

Baterias de íons lítio para veículos elétricos

Li-ion batteries for electric vehicles

Célia Aparecida Lino dos Santos^{a*}

^a Laboratório de Corrosão e Proteção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: clsantos@ipt.br

Palavras-chave:

baterias de íons Li; veículo elétrico; química das baterias.

Keywords:

Li-ion batteries; electric vehicles; chemistry of batteries.

Resumo

A mobilidade dos dispositivos eletroeletrônicos e as ações voltadas à sustentabilidade e à economia de recursos naturais têm sido agentes do desenvolvimento de tecnologias ligadas à produção e ao armazenamento de energia. Cita-se, como exemplo, o grande consumo dos aparelhos celulares, laptops e, mais recentemente, a introdução dos veículos elétricos no mercado internacional. As baterias de íons lítio são as mais empregadas por atender a essas demandas, devido ao seu elevado potencial elétrico e baixo peso (baixa massa). O desenvolvimento de baterias à base de lítio teve início por volta de 1970 quando se utilizavam anodos de lítio metálico. Como o lítio no estado metálico é muito reativo, as primeiras baterias não se mostraram seguras. Em 1980, os estudos se concentraram em desenvolver baterias que utilizassem os íons lítio e, em 1990, já havia aparelhos celulares utilizando as baterias de íons lítio. Desde então, os esforços foram direcionados para desenvolver materiais e compostos mais versáteis que suportassem o maior ciclo de carga possível. Em 2017, os fabricantes de veículos elétricos optaram, em sua maioria, por utilizar as baterias à base de LiNiMnCoO_2 , enquanto os chineses empregam as baterias à base de LiFePO_4 . A fronteira do desenvolvimento das baterias de lítio está em produzir um eletrólito sólido eficaz para tornar segura a utilização comercial da bateria com anodo de lítio metálico (como foi proposto em 1970) sem riscos de explosões porque é na forma de eletrodo metálico que se extrai a maior quantidade de energia do elemento lítio.

Abstract

The mobility of electro-electronic devices and the actions related to the sustainability and to the saving of natural resources are what have pushed ahead the development of technologies linked to the production and to the storage of energy. Excellent examples of this would be the enormous usage of mobile phones, laptops and recently, the introduction of electric vehicles in the international market. Li-ion

batteries are mostly used to meet the energy consumption of these devices due to their high electric potential and low weight. The development of Li-based batteries began around 1970 during the period in which Li-metallic anodes were used. These first batteries were not safe because the metallic Li is very reactive. In 1980, studies focused on the development of a Li-ion battery instead of Li-metallic and, in 1990, there were already cell phones using Li-ion batteries. Since then, efforts have been made to develop more versatile materials and compounds which withstand larger charge cycles. In 2017, electric vehicle manufacturers opted mostly to the use of LiNiMnCoO_2 -based batteries, with Chinese vehicles employing LiFePO_4 -based batteries. The development boundary of Li batteries is in producing an effective solid electrolyte to guarantee the safe commercial use of the battery with Li metallic anodes (as proposed in 1970) without the risk of explosions due to the form of a metallic electrode where the largest amount of energy is extracted from the Li element.

1 Introdução

A mobilidade e a portabilidade de dispositivos eletrônicos tem sido a tônica da sociedade deste século. Por exemplo, relógios, aparelhos de telefone celular, *laptops*, aparelhos auditivos, veículos de passeio ou de transporte público necessitam de energia. As baterias fornecem energia e, quanto menores elas forem, mais versáteis serão os aparelhos que nos cercam.

A comercialização de veículos elétricos que empregam baterias de íons lítio tem crescido nesses últimos cinco anos e países europeus já anunciaram que pretendem cessar a produção de veículos à combustão até 2040, sendo a Noruega até 2025, a Alemanha até 2030 e Reino Unido até 2040 (ZHAO, 2018).

Com a substituição dos veículos à combustão por veículos híbridos ou totalmente elétricos, o perfil da indústria automobilística encontra-se em plena redefinição e estão sendo criadas oportunidades de prestação de serviços, pesquisa, desenvolvimento e inovação.

O Boletim AutoData-Tecnologia (2017), publicado pela Federação de Distribuição de Veículos Automotores (FENABRAVE), relata que a queda do preço das baterias será de fundamental importância para o crescimento da produção dos veículos elétricos e que as baterias de íons lítio terão seus menores preços entre 2025 e 2029. A próxima década trará consigo uma grande mudança de comportamento no que se refere aos veículos de transporte particular ou em massa.

A Europa busca reduzir suas emissões de carbono e tem adotado o carro elétrico como um dos caminhos para alcançar seus objetivos (ZHAO, 2018). O Brasil, por sua vez, possui uma importante fonte de energia renovável que é o etanol e, para o caso brasileiro, o desenvolvimento de um carro híbrido com motor elétrico e com motor à combustão, empregando etanol, mostra-se como um caminho interessante, segundo Romio (2017, p. 6-7).

A possibilidade de desenvolver fontes de energia com pequenas dimensões e elevados valores de potencial torna a bateria de íons lítio um sistema de interesse tecnológico. As pesquisas buscam aumentar a estabilidade dos seus eletrodos (polos positivo e negativo) e ampliar o valor de potencial da bateria.

O atual contexto, que envolve mobilidade e energia, motivou a realização de uma revisão bibliográfica sobre baterias de íons lítio para veículos elétricos, concretizada por meio do Projeto de Capacitação N°500445A. O presente artigo apresenta os principais tópicos dessa revisão.

2 Metodologia

A revisão bibliográfica abrangeu as bases de dados a seguir:

- *ISI Web of Knowledge*;
- *Scopus*;
- *Scielo*;
- Repositórios digitais de dissertações e teses.

As palavras-chave utilizadas como estratégias de busca nas bases de dados de artigos, patentes e livros foram as seguintes:

- *"Li-ion*" and "battery" and "electric vehicle"*;
- *"Li-ion*" and "battery" and "cathode material and Nb"*;
- *"Li-ion*" and "battery" and "anode material and Nb"*.

3 Desenvolvimento

3.1 Veículos elétricos

O desenvolvimento de veículos elétricos no Brasil foi tímido porque a política pública adotada para enfrentar a crise do petróleo, na década de 1970, foi o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Apesar do esforço para o desenvolvimento do carro a álcool e do sucesso alcançado, destaca-se o protótipo nacional Gurgel Itaipu movido à bateria de chumbo-ácido, com motor elétrico de 3,2 kW (4,2 cv), velocidade máxima de 50 km/h, autonomia entre 60 km e 80 km (VAZ; BARROS; CASTRO, 2015).

As limitações de desempenho do Gurgel Itaipu, muito em função do grande peso¹ das baterias de chumbo-ácido, além do elevado preço em comparação aos veículos com motor à combustão, desestimularam a disseminação do primeiro veículo elétrico nacional (VAZ; BARROS; CASTRO, 2015).

