

Investigação das Limitações de Transporte de Massa em Baterias de Íons de Lítio: Uma Análise da Influência da Tortuosidade via Correlação de Bruggeman

A.J.F.BIHAIN¹, R.G.FREITAS²

¹Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Brasil
(anajubihain9@gmail.com)

²Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Brasil

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo eletroquímico unidimensional isotérmico de uma bateria de íons de lítio utilizando o software COMSOL Multiphysics®. A modelagem fundamenta-se na abordagem Pseudo-Bidimensional (P2D), considerando o transporte de carga e massa nas fases sólida e eletrolítica através da cinética de Butler-Volmer. Investigou-se o desempenho da célula, composta por eletrodos de grafite e óxido de manganês de lítio (LiMn_2O_4), sob condições específicas de porosidade ($\epsilon = 0,63$) e expoente de Bruggeman ($p=3,3$). As simulações, realizadas via método de elementos finitos, analisaram o comportamento da bateria em diferentes taxas de descarga (C-rates). Os resultados evidenciaram que o aumento da taxa de corrente provoca quedas acentuadas na tensão da célula e redução da capacidade específica devido às polarizações ôhmica e de concentração. Identificou-se que a resistência iônica no eletrólito é a principal fonte de polarização da célula. O modelo fornece uma base robusta para estudos internos de dinâmica eletroquímica, com etapas futuras voltadas à calibração experimental em parceria com a UNICAMP.

Palavras-chave: Baterias de íons de lítio; Modelo P2D; COMSOL Multiphysics®; Eletrodos Porosos; Polarização.

1. INTRODUÇÃO

As baterias de íons de lítio consolidaram-se como a principal tecnologia de armazenamento eletroquímico de energia para eletrônicos portáteis e veículos elétricos devido à sua elevada densidade energética e vida útil prolongada. O princípio de funcionamento baseia-se na intercalação reversível de íons de lítio entre dois eletrodos porosos durante os ciclos de carga e descarga. Contudo, os fenômenos internos, que envolvem transporte de massa e carga em microescala, são de difícil observação experimental direta.

Nesse contexto, a modelagem matemática torna-se uma ferramenta indispensável para a otimização de sistemas de armazenamento. O objetivo deste trabalho é utilizar um modelo computacional implementado no COMSOL Multiphysics® para simular o comportamento eletroquímico de uma célula de grafite/óxido de manganês de lítio, analisando o impacto das limitações de transporte sobre o desempenho global da bateria.

2. METODOLOGIA

A simulação foi desenvolvida utilizando a interface *Lithium-Ion Battery* do módulo *Battery Design* do COMSOL Multiphysics®. A geometria adotada é unidimensional, representando a seção transversal da célula composta pelo eletrodo negativo (grafite), separador e eletrodo positivo (LiMn_2O_4). O modelo baseia-se na teoria do eletrodo poroso de Doyle, Fuller e Newman (P2D), que descreve o sistema como duas fases contínuas interpenetrantes: uma sólida condutora eletrônica e uma eletrolítica condutora iônica.

As propriedades efetivas de transporte no meio poroso foram corrigidas pela relação de Bruggeman, conforme a Equação (1):

$$\sigma_{eff} = \sigma \epsilon^{\rho} \quad (1)$$

Onde σ é a condutividade do material puro, ϵ é a porosidade e ρ o expoente de Bruggeman. Para este estudo, foram utilizados os parâmetros $\epsilon = 0,63$ e $\rho = 3,3$, aplicados tanto à condutividade quanto ao coeficiente de difusão efetivo. As equações governantes, incluindo a conservação de massa no eletrólito e a segunda lei de Fick para a difusão sólida nas partículas esféricas, foram resolvidas via método de elementos finitos em regime transiente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de descarga obtidas para a taxa de 0,1 C (Figura 1) apresentam um patamar de tensão estável, o que é favorecido pela elevada porosidade adotada $\epsilon = 0,63$. No entanto, a análise comparativa com taxas superiores revela que o aumento da densidade de corrente intensifica as polarizações ôhmica e de concentração. Esse fenômeno é exacerbado pelo ajuste do expoente de Bruggeman para 3,3, valor que impõe uma tortuosidade superior à prevista pelo modelo padrão de esferas ($\rho = 1,5$).

