

## Artigo

## Diagnóstico de Mecanismo de Envelhecimento de Baterias de Chumbo-Ácido Empregando Equação Empírica

Vicari, L. A.;\* Lopes, M. C.

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (2), 466-479. Data de publicação na Web: 3 de Fevereiro de 2021

<http://rvq.sbq.org.br>

### Diagnosis of the aging mechanism of lead-acid batteries using an empirical equation

**Abstract:** The growing use of batteries in vehicles, energy storage and distribution systems has led to an intensive research of the estimation of their states of charge and of health, which are fundamental parameters for their safe and reliable use. As systems that exhibit nonlinear behavior and are subject to irregular operation conditions including charge and discharge, many methods and models of these systems have been proposed to improve their estimation. In addition, the identification of the degradation mechanisms of the active material, which lead to the aging of batteries, is an additional challenge and this diagnosis can be used to increase its life cycle and decrease its maintenance costs. In this work, we employ an electrochemical model for simulating the discharge of lead-acid battery cells in different aging stages and with different degradation mechanisms, and we present an empirical equation that models the behavior of the capacity of these cells with the discharge current. Therefore, it can be employed to estimate their states of charge and of health. In addition, it is shown that the analysis of the parameters of this equation reveals the cell's aging mechanism, being a potential diagnosis tool.

**Keywords:** Lead-acid battery; electrochemical model; empirical model; aging mechanisms; aging diagnosis.

### Resumo

O crescente uso de baterias em veículos, sistemas de armazenamento e distribuição de energia levou a uma pesquisa intensa sobre a estimativa de seus estados de carga e saúde, parâmetros fundamentais para seu uso seguro e confiável. Como sistemas que apresentam comportamento não linear e estão sujeitos a condições de operação irregulares, incluindo carga e descarga, muitos métodos e modelos desses sistemas foram propostos para melhorar sua estimativa. Além disso, a identificação dos mecanismos de degradação do material ativo, que levam ao envelhecimento das baterias, é um desafio adicional e esse diagnóstico pode ser usado para aumentar seu ciclo de vida e diminuir seus custos de manutenção. Neste trabalho, empregamos um modelo eletroquímico para simular a descarga de células de bateria de chumbo-ácido em diferentes estágios de envelhecimento e com diferentes mecanismos de degradação, e apresentamos uma equação empírica que modela o comportamento da capacidade dessas células com a corrente de descarga. Portanto, pode ser empregada para estimar seus estados de carga e saúde. Além disso, mostra-se que a análise dos parâmetros dessa equação revela o mecanismo de envelhecimento da célula, sendo uma ferramenta potencial de diagnóstico.

**Palavras-chave:** Bateria de chumbo-ácido; modelo eletroquímico; modelo empírico; mecanismos de envelhecimento; diagnóstico de envelhecimento.

\* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Departamento de Ensino, Pesquisa e Extensão, Campus São Lourenço do Oeste, CEP 89990-000, São Lourenço do Oeste-SC, Brasil.

 [luiz.vicari@ifsc.edu.br](mailto:luiz.vicari@ifsc.edu.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20210007](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210007)

# Diagnóstico de Mecanismo de Envelhecimento de Baterias de Chumbo-Ácido Empregando Equação Empírica

Luiz Alberto Vicari,<sup>a,\*</sup>  Mauro Chierici Lopes<sup>b</sup> 

<sup>a</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Departamento de Ensino, Pesquisa e Extensão, Campus São Lourenço do Oeste, CEP 89990-000, São Lourenço do Oeste-SC, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, Departamento de Química, Campus CEDETG, CEP 85040-167, Guarapuava-PR, Brasil.

\*[luiz.vicari@ifsc.edu.br](mailto:luiz.vicari@ifsc.edu.br)

*Recebido em 22 de Julho de 2020. Aceito para publicação em 14 de Janeiro de 2021.*

## 1. Introdução

## 2. Modelo Eletroquímico

## 3. Metodologia

## 4. Resultado e Discussão

### 4.1. Reação de descarga no eletrodo positivo

### 4.2. Quantidades de Transporte de Eletrólito Obtidas por Balanços de Massa

### 4.3. Quantidades de Transporte de Eletrólito Obtidas pela Capacidade das Células

## 5. Conclusão

## 1. Introdução

Em resposta aos esforços para reduzir a emissão de gases da queima de combustíveis fósseis, a produção de energia a partir de fontes renováveis tem 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.<sup>1</sup> As baterias são empregadas tanto em aplicações estacionárias, equipamentos portáteis e veículos de tração, sendo as baterias de lítio-íon (LIB) e baterias de chumbo-ácido (LAB) as tecnologias prevaletentes para essas

aplicações. Embora as LAB tenham menores densidades de potência e energia que as LIB, sua tecnologia e cadeia produtiva maduras, robustez, custo e confiabilidade as tornam competitivas.<sup>2-4</sup> Fato que persistirá enquanto nenhuma tecnologia disruptiva surja nesta área.<sup>5</sup>

As LAB podem ser classificadas quanto a sua tecnologia e quanto a sua aplicação. 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 (Valve Regulated Lead-Acid - VRLA) 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. Por essas razões as VRLA têm maior vida útil que as inundadas e dispensam manutenção. Existem dois tipos de baterias seladas com características

particulares, as de manta de fibra absorvente (Absorbent Glass Mat - AGM) e as de gel. Nessas baterias o eletrólito é imobilizado no material absorvente ou no gel, resultando em baterias menores, mais eficientes e seguras. Em relação as aplicações, os principais tipos de baterias são as de partida, iluminação e ignição (Starting-Lighting-Ignition - 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 interrupções não programadas como telefonia, data centers ou qualquer outra aplicação que demande um 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.<sup>4</sup>