O veículo elétrico voltou a ser cogitado a partir da Conferência Rio-92 (ECO-92), evento organizado pela Organização das Nações Unidas (ONU), no Rio de Janeiro, que despertou a conscientização global pela melhoria da qualidade do ar nas cidades, pela redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE) e pela substituição de combustíveis fósseis por energias alternativas. O efeito sobre o setor automotivo foi a busca por veículos, energeticamente, mais eficientes e com menor impacto ambiental, retomando o interesse pela eletrificação veicular (VAZ; BARROS; CASTRO, 2015).

Em 1997, o Japão lançou o primeiro veículo híbrido produzido em massa, o Toyota Prius, com o objetivo de reduzir os GEE, enquanto, no Brasil, durante a primeira década dos anos 2000, desenvolveram-se os veículos *flex-fuel* cujo motor à combustão utiliza gasolina ou etanol combustível. Esses veículos tornaram-se os mais licenciados entre os veículos leves no nosso país (VAZ; BARROS; CASTRO, 2015).

Além do desenvolvimento do carro *flex-fuel*, nosso país se dedicou ao desenvolvimento do veículo elétrico por meio da empresa Itaipu Binacional. Em seu site, www.itaipu.gov.br, foi publicada notícia sobre a entrega de um veículo elétrico e dois eletropostos ao Ministério de Minas e Energia, em 01.06.2017. Essa reportagem traz, além da entrega do veículo, a trajetória desse projeto que adotou a bateria conhecida no mercado como Zebra², de fabricação suíça, que foi nacionalizada durante o decorrer dos trabalhos (ITAIPU BINACIONAL, 2017).

¹ A denominação peso é empregada como sinônimo de massa na área de baterias. Apesar de se ter o conhecimento que peso e massa são conceitos diferentes, na prática, o setor de baterias utiliza em seu vocabulário específico a palavra peso ao se referir à massa das baterias. Nesse artigo, o termo peso será empregado como sinônimo de massa.

² As baterias do tipo *Zeolite Battery Research Africa Project* (Zebra), também chamadas de baterias de sódio-níquel, utilizam cloreto de níquel fundido como eletrólito e sódio metálico com catodo. Operam em temperaturas altas, entre 250 °C e 300 °C, para manter o sal no estado líquido. Apesar do seu isolamento térmico, a bateria consome energia para compensar a perda de calor para o ambiente. Essas baterias são fabricadas apenas por uma empresa, a FZ Sonick (LI et al., 2013; CASTRO; BARROS; VEIGA, 2013).

Kempton e Kubo (2000) citam que o aumento da produção de veículos elétricos utilizando baterias não acarretaria, necessariamente, um aumento da produção de energia elétrica se os *electric-drive vehicles* (EDVs) fossem recarregados em momentos de baixa demanda, como por exemplo, durante a noite. Os autores consideraram possível reduzir a demanda do fornecimento no período de pico de consumo de energia se os EDVs forem conectados à rede para permitir a descarga da energia armazenada em suas baterias durante os períodos de pico de demanda. Essa abordagem foi sugerida por Kempton e Letendre (1997, 1999 apud KEMPTON; KUBO, 2000), que calcularam o valor econômico dos veículos elétricos à bateria, tornando-os uma fonte de eletricidade nos períodos de pico. Kempton e Letendre concluíram que nos Estados Unidos, sob condições adequadas, a disseminação dos carros elétricos poderia promover um custo-benefício para a concessionária de energia elétrica, bem como para o proprietário do veículo.

Segundo Kempton e Kubo (2000), a segurança energética nos anos 2000, no Japão, era mais grave do que nos Estados Unidos, principalmente, devido à escassez de recursos. O governo japonês, nos anos 2000, já estava envolvido em vários programas de energia renovável, como a geração de energia solar (fotovoltaica). Visto que a energia nuclear é gerada com produção constante, o armazenamento da energia em EDVs melhoraria o seu aproveitamento e equilibraria os altos e baixos da demanda produção de energia solar que, intrinsecamente, possui picos de geração. Os EDVs surgiram como uma maneira promissora de adicionar armazenamento ao sistema elétrico.

Kempton e Kubo (2000) concluíram que o desempenho das baterias da época, do tipo metal-hidreto metálico (NiMH), não alcançavam os valores de energia necessários para que elas fornecessem energia ao sistema elétrico, porém, com a evolução da capacidade das baterias e, também, com a queda dos seus preços, os EDVs seriam importantes para a mobilidade urbana com baixa ou nenhuma emissão dos gases do efeito estufa, assim como para o gerenciamento do sistema de distribuição de energia elétrica.

O trabalho de Kempton e Kubo (2000) exemplificou qual era o panorama do desenvolvimento dos veículos elétricos em países como os Estados Unidos e o Japão em 2000.

As baterias se desenvolveram durante os anos seguintes e as de íons lítio substituíram as de NiMH. O desafio atual é viabilizar a integração dos veículos elétricos às redes de distribuição de energia em diversos países (MOHITI; MONSEF; LESANI, 2019).

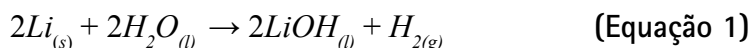
A bateria do veículo elétrico (à base de íons lítio) é composta pela associação de várias unidades (células galvânicas) de modo a alcançar a tensão e a corrente necessária para cada projeto de veículo elétrico.

O gerenciamento do funcionamento dessas células é feito por um sistema denominado Sistema de Controle e Monitoração da Bateria (*Battery Management System* – BMS). Trata-se de um circuito eletrônico que controla a operação das células individualmente, buscando evitar condições de risco como sobrecarga, subcarga, temperatura elevada e curto-circuito externo. Se um dos limites for ultrapassado, o circuito eletrônico desabilita a bateria, prevenindo a ocorrência de acidentes. Em geral, a faixa de tensão de uma bateria para veículos elétricos varia entre 300 V e 600 V, com capacidade que depende da potência e autonomia do sistema. Para se obter a tensão e a potência definida para o veículo, empregam-se células de lítio interligadas em série e/ou em paralelo, sendo que, nessa última configuração, pode haver um desequilíbrio da tensão entre elas, acarretando uma diminuição da capacidade e da vida útil da bateria (HANNAN et al., 2017; ROSOLEM; BECK; RIBEIRO, 2012).

As baterias de íons lítio têm sido as mais bem aceitas pelos vários modelos de veículos elétricos pelo seu elevado potencial elétrico e baixo peso. Seu preço está em queda desde 2010, quando custava US\$ 1 000,00/kW.h. Em 2018, seu valor está em US\$ 400,00/kW.h e a tendência é que se estabilize no valor de US\$ 200,00/kW.h, em 2030 (HANNAN et al., 2018).

