

ESTADO DA ARTE DE BATERIAS AVANÇADAS PARA SISTEMAS FOTOVOLTAÍCOS

Maria de Fátima N. C. Rosolem – mfatima@cpqd.com.br

Daniel Robson Pinto – danielrp@cpqd.com.br

Raul F. Beck – raul@cpqd.com.br

Fundação CPqD, Área de Sistema de Energia

Ildo Bet – ildo@phb.com.br

Paulo Gaidzinski – engenharia@phb.com.br

PHB Eletrônica

Resumo: *O debate em torno do aquecimento global tem se intensificado em todo mundo e, cada vez mais, os países estão realizando acordos de metas de redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. O Brasil possui uma matriz energética com grande predominância de fontes de energia renováveis, com especial destaque à geração hidráulica com usinas hidroelétricas. Nos últimos anos está havendo um aumento na participação mais significativa de outras fontes de geração de energia, entre eles a energia eólica e fotovoltaica. O Brasil tem um grande potencial para utilizar energia fotovoltaica devido à predominância de clima tropical. No entanto, sistemas de geração de energia solar e eólica dependem de forças da natureza, como o sol e o vento, fontes estas que sofrem variações de intensidade de acordo com as condições climáticas, resultando em uma geração de energia não constante. Contudo, a estabilização dessa geração e o aumento da confiabilidade do sistema podem ser obtidos pela utilização de baterias. Este mercado em conjunto com a introdução do veículo elétrico tem impulsionado a pesquisa e desenvolvimento de diversos tipos de baterias avançadas, tais como: lítio-íon, sódio cloreto de níquel, chumbo ácidas avançadas dentre outras. Este trabalho apresenta o estado da arte destas tecnologias, suas principais características básicas, vantagens e desvantagens.*

Palavras-chave: *Baterias chumbo-ácidas avançadas, baterias de lítio-íon, baterias de sódio cloreto de níquel*

1. INTRODUÇÃO

O debate em torno do aquecimento global tem se intensificado em todo mundo e, cada vez mais, os países estão realizando acordos de metas de redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. Reduzir as emissões de CO₂ (gás carbono) é essencial para controlar o aquecimento global, já que este gás é um dos principais responsáveis por este fenômeno.

Por outro lado, o Brasil possui uma matriz energética com grande predominância de fontes de energia renováveis, com especial destaque à geração hidráulica com usinas hidroelétricas. Nas duas últimas décadas a biomassa também aparece com uma participação maior, graças, principalmente, ao potencial energético do bagaço de cana de açúcar. Outra participação ainda expressiva são os derivados de petróleo, porém em quantidades menores quando comparadas a muitos outros países.

Um fato importante também verificado nos últimos anos é a participação mais significativa de outras fontes de geração de energia, entre eles a energia eólica, como divulgada pelo Balanço Energético Nacional de 2015 (EPE). Segundo este balanço a geração de energia por fonte hidráulica corresponde a 65,2%, seguida pelo gás natural com 13,0%, biomassa com 7,3%, derivados do petróleo com 6,9%, carvão e derivados com 3,2%, nuclear com 2,5% e eólica com 2,0%. Neste balanço observa-se a ausência da geração fotovoltaica (FV) como participação significativa na matriz energética brasileira de geração de energia, porém, este quadro tende a alterar-se nos próximos anos devido à ocorrência de algumas ações que colocarão a geração FV como um importante vetor energético no país.

No entanto, sistemas de geração de energia solar e eólica dependem de forças da natureza, como o sol e o vento, fontes estas que sofrem variações de intensidade de acordo com as condições climáticas, resultando em uma geração de energia não constante. Contudo, a estabilização dessa geração e o aumento da confiabilidade do sistema podem ser obtidos pela utilização de acumuladores de energia. Estes são dispositivos que armazenam, de diversas formas, a energia elétrica excedente para posterior utilização.

Existem diversas tecnologias de acumuladores elétricos, sendo classificadas em quatro grupos, de acordo com a forma que a energia elétrica é armazenada. No primeiro grupo, a energia é armazenada na forma de carga elétrica, como os supercapacitores, que são sistemas que conseguem disponibilizar altas taxas de potência num curto intervalo de tempo, mas tem baixa autonomia (utilizadas geralmente para gerenciamento de energia, tal como, em regulação de frequência da rede elétrica de distribuição). O segundo grupo armazena energia a partir da energia cinética, sendo um bom exemplo os *flywheels*, que são grandes massas girantes onde a energia é armazenada através do giro em altas velocidades de seus rotores. O terceiro grupo utiliza a energia potencial, como o bombeamento hidráulico (PHS – *Pumped Hydro Storage*) ou armazenamento de ar comprimido (CAES – *Compressed Air Energy Storage*). O quarto e maior grupo de armazenamento de energia para aplicações estacionárias é o químico. Por meio das tecnologias eletroquímicas de armazenamento, isto é, as baterias, a eletricidade é armazenada eficientemente na forma de produtos químicos e, de acordo com a demanda, através de reações reversíveis, converte energia química em elétrica e vice-versa.

