



BATERIAS DE IÃO-LÍTIO

Materiais, Componentes, Integração e Desafios

Abril 2021

Carlos Nogueira, António J. Gano, Carmen M. Rangel

Unidade de Materiais para a Energia

carlos.nogueira@lneg.pt | antonio.gano@lneg.pt | carmen.rangel@lneg.pt

Baterias e armazenamento de energia

O armazenamento eletroquímico de energia, através de baterias, constitui uma das tecnologias fundamentais para o armazenamento de energia, tanto nas redes elétricas com elevada penetração de fontes renováveis, como na mobilidade elétrica, com perspetivas de crescimento exponencial, destacando-se ainda a sua contribuição decisiva nos sistemas de armazenamento estacionário em comunidades de energia. Dos variados sistemas de baterias existentes no mercado, as baterias de ião lítio (LIB's - *Lithium-ion Batteries*) ocupam atualmente o papel mais relevante.

Química das baterias

As baterias de ião-Lítio são constituídas por cátodos de óxidos de diversos metais (Co, Ni, Mn, Al) e lítio, ou alternativamente de fosfato de ferro e lítio, e ânodos de grafite. O eletrólito é um sal de lítio dissolvido num solvente orgânico (Tabela 1). O seu funcionamento baseia-se em reações de oxidação-redução, reversíveis, que ocorrem na superfície dos eletrodos, sendo os iões de Li os condutores iónicos que migram entre o cátodo e o ânodo, incorporando-se nas respetivas estruturas, através de um fenómeno denominado de intercalação (Fig. 1). A utilização de solventes orgânicos no eletrólito permite atingir tensões de eletrodo de **3.5-4 V**, valores muito superiores às outras células do mercado que usam eletrólitos aquosos, proporcionando assim elevadas densidades de energia.

Tabela 1. Componentes básicos no funcionamento das células de ião-Li.

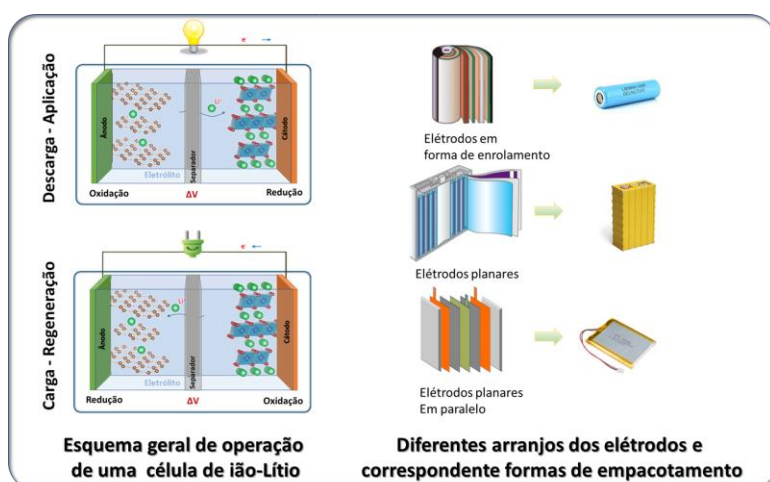
Componente	Descrição	Principais tipos no mercado
Cátodo	Li M O ₂ (M = Ni, Co, Mn, Al) ou LiFePO ₄	LCO – LiCoO ₂ NCM – Li(Ni _x Co _y Mn _z)O ₂ ⁽¹⁾ NCA – Li(Ni _x Co _y Al _z)O ₂ ⁽²⁾ LMO – LiMn ₂ O ₄ (espinela) LFP – LiFePO ₄
Coletor (cátodo)	Folha condutora de alumínio	-
Ânodo	Grafite	-
Coletor (ânodo)	Folha condutora de cobre	-
Eletrólito	Sal LiPF ₆ dissolvido em compostos orgânicos (DMC, DEC, EMC e suas misturas)	DMC-Dimetil carbonato, DEC-Dietil carbonato. EMC- Etilmetil carbonato

(1) x,y,z representam proporções atómicas de cada metal na estrutura.