3.2 O elemento químico lítio

O elemento químico lítio apresenta destacada reatividade química³, por esse motivo diz-se que o lítio é muito reativo. No estado metálico, ele reage rapidamente com a água formando hidróxido de lítio e gás hidrogênio, de acordo com a **Equação 1** (HOUSECROFT; SHARPE, 2013):



O hidrogênio gasoso oferece perigo devido à sua grande inflamabilidade. O lítio metálico é armazenado em recipiente contendo solvente orgânico para evitar que ele entre em contato com o ar atmosférico e com vapor d'água, prevenindo, assim, o risco de explosão (HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

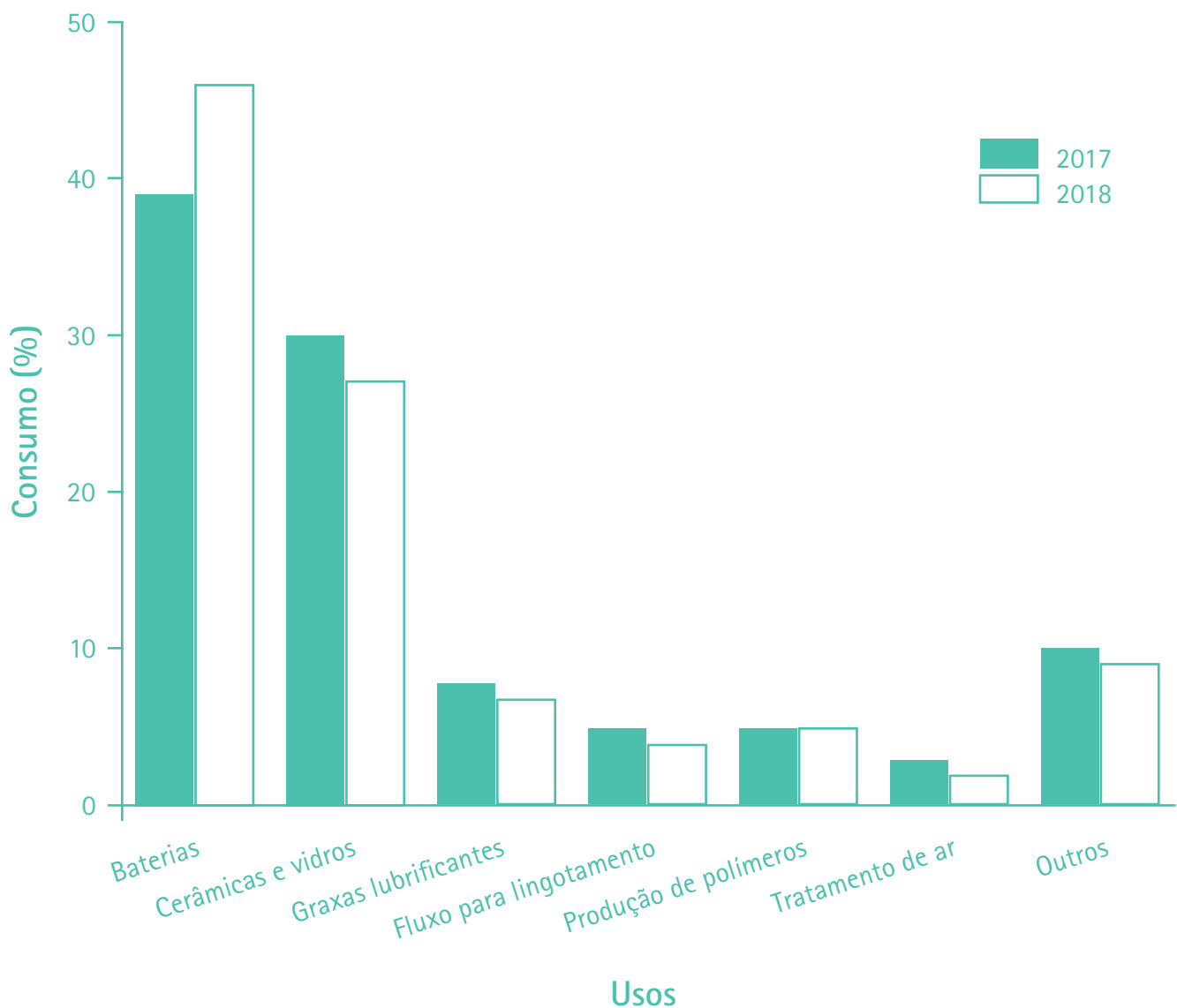
Os compostos comerciais de lítio são obtidos a partir de minerais classificados como aluminossilicatos de lítio: espodumênio, lepidolita, petalita e amblygonita. O mineral petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) foi descoberto por José Bonifácio de Andrada e Silva, em 1800, na ilha de Itö na Suécia (FRANCO-PATROCÍNIO; FREITAS-REIS, 2015). Petalita deriva da palavra grega petalon que significa pétala.

³ Reatividade química é uma propriedade periódica. Os elementos químicos classificados como metais apresentam maior reatividade química do que os elementos químicos classificados como ametais. Os elementos químicos classificados como gases nobres não apresentam reatividade química. Os metais mais reativos concentram-se no grupo 1 da tabela periódica, são os metais alcalinos.

As principais reservas minerais de lítio encontram-se na Argentina, Chile, China e Austrália (UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY, 2017).

Os compostos de lítio são utilizados na produção de diferentes produtos, destacando-se o crescimento da utilização desses compostos para a produção de baterias de 2017 para 2018, segundo os resumos das commodities minerais de 2017 e 2018 gerados pelo *United State Geological Survey - USGS* (2017; 2018), **Figura 1**.

Figura 1 – Comparação do consumo de compostos de lítio utilizados em diferentes produtos nos anos de 2017 e 2018, segundo o USGS