Vários tipos de tecnologias de baterias têm sido estudados e desenvolvidos para diversos propósitos, sendo que algumas têm demonstrado resultados interessantes em aplicações conectadas à rede de energia elétrica. A bateria geralmente é aplicada em sistemas que necessitam de maior autonomia, apresentando vantagens como facilidade de instalação e operação. A bateria utilizada para armazenar energia em conjunto com fontes renováveis deve ser confiável, durável e segura. Buscando identificar as tecnologias de maior interesse, apresenta-se na Fi. 1 a potência e o tempo de descarga para diversos tipos de tecnologias de armazenamento de energia.

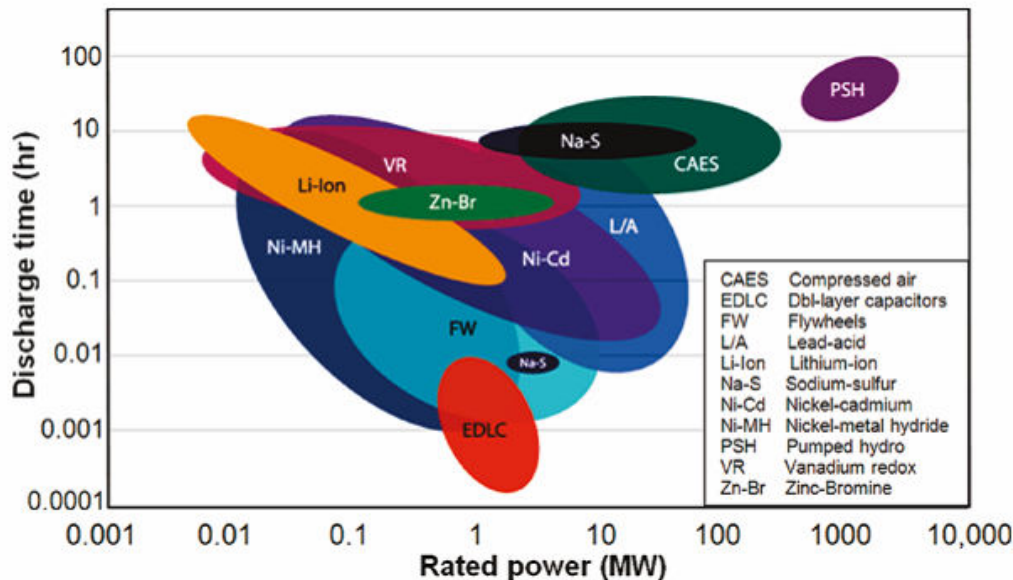


Figura 1- Potência disponibilizada em função das tecnologias de sistemas de armazenamento de energia

2. BATERIA: CONCEITOS BÁSICOS

Fisicamente, a unidade básica de uma bateria é a célula, também denominada de elemento. A associação de dois ou mais elementos, em série ou em paralelo (ou ambos) constitui uma bateria. Uma bateria recarregável (também denominada de bateria secundária) é um dispositivo que permite a recarga e a possibilidade de ser usada muitas vezes sem danificar seus materiais internos. Ela é capaz de armazenar e gerar energia elétrica mediante reações eletroquímicas de oxidação (perda de elétrons) e redução (ganho de elétrons). Nestas reações a transferência dos elétrons ocorre no circuito elétrico externo, o que gera a corrente elétrica. Quando a bateria é utilizada, isto é, na descarga, a energia química armazenada nos eletrodos (placas) se transforma direta e espontaneamente em energia elétrica. Na recarga ocorre o processo contrário, ou seja, armazenando a energia elétrica na forma química (compostos eletroquimicamente ativos).

Cada célula eletroquímica é formada por dois eletrodos (placas positiva e negativa), separados fisicamente por um material isolante elétrico (sendo um condutor iônico ou separador), e tudo mergulhado ou envolvido por um eletrólito (meio condutor). O eletrodo positivo (cátodo) é constituído pelo material ativo que possui maior potencial de oxirredução (redox), e o eletrodo negativo (ânodo) constituído pelo material ativo com menor potencial redox. O separador geralmente é um filme microporoso de fibra ou polímero, e o eletrólito pode ser líquido, sólido ou gasoso.

Durante o processo de descarga no circuito elétrico externo, a energia química armazenada nos eletrodos se transforma, direta e espontaneamente, em energia elétrica por meio das reações de oxidação / redução dos materiais ativos das placas. Durante o processo de recarga é necessário fornecer energia elétrica à bateria para transformar os materiais gerados na descarga nos produtos eletroquimicamente ativos originais.

