2006.