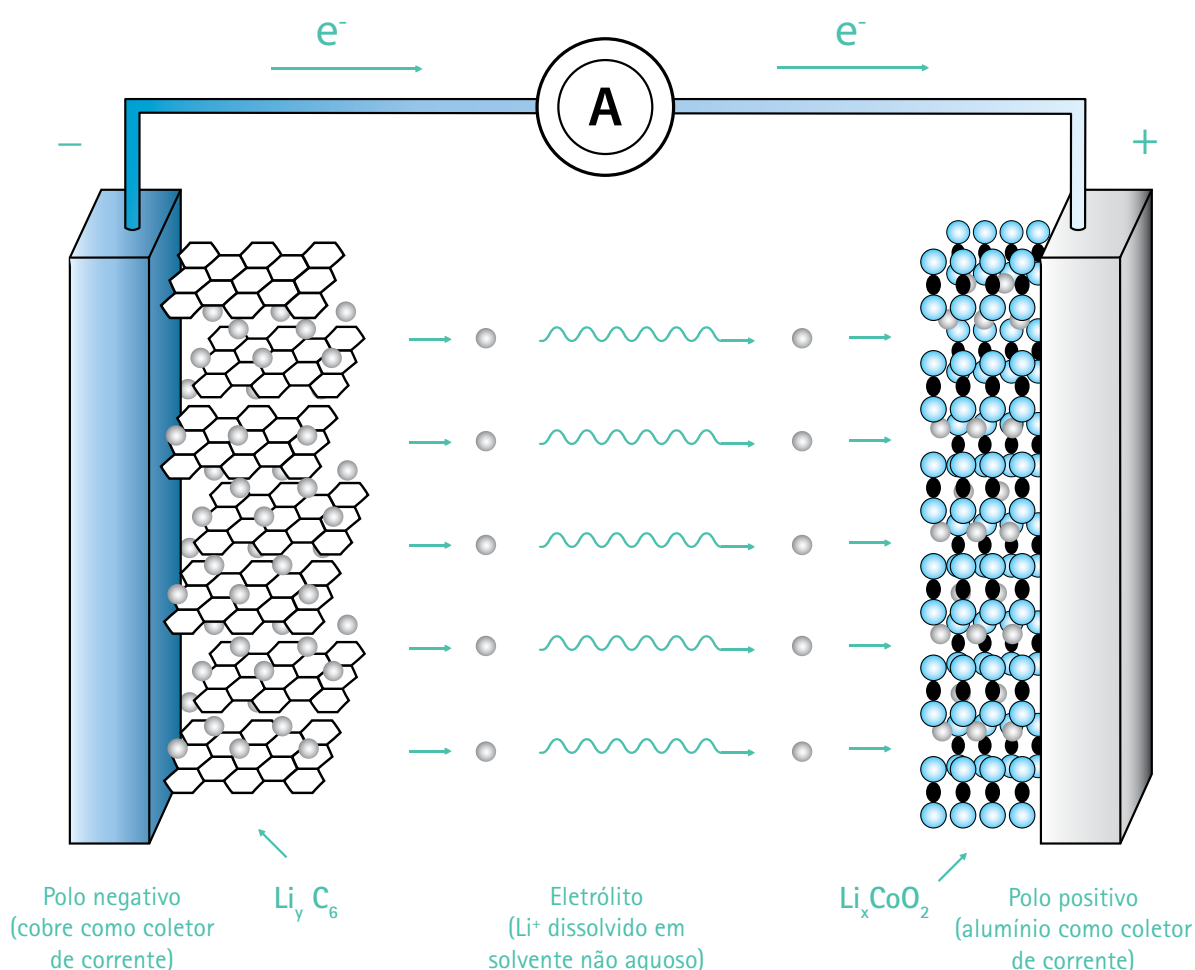
Fonte: elaborado pela autora

Observa-se que houve um crescimento de 7 % no consumo de compostos de lítio para o uso em baterias, que passou de 39 % em 2017 para 46 % em 2018. Houve queda no uso desses compostos para as demais finalidades, exceto para a produção de polímeros que se manteve em 5 %, (Figura 1).

3.3 Baterias de íons lítio

As baterias de íons lítio são denominadas assim por não utilizar o lítio metálico como eletrodo, em vez disso, empregam-se os íons lítio, presentes no eletrólito na forma de sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos. Durante o processo de descarga, os íons lítio migram do material que compõe o anodo até o material do catodo e os elétrons se movem pelo fio do circuito externo (condução eletrônica), Figura 2, (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Figura 2 – Representação esquemática da bateria de íons lítio



Fonte: adaptado de Bocchi, Ferracin e Biaggio (2000)

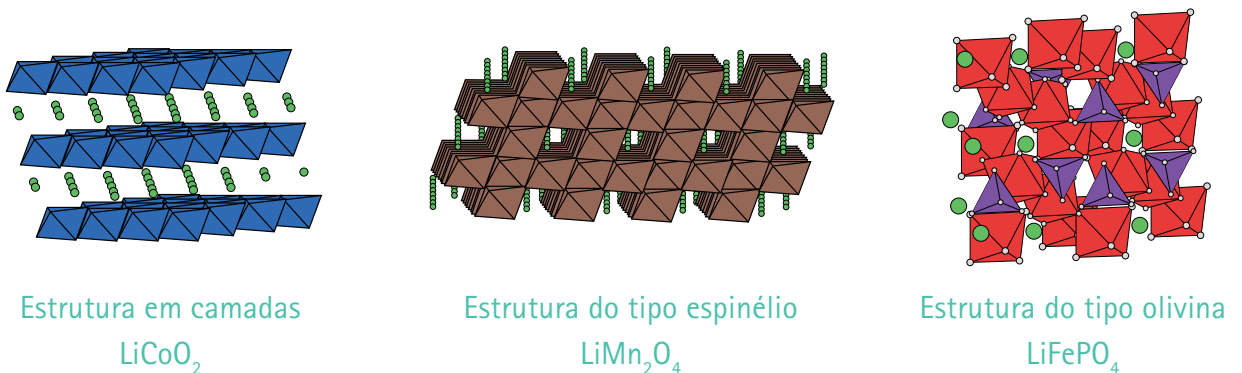
Em essência, o funcionamento da bateria de íons lítio depende dos materiais empregados como anodo e como catodo, de modo a permitir a entrada (intercalação, em inglês *intercalation*) e a saída (desintercalação, em inglês *deintercalation*) dos íons lítio de suas estruturas, de maneira a se estabelecer um transporte reversível dos íons lítio.

Os materiais empregados como anodo e como catodo são compostos de estrutura aberta, denominados de compostos de intercalação, por permitirem a entrada e a saída dos íons lítio.

O anodo da bateria (polo negativo) é composto por uma matriz de carbono que apresenta estrutura lamelar em contato com um coletor de corrente de cobre (folha de cobre). O catodo também necessita de estrutura lamelar, normalmente, encontrada em óxidos de metais de transição litiados como o LiCoO_2 e LiNiO_2 , ou em óxidos do tipo espinélio (LiMn_2O_4) em contato com um coletor de corrente de alumínio (folha de alumínio) (FAGUNDES, 2015).

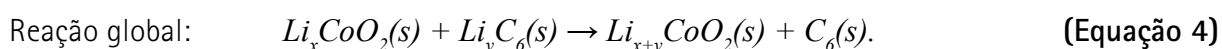
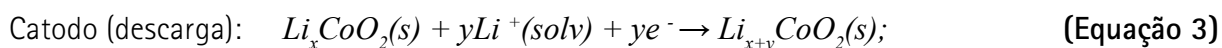
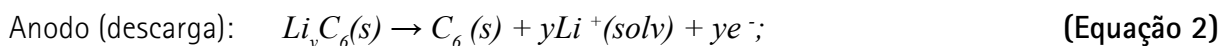
Na **Figura 3**, são apresentados exemplos de óxidos metálicos contendo lítio que são empregados como materiais catódicos nas baterias de íons lítio: estrutura em camadas como o LiCoO_2 ; estrutura do tipo espinélio como o LiMn_2O_4 e estrutura do tipo olivina como o LiFePO_4 (THACKERAY, 2002; BAZITO; TORRESI, 2006).