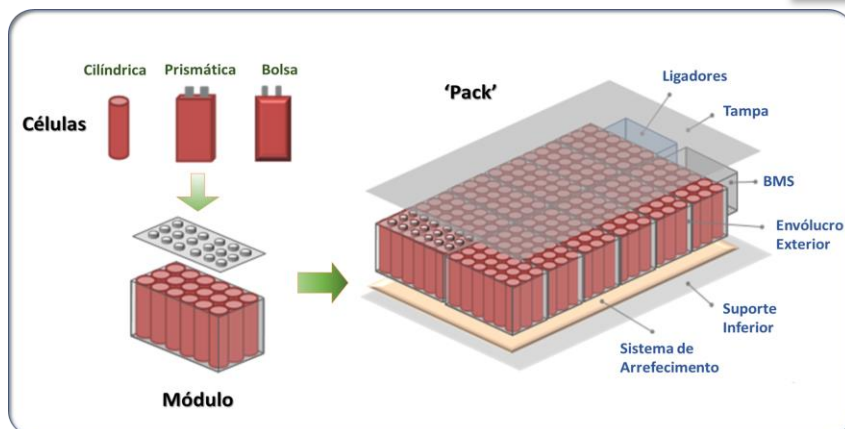
(2) Nesta formulação, os valores usuais são x=0.8, y=0.15 e z=0.5.

As LIB's tiveram um enorme sucesso nas últimas décadas, primeiro nas aplicações em instrumentos eletrónicos portáteis e mais tarde em aplicações de maior dimensão, como nos veículos elétricos e no armazenamento estacionário de energia. Tal é devido às suas propriedades eletroquímicas, durabilidade e robustez:

- Elevadas **capacidades de carga**, o que lhes confere elevados valores (por célula) de **energia específica** (120-200 Wh/kg) e de **densidade de energia** volumétrica (500-700 Wh/L), bem como elevada **potência específica** (300-400 W/kg);
- Reversibilidade e estabilidade nos ciclos carga/descarga;
- Robustez e elevado tempo de vida útil.



- As células são constituídas por empacotamento de folhas de cátodo, ânodo e separador, embebidos num eletrólito salino de lítio;
- Os elétrodos podem ter diversas formas, nomeadamente enrolamentos cilíndricos ou folhas paralelas, definindo a forma final das células: cilíndrica, prismática ou em bolsa;
- Os iões Li do eletrólito migram na direção do ânodo durante a carga, intercalando-se na estrutura da grafite, e na direção oposta durante a descarga.



- As baterias são montagens em série e/ou paralelo de células que formam módulos e que formam packs.
- As associações em série somam as tensões individuais, e as associações em paralelo somam a capacidade, podendo assim constituir-se dispositivos adequados à aplicação.

Fig. 1 - Funcionamento e associação das células.

O sucesso deste tipo de células levou à diversificação das aplicações, com o surgimento de baterias de diferentes dimensões, formas e arranjos, desde as células individuais até montagens complexas com vários módulos organizados em 'packs', adaptáveis a diversas aplicações (Fig. 1).

Hoje em dia, as baterias não são dispositivos eletroquímicos estáticos, mas sim sistemas dinâmicos associados a sistemas de eletrónicos de monitorização, controlo e gestão sofisticados (BMS – *Battery Management Systems*).

Monitorização, Controlo e Gestão de Baterias

O funcionamento das baterias em diversas aplicações depende da respetiva integração com sistemas eletrónicos de **monitorização, controlo e gestão** (sistemas BMS), com vista a garantir a segurança, otimizar o desempenho e prolongamento da vida útil e ainda permitir a sua integração com outros sistemas de supervisão e gestão, dependentes da aplicação (Fig. 2).

Sistemas inteligentes de monitorização e gestão de baterias BMS – Battery Management Systems

- ✓ Os sistemas de monitorização, controlo e gestão de baterias, conhecidos como sistemas BMS, são responsáveis pela supervisão, controlo e proteção das células de uma bateria, individualmente ou interligadas na forma de 'packs' multicelulares.
- ✓ Realizam tarefas fundamentais para assegurar o eficiente desempenho da bateria do ponto de vista energético, de vida útil e de fiabilidade.
- ✓ São sistemas eletrónicos complexos, tanto do ponto de vista do hardware como do software de controlo e gestão, devendo estar adaptados às características intrínsecas das células e da bateria, bem como ao tipo de aplicação e utilização.