O desempenho de uma bateria depende das características de fabricação de seus elementos. Os parâmetros eletroquímicos mais utilizados para caracterizar uma célula ou bateria são:

- Tensão - E
 - Representa o potencial, ou força eletromotriz, de uma célula eletroquímica, e é a diferença entre os potenciais de oxidação e redução dos materiais ativos do cátodo e ânodo;
 - Unidade de medida é Volt (V).
- Corrente - I
 - Representa o movimento ordenado de partículas eletricamente carregadas (elétrons), ou corrente elétrica, que uma célula eletroquímica pode aplicar sobre um circuito externo, definida como a razão entre a quantidade de carga que atravessa o condutor por unidade de tempo. É relacionada com a velocidade das reações de oxidação e redução dos materiais ativos do cátodo e ânodo, influenciada pelo separador e eletrólito, em regime permanente (contínuo) ou de pico (curta duração);
 - Unidade de medida é o Coulomb por segundo, chamado de Ampère (A).

- Capacidade específica - C
 - É a quantidade total de corrente por unidade de tempo que uma célula ou bateria é capaz de fornecer até atingir sua tensão final de descarga;
 - $C = I \times t$;
 - Unidade de medida é Ampère-hora (Ah);
 - Para comparar diferentes tecnologias de baterias utiliza-se o valor de capacidade normalizado em massa (Ah/kg) ou volume (Ah/l).
- Potência específica - P
 - Reflete a capacidade de uma bateria para fornecer altas taxas de corrente, em regime permanente (contínuo) ou de pico (curta duração).
 - $P = E \times I$
 - Unidade de medida é Watt (W).
 - Para comparar diferentes tecnologias de baterias utiliza-se o valor de potência normalizado em massa (W/kg) ou volume (W/l).
- Energia específica - Wh
 - Indica a quantidade de energia elétrica que uma célula ou bateria pode armazenar;
 - $Wh = E \times C$;
 - Unidade de medida é Watts-hora (Wh).
- Ciclos de vida
 - É o número de ciclos de recarga / descarga que a bateria pode realizar até que sua capacidade se reduza ao valor percentual limite (especificado por tecnologia) em relação ao valor nominal.

Classificam-se usualmente os acumuladores de energia em termos da energia armazenada por peso (W/kg) ou por volume (W/l), permitindo e facilitando as comparações de desempenho e tempo de descarga entre as diversas tecnologias. Os parâmetros peso e volume são muito importantes para aplicações em dispositivos portáteis e transporte. No entanto, para aplicações estacionárias, como para estabilização da rede ou integração com energias renováveis, os parâmetros mais importantes são: a capacidade de ciclabilidade da bateria, custo e confiabilidade.

Geralmente a confiabilidade dos sistemas de armazenamento de energia deve coincidir com a confiabilidade das linhas de transmissão elétrica, que deve ser de 99,9%. Desta forma, na última década, há uma busca de avanços tecnológicos não só na física e química dos acumuladores elétricos, bem como na melhoria de seus processos fabris, a fim de produzir dispositivos mais confiáveis, com vida útil longa e custo reduzido. Outra preocupação é que estes incorporem materiais e processos que sejam amigáveis com o meio ambiente.

Para aplicação em sistemas fotovoltaicos seja conectado ou não a rede elétrica, é desejável que a bateria apresente as seguintes características: elevada capacidade de operar em regimes de ciclos de carga/descarga, tempo de recarga reduzido, baixa manutenção, boa resistência em operar em condições de temperatura extremas (principalmente elevadas) e que seja segura. Destaca-se que para sistemas fotovoltaicos conectados a rede principalmente em geração distribuída doméstica é desejável que a bateria ocupe menor espaço possível.

3. BATERIAS AVANÇADAS DE CHUMBO-ÁCIDO

A bateria chumbo-ácida foi descoberta por Plante em 1849 e atualmente, domina o mercado para aplicações estacionárias de média intensidade de energia utilizada como fonte de *backup* de energia, isto é numa eventual falta da energia comercial, a bateria assume o sistema. Uma das razões de sua popularidade se deve por ser uma tecnologia madura, consolidada, com custo relativamente baixo e possuir processo de reciclagem o qual é possível recuperar cerca de 100% de seus componentes.

A bateria chumbo-ácida é um sistema eletroquímico no qual os materiais ativos primordiais são o chumbo (e seus compostos) e o eletrólito é uma solução aquosa de ácido sulfúrico. Qualquer que seja sua estrutura, ela consiste basicamente de dois eletrodos, geralmente em forma de placas e isolados eletricamente, imersos no eletrólito, alojados em recipiente adequado. O eletrólito da bateria chumbo-ácida pode estar na forma líquida - bateria ventilada - ou na forma imobilizada (em gel ou separador a base de micro fibra de vidro (AGM)), conhecida como bateria chumbo-ácida regulada por válvula – VRLA.