Figura 3 – Exemplos de estruturas de óxidos de metais de transição contendo lítio utilizados como catodos em baterias de íons lítio. As esferas verdes representam os íons lítio



Fonte: adaptado de Thackeray (2002)

Durante a descarga da bateria (processo espontâneo), ocorre a oxidação do carbono com a desintercalação dos íons lítio do anodo (polo negativo) para o eletrólito; no catodo (considerando-se o Li_xCoO_2 como material catódico) o cobalto se reduz no próprio óxido, o que permite a intercalação dos íons lítio do eletrólito em sua estrutura. A seguir, são apresentadas as **Equações 2, 3 e 4**, relativas aos processos eletroquímicos de descarga da bateria de íons lítio (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000):

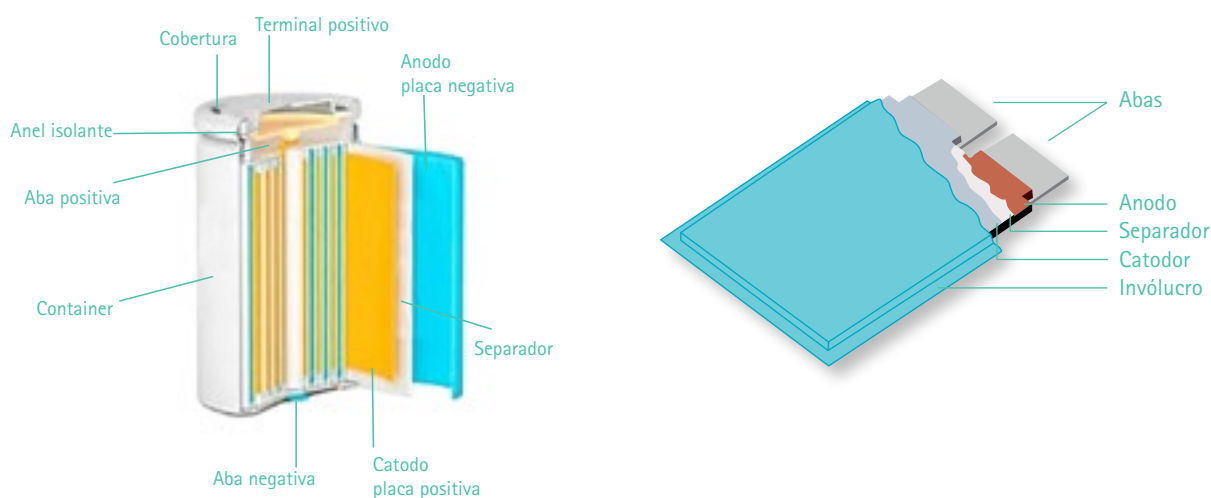


Durante o carregamento da bateria (processo não espontâneo) o catodo sofre oxidação com a desintercalação dos íons lítio para o eletrólito e o anodo sofre redução com a intercalação dos íons lítio do eletrólito para o anodo.

Destaca-se que a bateria é montada descarregada, ou seja, o material do catodo está no estado reduzido com íons lítio intercalados em sua estrutura (FAGUNDES, 2015).

A título de ilustração, apresentam-se, na **Figura 4**, exemplos das configurações físicas que as baterias de íons lítio são produzidas, formatos cilíndrico e empilhado (*stack*) (ZUBI, 2018).

Figura 4 – Representação esquemática de dois exemplos de configuração física das baterias de íons lítio



Fonte: adaptado de Zubi (2018)

3.4 A química das baterias de íons lítio

Os registros do desenvolvimento inicial das baterias de íons lítio datam da década de 1980, segundo Di Pietro, Patriarca e Scrosati (1982). Nessa época, os estudos envolviam o sistema Li/TiS_2 e $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ em eletrólito orgânico (bateria de lítio da primeira geração). O anodo de lítio metálico sofria ataque dos compostos orgânicos, ou, durante a recarga da bateria, formavam-se depósitos dendríticos que provocavam curto-circuitos. Os autores estudaram o comportamento dos sistemas óxido de ferro litiado ($\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) e óxido de ferro litiado ($\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$) e dissulfeto de titânio (TiS_2) ambos em eletrólito composto por carbonato de polipropileno e perclorato de lítio. Os sistemas responderam bem aos ciclos de carregamento e descarregamento mostrando-se promissores para substituir o anodo de lítio metálico nas, então, denominadas *lithium rocking chair batteries* (em tradução livre, baterias de cadeira de balanço de lítio ou baterias de balanço de lítio) (DI PIETRO; PATRIARCA; SCROSATI, 1982; SCROSATI, 1992).

Scrosati (1992) atribuiu a denominação de *lithium rocking chair batteries* aos estudos de Armand (1980 apud SCROSATI, 1992)⁴ em que óxidos metálicos permitiam a intercalação e a desintercalação dos íons lítio em sua estrutura. Esse tipo de bateria passou a ser denominada de bateria de lítio de segunda geração.

A denominação *lithium ion rechargeable battery* foi atribuída por japoneses quando a maior empresa de produção de baterias do Japão decidiu estudar e produzir baterias baseadas nos óxidos metálicos litiados, de maneira que seus estudos e desenvolvimentos tivessem denominação diferente daquela adotada anteriormente (SCROSATI, 1992).

Scrosati (1992) reconheceu a contribuição dos japoneses⁵ no desenvolvimento do anodo das baterias de íons lítio. Segundo o autor, os japoneses desenvolveram o carbono grafítico litiado a partir do coque de petróleo e obtiveram o Li_xC_6 . O desenvolvimento das baterias de íons lítio, em seu início na década de 1980, contou com a participação de pesquisadores europeus, principalmente, Scrosati e os pesquisadores japoneses Nagaura e Tazawa (1990 apud SCROSATI, 1992), e também, de pesquisadores ligados ao Prof. Goodenough, que desde 1986 estava trabalhando na Universidade do Texas, em Austin.

⁴ ARMAND, M. B. Intercalation electrodes. In: MURPHY, D. W.; BROODHEAD, J.; STEELE, B. C. H. (Ed.). **Materials for Advanced Batteries**. New York: Plenum Press, 1980. p. 145-161.

⁵ NAGAURA, T.; TAZAWA, K. **Prog. Batteries Sol. Cells**, v. 9, n. 20, 1990.

Goodenough (2018) recontou a história do desenvolvimento dessas baterias destacando os seus estudos sobre como remover o íon lítio de camadas de LiCoO_2 e LiNiO_2 do modo reversível, no final da década de 1970 e início da década de 1980, na Universidade de Oxford, local em que trabalhava à época. Cita ainda que, a partir de seus estudos, Akira Yoshino, que trabalhava na empresa *Asahi Kasei Corporation*, produziu a primeira bateria de íons lítio recarregável, combinando o catodo de LiCoO_2 com o anodo de carbono grafítico. Essa bateria foi usada pela *Sony Corporation* no primeiro modelo de telefone portátil.