Sendo equipamentos chave para os sistemas nos quais estão inseridas, uma falha da bateria pode acarretar comprometimentos significativos. A fração de energia ainda disponível na bateria, no decorrer da descarregada em relação a sua capacidade total, é seu estado de carga (State of Charge - SOC). Portanto, para seu uso seguro e confiável é imprescindível que seu SOC seja estimado com precisão aceitável. Além disso, sinais de deterioração de desempenho não detectados reduzem a vida útil de bateria e aumentam os custos de manutenção.<sup>6,7</sup> 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.<sup>8</sup> Devido aos ruídos de medição, comportamento não-linear e ausência de sinais claros que indiquem seu SOC e, menos ainda, seu estado de saúde (State of Health - SOH), prever quando e como uma bateria necessitará ser substituída torna-se desafiador.<sup>9</sup>

Para as LAB, os métodos de estimativa da SOH podem ser categorizados em três tipos:<sup>10</sup>

- Capacidade: o mais popular, 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*: que é 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.<sup>10</sup> Mesmo para as LIB, apesar de mais intensamente estudadas atualmente, a identificação dos mecanismos de envelhecimento e estimativa de saúde permanece um desafio.<sup>11</sup>

Embora, todos os tipos de LAB apresentem os mesmos mecanismos de degradação do material ativo que levam ao envelhecimento e, conseqüente, 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.<sup>12</sup>

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 (Battery Management System - BMS) depende de sua adaptabilidade a diferentes tecnologias de bateria, simplicidade para uso atendendo 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.<sup>13</sup>

Os métodos de estimativa de SOC e SOH dividem-se em abordagens orientadas a dados e abordagem empírica baseada em modelos físicos.<sup>14</sup> As ferramentas orientadas a dados vão desde aprendizado de máquina a métodos de análise de big data. Modelos eletroquímicos e de circuitos equivalentes, empregados nas abordagens empíricas, têm a vantagem de trazer informações com significado físico que são relevantes para a compreensão dos mecanismos de degradação que a bateria está submetida. 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<sup>6-8,15-23</sup> e para LAB<sup>5,9,10,14,24-26</sup>.

Poucas décadas após o desenvolvimento da primeira bateria de chumbo-ácido, iniciou-se a busca por equações empíricas que modelassem a redução da capacidade da bateria com a corrente de descarga, *Schröder* (1894), *Liebenow e Peukert* (1897), *Rabl* (1936), *Davtyan* (1946) e *Shepherd* (1965),<sup>27</sup> são alguns deles. Equações empíricas podem ser construídas a partir da observação do comportamento das respostas de um sistema a perturbações sem necessariamente se compreender sua estrutura. Apesar da sua simplicidade, em relação a outros tipos de modelos, são capazes de alcançar precisão suficiente para seu emprego em LAB, por isso são de rápida solução, indicando grande vantagem para sua implementação em BMS. Mais recentemente foram concebidas equações empíricas, para tipos específicos de baterias e aplicações, considerando-se profundidade e corrente de descarga, temperatura, estado de carga e eficiência de carregamento, sobrepotencial associado à evolução de gás, tempo de uso da bateria, para estimativa de SOC e SOH.<sup>28</sup> De

modo geral, estas equações correlacionam o SOC da bateria com a tensão da célula e trazem pouca informação sobre a fenomenologia dos mecanismos de envelhecimento da bateria.

Neste artigo empregou-se um modelo eletroquímico para estudar a queda de capacidade de células de LAB com a corrente de descarga e a perda de capacidade em diferentes condições de difusividade e concentração do eletrólito, e envelhecimento por descolamento de material ativo e sulfatação. Mostramos que com o emprego de uma equação de decaimento exponencial de duas fases (ExpDec2), além de modelar o comportamento da queda da capacidade das células de baterias de chumbo-ácido, a partir de seus parâmetros, foi possível quantificar o transporte de eletrólito do reservatório da célula para o eletrodo e da zona externa do eletrodo para sua zona interna. Essas quantidades de transporte podem ser usadas para diagnosticar o mecanismo predominante de envelhecimento de seu material ativo.

## 2. Modelo Eletroquímico

Modelos eletroquímicos que descrevem o comportamento de células de LAB vêm sendo desenvolvidos desde a década de 1950.<sup>29</sup> Para contornar a complexidade morfológica dos eletrodos porosos comuns em muitos sistemas eletroquímicos, como é o caso das LAB, Newman e Tobias<sup>30</sup> empregaram a abordagem macro-homogênea ou macroscópica e seu trabalho pioneiro 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 as propriedades de transporte de massa e carga requerem uma correção, devido o caminho percorrido pelo eletrólito ser mais longo, tortuoso, do que seria em espaços livres. Essa correção é feita relacionando a porosidade com a tortuosidade do meio poroso. Embora sejam complexos, os modelos eletroquímicos evidenciam os processos que ocorrem no sistema. Assim, possibilitam a análise do comportamento de cada variável, no espaço e no tempo, algo que experimentalmente pode ser impraticável. 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.

Implementamos no *software* COMSOL *Multiphysics*<sup>®</sup> um modelo 1D de uma célula de LAB composta de quatro domínios: eletrodo positivo, reservatório do eletrólito, separador e eletrodo negativo. Nesse modelo a área superficial ativa dos eletrodos pelo seu volume,  $\alpha_{ativ}$  (cm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>), que diminui durante as descargas pela formação de um filme passivante de PbSO<sub>4</sub> é dada por:

$$\alpha_{ativ} = a_{max} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_{min}}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}} \right)^{1,5} \quad (1)$$

onde  $\alpha_{max}$  (cm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>) é a área superficial quando a célula está totalmente carregada,  $\varepsilon$  é a porosidade que diminui de  $\varepsilon_{max}$  (célula totalmente carregada) para  $\varepsilon_{min}$  (célula totalmente descarregada). A porosidade do material ativo dos eletrodos das LAB é reduzida durante as descargas porque o volume molar do PbSO<sub>4</sub>, produto da reação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com PbO<sub>2</sub> e Pb, materiais ativos do eletrodo positivo e negativo, respectivamente, é maior que o de seus precursores. Exceto a Eq. 1 e  $\varepsilon_{max}$  (0,52) as demais equações, geometria, parâmetros morfológicos, propriedades físicas e físico-químicas e são baseados em uma bateria inundada SLI nova, de capacidade nominal de 60 Ah, apresentado por Cugnet et al.<sup>31</sup>

