



Análise de novas tecnologias em materiais e processos de produção aplicados em baterias ferro-níquel

Analysis of new technologies in materials and production processes for iron-nickel batteries

Análisis de nuevas tecnologías en materiales y procesos de producción aplicados a baterías de hierro-níquel

Clauber Andre Ferasso

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Endereço: Rua Marechal Floriano 1229, PioX, Caxias do Sul, RS,

CEP: 9502071

E-mail: clauber.andre@fsg.edu.br

Willian Delfim da Silva

Mestrando em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS,

CEP: 91501-970

E-mail: willian.delfim@ufrgs.br

Lirio Schaeffer

Doutor em Engenharia Mecânica

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS,

CEP: 91501-970

E-mail: schaefer@ufrgs.br

Cesar Pandolfi

Doutor em Engenharia de Produção

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Endereço: Rua Marechal Floriano 1229, PioX, Caxias do Sul, RS,

CEP: 9502071

E-mail: cesar.pandolfi@fsg.edu.br



Flavia Manica Siviero

Mestra em Engenharia Civil

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Endereço: Rua Marechal Floriano 1229, PioX, Caxias do Sul, RS,

CEP: 9502071

E-mail: flavia.siviero@fsg.edu.br

RESUMO

A crescente demanda energética mundial e os impactos ambientais acarretados pelo uso de combustíveis fósseis, além da estimativa que aponta para o esgotamento das reservas destes recursos ainda neste século, impulsionam cada vez mais a diversificação da matriz energética. A priorização ao uso de fontes de energia limpa, por exemplo, a partir de recursos renováveis, vem sendo pauta em pesquisas e bibliografias no Brasil e no mundo, e tem enfoque tanto na geração quanto no armazenamento de energia. Dispositivos que convertem e armazenam energia, como capacitores e baterias, são fundamentais para a disponibilidade da eletricidade para pronto consumo. Capacidade de armazenamento, tempo de carregamento, segurança operacional, vida útil e custo, são alguns dos aspectos relacionados a tais equipamentos com alta relevância para as presentes e futuras aplicações da transformação tecnológica que já vivenciamos no âmbito da energia. A partir de avanços trazidos pelas novas tecnologias, estudos posteriores têm possibilitado a implementação de melhorias também em baterias já conhecidas. Caso como o das baterias Fe-Ni, que apesar de serem produzidas desde o fim do século XIX, caíram em desuso com o surgimento de materiais mais modernos, e nos últimos anos tiveram um renovado interesse como tópico em pesquisas para melhoria dos parâmetros técnicos e aumento de capacidade e eficiência energética. Este trabalho tem como intuito apresentar os recentes avanços aplicados nos métodos de fabricação, e na composição dos materiais e aditivos para os eletrodos e eletrólitos nas baterias Fe-Ni.

Palavras-chave: baterias ferro-níquel, armazenamento de energia, eletrólito, eletrodos.

ABSTRACT

The growing global energy demand and the environmental impacts caused by the use of fossil fuels, in addition to the estimate that points to the depletion of the reserves of these resources later this century, increasingly drive the diversification of the energy matrix. Prioritization of the use of clean energy sources, for example, from renewable resources, has been guided by research and bibliographies in Brazil and worldwide, and focuses on both energy generation and storage. Devices that convert and store energy, such as capacitors and batteries, are critical to the availability of electricity for ready consumption. Storage capacity, loading time, operational safety, service life and cost, are some of the aspects related to such equipment with high relevance to the present and future applications of technological transformation that we have



already experienced in the field of energy. From advances brought by new technologies, further studies have made it possible to implement improvements also in batteries already known. Case like that of Fe-Ni batteries, which despite being produced since the end of the 19th century, have fallen into disuse with the emergence of more modern materials, and in recent years have had a renewed interest as a topic in research to improve technical parameters and increase capacity and energy efficiency. This work aims to present the recent advances applied in manufacturing methods, and in the composition of materials and additives for electrodes and electrolytes in Fe-Ni batteries.

Keywords: iron-nickel batteries, energy storage, electrolyte, electrodes.