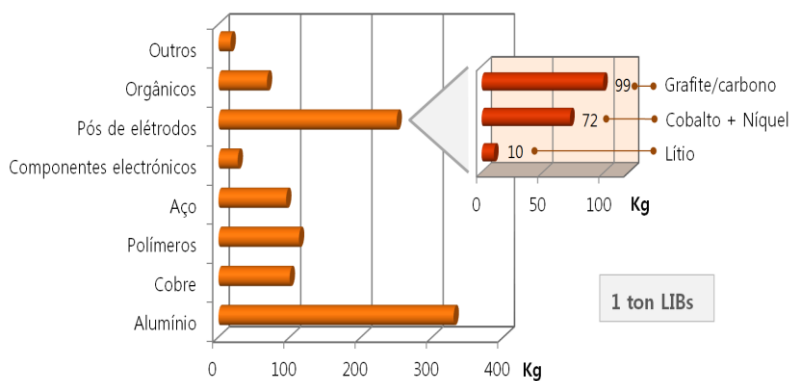
<https://foxbms.org/>



Fig. 2 – Principais objetivos e funcionalidades de sistemas BMS.

Etapas do ciclo de vida das baterias

Na Europa, um dos principais desafios atuais relaciona-se com o risco de fornecimento de matérias-primas, dada a dependência da sua importação, com destaque para o cobalto, um metal com disponibilidade crítica, mas também para o lítio, a grafite e outras matérias-primas. Da reciclagem de baterias em fim-de-vida resulta um conjunto diversificado de materiais com interesse económico (Fig. 3). Destacam-se o alumínio dos invólucros dos 'packs', módulos e células, e os materiais dos elétrodos, de onde se recuperam os metais mais valiosos como o cobalto, o níquel e o lítio.



As baterias são fontes importantes de materiais, justificando-se a sua recuperação através de reciclagem:

- ✓ por razões ambientais;
- ✓ devido a gestão estratégica dos recursos;
- ✓ pelo retorno económico.

Fig. 3 - Balanço de materiais e componentes nas LIB's

As baterias são um exemplo onde a aplicação dos conceitos de economia circular é particularmente relevante, pela gestão eficiente de todos os fluxos no processo produtivo, pela aplicação de *ecodesigns* que promovam o prolongamento do tempo de vida do produto (facilitação da manutenção/reparação/substituição de componentes), pelo seu recondicionamento e aplicações em segunda vida, e ainda pela reciclagem eficiente após o fim-de-vida (Fig. 4).

