

BATERIAS DE IÕES DE LÍTIO, A CHAVE DA ELETRIFICAÇÃO AUTOMÓVEL**Resumo**

A mobilidade da sociedade do século XXI levanta questões de sustentabilidade energética, tanto a nível da produção de energia como do seu armazenamento. As baterias de iões-lítio são um dos sistemas de armazenamento químico de energia mais relevantes da atualidade com aplicação nos mais diversos dispositivos elétricos e eletrónicos e, recentemente, nos veículos elétricos e híbridos. Comparativamente a outros sistemas, estas baterias destacam-se por serem leves e com elevado potencial elétrico, entre outras características vantajosas que se descrevem. Neste artigo são apresentadas e comparadas 3 tecnologias de baterias de iões de lítio utilizadas na indústria automóvel, com uma reflexão sobre as necessidades tecnológicas a desenvolver nos próximos anos.

Palavras Chave: Veículo Elétrico, Bateria de Iões de Lítio, LFP, NCA, NMC.

1. Introdução

A crescente preocupação com as questões ambientais tem aumentado exponencialmente o interesse na mobilidade elétrica em todo o mercado europeu, assistindo-se a uma gradual substituição dos veículos de combustão pelos veículos elétricos (VEs), como o meio rodoviário do futuro.

A importância que as baterias de iões-lítio têm no futuro da mobilidade elétrica obriga a uma análise das reservas de lítio existentes no planeta. Portugal é o país da União Europeia com as maiores reservas de lítio, e poderá ocupar um lugar destacado a nível desta matéria-prima porque 24% da produção mundial de lítio é consumido na Europa e 2% da produção mundial é atualmente fornecida por pequenas minas em Portugal [1].

A classificação dos veículos elétricos e sua divisão em categorias pode ser ter alguns contornos ligeiramente

distintos entre os autores, segundo a referência [2], os tipos de veículos elétricos existentes organizam-se em 3 categorias: veículo elétrico a baterias – BEV, veículo elétrico híbrido – HEV e veículo elétrico híbrido plug-in – PHEV.

O BEV é um veículo que utiliza um ou mais motores elétricos para se deslocar. Estes são alimentados por energia armazenada nas baterias, que podem ser carregadas através de um ponto de carregamento exterior ou da travagem regenerativa. O HEV combina um motor de combustão com um sistema de propulsão elétrico. A presença do sistema elétrico tem como objetivo obter poupanças de combustível relativamente às de um veículo que só contém um motor de combustão interno. O PHEV é um veículo elétrico híbrido no qual a bateria pode ser recarregada através de um ponto de carregamento exterior.

A tecnologia das baterias de iões-lítio é a escolha principal como fonte de energia para os veículos elétricos e híbridos, dada a sua elevada densidade energética e rápida capacidade de recarga.

Os BEV são compostos por um sistema propulsor, que integra uma ou mais máquinas elétricas primárias acionadas e controladas por um controlador eletrónico, um pack de baterias de tração, um sistema de gestão de baterias (BMS), um sistema diferencial mecânico e uma caixa de velocidades [3], de acordo com a Figura 1 [4].

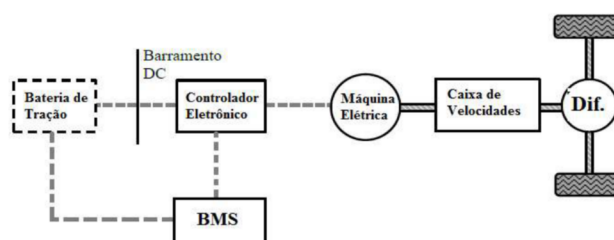


Figura 1- Diagrama do sistema propulsor e de tração elétrico de um BEV

Todavia, o desenvolvimento dos VEs está diretamente relacionado com o desenvolvimento das tecnologias de baterias e dos seus sistemas de monitorização e controlo. Comparando a tecnologia das baterias de iões de lítio com outras existentes, tais como as baterias de chumbo-ácido, de *nickel-cadmium* (Ni-Cd) e as de *nickel-metal hydride* (Ni-MH, utilizadas maioritariamente em HEV), as baterias de iões de lítio apresentam níveis de desempenho específico bastante superiores, o que significa que para a mesma quantidade de energia armazenada em qualquer uma das tecnologias referidas, as baterias de iões de lítio são menos volumosas e pesadas.