### 3. Metodologia

A partir do modelo eletroquímico exposto na seção anterior, simulamos descargas nas células de LAB em correntes,  $I_d$ , de 3, 6, 12, 30, 60, 120 e 300 A. Estabelecemos 1,75 V como voltagem de corte para determinar o final da descarga e obtido o tempo das descargas,  $t_d$  (h). Consideramos um circuito em série de 6 células para se obter uma capacidade,  $C$  (Ah), equivalente à capacidade nominal. O que limita a capacidade nominal é a quantidade do material ativo do componente limitante, em termos energéticos, que no modelo empregado é o eletrodo positivo, característica prevalente em LAB. Assim, esse eletrodo foi o principal objeto de estudo. Estabelecemos duas fronteiras para avaliar a quantidade de eletrólito transportada nas descargas: reservatório/eletrodo e zona externa/zona interna do eletrodo.

Na Seção 4.2 o transporte de eletrólito nas fronteiras foi quantificado por balanços de massa e modelado por equações empíricas. Na Seção 4.3 essas quantidades de transporte foram obtidas por uma equação de decaimento exponencial de 2 fases (ExpDec2), com os parâmetros ajustados diretamente de  $C$ , dada por:

$$C = I_d t_d \quad (2)$$

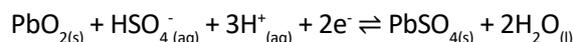
Na Seção 4.4 correntes de fluxo, derivadas da ExpDec2, foram utilizadas para analisar o comportamento das células de LAB submetidas a diferentes intensidades e mecanismos de degradação.

No presente trabalho estamos propondo uma nova abordagem metodológica para a correlacionar a quantidade de transporte do eletrólito com a carga fornecida pelas células da bateria em diferentes correntes de descarga e condições de envelhecimento. Assim, desenvolvemos essa metodologia em conjunto com a apresentação dos resultados e discussões.

## 4. Resultado e Discussão

### 4.1 Reação de descarga no eletrodo positivo

A principal reação no eletrodo positivo de uma LAB durante a descarga é:



Portanto, na descarga o eletrólito, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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. Ilustram-se na Figura 1 os perfis do volume de PbSO<sub>4</sub> produzido no eletrodo positivo por volume do eletrodo,  $V_{PbSO4}$  (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>), do centro até sua fronteira com o reservatório, e os perfis de concentração do eletrólito,  $C_{H2SO4}$  (mol L<sup>-1</sup>), na célula, a partir do centro do eletrodo positivo até o centro do reservatório (1,63 mm), em três profundidades de descarga (Depth of Discharge - DOD), para uma descarga na corrente de 60 A. O eletrodo foi 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<sub>4</sub> 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.

#### 4.2 Quantidades de Transporte de Eletrólito Obtidas por Balanços de Massa

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 energia que a bateria forneceu, portanto:

$$Q_{Total} = \frac{c}{n_{H_2SO_4} F} \quad (3)$$

onde  $n_{H_2SO_4}$  é o número de ânions do eletrólito envolvidos na reação e  $F$  a constante de Faraday ( $26,8 \text{ Ah mol}^{-1}$ ). Importante salientar que  $C$  decresce com  $l_d$  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 1). Portanto, houve consumo do eletrólito que inunda seus poros, ou seja, uma quantidade de eletrólito consumido que não foi reposto pelo fluxo,  $Q_{SemFluxo}$  (mol). Deste modo, a quantidade de eletrólito transportado pela fronteira reservatório/eletrodo,  $Q_{Res/Elet}$  (mol), é dada por:

$$Q_{Res/Elet} = Q_{Total} - Q_{SemFluxo} \quad (4)$$

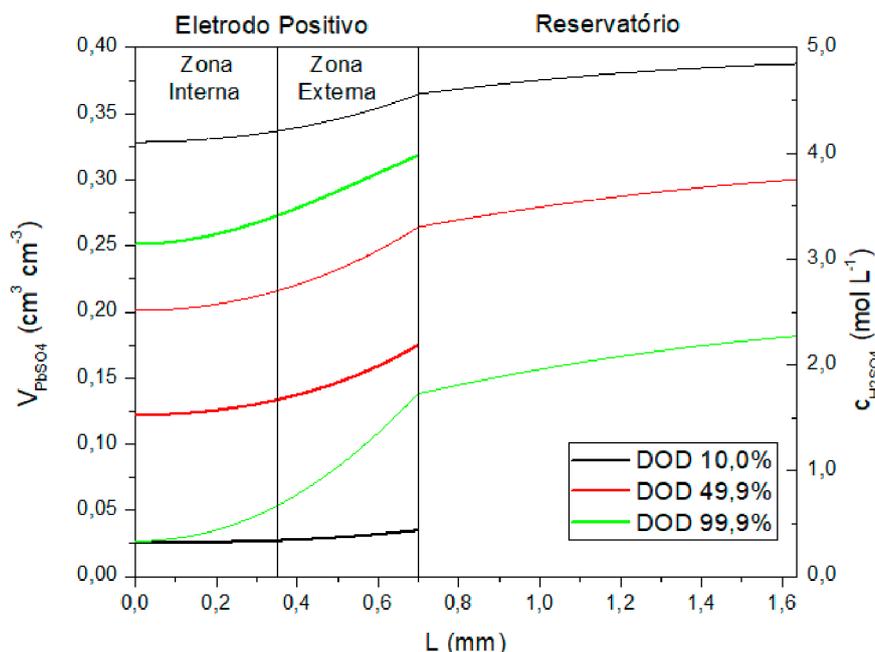
Por sua vez,  $Q_{SemFluxo}$  pode ser escrito como:

$$Q_{SemFluxo} = Q_{Inicial} - Q_{Final} \quad (5)$$

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

$$Q_{Inicial} = A_{Elet} \int_0^L \varepsilon_{t0}(L) c_{H_2SO_4,t0}(L) dL \quad (6)$$