Goodenough (2018) considerou que as próximas gerações de baterias utilizarão eletrólito sólido em substituição ao eletrólito orgânico líquido empregado atualmente. Ele destacou, em específico, o eletrólito sólido desenvolvido por Maria Helena Braga, da Universidade do Porto (BRAGA et al., 2017), um vidro contendo íons lítio ou sódio com condutividade semelhante aos eletrólitos orgânicos já empregados. Segundo o autor, esse eletrólito tornará viável a produção de baterias de lítio empregando anodo metálico de lítio de maneira segura⁶, especialmente, para alimentar os veículos elétricos.

3.4.1 Óxido de cobalto e lítio (LiCoO_2)

A alta energia específica fez com que a bateria à base de LiCoO_2 fosse escolhida para equipar aparelhos móveis como telefones celulares, tablets, laptops e câmeras. No entanto, seu custo é elevado devido à baixa disponibilidade do cobalto, o que restringe o seu uso em veículos elétricos. Essa bateria é composta por um catodo de óxido de cobalto e lítio e um anodo de carbono grafítico. Seu ciclo de vida é curto e sua capacidade de carga é restrita, não pode ser carregada e descarregada em correntes fora de seu intervalo estabelecido. Requer proteção contra o sobreaquecimento e contra o estresse excessivo ao ser carregada rapidamente e a taxa de carga e descarga precisa ser limitada a um nível seguro de, aproximadamente, 1°C (HANNAN et al., 2018).

3.4.2 Óxido de manganês e lítio (LiMn_2O_4)

Óxido de manganês e lítio foi desenvolvido por Li et al. (1983 apud HANNAN et al., 2018). Em 1994, foi construída no laboratório Bellcore, a bateria de óxido de manganês e lítio. Sua estrutura do tipo espinélio em três dimensões (do tipo diamante) permite o rápido fluxo dos íons lítio e a máxima corrente, além de reduzir a resistência interna de modo a carregar rapidamente e produzir altas correntes durante a descarga. A sua estrutura (espinélio) proporciona alta estabilidade térmica e segurança, no entanto, apresenta tempo de vida limitado. O LiMn_2O_4 tem mais energia específica do que o LiCoO_2 (HANNAN et al., 2018).

⁶ O termo segurança é empregado para designar baixa probabilidade de explosão da bateria uma vez que existe a possibilidade de redução dos íons Li formando o Li metálico que, se entrar em contato com a água, pode gerar gás hidrogênio (inflamável), conforme já abordado anteriormente.

Uma das principais limitações da bateria de óxido de manganês e lítio é sua progressiva perda de capacidade durante a descarga. Essa perda de capacidade é ocasionada pela dissolução do manganês no eletrólito, especialmente em temperaturas próximas de 50 °C (ROSOLEM; BECK; RIBEIRO, 2012).

3.4.3 Fosfato de ferro e lítio (LiFePO₄)

A Universidade do Texas descobriu que o fosfato de ferro e lítio (LFP) poderia ser usado como um material catódico para as baterias de íons lítio em 1996 (PADHI et al., 1996). Esse catodo é estável na condição de sobrecarga e tolera altas temperaturas sem alterações; esse material é mais confiável e mais seguro que outros materiais catódicos, como por exemplo, o LiCoO₂ ou o LiMn₂O₄. Os fosfatos exibem faixa de temperatura de operação de -30 °C a +60 °C (HANNAN et al., 2018).

Os fosfatos apresentam uma capacidade teórica de 170 Ah/kg e tensão de 3,4 V. A principal vantagem dessa bateria é que, apesar de apresentar menor tensão entre os materiais dos eletrodos positivos de lítio, oferece maior estabilidade frente ao eletrólito (a ligação entre P-O é forte, apresentando baixa probabilidade de evolução de O₂), atingindo, assim, mais de 1.000 ciclos de carga e descarga (ROSOLEM; BECK; RIBEIRO, 2012).

3.4.4 Óxido de cobalto, manganês, níquel e lítio (LiNiMnCoO₂)

Atualmente, as empresas de bateria produzem catodos a partir da mistura de óxidos de níquel-manganês-cobalto e lítio (NMC) e anodo baseado no silício ou em carbono grafítico (GALLO et al., 2016). O material catódico foi desenvolvido para fornecer alta energia específica. A combinação de níquel e manganês exibe bom desempenho geral, devido à alta energia específica do níquel e à baixa resistência interna do manganês, embora o níquel seja pouco estável e o manganês forneça baixa energia específica. A mistura de óxidos atende à proporção de 33 % de níquel, 33 % de manganês e 34 % de cobalto e é mais barata devido à menor quantidade de cobalto em relação ao óxido de cobalto e lítio. Os fabricantes protegem suas formulações e a bateria NMC tem sido empregada em veículos elétricos devido à sua energia específica elevada e à sua baixa taxa de autodescarga (HANNAN et al., 2018).

3.4.5 Óxido de alumínio, cobalto, níquel e lítio (LiNiCoAlO₂)

A bateria de óxido de alumínio-níquel-cobalto e lítio (NCA) é produzida em pequena escala. Atualmente, as indústrias automobilísticas estão enfatizando a produção dessa bateria devido ao seu elevado desempenho, isto é, elevada energia e potência específicas e longo ciclo de vida, considerando-se o custo e a segurança (HANNAN et al., 2018). Segundo Gallo et al. (2016), a adição de alumínio promove a estabilidade térmica da bateria NCA.

3.4.6 Titanato de lítio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

Os anodos de titanato de lítio (LTO) têm sido usados em baterias desde a década de 1980 (ZENG; LI; LIU apud HANNAN et al., 2018)⁷. A sua estrutura do tipo espinélio pode substituir o anodo de carbono grafitico. A sua tensão nominal é 2,40 V, apresenta alta capacidade específica, elevadas carga e taxa de descarga e ciclo de vida elevado em comparação com a bateria de íons lítio com anodo de carbono grafitico. As baterias de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) podem ser operadas com baixo risco de explosão e bom desempenho em temperaturas baixas (HANNAN et al., 2018).

De modo geral, verifica-se que as baterias à base de titanato de lítio (LTO) destacam-se em termos de segurança, desempenho, vida útil e custo, mas não alcançam bons valores de energia e potência específicas. As baterias à base de manganês-níquel-cobalto e lítio apresentam propriedades médias e todas as demais tecnologias de baterias não apresentam todas as propriedades com índices máximos de avaliação. Considerando-se o emprego de baterias para veículos elétricos, a vida útil, a segurança e o custo podem ser mais significativos do que propriedades relacionadas à energia (HANNAN et al., 2018).

O desempenho das baterias de íons lítio com as suas vantagens e desvantagens está apresentados no **Quadro 1**.

⁷ ZENG, X.; LI, J.; LIU, L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: opportunities and challenges. **Renewable Sustainable Energy Review**, v. 52, n. 3, p. 1759–1767, 2015.