O objetivo deste artigo é apresentar e descrever os tipos associações químicas de baterias de iões de lítio mais utilizados em BEV.

2 Princípio de Funcionamento

O nome genérico “Li-íon” refere-se aos materiais ativos nas baterias, ainda que seja o elemento presente em menor quantidade. Estas baterias são classificadas consoante a sua composição química dos materiais que constituem o ânodo (elétrodo negativo) e o cátodo (elétrodo positivo). Cada combinação tem as suas vantagens e desvantagens no que diz respeito ao seu desempenho em termos de energia, potência, performance, custo e segurança. Normalmente, o ânodo deste tipo de baterias é composto por várias camadas folheadas de carbono poroso que proporciona uma elevada capacidade de armazenamento de iões de lítio e o cátodo constituído por óxidos de metais de litiados ou por fosfatos de metais litiados.

Tal como os outros tipos de baterias, as baterias de iões de lítio são um dispositivo eletroquímico composto por duas ou mais células, que convertem energia química em energia elétrica através de uma reação eletroquímica de oxidação-redução (*oxired*). Esta reação baseia-se na transferência de carga entre o ânodo, que perde eletrões ou oxida, e o cátodo, que ganha eletrões ou reduz.

Uma célula, unidade individual de uma bateria, é composta por 5 componentes essenciais, Tabela 1:

Tabela 1- Caracterização e descrição dos componentes de uma célula

Componentes	Descrição
Cátodo	Durante o ciclo de carga (reação não espontânea) os iões de lítio deslocam-se do ânodo para o cátodo, sendo necessário a utilização de uma fonte de energia elétrica externa para a sua concretização. Neste processo o cátodo recupera os eletrões cedidos na descarga, revertendo o processo de oxired até o conjunto da bateria atingir o estado químico inicial.
Ânodo	Durante o ciclo de descarga (reação espontânea) os iões de lítio presentes no ânodo são ionizados e dissolvidos no eletrólito. Neste processo, eles atravessam as cavidades microporosas do separador e fixam-se nos poros do material do cátodo. Quando ocorre esta transferência iónica, os eletrões do elétrodo positivo são libertados para o coletor positivo e conduzidos para um circuito elétrico exterior, produzindo corrente elétrica.
Eletrólito	Providencia o meio para a transferência de carga iónica, pode em estado líquido ou sólido.
Separador	Formado por membranas microporosas que permitem o transito iônico. Tem como função garantir a separação efetiva entre os elétrodos, prevenindo o curto-circuito
Coletores de corrente	Funcionam como um condutor elétrico entre o elétrodo e o circuito externo. Para cada elétrodo, cátodo e ânodo, são utilizados 2 metais, geralmente alumínio e cobre, respetivamente.

As baterias podem ser divididas em dois grupos: as primárias e as secundárias ou recarregáveis.

As de iões de lítio são uma tecnologia de baterias recarregáveis em que os iões se movem entre os coletores dos elétrodos negativo e positivo, através de um circuito externo.

O princípio de funcionamento das baterias de íons de lítio baseia-se no fenômeno de intercalação iônica. Este fenômeno é descrito pela difusão dos íons de lítio através da rede cristalina dos eletrodos, com a diferença que quando os íons são intercalados num eletrodo, no outro acontece o oposto, e vice-versa. A intercalação de um íon de lítio num eletrodo requer obrigatoriamente, para manter sua neutralidade, a liberação de um elétron, que circula por um circuito elétrico exterior através dos coletores de corrente, criando um fluxo de corrente elétrica [5], Figura 2 [6].