RESUMEN

La creciente demanda mundial de energía y los impactos ambientales causados por el uso de combustibles fósiles, además del agotamiento estimado de estos recursos durante este siglo, impulsan cada vez más la diversificación de la matriz energética. Priorizar el uso de fuentes de energía limpia, como las renovables, ha sido tema de investigación y literatura en Brasil y en todo el mundo, centrándose tanto en la generación como en el almacenamiento de energía. Los dispositivos que convierten y almacenan energía, como condensadores y baterías, son esenciales para la disponibilidad de electricidad para el consumo inmediato. La capacidad de almacenamiento, el tiempo de carga, la seguridad operativa, la vida útil y el costo son algunos de los aspectos relacionados con estos equipos que resultan de gran relevancia para las aplicaciones actuales y futuras de la transformación tecnológica que ya estamos experimentando en el sector energético. Gracias a los avances tecnológicos, estudios posteriores han permitido implementar mejoras también en las baterías existentes. Las baterías de Fe-Ni, por ejemplo, se han producido desde finales del siglo XIX, pero cayeron en desuso con la aparición de materiales más modernos. En los últimos años, han despertado un renovado interés como tema de investigación para mejorar los parámetros técnicos y aumentar la capacidad y la eficiencia energética. Este artículo presenta los avances recientes en los métodos de fabricación y la composición de materiales y aditivos para electrodos y electrolitos en baterías de hierro-níquel.

Palabras clave: baterías de hierro-níquel, almacenamiento de energía, electrolito, electrodos.

1 INTRODUÇÃO

Hoje, a produção e o armazenamento de energia e o aquecimento global são tópicos comuns de discussão na sociedade sobre meio ambiente e economia, com importante enfoque em muitas áreas da pesquisa. Fatores como



mudanças climáticas, segurança energética, redução de custos e redução de emissões, estão impulsionando o desenvolvimento atual da geração de energia renovável. O desenvolvimento econômico global é, em grande medida, dependente do acesso a grandes quantidades de fontes de energia baratas, pois a forma como as tecnologias energéticas sustentáveis são necessárias para que o desenvolvimento seja sustentável. À medida que tais avanços continuam a se desenvolver, o consumo de energia também aumenta, com estimativa de que a demanda por energia elétrica dobre até a metade do século XXI (1).

O sistema de armazenamento de energia por bateria tem muitas finalidades, especialmente em termos de setores de energia e transporte, de fato, para energia renovável e veículos elétricos. Nesse contexto, dado o recente aumento acentuado da utilização do sistema de armazenamento de energia da bateria e seu impacto progressivo no setor de energia mundial, a avaliação de seu efeito no alcance das metas de desenvolvimento sustentável ainda é explorada de forma limitada. Com base em estudos recentes, como visto na Figura 1, a demanda global por baterias está projetada para aumentar em 25% ao ano, podendo alcançar cerca de 2.600 GWh em 2030 (2).

Figura 1. Perspectiva de crescimento global da indústria de baterias até 2030



No entanto, o sistema de armazenamento de energia por bateria, com as condições certas, pode permitir uma mudança significativa de energia e transporte no que tange as emissões livres de gases de efeito estufa ou sua diminuição, para, dessa forma, auxiliar na promoção da transformação da energia renovável em uma base confiável, ao invés de uma fonte alternativa (3)



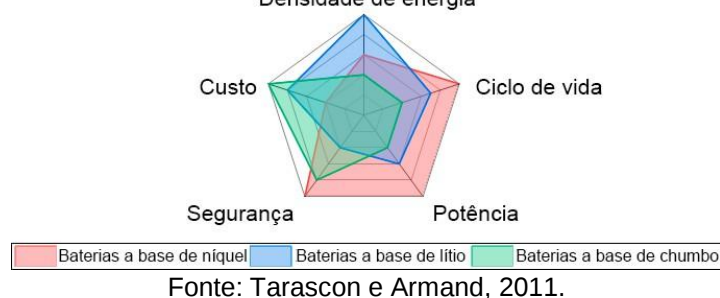
(4).