Como o eletrólito da bateria chumbo-ácida é uma solução aquosa de ácido sulfúrico durante o processo de carga seja de equalização ou flutuação ocorre à eletrólise da água resultando na geração de hidrogênio e oxigênio gasosos. Conseqüentemente na manutenção da bateria ventilada há necessidade de reposição de água, e esta deve ser instalada em ambiente separado dos equipamentos eletrônicos, pois os gases arrastam moléculas de ácido sulfúrico, o que poderá provocar corrosão destes equipamentos.

Segundo Berndt, a bateria VRLA por possuir o eletrólito imobilizado, a evolução de gases é cerca de 10 vezes inferior em relação à bateria ventilada, pois a imobilização do eletrólito faz com que o oxigênio gasoso gerado durante a carga na superfície da placa positiva, migre para a superfície da placa negativa e reage com o chumbo metálico, gerando água. Destaca-se que o hidrogênio gasoso continua sendo gerado e não participa de nenhuma reação, este é expelido da bateria para o meio ambiente, quando sua válvula reguladora atinge uma determinada pressão interna. Assim nesta tecnologia não há necessidade de efetuar a reposição de água, e como o ácido está imobilizado, esta pode ser instalada no mesmo ambiente que outros equipamentos eletrônicos (praticamente não há arraste de moléculas de ácido pelo

hidrogênio gasoso). No entanto a bateria VRLA é mais sensível do que a ventilada em relação às condições operacionais, como por exemplo, temperatura elevada. É recomendado que esta seja instalada em ambiente com temperatura controlada, pois com o aumento da temperatura de operação levá-la ao processo de avalanche térmica, além da reduzir significativamente sua vida útil. Outro ponto a destacar é que o tempo de recarga tanto da bateria ventilada como VRLA é elevado, em torno de 20 a 40 horas.

Mediante as questões apontadas anteriormente, bem como a demanda do mercado por tecnologias que possuem mais facilidades de manutenção, menor tempo de recarga, sejam mais resistentes a aplicações cíclicas e apresentem maior vida útil, os fabricantes das baterias chumbo-ácidas têm realizado consórcios, redes de pesquisa e desenvolvimento para melhorar e aprimorar esta tecnologia.

Uma das inovações recentemente inserida no mercado é a bateria de chumbo puro. Nesta bateria as grades são confeccionadas com chumbo de alto grau de pureza e sem outros elementos de liga, tais como cálcio ou antimônio. O chumbo puro é mais resistente ao processo de corrosão, assim esta bateria deverá apresentar maior vida útil em operações que exigem temperatura elevada e ciclagem.

Outra inovação inserida na bateria chumbo-ácida VLRA foi à confecção de suas grades em forma espiral e com materiais de alto teor de pureza, como pode ser observado na Fig. 2. A grade espiral tem a capacidade de armazenar maior quantidade de energia que a grade plana e o elevado teor de pureza aumenta sua resistência aos processos de degradação ocorridos por operar em temperatura elevada e regime de ciclagem.

Também está em estudo à adição de aditivos principalmente a base de carbono na massa ativa negativa, estes aditivos tem como objetivo melhorar a aceitação de carga da bateria e seu desempenho quando em operação com correntes de carga e descarga mais elevadas, bem como diminuir seu tempo de recarga.

Outro desenvolvimento é a substituição completamente ou parcialmente da placa negativa de chumbo por carbono (C). A inserção desse material faz com que a bateria apresente características de supercapacitor, aceitando recargas e descargas rápidas.