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



**Figura 1.** Perfis do volume de  $PbO_4$  produzido por unidade de volume do eletrodo positivo e da concentração do eletrólito em uma célula de LAB, do centro do eletrodo positivo (0,0 mm) até o centro do reservatório (1,63 mm), nas DOD de 10,0; 49,4 e 99,9 %, em uma corrente de descarga de 60 A

ao longo do eletrodo, no início das descargas. A quantidade de eletrólito, ao final da descarga,  $Q_{Final}$  (mol), é dada por:

$$Q_{Final} = A_{Elet} \int_a^L \varepsilon_{td}(L) c_{H_2SO_4,td}(L) dL \quad (7)$$

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,  $C_{Res/Elet'}$  (Ah), é dada por:

$$C_{Ext/Int} = C_{Int} - C_{Int\_SemFluxo} \quad (8)$$

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:

$$C_{Int\_SemFluxo} = C_{Int\_Inicial} - C_{Int\_Final} \quad (9)$$

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  $F$ , porém tomados como limites das integrais nas Eq. 6 e 7 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,  $C_{Interna}$  é proporcional ao volume de  $PbSO_4$  produzido e é dada por:

$$C_{Int} = \frac{n F A_{Elet}}{\bar{V}_{PbSO_4} - \bar{V}_{PbO_2}} \int_0^{L/2} \varepsilon_{max} - \varepsilon_{td}(L) dL \quad (10)$$

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 2 ilustra os melhores ajustes para as capacidades equivalentes 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 descrentes 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:

$$C_{Ext/Int} = C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) \quad (11)$$

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 :

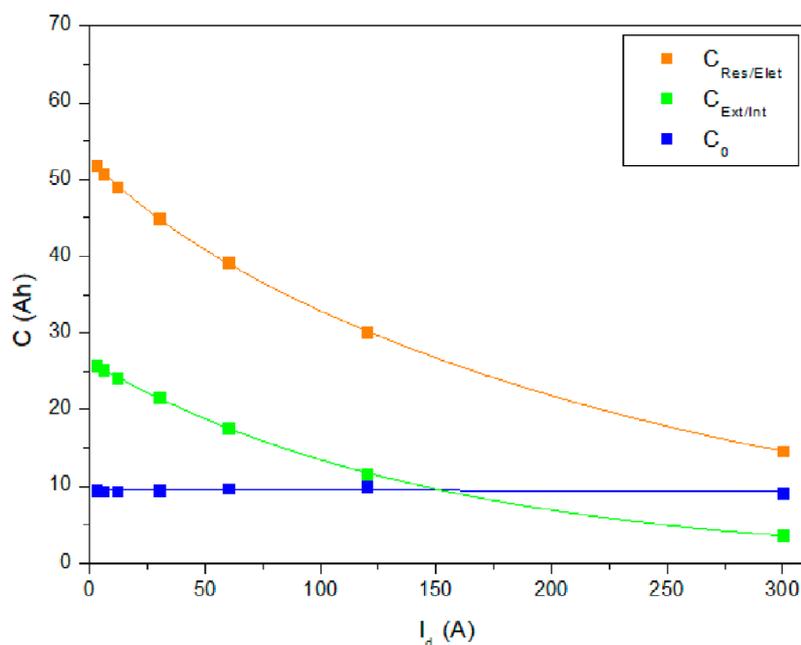
$$C_{Res/Elet} = C_{Ext/Int} + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right) \quad (12)$$

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

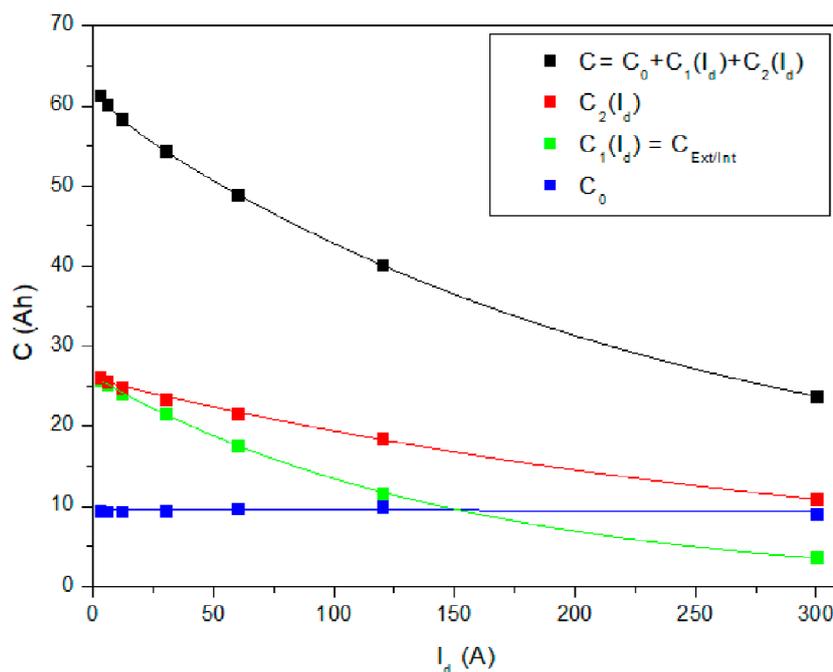
Reescrivendo a Eq. 4 em termos de capacidade equivalente, chamando  $C_{SemFluxo}$  de  $C_0$  e substituindo a Eq. 11 na Eq.12, a capacidade das células pode ser escrita como:

$$C = C_0 + C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right) \quad (13)$$

A Figura 3 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.<sup>33,34</sup> A redução é mais acentuada 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, Eq. 13, e seus parâmetros modelam o transporte de eletrólito nas duas fronteiras descritas. Contudo, os balanços de massa apresentados nessa secção requerem informações impraticáveis de se obter experimentalmente. Na secção seguinte, explana-se a abordagem que contorna esse obstáculo.