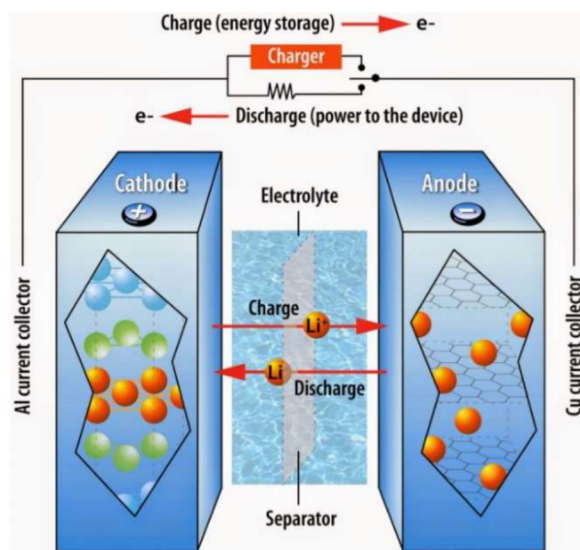


Figura 2 - Representação do processo de carga e de descarga de uma célula de íons de lítio

3 Tipos de células de íons de lítio

O cátodo ou eletrodo positivo, é a principal fonte de todos os íons de lítio ativos nas células. Para que esta possua elevados níveis de energia, o material que a constitui deverá absorver um elevado número de íons de lítio e apresentar bons níveis de condutividade elétrica e iônica.

Estes materiais não devem sofrer alterações estruturais durante as trocas reversíveis de íons de lítio com o eletrólito, caso contrário o tempo de vida útil da bateria diminuiria significativamente.

Para além destas propriedades, o material que constitui o eletrodo positivo deve possuir elevados níveis de eficiência de Coulomb, que representa a razão entre a percentagem de carga transferida para a bateria durante a carga, e a percentagem de carga cedida pela bateria durante a descarga [7]. Como foi dito anteriormente, os materiais mais utilizados como cátodos são compostos por óxidos de metais de transição litados ou fosfatos de metais de transição litados, de acordo com a Tabela 2 [8], [9].

Tabela 2- Tipos de baterias de íons de lítio e principais fabricantes

Tipo de células - Cátodo	Principais Fabricantes
Fosfato de Ferro de Lítio (LiFePO_4) – LFP	A123, BYD, GS, Hitachi Maxell, Yuasa, Lishen, Valence,
Óxido de lítio níquel cobalto alumínio (LiNiCoAlO_2) – NCA	A123, Greatbatch, 3M, Panasonic, Valence, BAK Technology
Óxido de Lítio Níquel Manganês Cobalto (LiNiMnCoO_2) – NMC	A123, AESC, EnerDel, Hitachi Maxell, LG Chem, Panasonic, Sanyo, Samsung

3.1 Baterias de LFP

O estudo e desenvolvimento das primeiras baterias que contêm fosfatos no eletrodo positivo ocorreu na Universidade do Texas em 1997 [10]. A utilização de fosfatos no cátodo, proporciona uma boa estabilidade térmica e um bom desempenho eletroquímico. Estes materiais possuem uma resistência interna baixa, o que consequentemente dota as baterias de elevados níveis de densidade de potência, e são tolerantes a elevadas taxas de carga e descarga. De todas as associações químicas existentes, as células LFP são as que apresentam os melhores níveis de segurança, as que suportam um maior número de ciclos de vida e são as mais tolerantes em condições de sobrecarga. Para além disto, a bateria de LFP é composta por materiais não tóxicos (ferro e fosfato) que apresentam um custo relativamente baixo [4].

O principal problema deste tipo de células são os níveis de tensão nominal baixos (3,2V/célula), e consequentemente fracos níveis de energia específica. Porém, estes são os tipos de células mais utilizados em veículos de transporte coletivo e pesados, Figura 3.

Apesar dos fracos níveis de energia, como este tipo de transportes possuem compartimentos volumosos para armazenar os packs, um maior número de células por pack resolverá este problema.

3.2 Baterias de NCA

As células de NCA contemplam uma das melhores soluções de materiais usados em cátodos e foram desenvolvidas durante a década de 90 [11]. A mistura de óxido de cobalto e níquel-lítio com alumínio, mais barato que o manganês, estabiliza a resistência térmica e a transferência de carga, o que torna as baterias de NCA uma das soluções que oferece maior estabilidade térmica. Para além disto, como a tensão nominal das células é elevada e os elétrodos apresentam bons níveis de capacidade específica, esta configuração é dotada de níveis elevados de energia e potência específica, e ainda suportam um elevado número de ciclos de vida [11].