2 ARMAZENAMENTO DE ENERGIA POR BATERIAS

Os sistemas de armazenamento por baterias fornecem reservas operacionais para o sistema de energia e ajudam na regulação de frequência e tensão. As baterias podem mudar o consumo de energia para tempos de produção de baixo custo ou emissões mais baixas para os usuários, que por sua vez gerenciam a produção de energia para tempos de preço mais altos (5).

Portanto, a integração de energia renovável e armazenamento de energia fornece a chave para transcender entre as tendências de geração intermitente e as mudanças nas demandas de energia. Entre as várias tecnologias de bateria em desenvolvimento, as baterias aquosas têm o potencial de ajudar a equilibrar a disponibilidade de recursos energéticos e a demanda de energia a um custo menor do que qualquer bateria não aquosa devido à abundância de matérias-primas e soluções eletrolíticas atrativas à base de água (6). Compara-se graficamente na Figura 2 as tecnologias tradicionais de baterias recarregáveis com base na densidade de energia, ciclo de vida, potência, custo da bateria e nível de segurança.

Figura 2. Comparação qualitativa entre algumas tecnologias de baterias



As baterias recarregáveis oferecem a perspectiva de armazenar energia elétrica como energia química usando materiais de diferentes estados de valência que podem ser usados reversivelmente por meio de reações de oxirredução. A combinação de baterias recarregáveis e tecnologia de geração



de energia renovável é um passo importante para um futuro verde, que inclui vantagens proeminentes como a redução das emissões de carbono (8)(9).

Em comparação com os requisitos de eletricidade para eletrônicos portáteis e veículos elétricos, as baterias utilizadas no armazenamento de eletricidade de maior escala englobam muitas tecnologias promissoras, sobretudo as baterias recarregáveis com eletrólito aquoso, dos tipos alcalinos ou ácidos. No geral, essas baterias têm alto potencial devido à sua excelente densidade de potência, segurança e relativa facilidade de fabricação (8).

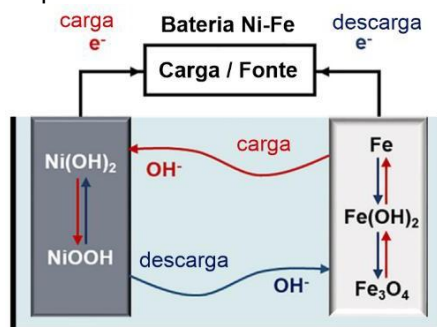
3 BATERIAS NÍQUEL-FERRO

As baterias níquel-ferro (Ni-Fe) foram desenvolvidas entre os séculos XIX e XX, por Thomas Edison, nos Estados Unidos, e Waldemar Jungner, na Suécia. Dotadas de grande longevidade operacional, esses acumuladores foram historicamente utilizados em condições físicas severas, tanto para iluminação e tração de veículos em minas, quanto para propulsão em submarinos e equipamentos militares. Além disso, permaneceram industrialmente relevantes até a década de 1970, pois o desenvolvimento consolidado em outras baterias, como os avanços das baterias chumbo-ácido e o advento das baterias de lítio-íon, com maior energia específica e densidade de energia, substituíram-nas na maioria de suas aplicações anteriores (10).

A composição básica da bateria Ni-Fe, conforme apresentado na Figura 3, consiste em dois eletrodos, um cátodo de hidróxido de níquel (NiOH) e um ânodo de óxido de ferro (FeOH), imersos em uma solução alcalina, geralmente contendo hidróxido de potássio.



Figura 3. Diagrama esquemático de uma bateria alcalina de níquel-ferro típica



Fonte: Hez et. al, 2021.

Elas foram criadas como uma alternativa técnica e economicamente mais atraente às baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd) e as baterias corrosivas de chumbo-ácido (Pb-ácido). Hoje, algumas poucas empresas ao redor do mundo produzem baterias Ni-Fe, que são usadas principalmente para armazenar eletricidade excedente de painéis solares e turbinas eólicas. Recentemente, novas pesquisas voltaram a retomar atenção às baterias Ni-Fe devido ao seu baixo custo e as considerações ambientais atrativas.