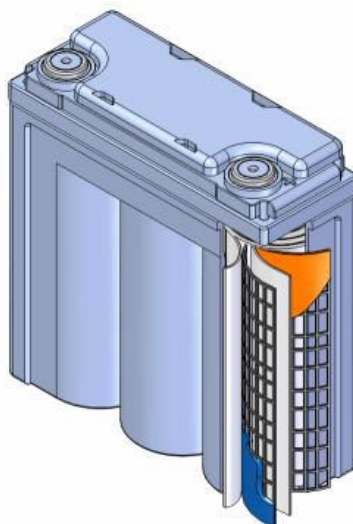


Figura 2- Bateria chumbo-ácida com grade na forma espiral

Também está em desenvolvimento a bateria chumbo-ácida bipolar, neste caso as placas negativa e positiva são formadas numa única estrutura, separadas por uma membrana isolante constituída de um material polimérico, que não permite que as placas tenham contato elétrico entre si. Desta forma é possível aumentar a área superficial das placas, aumentando a sua densidade de potência e energia, bem como diminuir o peso e o volume da bateria. A bateria bipolar é constituída por placas bipolares interligadas em série. Cada uma dessas placas, exceto as da extremidade do módulo, tem de um lado um material condutor coberto de chumbo poroso, que corresponde ao negativo, e outro que corresponde ao lado positivo, coberto por dióxido de chumbo. Nessa configuração, a placa negativa de uma célula se torna a placa positiva da próxima célula. As células são separadas, o que permite a elas operar em isolamento de seus vizinhos. Como a parede das células é o elemento de conexão entre elas, as placas bipolares possuem um caminho de corrente mais curto e uma maior superfície em comparação com as conexões em células convencionais. Esta topologia reduz as perdas normalmente causadas pela resistência interna das células. Há também uma redução do peso devido à ausência de barras de conexão entre as células. Vale ressaltar que essa tecnologia é nova e está em fase de protótipo. Até recentemente, o maior problema limitante para sua comercialização era a disponibilidade de um material leve, barato e resistente à corrosão para a placa bipolar, e a tecnologia para selar cada elemento a fim de evitar o vazamento do eletrólito.

4. BATERIAS DE LÍCIO ÍON

O lítio é um metal leve com um elevado potencial eletroquímico e é um dos metais com maior densidade energética, características estas que são muito atrativas para serem utilizadas em sistemas de armazenamento de energia que necessitam de elevadas densidades de potência e energia. A primeira publicação sobre a utilização de lítio em baterias foi em 1958. As primeiras baterias primárias (não recarregáveis) utilizando lítio como ânodo começou a ser comercializada no final da década de 1970. A primeira bateria recarregável de lítio foi desenvolvida em 1980, utilizando o ânodo de lítio metálico. No entanto quando o lítio é utilizado como ânodo na forma metálica em uma bateria recarregável existe um grande problema relacionado com a segurança, devido à alta reatividade do lítio metálico, originado de reações violentas que pode ocasionar explosões e chamas. Uma alternativa a este problema foi à utilização de lítio na forma iônica, através do emprego de ânodo a base de grafite e compostos de lítio com características de inserção como cátodo.

Em 1991 a Sony apresentou comercialmente a primeira bateria recarregável de lítio-íon, baseada no ânodo de grafite (C) e cátodo de cobaltado de lítio (LiCoO_2). Esta célula tem uma tensão nominal de 3,6 V. Desde então, devido às características atraentes da bateria de lítio-íon como acumulador de energia para aplicações que demandam alta densidade de energia e potência, aliado a necessidade do mercado por equipamentos portáteis como telefones celulares, computadores etc, bem como o crescente interesse na viabilização do veículo elétrico, este tipo tecnologia de armazenamento de energia tem sido exaustivamente estudada e desenvolvida, por diversos países através de consórcios mundiais entre empresas, universidades e centros de pesquisas.

Dentre as tecnologias de acumuladores de energia, as baterias a base de lítio (Li) vem se destacando por apresentarem um excelente desempenho em diversas aplicações, sendo até mesmo consideradas as sucessoras naturais da bateria chumbo-acida (a qual possui energia específica quatro vezes menor que a bateria de Li-íon).

Segundo B. Scrosati et al o material mais utilizado no eletrodo negativo (ânodo) é o grafite. Já o positivo (cátodo) é composto por materiais à base de óxido metálico de Li, tais como LiMnO_2 (óxido de manganês), LiCoO_2 e LiFePO_4 (ferro fosfato de lítio), entre outras combinações. O eletrólito é sal de lítio diluído em solventes orgânicos (EC-DMC – *ethylene carbonate-dimethyl carbonate*), embebido em um separador (material polimérico isolante elétrico, que possui porosidade suficiente para o transporte dos íons de Li e inerte perante o eletrólito e materiais dos eletrodos). Contudo, a busca pelo aumento das características dessa tecnologia, principalmente no quesito segurança, sustentabilidade ambiental e, principalmente, capacidade energética, têm motivado diversos consórcios mundiais, centros de pesquisa e universidades na busca de novos materiais.

A Fig. 3 ilustra seu princípio de funcionamento por meio de uma representação esquemática e a Equação 01 mostra as reações químicas básicas durante sua recarga e descarga.

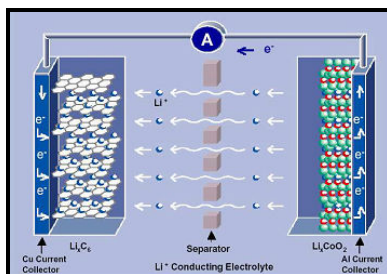
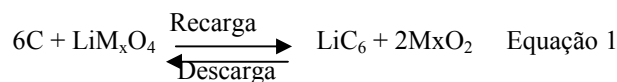


Figura 3- Representação esquemática de uma bateria de Li-íon



A principal característica desta bateria é que os materiais ativos de ambos os eletrodos, ânodo e cátodo, possuem compostos com propriedades de intercalação. Desta forma, é possível inserir e extrair íons de Li de modo reversível entre os dois eletrodos, com a remoção e adição de elétrons pelo circuito externo da bateria, o Li não sofre o processo de oxidação e redução, este processo ocorre com os outros componentes que formam os materiais dos eletrodos, tal como grafite, cobalto, manganês, ferro-fosfato, entre outros.