**Figura 2.** 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  $y = 3,73 \exp(-I_d/34,8) + 48,90 \exp(-I_d/247,8)$   $R^2_{adj} = 0,99998$



**Figura 3.** 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  $y = 25,91 \exp(-I_d/345,6)$   $R^2_{adj} = 0,99663$ ; em preto  $y = 9,19 + 2,33 \exp(-I_d/8,5) + 51,15 \exp(-I_d/238,8)$   $R^2_{adj} = 0,99998$

### 4.3 Quantidades de Transporte de Eletrólito Obtidas pela Capacidade das Células

Baert e Vervaet<sup>32</sup> apresentam resultados de fluorescência de raios X obtidos por Bode,<sup>27</sup> Haebler, Panesar and Voss, nos quais para baixas correntes de descarga a quantidade de  $\text{PbSO}_4$  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. Isso revela que as zonas com dinâmica de decaimento da capacidade distintos são melhor representadas por uma posição que varia em função da corrente de descarga. Diferentemente de uma posição fixa como apresentado na secção anterior.

As simulações no modelo usado não apresentam variações acentuadas no volume do  $\text{PbSO}_4$  produzido nem na concentração do eletrólito (Figura 1), 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. Contudo, o ajuste dos parâmetros da Eq. 13 diretamente de  $C$  levam a uma concordância com as observações experimentais, sendo factível na prática. Observa-se que o método direto, além do melhor ajuste, aponta uma dinâmica de decaimento do transporte de eletrólito bem mais intensa na fronteira das regiões externa e interna do eletrodo, dada por  $I_{c1}$ , visto que valores menores desse parâmetro indicam que a redução do transporte de eletrólito em função da corrente de descarga se dá mais intensamente.

### 4.4 Correntes de Fluxo e Diagnóstico do Envelhecimento de Células de LAB por Diferentes Mecanismos

Sabendo a quantidade de eletrólito transportada durante as descargas e o tempo das mesmas, a partir de  $C_{Ext/Int}$  dada pela Eq. 11, 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:

$$\bar{I}_{Ext/Int} = \frac{C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right)}{t_d} \quad (14)$$

Isolando  $t_d$  na Eq. 2 e tomando  $C$  da Eq. 13, temos:

$$\bar{I}_{Ext/Int} = \frac{C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right)}{C_0 + C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right)} I_d \quad (15)$$

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

$$\bar{I}_{Res/Elet} = \frac{C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right)}{C_0 + C_1 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C1}}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-I_d}{I_{C2}}\right)} I_d \quad (16)$$

Como a obtenção dos parâmetros da Eq. 13 ajustados diretamente da capacidade das células levam a uma concordância com as observações experimentais, a análise de  $\bar{I}_{Ext/Int}$  e  $\bar{I}_{Res/Elet}$  com base nesse método pode-se analisar o comportamento das células de LAB em diversas condições de degradação e intensidade de envelhecimento.

O envelhecimento e mecanismos de degradação das células de LAB foram simulados a partir da variação da difusividade,  $D$  ( $\text{cm}_2 \text{s}^{-1}$ ), e concentração inicial do eletrólito, morfologia do material ativo do eletrodo positivo (Positive Active Material - PAM) e espessura desse eletrodo. Para simular os efeitos da temperatura de operação foram usados múltiplos da difusividade original. A perda de eletrólito foi simulada pela redução da concentração inicial. O envelhecimento por descolamento do PAM foi obtido pela redução da espessura do eletrodo, dado que em um modelo 1D isso representa este mecanismo. A sulfatação não permite que o PAM volte ao seu volume original de quando a LAB está totalmente carregada porque a reação de descarga não é completamente revertida e o  $\text{PbSO}_4$  tem volume molar maior que o material ativo precursor. Isso também causa menor concentração inicial do eletrólito. Assim, a redução da porosidade e concentração inicial simula esse mecanismo de degradação. As duas últimas formas de envelhecimento levam à degradação do PAM que resulta diretamente da capacidade da bateria. Assim, é possível compará-las na mesma intensidade de perda de PAM. A tabela 1 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.

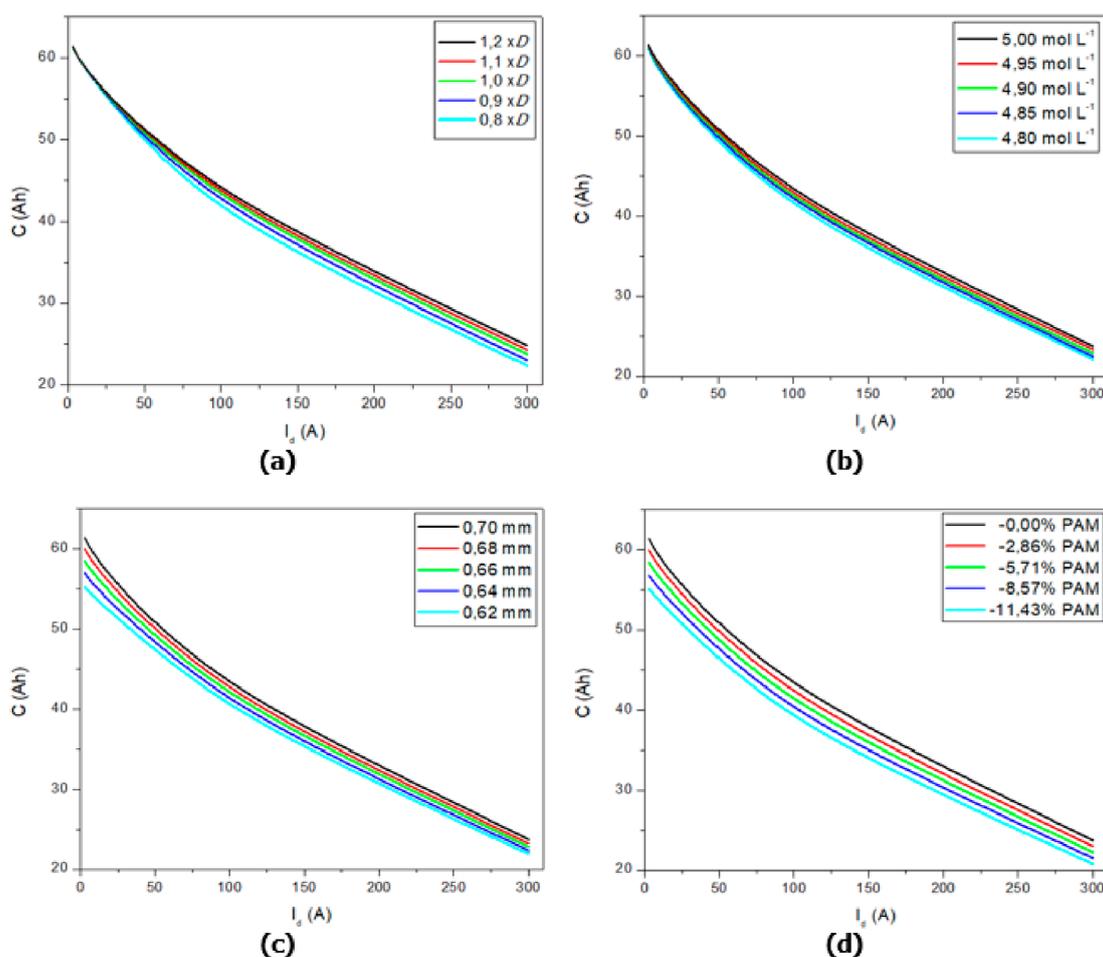
A figura 4 mostra o comportamento da capacidade das células em relação a corrente