As principais desvantagens desta tecnologia estão relacionadas com a segurança na sua utilização, que requer a monitorização e controlo das células de modo a garantir que estas operam dentro do *Safe Operation Area* (SOA), e custo dos materiais para a sua fabricação.

Foi com este tipo de células (Panasonic 18650 NCA) que a fabricante Tesla equipou o pack de baterias quer do Model S e do Model X, Figura 4 [12].



Figura 4 - À esquerda: Tesla Model S; À direita: Respetiva Células Panasonic 18650 NCA

3.3 Baterias de NMC

Estas células baseiam-se numa combinação de níquel-manganês-cobalto no cátodo. O níquel é utilizado nas baterias porque proporciona valor de energia específica elevados, mas é pouco estável. Por sua vez, a utilização do manganês faz com que a resistência interna baixe, devido à estrutura tridimensional por ele criado, mas oferece baixos valores de energia específica. A associação destes dois materiais enriquece as características da bateria ao encarecer as limitações de ambos.

Estes tipos de células apresentam dos níveis mais elevados de energia específica e das que suportam um maior número de ciclos de vida, comparativamente aos outros tipos.



Figura 3- À esquerda: Autocarro BYD 100% elétrico; À direita: Respetivo Pack de baterias LFP

As células NMC desempenham uma elevada performance, nomeadamente por suportarem elevadas taxas de descarga a baixas temperaturas e por serem células de fácil monitorização térmica e elétrica [9]. Para além do baixo custo e da grande disponibilidade dos materiais que a compõe, estas apresentam níveis de segurança satisfatórios e neste âmbito existem alguns estudos que indicam que estão a ser desenvolvidas novas tecnologias de NMC capaz de atingir melhores níveis, tal como nas células LFP [13].

Foi com este tipo de células, da fabricante AECS, que a Nissan equipou o pack de baterias do novo modelo Nissan Leaf (2018), Figura 5 [14]



Figura 5 - Nissan Leaf 2018

4 Comparação de tecnologias e discussão de resultados

A análise comparativa dos diferentes tipos de células é importante, de modo maximizar os requisitos técnico-práticos para o sistema de armazenamento de energia (SAE) em função da aplicação desejada.

As 3 tecnologias de células serão comparadas em termos de desempenho específico, níveis de segurança, número de ciclos de vida, custo e performance.

A Tabela 3 apresenta especificações técnicas genéricas das 3 células abordadas neste artigo [15].

No que diz respeito à quantidade de energia eletroquímica que podem armazenar, valores correlacionados com a tensão nominal, as células de LFP representam cerca de metade da quantidade de energia que as células NCA e NMC conseguem armazenar. Apesar disso, este tipo de célula apresenta o melhor nível de segurança, é a que possui maior número de ciclos de vida e apresenta elevada densidade de potência. Por outro lado, as células NCA e NMC possuem não só elevados níveis de energia específica, mas também de densidade de potência, valores expressos na tabela em função da taxa de carga e descarga (C-rate). As principais diferenças entre estes 2 tipos de células estão relacionadas com os níveis de segurança e com o tempo de vida útil, pelo que por estes 2 fatores, a célula NMC possui níveis mais favoráveis do que NCA.

Tabela 3 - Especificações técnicas genéricas das células LFP, NCA e NMC

Especificações técnicas	LFP	NCA	NMC
Tensão Nominal (V)	3,2	3,6	3,7
Tensão de Carga (V)	3,6	4,2	4,2
Energia Específica (Wh/kg)	100-160	200-300	200-300
Densidade Potência (C-rate)	30	20	20
Temperatura de funcionamento (°C)	-30 a 60	-20 a 60	-20 a 60
Rutura térmica (°C)	270	150	210
Níveis de Segurança	Excelente	Médio/Baixo	Médio
Ciclos de vida	5000 +	2000 +	2000 +

Tendo em conta todas as características e especificações técnicas enunciadas para as 3 células apresentadas, a Tabela 4 atribui uma classificação qualitativa aos indicadores característicos (Energia, Potência, Ciclos de Vida, Segurança, Performance e Custo).