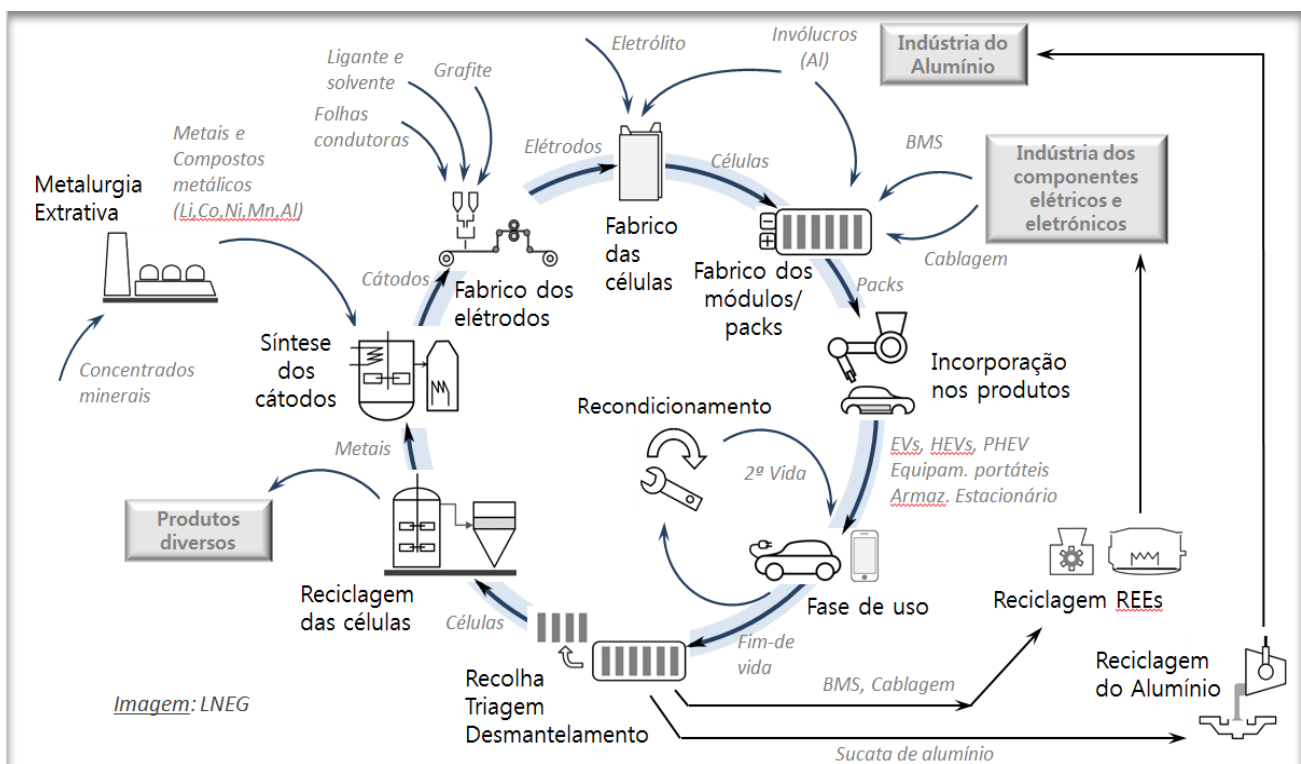
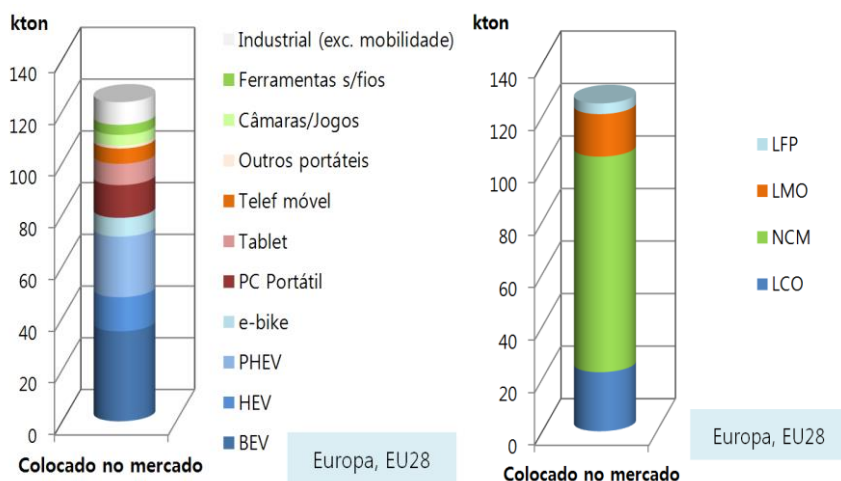


Fig. 4 - Ciclo de vida das baterias: uma abordagem circular.

Mercados, Custos e Aplicações

Até há cerca de 5 anos, as aplicações em dispositivos eletrónicos móveis eram predominantes no mercado das LIB's, mas desde então as aplicações em veículos elétricos têm crescido de modo sustentável e são hoje em dia claramente dominantes, sendo também predominantes as células com sistemas catódicos do tipo NCM (Fig. 5).

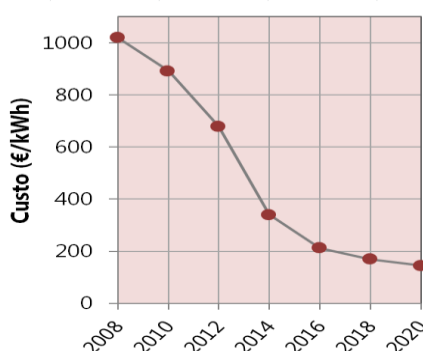


- A aplicação na mobilidade elétrica (EV, PHEV, HEV) constitui atualmente o principal mercado das baterias de iões de lítio.
- As baterias com cátodos do tipo NCM são atualmente as predominantes, com particular destaque nas aplicações em VE's.