4 MATERIAIS COMERCIAIS PARA OS ELETRODOS

O processo convencional de fabricação de eletrodos de níquel na indústria é realizado com a deposição de uma mistura contendo hidróxido de níquel propriamente com substâncias aglutinantes e água sob um substrato poroso, a base de níquel metálico, e seca ao ar em temperatura ambiente. Outra via de obtenção dos eletrodos bem estabelecida ao longo da história é através da sinterização dos materiais ativos, levado a uma seguinte etapa em que se realiza a impregnação do cátodo.

A morfologia tem grande influência no desempenho dos eletrodos de níquel, sendo um aspecto representativo nos índices de densidade de energia obtidos pelas baterias Ni-Fe. A partir do final da década de 1980, a produção do hidróxido de níquel esférico passou a atrair muita atenção devido à sua maior densidade de energia e melhor condutividade elétrica, propícia a uma distribuição de corrente mais uniforme, aumentando a capacidade do número de

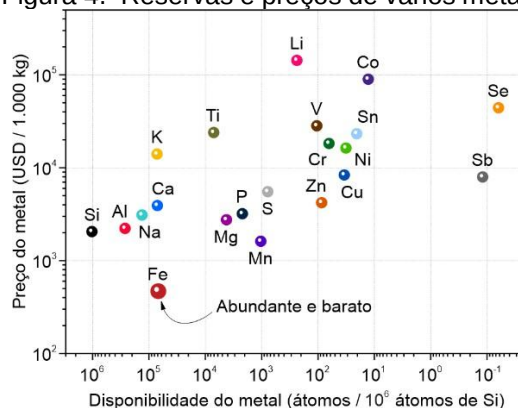


ciclos de carga- descarga (11).

Na comparação com outras baterias à base de níquel, aquelas que também empregam cátodos com este material metálico, a bateria Ni-Fe possui uma capacidade específica teórica mais elevada, de 224 mAh/g, frente às baterias Ni-Cd com 181 mAh/g, Ni-MH com 178 mAh/g e Ni-Zn com 215 mAh/g (10).

Em conjunto com o eletrodo níquel, a utilização do ferro como material ativo base para ânodos em configurações de baterias tem valia pelo seu baixo custo e grande disponibilidade, conforme mostrado na Figura 4, em relação a outros elementos metálicos.

Figura 4. Reservas e preços de vários metais



Fonte: Hez et. al, 2021.

O ferro é o segundo metal mais abundante na crosta terrestre e o quarto mais abundante dentre todos os elementos químicos, não tóxico, e historicamente, um dos metais mais utilizados pelo ser humano. Como ânodo, o eletrodo negativo das baterias, em meio a soluções alcalinas este metal apresenta um potencial de redução de -0,88 V, em relação ao SHE (standard hydrogen electrode, ou eletrodo padrão de hidrogênio), estável e capaz de apresentar valores de capacidade específica e volumétrica, respectivamente, de 960 mAh/g e 7.557 mAh/cm³. Em comparação com outros componentes construtivos das baterias Ni-Fe, os eletrodos à base de ferro apresentam um efeito significativo no desempenho eletroquímico geral desses dispositivos de armazenamento de energia. Assim, alterando a composição, o design, a



nanoestrutura e até mesmo as técnicas de produção do ânodo, pode-se implicar em potenciais melhorias no desempenho geral da bateria Ni-Fe (11).

5 CARACTERÍSTICAS E ASPECTOS OPERACIONAIS LIMITANTES

As baterias à base de ferro são historicamente conhecidas por apresentarem uma grande robustez construtiva, tolerantes a milhares de ciclos de carga-descarga, além de resistência à sobrecarga e descarga excessivas. Tais aspectos são bastantes incomuns em baterias recarregáveis concorrentes, pois no uso geral muitas se degradam após cerca de 1.000 ciclos, enquanto na utilização de baterias Ni-Fe é possível obter mais de 12.000 ciclos, em profundidades de descarga de 20%, entre cada recondicionamento do eletrólito, em que pode se superar uma vida útil de 20 anos, mantendo a estabilidade de suas condições operacionais. Mesmo com as características resistência física e extensa vida útil, superiores à maioria das baterias que ainda hoje são comercializadas, os sistemas que utilizam eletrodos de níquel e ferro apresentam um baixo desempenho operacional. Esse aspecto generaliza os principais indicadores do funcionamento das baterias dada as reações eletroquímicas envolvidas e a necessidade das aplicações no campo prático.