**Tabela 1.** Perda de capacidade de material ativo e correspondentes reduções de espessura ou porosidade e concentração

Perda de PAM (%)	L (mm)	$\epsilon/c\text{H}_2\text{SO}_4$ (mol L <sup>-1</sup> )
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

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 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 4 (a).

O mesmo ocorre para a concentração de eletrólito porque a difusividade é uma função deste, figura 4 (b). Embora as reduções do material ativo tenham sido as mesmas para o descolamento de PAM e sulfatação, figura 4 (c) e (d), 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



**Figura 4.** 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

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.

A figura 5 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. A figura 5 (a) e (b) mostra 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 5 (c), 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 entre região externa e interna mais para o centro do eletrodo. A evolução da sulfatação, figura 5 (d), 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 prevalecente de envelhecimento do material ativo do eletrodo positivo.

A figura 6 mostra as correntes de fluxo médio de eletrólito que passam pela fronteira entre a

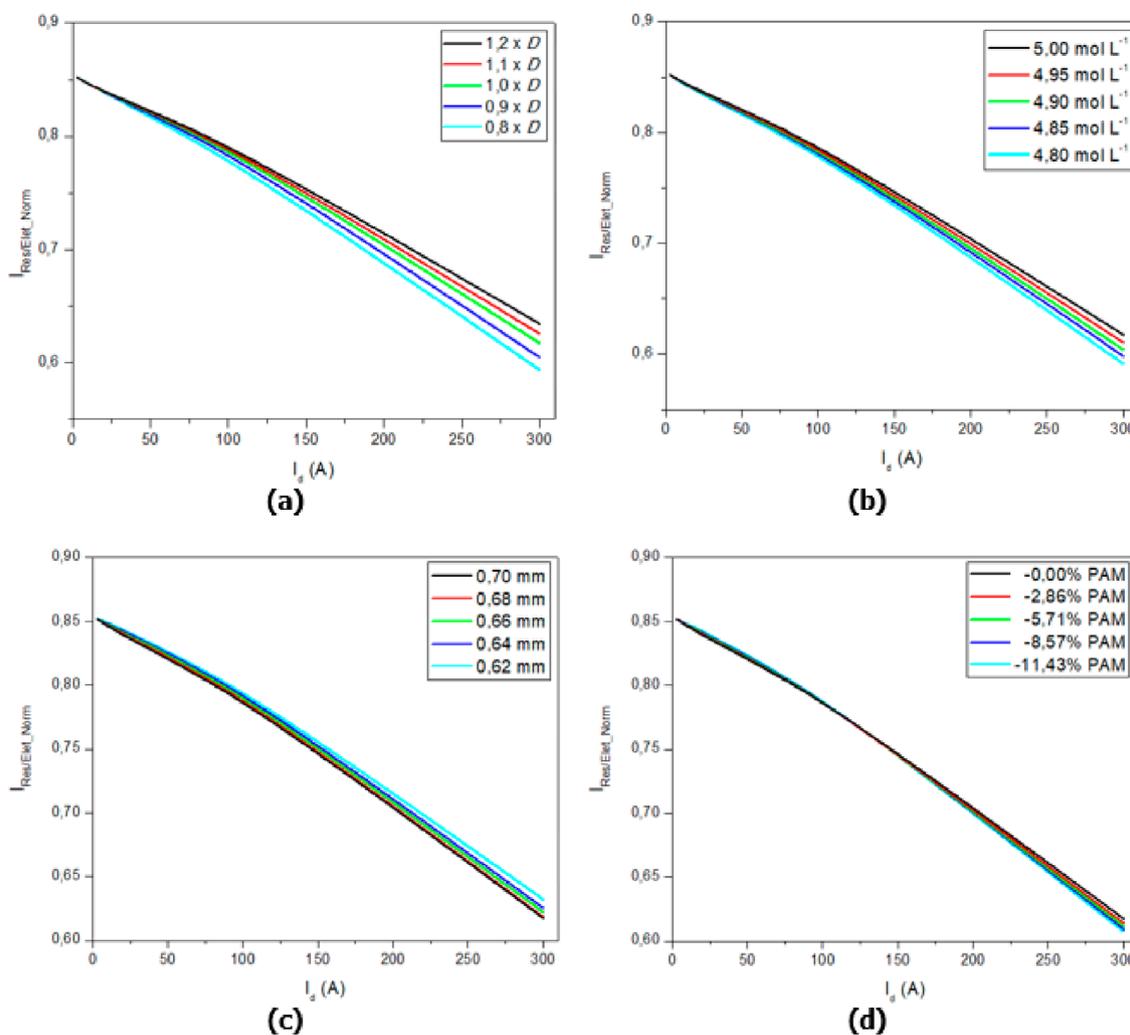
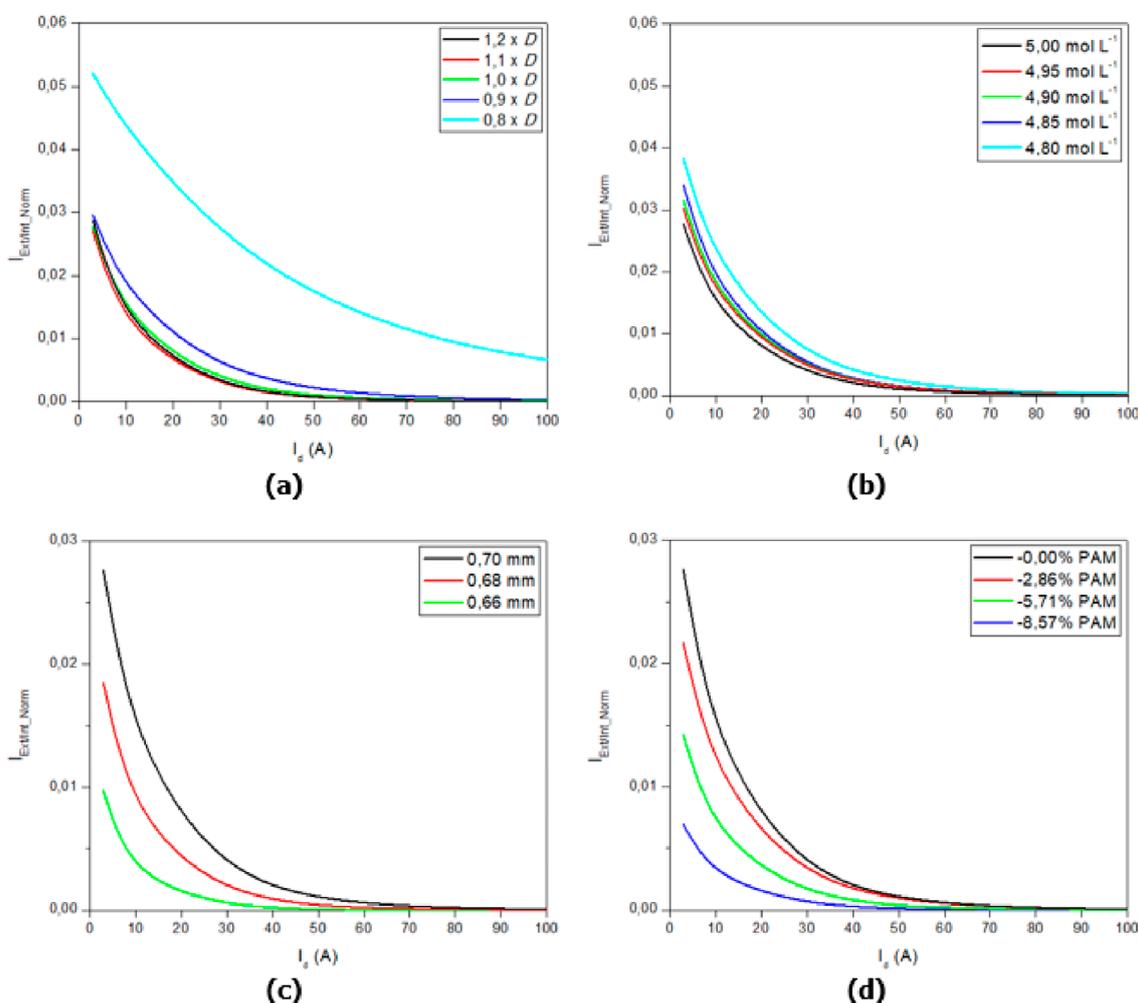


Figura 5.  $\bar{i}_{Res/Elet\_Norm}$ , alterando (a) a difusividade e (b) a concentração inicial do eletrólito, e simulando a perda de PAM por (c) redução da espessura do eletrodo e (d) sulfatação