Para este processo ocorrer eficientemente é necessário que os materiais ativos possuam estruturas cristalinas abertas, onde existam espaços vazios, de modo que os íons possam ser extraídos ou inseridos. Estas estruturas podem ser do tipo laminar, ou em camadas, como grafite e o LiCoO_2 (cobaltado de Li), ou com canais estruturados (tipo espinel ou olivina), tais como o óxido de manganês (LiMn_2O_4 - espinel) e ferro-fosfato de lítio (LiFePO_4 - olivina), respectivamente. Estas estruturas permitem que os íons de Li se movam de um eletrodo para o outro.

A estrutura em camadas dos eletrodos confere maior mobilidade ao Li-íon, que é constantemente inserido e extraído do cátodo e do ânodo nos processos de recarga e descarga. Uma característica relevante do mecanismo de funcionamento desta bateria está relacionada aos processos de redução e oxidação que ocorrem com diversos materiais presentes nos eletrodos, exceto com o Li-íon.

Segundo McDowall a segurança ainda é considerada uma questão relevante e preocupante no que diz respeito a essas baterias, sendo sobreaquecimento e sobrecarga as principais causas de acidentes. O eletrólito é estável somente numa faixa estreita faixa de tensão (em torno de 1,8 a 5 V). Em tensões superiores a 5 V o eletrólito sofre reações exotérmicas que pode levar a bateria a explodir ou pegar fogo. Em tensões inferiores a 1,8 V há degradação da placa negativa, acarretando diminuição de desempenho e vida útil da bateria. Outra questão importante é a temperatura, em temperatura superior a 90 °C ocorrerá a decomposição da camada de interface do eletrólito (SEI) causando a degradação da placa negativa. Os demais compostos da placa positiva também irão se degradar com aumento da temperatura, por exemplo, cátodos a base de óxido de cobalto se decompõe em temperaturas superiores a 150 °C, o eletrólito começa a se decompor em temperaturas acima de 200 °C, cátodo a base de manganês e ferro fostato começam a se decompor em temperaturas superiores a 265 e 310 °C, respectivamente. Assim para garantir a operação segura da bateria de lítio-íon e viabilizar sua utilização, esta tem que possuir um circuito eletrônico (BMS – *Battery Management System*) responsável por controlar a sua operação, impedindo que ocorram condições de risco, como sobrecarga, subcarga, temperatura elevada, curto circuito externo, entre outras, ou seja, se um dos limites é ultrapassado, o circuito eletrônico desabilita a bateria prevenindo a ocorrência de eventos indesejáveis. Outro ponto a ressaltar é que quando as células de lítio-íon são interligadas em série e ou paralelo, há um desbalanço de carga entre elas, que se for mantido acarretará na redução drástica de sua vida útil, assim o BMS tem a função também de controlar o estado de carga das células.

Segundo Chikkannanavar et al dentro das famílias de estrutura em camadas, espinel e olivina existem diversas variedades de compostos que estão sendo utilizados e pesquisados como material para a placa positiva. Cada um destes materiais apresenta melhor desempenho em determinadas características, como pode ser observado na Fig. 4.