Os ânodos de ferro se caracterizam por atender os parâmetros de segurança, baixo custo e reduzida toxicidade dos materiais construtivos, estas que são pontos salutareos nas recentes pesquisas direcionada para o armazenamento da eletricidade. Entretanto, a passivação, a parasita reação de evolução de hidrogênio, e a baixa eficiência galvânica são aspectos que impactam negativamente em seu desempenho eletroquímico, que acabam limitando a viável continuidade das aplicações práticas.

O eletrodo anódico de ferro passa por quatro estágios de desenvolvimento, que compreendem as fases de formação, retenção, desvanecimento e falha. A formação ocorre quando partículas monocristalinas de ferro crescem se fragmentando, fenômeno também conhecido como passivação, em que se verifica um aumento na capacidade de armazenamento



de energia. Após, a capacidade de passivação do ânodo diminui à medida em que é utilizado e, então, atinge um limite de falha. Na condição de passivação, as baterias Ni-Fe estão suscetíveis à perda da capacidade de armazenamento quando os produtos das reações estão saturados, sem conseguir se dissolver no eletrólito, e bloqueiam o acesso à superfície ativa do eletrodo.

Apesar dessas propriedades impressionantes das baterias à base de ferro, o uso em larga escala é amplamente dificultado por problemas inerentes aos eletrodos de ferro quanto a baixa eficiência de carga, que varia de 40 a 70%, e a baixa capacidade de energia específica, de aproximados 50 Wh/kg. Essas manifestações são devidas às propriedades eletroquímicas que resultam em uma redução na eficiência de carga, além da ocorrência de autodescarga durante os ciclos, em uma elevada redução mensal de 20 a 40%, limitante à capacidade da taxa de descarga das baterias recarregáveis baseadas nesta configuração de materiais ativos (12).

Tais desvantagens são resultados diretos da liberação parasitária de hidrogênio durante a carga e da passivação do eletrodo à base de ferro, devido à camada isolante de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gerada durante a descarga (12). Durante o carregamento, a evolução de hidrogênio ocorre no eletrodo de ferro pois o potencial de redução padrão da reação de evolução de hidrogênio é crítica neste caso. Esse fenômeno leva à necessidade de sobrecarga, o que resulta em baixa eficiência de carregamento, limitando sua aplicação no campo comercial. Portanto, para melhorar a capacidade de descarga específica do eletrodo de ferro, melhorar a eficiência de carga e o desempenho da taxa, é necessário evitar ou minimizar a passivação do eletrodo de ferro durante o processo de descarga e prevenir ou reduzir o fenômeno de evolução de hidrogênio durante o processo de carregamento (13).

6 NOVOS MATERIAIS ATIVOS APLICADOS EM BATERIAS NÍQUEL-FERRO

Para avançar ainda mais no desenvolvimento de baterias recarregáveis de alta densidade de energia, novos materiais com novos princípios de trabalho



são urgentemente necessários. Ao mesmo tempo, uma compreensão básica da evolução do eletrodo nos níveis eletroquímico e molecular dos materiais e da bateria durante a operação também é necessária para aplicações práticas. Dentre as técnicas empregadas para melhoria de desempenho das baterias Ni-Fe que mais se destacam, até o momento, estão as promissoras investigações estabelecidas em questão da nanotecnologia, aplicando a nanoestruturas à arquitetura das células eletroquímicas, da manipulação de composição química dos materiais dos eletrodos e da solução do eletrólito, além da engenharia de interfaces (10).

Na Tabela 1 são mostradas algumas das mais atuais configurações em baterias Ni-Fe em relação ao uso de materiais avançados de alto desempenho, relacionando algumas de suas propriedades operacionais.