zona externa e a interna do eletrodo, normalizadas pela corrente de descarga,  $\bar{I}_{Res/Elet\_Norm}$ . Tanto para a difusividade quanto para a concentração, figura 6 (a) e (b), a  $\bar{I}_{Res/Elet\_Norm}$  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 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 6 (c) mostra que quanto mais intenso o descolamento de PAM menor a . Isso porque a redução da espessura do eletrodo desloca a fronteira a 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 6 (d), 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.



**Figura 6.**  $\bar{I}_{Ext/Int\_Norm}$ , 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

## 5. Conclusão

Empregando um modelo eletroquímico 1D encontramos que as capacidades das metades interna e externa, dos eletrodos positivos das células de LABs, reduzem com a corrente de descarga com decaimento exponencial, porém com dinâmicas bem distintas. 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 ExpDec2, 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.

Um método empregando a equação de decaimento exponencial de duas fases para estimar a capacidade da bateria e o SOC é objeto de pedido de patente no processo BR1020190262095 no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

## Agradecimento

Os autores agradecem ao Prof. E. C. Pereira, que possibilitou o uso do software COMSOL *Multiphysics*®.

## Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> Xu, Q.; Zhao, T. S. Fundamental models for flow batteries. *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, *49*, 40. [CrossRef]

<sup>2</sup> Shen, Y. Hybrid unscented particle filter based state-of-charge determination for lead-acid batteries. *Energy* **2014**, *74*, 795. [CrossRef]

<sup>3</sup> May, G. J.; Davidson, A.; Monahov B. Lead batteries for utility energy storage: A review. *Journal of Energy Storage* **2018**, *15*, 145. [CrossRef]

<sup>4</sup> Joey J. Em *Lead-acid battery technologies: Fundamentals, materials and applications*; Jung J.; Zhang L.; Zhang J.; CRC Press: Boca Raton, 2016, cap. 1.