A distribuição radial de concentração de lítio nas partículas (Figura 2) confirma a existência de gradientes significativos entre a superfície e o centro do material ativo. Esse perfil evidencia que a taxa de intercalação na interface supera a capacidade de redistribuição interna por difusão sólida, caracterizando-a como um gargalo cinético, especialmente em tempos avançados de descarga (1800 s).

No eletrólito, os perfis espaciais de concentração (Figura 3) mostram uma depleção iônica no eletrodo negativo e acúmulo no positivo. Esses gradientes são a origem da polarização de concentração, que contribui diretamente para a queda de tensão da célula. A magnitude dessas perdas é influenciada pela tortuosidade do meio; conforme discutido por TJADEN et al. (2016), a correlação de Bruggeman frequentemente subestima o fator de tortuosidade em microestruturas heterogêneas e anisotrópicas, como o ânodo de grafite. O uso de um expoente de 3,3 neste trabalho visa, portanto, aproximar o modelo da realidade física de eletrodos reais, onde a geometria das partículas não é perfeitamente esférica.

A análise das perdas de potencial (Figura 4) ratifica que a resistência iônica no eletrólito é a contribuição dominante para o sobrepotencial total. Enquanto o potencial na fase sólida apresenta variações devido à alta condutividade eletrônica, o gradiente de potencial no eletrólito é acentuado. Esse comportamento valida a hipótese de que a otimização do transporte iônico, através do controle da porosidade e da tortuosidade, é o caminho mais eficaz para aumentar a eficiência energética de baterias de íons de lítio.

Figura 1 – Curvas de Descarga.