(Fonte: RMIS; esta fonte não refere dados para as baterias NCA, mas estima-se que estas constituem menos de 15% do total).

Fig. 5 - Baterias de ião-lítio na Europa, por aplicação e por sistema eletroquímico.

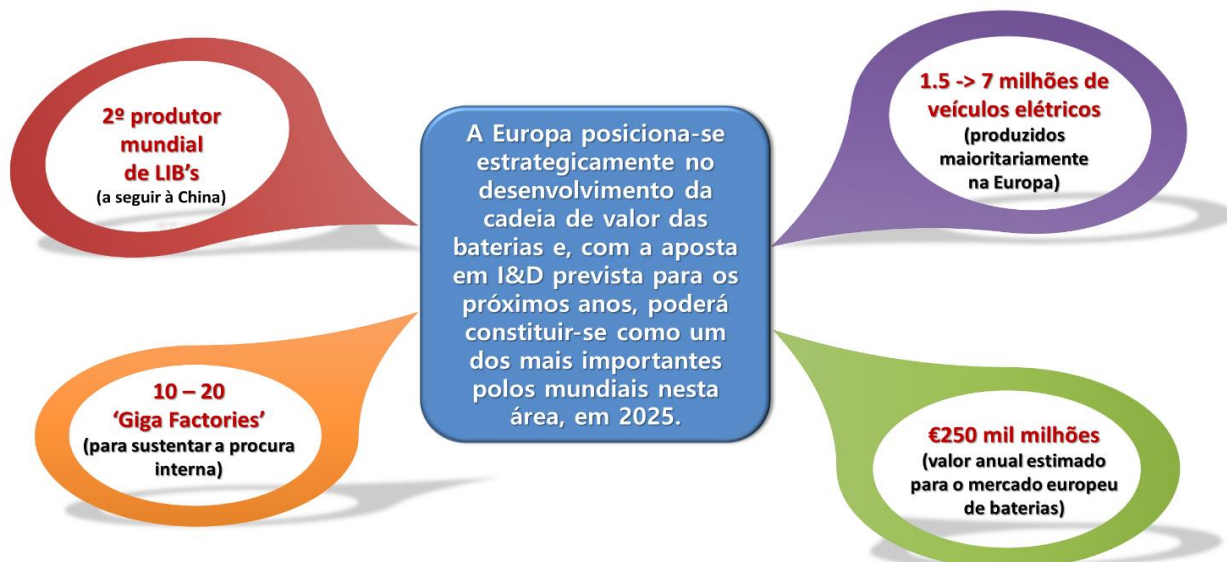
O custo das baterias (Fig. 6) é uma questão relevante e um dos obstáculos principais a uma mais rápida e eficaz penetração dos veículos elétricos e ao maior desenvolvimento da aplicação das baterias no armazenamento estacionário e energia.



A redução de custos está dependente da:

- melhoria da densidade de energia;
- utilização de materiais menos dispendiosos;
- otimização da construção dos módulos e packs;
- implementação de novos conceitos de fabrico mais competitivos.

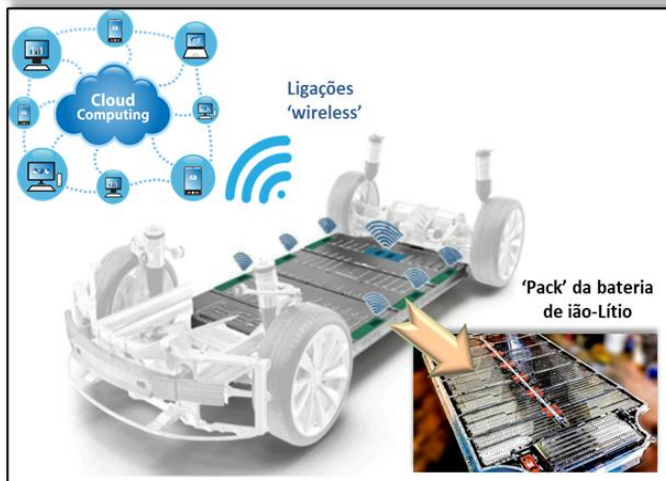
Fig. 6 - Evolução dos custos das baterias de ião-Lítio.