<sup>5</sup> Banguero E.; Correcher A.; Pérez-Navarro Á.; García E.; Aristizabal A. Diagnosis of a battery energy storage system based on principal component analysis. *Renewable Energy* **2020**, *146*, 2438. [CrossRef]

<sup>6</sup> Wei J.; Dong G.; Chen Z. *Energy Procedia: 10th International Conference on Applied Energy (ICAE2018)*, Hong Kong, China, 2019. [CrossRef]

<sup>7</sup> Merla Y.; Wu B.; Yufit V.; Martinez-Botas R. F.; Offer G. J. An easy-to-parameterise physics-informed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design, diagnosis, and degradation. *Journal of Power Sources* **2018**, *384*, 66. [CrossRef]

<sup>8</sup> Feng F.; Hu X.; Hu L.; Hu F.; Li Y.; Zhang L. Propagation mechanisms and diagnosis of parameter inconsistency within Li-Ion battery packs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *112*, 102. [CrossRef]

<sup>9</sup> Duong V. H.; Tran N. T.; Choi W.; Kim D. State Estimation Technique for VRLA Batteries for Automotive Applications. *Journal of Power Electronics* **2016**, *16*, 238. [CrossRef]

<sup>10</sup> Sun Y.; Jou H.; Wub J. Auxiliary diagnosis method for lead-acid battery health based on sample entropy. *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 2250. [CrossRef]

<sup>11</sup> Li Y.; Liu K.; Foley A. M.; Zülke A.; Berecibar M.; Nanini-Maury E.; Van Mierlo J.; Hoster H. E. Data-driven health estimation and lifetime prediction of lithium-ion batteries: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *113*, 1. [CrossRef]

<sup>12</sup> Brik K.; ben Ammar F. Causal tree analysis of depth degradation of the lead acid battery. *Journal of Power Sources* **2013**, *228*, 39. [CrossRef]

<sup>13</sup> Pastor-Fernández C.; Yu T. F.; Widanage W. D.; Marco J. Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *109*, 138. [CrossRef]

- <sup>14</sup> Zhang Y.; Du X.; Salman M. Battery state estimation with a self-evolving electrochemical ageing model. *Electrical Power and Energy Systems* **2017**, *85*, 178. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Wang Y.; Tian J.; Chen Z.; Liu X. Model based insulation fault diagnosis for lithium-ion battery pack in electric vehicle. *Measurement* **2019**, *131*, 443. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Li X.; Wang Z. A novel fault diagnosis method for lithium-ion battery packs of electric vehicles. *Measurement* **2018**, *116*, 402. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Zhao Y.; Liu P.; Wang Z.; Zhang L.; Hong J. Fault and defect diagnosis of battery for electric vehicles based on big data analysis methods. *Applied Energy* **2017**, *207*, 354. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Ma Z.; Wang Z.; Xiong R.; Jiang J. A mechanism identification model based state-of-health diagnosis of lithium-ion batteries for energy storage applications. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *193*, 379. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Cadini F.; Sbarufatti C.; Cancelliere F.; Giglio M. State-of-life prognosis and diagnosis of lithium-ion batteries by data-driven particle filters. *Applied Energy* **2019**, *235*, 661. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Wei J.; Dong G.; Chen Z. Lyapunov-based state of charge diagnosis and health prognosis for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2018**, *397*, 352. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Sun Z.; Liu P.; Wang Z. Real-time fault diagnosis method of battery system based on Shannon entropy. *Energy Procedia: The 8th International Conference on Applied Energy (ICAE2016)*, Beijing, China, 2017. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Khaleghi S.; Firouz Y.; Van Mierlo J.; Van den Bossche P. Developing a real-time data-driven battery health diagnosis method, using time and frequency domain condition indicators. *Applied Energy* **2019**, *255*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Zhang Y. Z.; Xiong R.; He H.; Qu X.; Pecht M. Aging characteristics-based health diagnosis and remaining useful life prognostics for lithium-ion batteries. *eTransportation* **2019**, *1*, 100004. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Sun Y.; Jou H.; Wu J.; Wu K. Auxiliary health diagnosis method for lead-acid battery. *Applied Energy* **2010**, *87*, 3691. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Sadabadi K. K.; Ramesh P.; Tulpule P.; Rizzoni G. Design and calibration of a semi-empirical model for capturing dominant aging mechanisms of a PbA battery. *Journal of Energy Storage* **2019**, *24*, 100789. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Lyu C.; Lai Q.; Ge T.; Yu H.; Wang L.; Ma N. A lead-acid battery's remaining useful life prediction by using electrochemical model in the Particle Filtering framework. *Energy* **2017**, *120*, 975. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Bode H.; *Lead-acid batteries*, Wiley: Princeton, 1977.
- <sup>28</sup> Cugnet M.; Liaw B. Y. *Em Lead-acid battery technologies: Fundamentals, materials and applications*; Jung J.; Zhang L.; Zhang J.; CRC Press: Boca Raton, 2016, cap. 9.
- <sup>29</sup> Tenno A.; Tenno R.; and Suntio T. Charge-discharge behaviour of VRLA batteries: model calibration and application for state estimation and failure detection. *Journal of Power Sources* **2001**, *103*, 42. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Newman J. S.; Tobias C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *Journal of Electrochemical Society* **1962**, *109*, 1183. [[Link](#)]
- <sup>31</sup> Cugnet M.; Laruelle S.; Grugeon S.; Sahut B.; Sabatier J.; Tarascon J.; Oustaloup A. A mathematical model for the simulation of new and aged automotive lead-acid batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, A974. [[Link](#)]
- <sup>32</sup> Baert D.; Vervaet A. Lead-acid battery model for the derivation of Peukert's law. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 3491. [[Link](#)]
- <sup>33</sup> Simonsson D. A mathematical model for the porous lead dioxide electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* **1973**, *3*, 261. [[Link](#)]
- <sup>34</sup> Vijayasekaran B.; Basha C. A. Shrinking core discharge model for the negative electrode of a lead-acid battery. *Journal of Power Sources* **2006**, *158*, 710. [[CrossRef](#)]