Tabela 1. Desempenho eletroquímico de baterias alcalinas de níquel-ferro

Ânodo	Cátodo	Eletrólito	Tensão (V)	Capacidade de descarga (mAh/g)	Densidade de corrente (mA/g)
Fe / C (<i>core-shell</i>) Na ₂ S	+Ni(OH) ₂ comercial	8 M KOH + 1 M LiOH	1,1	600	200
Cu / Fe (<i>core-shell</i>) Na ₂ S	+Ni(OH) ₂ comercial	8 M KOH + 1 M LiOH	1,1	800	200
Fe-Ni / Fe ₃ O ₄ / (<i>core-shell</i>)	CNi(OH) ₂ comercial	6 M KOH + 0,35 M LiOH + 0,05 M Na ₂ S	1,1	338	400
Fe / C (<i>core-shell</i>)	Ni(OH) ₂ / grafeno dopado com nitrogênio	1 M KOH com	1,1	100	2.000
Fe / nanotubos de carbono múltipla + 3% Bi ₂ S ₃	de NiO / nanotubos de carbono de parede múltipla	7 M KOH + 1 M LiOH	1,13	600	100

Fonte: Huang *et al*, 2019.

Os materiais nanoestruturados mostram que certas morfologias são eficazes no aumento da área de superfície disponível e na redução do comprimento de difusão para transporte de elétrons e íons. O uso desses novos materiais ativos em baterias Ni-Fe oferece vários benefícios. Por exemplo, esses materiais geralmente são capazes de melhorar o desempenho de baterias Ni-Fe em altas temperaturas, o que é significativo pois as altas temperaturas costumam ser um problema para esses dispositivos. Além disso, os novos materiais ativos

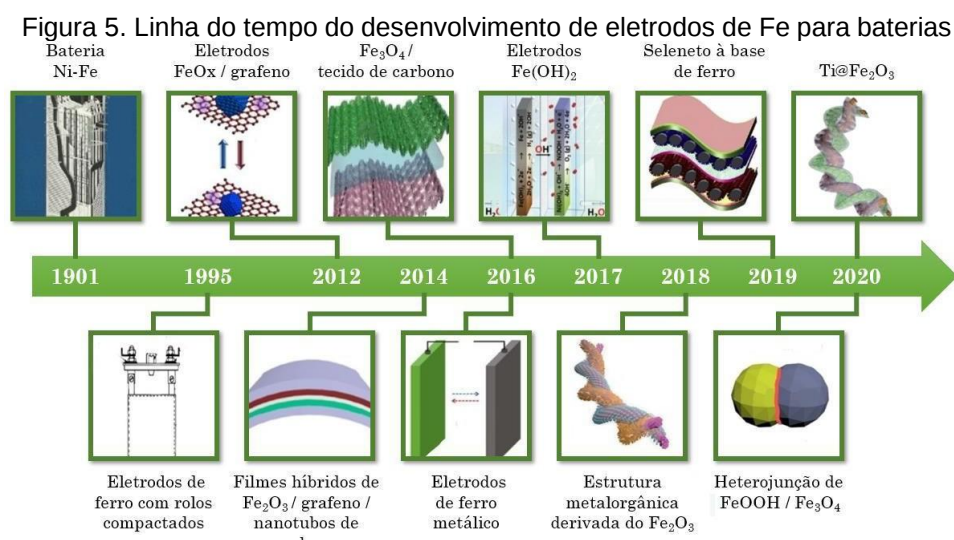


muitas vezes são capazes de reduzir a quantidade de danos que as baterias Ni-Fe sofrem durante eventos de descarga de alta intensidade (10).

6.1 RECENTES DESENVOLVIMENTOS PARA ELETRODOS DE FERRO

A fim de contornar os problemas trazidos pelo fenômeno de evolução de hidrogênio e melhorar a capacidade específica, vários aditivos de enxofre e bismuto têm sido usados como aditivos de eletrodo ou eletrólito em baterias Ni-Fe. Dentre aqueles que se mostram mais eficazes estão os compostos de sulfeto de bismuto (Bi_2S_3), óxido de bismuto (Bi_2O_3), sulfeto de ferro (FeS), sulfeto de potássio (K_2S), sulfeto de sódio (Na_2S), e compostos organossulfurados (6).