Os desenvolvimentos para aplicações, móveis ou estacionárias, constituem um dos principais desafios dos sistemas de armazenamento eletroquímico.

Nos veículos elétricos, destacam-se não só a evolução das baterias 'per si', mas também toda a sua integração com as redes de comunicação, enquanto no armazenamento estacionário, a integração em 'smart-grids' nas comunidades energéticas será essencial para o balanceamento de energia (Fig. 7).

Aplicações de baterias em mobilidade e armazenamento estacionário

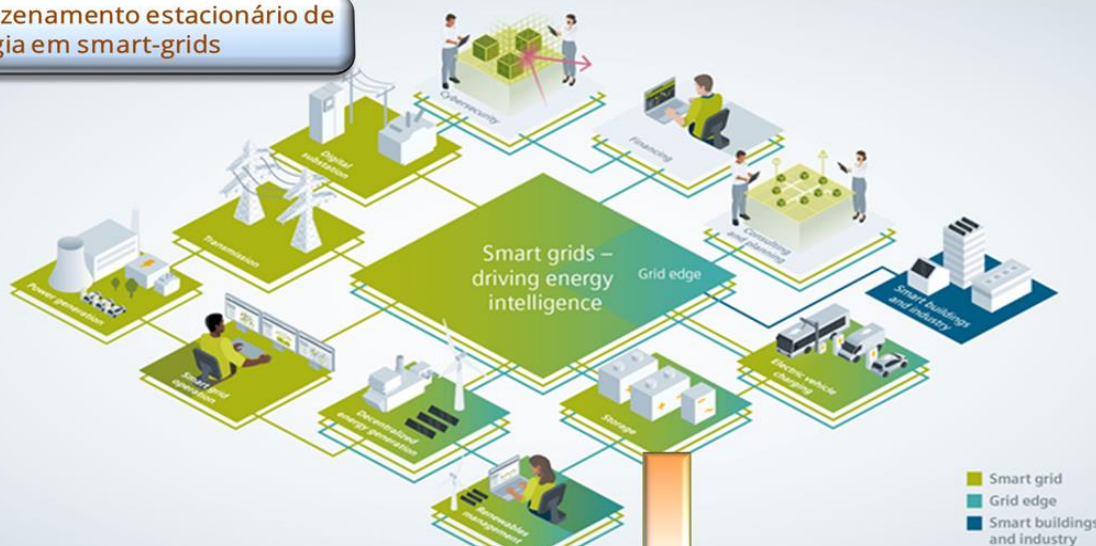


(<https://www.analog.com/en/applications/markets/automotive-pavilion-home/vehicle-electrification.html>)

Aplicação em mobilidade elétrica

- ✓ Nos últimos anos tem-se assistido a um incremento do desenvolvimento de veículos elétricos e híbridos, o que tem levado a um forte impulso nos desenvolvimentos de novos sistemas de baterias multicelulares baseadas em íon-Li.
- ✓ A disseminação de redes de comunicação baseadas em tecnologias sem fio, permitirão o desenvolvimento de novas soluções integradas com acesso direto e em tempo-real a plataformas de armazenamento e processamento de dados em 'cloud'.

Armazenamento estacionário de energia em smart-grids



- Atualmente as baterias são a primeira escolha quando é feita a opção pela integração de armazenamento de energia em 'smart-grids';
- As baterias de íon-Lítio têm vindo a ganhar relevância devido às suas características de densidade de energia por peso e volume;
- Permitem balanceamentos energéticos entre as diversas fontes de energia em função da carga, em redes com elevada penetração de energias renováveis.

A integração destes sistemas de armazenamento é possível de ser efetuada em vários tipos de 'smart-grids' em comunidades energéticas:

- Nível da cidade ou bairro;
- Nível doméstico, por exemplo, edifícios (composto por vários consumidores residenciais/serviços);
- Espaço comerciais, cooperativas;
- Micro-redes de distribuição local.

(<https://new.siemens.com/global/en/products/energy/topics/smart-grid.html>)

Fig 7 - Aplicações de baterias de íon-Lítio em mobilidade e armazenamento estacionário.