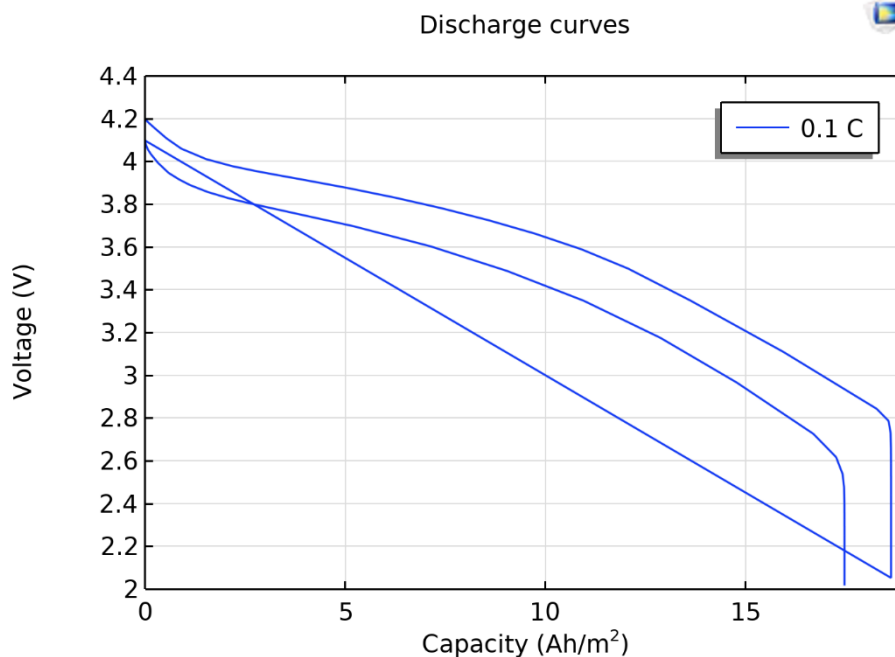


Figura 2 – Concentração nas Partículas

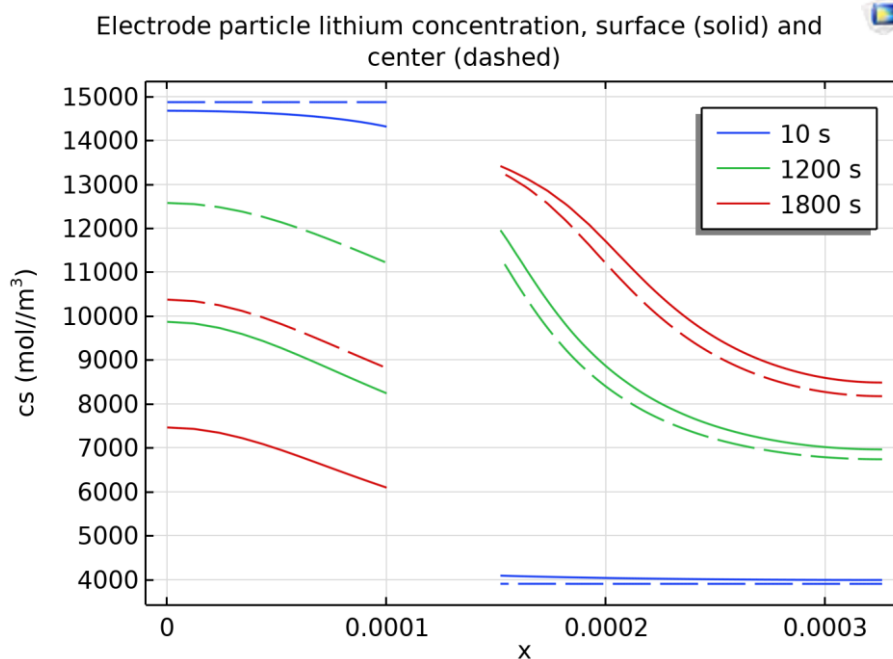
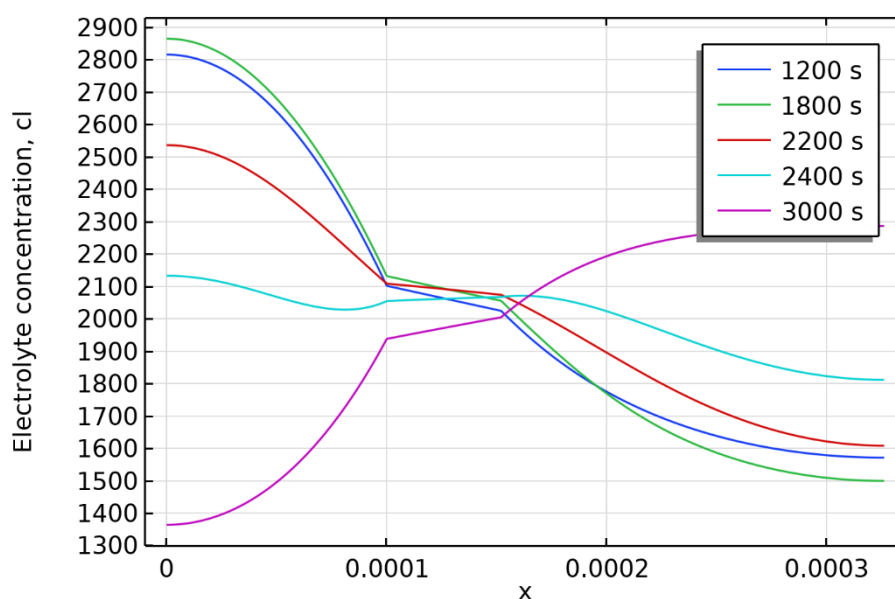