Quadro 1 – Desempenho das baterias de íons lítio

Tipo	Vantagem	Desvantagem	Aplicação
LiCoO_2	Alta energia específica	Vida útil pequena Limitada capacidade de carga e de segurança	Telefones celulares <i>Laptops</i> Câmeras digitais
LiMn_2O_4	Alta potência específica Segurança Vida útil	Desempenho médio em todas as propriedades	Veículos elétricos Veículos híbridos Dispositivos médicos
LiFePO_4	Boa estabilidade térmica Excelente segurança Vida útil longa	Energia específica moderada Baixa voltagem Desempenho reduzido sob temperatura baixa	Veículos elétricos Ferramentas elétricas Dispositivos portáteis
LiNiMnCoO	Bom desempenho em todas as propriedades Desempenho superior em energia específica	Alto custo	Veículos elétricos Ferramentas elétricas Armazenamento de energia
LiNiCoAlO_2	Alta energia Alta densidade de potência Boa vida útil	Alto custo e baixa segurança	Veículos elétricos e trem de força
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Ampla faixa de temperatura de operação (-30 °C a 55 °C) 98 % de eficiência de recarga Elevado ciclo de vida (3000 a 7000) Elevada segurança e estabilidade	Baixa voltagem (2,4 V) Baixa densidade de energia Difícil de fabricar	Aplicações nanotecnológicas avançadas

Fonte: adaptado de Hannan et al. (2018)

Em síntese, a escolha da tecnologia da bateria dependerá da sua aplicação final.

Zubi et al. (2018) reuniram as informações sobre os principais fabricantes de veículos elétricos e de seus produtos para o ano de 2017. As químicas das baterias dos veículos comerciais produzidos em 2017 encontram-se reproduzidas no **Quadro 2**, para um único modelo de veículo produzido por fabricante.

Quadro 2 – Química das baterias dos veículos elétricos comerciais produzidos em 2017

Fabricante	Nome/Modelo	Tipo	Química da bateria
Audi	Audi Q7 e-tron	PHEV	NMC
BMW	BMW i3	EV	NMC
BYD	BYD E6	EV	LFP
Daimler	Smart Fortwo Electric Drive	EV	NCA
Fiat	Fiat 500e	EV	NMC
Ford	Ford C-Max Energi	PHEV	NMC
General Motors	Chevrolet Volt	PHEV	NMC
Hyundai	Hyundai Ionic Electric	EV	NMC
Karma	Karma Revero	PHEV	NMC
Kia	Kia Soul EV	EV	NMC
Mitsubishi	Mitsubishi Outlander	PHEV	NMC
Nissan	Nissan Leaf	EV	NMC
Porsche	Porsche Panamera 4 E-Hybrid	PHEV	NMC
Renault	Renault Zoe	EV	NMC
Tesla	Tesla Model SP100D	EV	NCA
Toyota	Toyota Prius Prime	PHEV	NMC
Volkswagen	VW Passat GTE	PHEV	NMC

Fonte: adaptado de Zubi et al. (2018)

No **Quadro 2**, verifica-se que há um predomínio do uso da bateria NMC (LiNiMnCoO_2) nos veículos elétricos (EV) e nos veículos elétricos híbridos *plug-in* (PHEV). Esse levantamento, do ano de 2017, deixa evidente que os fabricantes de veículos elétricos optaram por essa bateria que apresenta bom desempenho em todas as suas propriedades e desempenho superior no quesito energia específica, **Quadro 1**. Cabe destacar que somente a empresa chinesa BYD optou por produzir veículos elétricos com baterias LFP.

Os compostos contendo nióbio têm sido empregados em diversos estudos tanto para materiais catódicos quanto para materiais anódicos. O seu emprego em materiais catódicos contribui para melhorar a condutividade eletrônica desses materiais (DAHLIN; STROM, 2010). Compostos como o Li-Nb-Fe-PO_4 com diversas estequiometrias aumentaram a condutividade eletrônica em todas as quantidades adicionadas de nióbio, 0,1 % atômica, 0,5 % atômica e 1,0 % atômica (CHUNG; BLOKING; CHIANG, 2002).

Ming et al. (2018) estudaram o efeito da adição de nióbio e flúor ao material catódico composto por LiMnNiCoO_2 . O material foi dopado com nióbio e flúor em diversas proporções, a saber, $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54-x}\text{Nb}_x\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_{2-6x}\text{F}_{6x}$ ($x = 0; 0,01; 0,03$ e $0,05$). A incorporação do íon nióbio no sítio do Mn restringiu a migração de íons de metais de transição durante o ciclo de longa duração da bateria e manteve a estabilidade da estrutura cristalina. A substituição do O_2 pelo F, fortemente eletronegativo, foi benéfica e suprimiu a mudança de estrutura do Li_2MnO_3 a partir da eliminação do oxigênio no processo de carga inicial. A dopagem conjunta de nióbio e flúor melhorou a transferência dos íons de lítio e elétrons, melhorando assim o desempenho do material catódico da bateria.

A adição de nióbio melhora o desempenho seja pelo aumento da condutividade eletrônica seja pela estabilização da estrutura cristalina, para o material catódico. Para o material anódico, o nióbio tem sido estudado como um novo material em substituição aos anodos já conhecidos com o carbono grafítico e o titanato de lítio e, também, como dopante para o titanato de lítio.

Segundo Li et al. (2018), os estudos com o nióbio para obtenção de material anódico em baterias de íons lítio tiveram início com Ohzuku, Sawai e Hirai (1987 apud Li et al., 2018)⁸. No final da década de 2000, outros estudos foram publicados relatando as boas propriedades dos compostos de nióbio como material anódico para as referidas baterias.

Li et al. (2018) sintetizaram o NbO pela redução em estado sólido do nióbio metálico em pó com o Nb_2O_5 também em pó. O NbO produzido foi caracterizado por difração de raios X. Um anodo foi preparado a partir da mistura do NbO com fluoreto de polivinilideno (PVDF) e ensaiado por meio de ciclos de carga e descarga em que se verificou sua alta reversibilidade e alta capacidade de carga e descarga.

Ise et al. (2018) sintetizaram hidrotermicamente o TiNb_2O_7 , que foi comparado ao TiNb_2O_7 sintetizado em estado sólido. O H-TNO, o TiNb_2O_7 hidrotermicamente obtido, apresentou melhores propriedades eletroquímicas e permitiu elevada difusividade dos íons lítio em sua estrutura altamente cristalina. O H-TNO apresentou elevada capacidade de carga e grande ciclo de vida.

⁸ OHZUKU T, SAWAI, K, HIRAI, T. Electrochemistry of L-niobium pentoxide a lithium/non-aqueous cell. *Journal of Power Sources*, v. 19, n. 4, p. 287-299, 1987. .

4 Conclusões

As baterias de lítio têm sido estudadas desde a década de 1970. Dada a grande reatividade química do lítio no estado reduzido, o emprego de anodos de lítio metálico tornou-se inseguro e, a partir da década de 1980, o conceito das baterias de íons lítio começou a ser desenvolvido. Na década de 1990, essas baterias já equipavam aparelhos de telefones celulares.