Avanços, Desafios e Perspetivas Futuras

Com as perspetivas de evolução na procura de baterias de ião de lítio para as aplicações da mobilidade elétrica e para o armazenamento estacionário de energia, as principais tendências de I&D (Fig. 8) serão fundamentalmente:

- na **área das células e respetivo desempenho eletroquímico**, destacando-se os vários componentes fundamentais do funcionamento das células - cátodos, ânodos, eletrólitos;
- ao nível dos **sistemas BMS para monitorização e controlo eletrónico**, para melhoria de desempenho e da segurança das baterias, e integração com outros sistemas de gestão e supervisão.

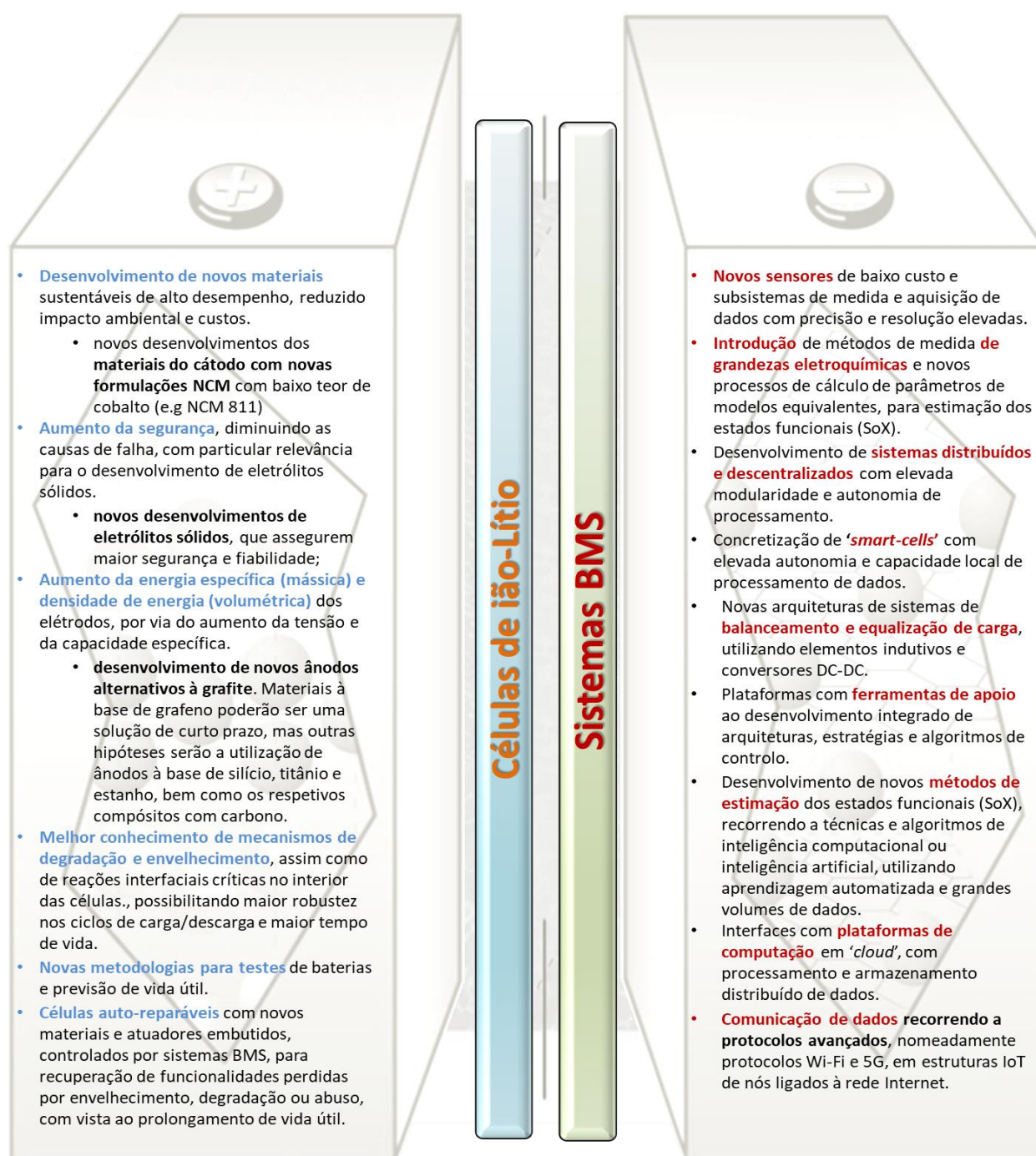


Fig. 8- Principais tendências de I&D em baterias de ião-Lítio.