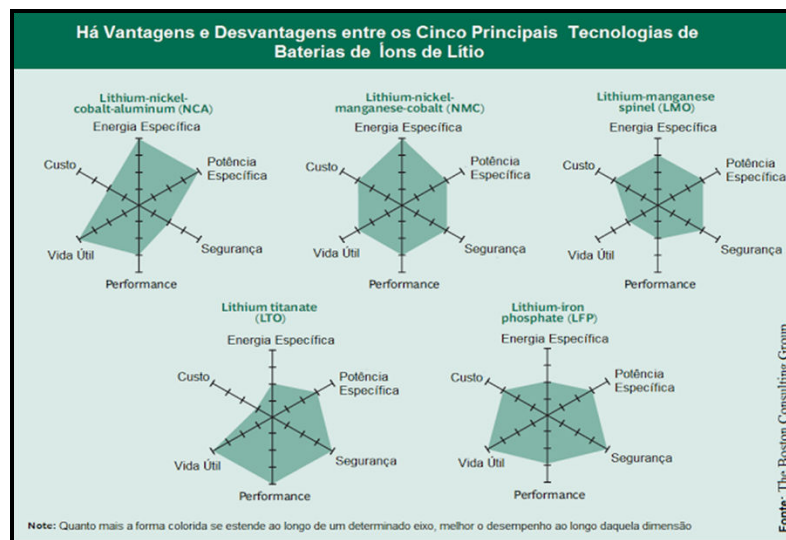


Figura 4- Comparação entre as famílias de LiB

Por exemplo, a bateria de níquel-manganês-cobalto (NMC) apresenta elevada densidade de energia, mas seu custo ainda é um pouco elevado, assim como as demais características como segurança, vida útil e desempenho não atingiram o ponto ótimo. Este comportamento ocorre com todos os outros tipos de baterias de lítio-íon, ainda não há uma bateria que atingiu o máximo de todas as características desejáveis. Assim para cada aplicação deve-se selecionar a bateria que seja mais adequada as condições operacionais que serão submetidas.

Conforme recentemente publicado por Terranova, outros materiais do eletrodo negativo que estão em fase de pesquisas laboratoriais são compostos a base de estanho e silício, que apresentam maior densidade de energia do que o carbono. No entanto, estes materiais ainda não apresentam desempenho desejável em aplicações cíclicas e vida útil elevada, pois durante o processo de carga e descarga há um aumento de seu volume provocando um estresse na estrutura do eletrodo e a degradação da SEI (camada de interface do eletrodo). Várias estratégias estão sendo pesquisadas para vencer estes obstáculos, tais como, no caso do silício a utilização de estruturas com nanoporos, isto é, a utilização de silício na forma de nano partículas. A aplicação de nanoestruturas melhora a cinética das reações de inserção e extração dos íons de Li no processo de recarga e descarga. As nanoestruturas também proporcionam aumento da capacidade e vida cíclica das baterias.

As principais vantagens das baterias de lítio-íon são:

- Tensão elevada (na ordem de 4 V);
- Alta densidade energética (entre 100 Wh/kg a 240 Wh/kg) e de potência;
- Recarga rápida (1 a 3 horas);
- Baixa taxa de autodescarga;
- Menor peso e volume;
- Vida útil elevada (elevado número de ciclos de recarga e descarga);
- Baixo impacto ambiental, pois não possuem materiais tóxicos, como chumbo, cádmio e mercúrio;

- Sistema de monitoração e controle.

As características positivas descritas anteriormente contribuem como principais atrativos para a disseminação desta tecnologia na utilização com sistemas eólicos e fotovoltaicos. Contudo, na contramão das vantagens, o custo inicial ainda é o principal entrave. Além disso, há uma corrida mundial em pesquisa e desenvolvimento de novas gerações de baterias de Li-íon que apresentem maior densidade de energia e potência, maior vida útil, maior segurança e menor custo.

5. SÓDIO CLORETO DE NÍQUEL (ZEBRA)

Conforme apresentado por Zhenguo Yang a bateria de sódio com haleto metálico, conhecida como sódio cloreto de níquel (NaNiCl) ou mais popularmente como ZEBRA, é construída por um cátodo semi-sólido e uma membrana porosa impregnada com sal fundido de NaAlCl_4 como eletrólito. A bateria ZEBRA é constituída por placas negativas de sódio fundido e por placas positivas de cloreto de níquel (NiCl_2 , quando em estado carregado) ou níquel (Ni, quando em estado descarregado). A Fig. 5 apresenta uma representação esquemática da bateria de sódio cloreto de níquel.

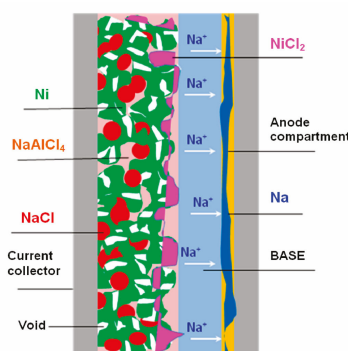


Figura 5- Representação esquemática bateria de sódio cloreto de níquel

Durante a descarga os íons de sódio (Na) são transportados através do ânodo para o cátodo através de uma membrana, reduzindo o NiCl_2 para Ni via migração dos íons de Na pela membrana fundida de NaAlCl_4 que neste caso é o eletrólito. A bateria ZEBRA apresenta tensão de 2,58 V, com alta densidade de energia e baixa densidade de potência (90 Wh/kg e 150 W/kg). Conseguem atingir entre 1.500 a 3.000 ciclos. Também apresenta um sistema de monitoração e controle.

Apresenta como desvantagens seu peso e temperatura de operação, que é em torno de 300 °C. Como utiliza sua própria energia para manter essa temperatura, apresenta elevada autodescarga, da ordem de 10 a 12% ao dia, exigindo uma recarga completa semanal. Outra desvantagem é seu tempo de carga, que é em torno de 8 horas.