Basicamente, as baterias de íons lítio são formadas por compostos que permitem a intercalação e a desintercalação dos íons lítio da sua estrutura atômica. Os óxidos de cobalto, de níquel, de manganês e, também, o fosfato de ferro atuam, adequadamente, como materiais catódicos, enquanto que o carbono grafítico e o titanato de lítio são bons materiais anódicos. Utiliza-se um solvente orgânico e um sal de lítio como eletrólito para que haja a migração dos íons lítio do anodo para o catodo durante o processo de descarga da bateria. O emprego dos solventes orgânicos inspira cuidado por serem inflamáveis. Os separadores poliméricos são empregados para isolar, eletricamente, o anodo e o catodo da bateria.

Em conjunto com a química das baterias, o desenvolvimento de materiais e processos de síntese de compostos, contando, inclusive, com recursos da nanotecnologia, encontra-se em pleno curso para o aperfeiçoamento das baterias de íons lítio, impulsionado pelo veículo elétrico a partir de 2010. As baterias também possuem relevante importância nos sistemas de armazenamento de energia do setor elétrico.

A química das baterias de íons lítio já se encontra consolidada, sendo que os esforços atuais são direcionados aos ajustes que cada aplicação final exige por meio da adição de vários elementos como, por exemplo, o alumínio e o nióbio.

Em 2017, as empresas fabricantes de veículos elétricos optaram, em sua maioria, por utilizar em seus veículos as baterias à base de LiNiMnCoO_2 .

A fronteira do conhecimento das baterias de lítio está no desenvolvimento de eletrólito sólido eficaz para tornar segura a utilização comercial da bateria com anodo de lítio metálico, sem riscos de explosões, porque é na forma de eletrodo metálico que se extrai a maior quantidade de energia desse elemento.

5 Agradecimentos

À Fundação de Apoio ao IPT – FIPT pelo financiamento do Projeto de Capacitação N°500445A: "Baterias de íons lítio para veículos elétricos – revisão bibliográfica".

6 Referências

- BAZITO, F. F. C.; TORRESI, R. M. Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 4, p. 627–642, 2006.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Nomenclatura e classificação dos sistemas eletroquímicos. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 3, p. 3–9, 2000.
- BOLETIM AUTODATA – TECNOLOGIA. São Paulo, Fenabreve, p. 6-7, 22 jul. 2017. Disponível em: <<http://www3.fenabreve.org.br:8082/plus/modulos/noticias/imprimir.php?cdnoticia=10125>>. Acesso em: 11 dez. 2018.
- BRAGA, M. H. et al. Alternative strategy for a safe rechargeable battery. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 1, p. 331–336, 2017.
- CASTRO, B. H. R.; BARROS, D. C.; VEIGA, S. G. Baterias automotivas : panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 37, p. 443–396, 2013.
- CHUNG, S.-Y.; BLOKING, J. T.; CHIANG, Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. **Nature Materials**, v. 1, n. 2, p. 123–128, 2002.
- DAHLIN, G. R.; STROM, K. E. **Lithium batteries – research, technology and applications**. New York: Nova Science Publishers, 2010. 243 p.
- DI PIETRO, B.; PATRIARCA, M.; SCROSATI, B. On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries. **Journal of Power Sources**, v. 8, n. 2, p. 289–299, 1982.
- FAGUNDES, W. S. **Síntese e caracterização do compósito de LiFePO₄/PAni para aplicação em baterias de íons lítio**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- FRANCO-PATROCÍNIO, S. O.; FREITAS-REIS, I. José Bonifácio de Andrada e Silva Revisited: Professor at the University of Coimbra. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2663–2673, 2015.
- GALLO, A. B. et al. Energy storage in the energy transition context: a technology review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 800–822, 2016.
- GOODENOUGH, J. B. How we made the Li-ion rechargeable battery. **Nature Electronics**, v. 1, n. 3, p. 204–204, 2018.

HANNAN, M. A. et al. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 834–854, Aug. 2017.

HANNAN, M. A. et al. State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications: issues and recommendations. **IEEE Access**, v. 6, p. 1–1, 2018.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química inorgânica**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2013.

ITAIPU BINACIONAL. **Itaipu entrega um veículo elétrico e dois eletropostos para o Ministério de Minas e Energia**. 2017. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/print/10429>>. Acesso em: 09 jun. 2018.

ISE, K. et al. Large lithium storage in highly crystalline TiNb₂O₇ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 320, p. 7–15, July 2018.

KEMPTON, W.; KUBO, T. Electric-drive vehicles for peak power in Japan. **Energy Policy**, v. 28, n. 1, p. 9–18, 2000.

LI, J. et al. Anode material NbO for Li-ion battery and its electrochemical properties. **Rare Metals**, v. 37, n. 2, p. 118–122, 2018.

LI, G. et al. Cell degradation of a Na–NiCl₂ (ZEBRA) battery. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 47, p. 14935–14942, 2013.

MING, L. et al. Effect of Nb and F Co-doping on Li_{1.2}Mn_{0.54–x}Nb_xCo_{0.13}Ni_{0.13}O_{2–6x}F_{6x} cathode material for high-performance lithium-ion batteries. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, p. 1–12, Apr. 2018.

MOHITI, M.; MONSEF, H.; LESANI, H. A decentralized robust model for coordinated operation of smart distribution network and electric vehicle aggregators. **International Journal of Electrical Power and Energy Systems**, v. 104, p. 853–867, June 2019.

ROMIO, R. Até 2040, um terço da frota mundial será elétrica. [Entrevista concedida] **Boletim AutoData – Tecnologia**, São Paulo, p. 6–7, 22 jul. 2017. Disponível em: <<http://www3.fenabreve.org.br:8082/plus/modulos/noticias/imprimir.php?cdnoticia=10125>>. Acesso em: 11 dez. 2018.

ROSOLEM, M. F. N. C.; BECK, R. F.; RIBEIRO, G. Bateria de lítio-íon : conceitos básicos e potencialidades. **Cad. CPqD Tecnologia**, v. 8, n. 2, p. 59–72, 2012.

SCROSATI, B. Lithium rocking chair batteries: an old concept? **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 10, p. 2776, 1992.

THACKERAY, M. An unexpected conductor. **Nature Materials**, v. 1, p. 81–82, 2002.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2017**. Reston: USGS, 2017. p. 48-49.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2018**. Reston: 2018. p. 98-99.

VAZ, L. F. H.; BARROS, D. C.; CASTRO, B. H. R. Veículos híbridos e elétricos : sugestões de políticas públicas para o segmento. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 41, p. 295-344. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/4284/1/BS%2041_Ve%C3%ADculos%20h%C3%ADbridos%20e%20el%C3%A9tricos_P.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2018.

ZHAO, Q. Electromobility research in Germany and China: structural differences. **Scientometrics**, v. 117, n. 1, p. 473–493, 2018.

ZUBI, G. et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 89, p. 292–308, 2018.