'Key-Players' – Parcerias, Plataformas colaborativas e Projetos

	European Battery Alliance - EBA250 • Utiliza competências científicas e tecnológicas da Europa, aliadas a um suporte financeiro e uma abordagem intersectorial. • Promove uma capacidade de produção de baterias competitiva, garantindo soluções tecnológicas mais sustentáveis. (https://www.eba250.com/about-eba250/)
	Strategic Action Plan on Batteries (InnoEnergy) • Objetiva, em estreita parceria com a EBA, trabalhar com mais de 120 participantes do ecossistema de baterias industriais de toda a Europa. • Envolve toda a cadeia de valor das baterias, desde o projeto até à produção, fabricação e instalação. (https://ec.europa.eu/transport/sites/transport/files/3rd-mobility-pack/com20180293-annex2_en.pdf)
	Plataforma de Tecnologia e Inovação da European Battery Alliance (EBA) • Pretende acelerar o estabelecimento de uma indústria europeia de baterias competitiva a nível mundial. • Implementa ações de investigação e inovação relacionadas com baterias do Plano Estratégico de Tecnologia da Energia (SET-Plan) e da Agenda Estratégica de Investigação e Inovação em Transportes. (https://ec.europa.eu/energy/topics/technology-and-innovation/batteries-europe_en)
	Batteries European Partnership Association' (BEPA) • Parceria entre associação privada de empresas no âmbito da Horizon Europe e a Comissão Europeia. • Estabelece um ecossistema, competitivo, sustentável e circular, de inovação mundial para a cadeia de valor das baterias, para aplicações estacionárias e mobilidade elétrica. (https://www.bepassociation.eu/)
	BATPOWER - Battery Cluster Portugal • Em processo de implementação, está ancorado numa visão de reforço da competitividade das empresas portuguesas com interesses na cadeia de valor das baterias; • Visa construir um ecossistema de instituições académicas, de investigação e industriais em Portugal, para trabalhar em sinergia no desenvolvimento da próxima geração de baterias; • Contribui para a estratégia nacional de transição energética e descarbonização da economia, promovendo novas baterias com custo competitivo e ambientalmente sustentáveis, para aplicações de mobilidade e de armazenamento estacionário.
	Projeto mobilizador nacional Baterias 2030 • Visa contribuir para o desenvolvimento de tecnologias disruptivas, passíveis de serem integradas em toda a cadeia de valor da temática da produção, armazenamento e gestão sustentável de energia; • Pretende dar resposta aos desafios relacionados com a descarbonização e disseminação de comunidades energéticas sustentáveis, naquilo que se espera serem as cidades do futuro.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do projeto Baterias-2030, ref POCI-01-0247-FEDER-046109, cofinanciado pelo COMPETE 2020 / Portugal 2020 / Lisboa 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Bibliografia sugerida

- DGIP, '*Research for TRAN Committee – Battery powered electric vehicles: market development and lifecycle emissions*', European Parliament – Directorate-General for Internal Policies (DGIP), Policy Department for Structural and Cohesion Policies, Report PE 617.457, 2018.
- Alonso Raposo, M., Ciuffo, B., et al., '*The future of road transport - Implications of automated, connected, low-carbon and shared mobility*', EUR 29748 EN, Join Research Centre - European Commission, JRC116644, 2109.
- Lebedeva, N., Di Persio, F., Boon-Brett, L., '*Lithium-ion battery value chain and related opportunities for Europe*', Join Research Centre - European Commission, JRC105010, 2016.
- Ruiz V., Di Persio F., '*Standards for the performance and durability assessment of electric vehicle batteries*', Join Research Centre - European Commission, JRC113420, 2018.
- Croy, J., '*Understanding Structural Changes in LMR-NMC Materials*', Argonne National Laboratory, Project ID ES194, 2014.
- Choi, J.W., Aurbach, D., '*Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities*', Nature Reviews, 1, 2016.
- Miao, Y., Hynan, P., Von Jouanne, A., Yokochi, A., '*Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements*', Energies, 12, 1074, 2019.