No entanto, como a bateria tem que ser mantida aquecida continuamente, apresenta bom desempenho em aplicações a temperaturas elevadas. Apresenta excelente característica para armazenagem, podendo ser estocada por anos sem qualquer tipo de manutenção, bastando recarregá-la para colocar em operação.

6. CONCLUSÕES

A Tab. 1 apresenta as principais características técnicas das baterias chumbo-ácida avançadas, sódio cloreto de níquel e lítio-íon.

Tabela 1- Características técnicas das baterias

Bateria	Pb-ácida VRLA	Na/NiCl ₂	Lítio-íon
Tensão nominal (V)	2,0	2,6	3,2 a 3,8
Densidade de energia (Wh/kg)	25 a 50	90 a 150	100 a 200
Temperatura de operação (°C)	- 10 a +40	- 30 a +60	-25 a +45
Eficiência(%)	80-85	82-91	90-95
Vida cíclica (ciclos)	500-2000	+4500	+5000
Vida projetada (anos)	10	+10	+20

As baterias de lítio-íon e sódio cloreto de níquel apresentam vantagens técnicas tais como vida cíclica, eficiência, densidade de energia, etc., em relação à bateria chumbo-ácida, no entanto como estas tecnologias ainda não apresentam grande escala de produção seus custos ainda são elevados. Destaca-se que há uma busca mundial por

inovação em baterias, havendo uma tendência de diminuição de custos a medida do aumento da escala de produção. Há vários tipos de tecnologias disponíveis no mercado e para a seleção de uma tecnologia deve ser avaliado o local de instalação, suas condições ambientais e operacionais. Ressalta-se que para qualquer tipo de tecnologia a sua vida útil e desempenho está intrinsecamente aliado a qualidade dos seus materiais e da sua produção. As tecnologias aqui abordadas já estão sendo aplicadas em várias plantas pilotos de sistemas fotovoltaicos conectados ou não à rede de energia elétrica, nos EUA, Japão, Europa, etc.

Agradecimentos

Este trabalho faz parte de um projeto de desenvolvimento de bateria de alto desempenho aplicado a sistema fotovoltaico conectado a rede elétrica financiando pelo programa FUNTEC do BNDES entre o CPqD e a PHB.

REFERÊNCIAS

- Burger, B., R  ther, R., 2006. Inverter sizing of grid-connected photovoltaic systems in the light of local solar resource distribution characteristics and temperature, *Solar Energy*, vol. 80, n. 1, pp. 32-45.
- EPE. (2015). Balanço Energ  tico Nacional 2015 – Relatório de S  ntese | Ano base 2014. Empresa de Pesquisa Energ  tica, 2015. dispon  vel em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf.
- Berndt, D. Maintenance-Free Batteries. Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride. *A Handbook Of Battery Technology*. Second Edition, 1997.
- B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future" *Journal of Power Sources* 195 (2010), 2419–2430.
- Chikkannanavar, S. B, Bernardi, D. M., Liu, L., "A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries", *Journal of Power Sources* 248 (2014) 91e100.
- McDowall, J. Understanding Lithium-ion Technology. The Battcon Stationary Battery Conference and Trade Show, 2010.
- Terranova, M. L, Orlanducci, S., Tamburri, E., Guglielmotti, V., Rossi, M., "Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview", *Journal of Power Sources* 246 (2014) 167e17.
- Zhenguo Yang, Jianlu Zhang, Michael C. W. Kintner-Meyer, Xiaochuan Lu, Daiwon Choi, John P. Lemmon, and Jun Liu, *Electrochemical Energy Storage for Green Grid*, *Chem. Rev.* (2010).

STATE OF THE ART FOR ADVANCED BATTERIES FOR PHOTOVOLTAIC SYSTEMS

Abstract: *The debate on global warming has intensified worldwide, and more and more countries are realizing reduction targets agreements of greenhouse gas emissions in the atmosphere. Brazil has an energy matrix with great predominance of renewable energy sources, with special emphasis on hydro generation with hydroelectric plants. In recent years there is an increase in more meaningful participation of other sources of power generation, including wind and photovoltaics. Brazil has a great potential to use photovoltaics due to the predominance of tropical climate. However, solar and wind power generation systems rely on natural forces such as sun and wind, these sources suffering intensity variations according to weather conditions, resulting in a non-constant power generation. However, this stabilization generation and increase in system reliability can be obtained by the use of batteries. This market together with the introduction of electric vehicle has driven research and development of various types of advanced batteries, such as lithium-ion batteries, sodium nickel chloride, advanced lead acid among others. This paper presents the state of the art of these technologies, their main basic features, advantages and disadvantages.*

Key words: *Advanced lead acids batteries, lithium ion batteries, sodium nickel batteries*