Figura 3 – Concentração no Eletrólito

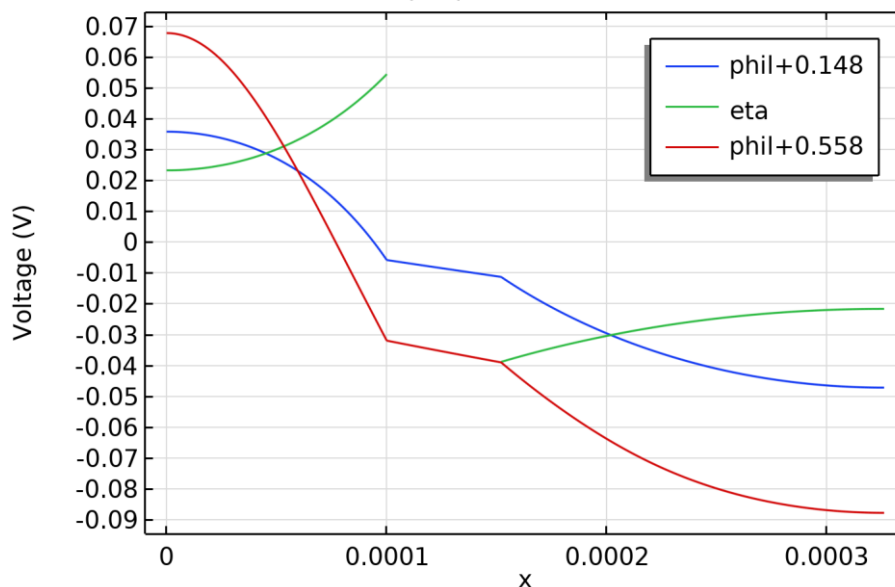
Line Graph: Electrolyte salt concentration (mol/m³)



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Figura 4 – Perdas de Tensão/Sobrepotencial

Line Graph: phil+0.148 (V) Line Graph: Overpotential (V)
Line Graph: phil+0.558 (V)



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

4. CONCLUSÕES

A modelagem computacional demonstrou que, embora a elevada porosidade $\epsilon = 0,63$ favoreça o transporte iônico, a adoção de um expoente de Bruggeman ajustado $\rho = 3,3$ é necessária para representar a complexidade geométrica e a tortuosidade real dos eletrodos. Os resultados confirmam que a resistência iônica no eletrólito permanece como predominante para o desempenho da célula, superando as perdas de ativação e a condução na fase sólida. Conclui-se que a correlação padrão de

Bruggeman, se não calibrada, tende a subestimar a tortuosidade em materiais heterogêneos como o grafite. Assim, este modelo estabelece que a otimização de baterias de íons de lítio exige um ajuste rigoroso dos parâmetros de transporte efetivo, servindo como base para a validação experimental planejada com dados da UNICAMP.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), ao Centro de Estudos de Energia e Petróleo (CEPETRO) e ao Laboratório Computacional de Materiais (LCM) pelo apoio institucional e fomento à pesquisa.

REFERÊNCIAS

DOYLE, M., FULLER, T. F., NEWMAN, J., 1993, "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell", Journal of The Electrochemical Society, v. 140, n. 6, pp. 1526-1533. doi: 10.1149/1.2221597. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2221597>.

GALLAWAY, J. W., 2017, "Lithium-ion battery modeling", Electrochemical Society Interface, v. 26, n. 2, pp. 51-54. doi: 10.1149/2.F05173if. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.F05173if>.

KIM, J., MALLARAPU, A., SANTHANAGOPALAN, S., NEWMAN, J., 2023, "A robust numerical treatment of solid-phase diffusion in pseudo two-dimensional lithium-ion battery models", Journal of Power Sources, v. 562, pp. 232651. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232651. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232651>.

TJADEN, B., COOPER, S. J., BRETT, D. J. L., KRAMER, D., SHEARING, P. R., 2016, "On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems", Current Opinion in Chemical Engineering, v. 12, pp. 44-51. doi: 10.1016/j.coche.2016.02.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.02.006>.

ZÜLKE, A., et al., 2021, "Parametrisation and use of a predictive Doyle-Fuller-Newman model for a high-energy NCA/Gr-SiOx lithium-ion battery", Journal of The Electrochemical Society, v. 168, n. 10, pp. 100504. doi: 10.1149/1945-7111/ac2e0d. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2e0d>.