Tabela 4- Comparação qualitativa dos tipos de células

	Energia	Potência	Ciclos de vida	Segurança	Performance	Custo
LFP	-	+++	+++	+++	+	++
NCA	+++	+++	++	+	++	+
NMC	+++	+++	++	++	++	++

5 Conclusão

Os VEs apresentam cada vez mais relevo com uma solução para a mobilidade sustentável e eficiente.

Neste artigo foram apresentadas e comparadas as tecnologias de baterias mais utilizadas em veículos ligeiros e pesados.

De todas as tecnologias existentes, as células LFP, NCA e NMC têm o melhor nível de maturidade tecnológica e são amplamente utilizadas em SAE de VEs.

Estas são caracterizadas por suportar elevadas taxas de carga e descarga, por suportar um elevado número de ciclos de vida, terem uma baixa necessidade de manutenção e por não possuírem efeito de memória.

As baterias de íões de lítio têm um enorme potencial, são uma tecnologia cada vez mais barata devido ao aumento da procura, possuem elevados níveis de energia e potência, assegurando uma elevada autonomia ao veículo e segurança.

Bibliografia

- [1] A. Gören, C. Costa e S. Lanceros-Méndez, "Baterias de íões-lítio: a revolução na mobilidade elétrica?," *Gazeta de Física - Artigo Geral*, vol. 41, p. 7, 2018.
- [2] EDP Distribuição, "Tipos de veículos elétricos existentes," [Online]. Available: <https://www.edpdistribuicao.pt/pt-pt/redes-do-futuro/mobilidade-eletrica/veiculos-eletricos>. [Acedido em janeiro 2020].
- [3] S. Dhameja, *Electric Vehicle Battery Systems*, Newnes, 2001, p. 252.
- [4] H. Martins, "Estudo das Tecnologias de Baterias e Supercondensadores para Veículos Elétricos e desenvolvimento," 2018.
- [5] L. Chagas, A. Urbano e J. Scarminio, "Princípios Físicos e Químicos de Baterias de Íon Lítio," *Laboratório de Filmes Finos e Materiais*, 2000.
- [6] M. Lowe, S. Tokuoka, T. Trigg e G. Gereffi, "Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles," CGGC researcher, 2010.
- [7] "BU-808c: Coulombic and Energy Efficiency with the Battery," janeiro 2020. [Online].
- [8] "Battery University," DEzembro 2019. [Online]. Available: https://batteryuniversity.com/learn/archive/whats_the_best_batter.
- [9] ARB - California Air Resources Board, "Advanced Clean Transit Battery Cost for Heavy-Duty Electric Vehicles," 2016.
- [10] A. PadhiK, S. Nanjundaswamy e J. Goodenough, "Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, p. 1188, 1997., vol. 144, p. 1188, 1997.
- [11] B. Xu, A. Oudalov, A. Ulbig, G. Andersson e D. Kirschen, "Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation for Cell Life Assessment," *IEEE Transactions on Smart Grid*, Vols. %1 de %299(2):1-1, june 2016.
- [12] Tesla, "Model S," janeiro 2020. [Online]. Available: https://www.tesla.com/pt_PT/models.
- [13] IDTechEx, "Electric bus sector is game changer for battery market," dezembro 2019. [Online]. Available: <https://www.idtechex.com/ko/research-article/electric-bus-sector-is-game-changer-for-battery-market/9175>.
- [14] Nissan, "2018 Nissan LEAF = Best of Innovation Winner at CES 2018," 2020. [Online]. Available: <https://cleantechnica.com/2017/11/13/2018-nissan-leaf-best-innovation-winner-ces-2018/>.
- [15] B. U. Group, "Advantages and limitations of the Different Types of Batteries - Battery University," 2019. [Online].
- [16] Lighting Global, "Lithium-ion Batteries Part I: General Overview and 2019 Update," *TECHNICAL NOTES*, junho 2019.