Esforços têm sido dedicados a melhorar o desempenho eletroquímico de ânodos de ferro através da hibridização de nanomateriais à base de ferro e carbono, como nanocompósitos metálicos à base de ferro e nanotubos de carbono e grafeno. Isso não apenas aumenta a condutividade elétrica e diminui a distância de transporte de elétrons, mas também aumenta a área de superfície ativa e melhora a utilização de materiais ativos. Na Figura 5 é representada a linha do tempo com alguns dos desenvolvimentos em eletrodos de ferro para aplicação em baterias.



Fonte: Yang *et al*, 2021.



Todavía, na maioria dos casos, a preparação envolve procedimentos sintéticos complexos. O acoplamento físico fraco entre o carbono e os materiais ativos pode limitar as reações para uma transferência de carga eficiente. Além do mais, devido à alta hidrofobicidade dos nanocarbonos, é difícil obter uma distribuição uniforme de carbono em compósitos por mistura física (15).

A aplicação otimizada de materiais ativos em eletrodos de ferro é respaldada pelo uso de nanomateriais de Fe ou Fe₃O₄, em que pesa o aumento da área superficial específica das partículas, a redução da distância de transferência iônica e acelera a taxa de reação. Um outro método utilizado para aumento do sobrepotencial de evolução de hidrogênio de eletrodos de ferro, e mitigar a quantidade de evolução de hidrogênio durante o carregamento, compete à opção por composições com carbono ou enxofre (16).

Baterias Ni-Fe ultrarrápidas foram desenvolvidas em uma concepção de nanopartículas de óxido de ferro e folhas de óxido de grafeno reduzido como ânodo. Tal aprimoramento permitiu alcançar taxas de carga-descarga quase 1.000 vezes maiores que as baterias Ni-Fe convencionais (17). Nessa mesma direção, o revestimento dos eletrodos por material condutor, como carbono ou polímeros condutores, também é uma solução para melhoria de sua estabilidade estrutural (13).

Exemplo prático é a síntese de hematita (α -Fe₂O₃) na superfície de fibras de nanotubos de carbono altamente condutivos e, posterior revestimento com polipirrol condutor para aumentar a difusão de elétrons, íons e estabilidade cíclica. No entanto, mesmo com os promissores avanços em pesquisas e novos passos no aprimoramento da tecnologia aplicada aos eletrodos para baterias Ni-Fe, com estabilidade superior e alta densidade de energia, a difícil escalabilidade dos processos dessa fabricação para atender um volume de mercado com custos competitivos, ainda é um importante gargalo (18) (19).

6.2 RECENTES DESENVOLVIMENTOS PARA ELETRODOS DE NÍQUEL

A partir dos anos 2000, o aumento dos veículos elétricos em níveis globais



impulsionou o surgimento de novas oportunidades para cátodos à base de níquel, sobretudo associados em baterias lítio-íon, em que a demanda por baterias de baixo custo e alta energia pôde ser atendida por materiais catódicos contendo níquel (13).

Dentre os principais interesses das recentes pesquisas estão a composição e as estruturas dos cátodos de níquel, sobretudo no século XXI, voltados a morfologia dos materiais ativos visando o desenvolvimento da tecnologia de materiais para solucionar os problemas de insuficiente densidade de energia, ciclos de carga-descarga limitados e baixo desempenho de taxa (20).

Estratégias em engenharia de materiais que vão desde a escala atômica, com dopagem catódica, até escala nanométrica, de estabilização de superfície, e escala micrométrica, por manipulação da morfologia de partículas secundárias, estão sendo intensamente investigadas para resolver os problemas encontrados em eletrodos de níquel (21). A adição de carbon black melhora o uso de níquel como material ativo em eletrodos, mas leva a uma diminuição na estabilidade eletroquímica. Modificações estruturais com a substituição parcial do composto $\text{Cu}(\text{OH})_2$ por $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pode melhorar significativamente a eficiência coulombiana do material ativo $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, enquanto melhora a capacidade de descarga específica e a estabilidade do eletrodo (22).

Muitos estudos mostram que a adição de elementos bivalentes, como magnésio, cobalto e zinco, pode melhorar a utilização e a vida útil dos materiais catódicos em baterias Ni-Fe. Em teoria, no entanto, a forma $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ está associada à expansão do volume que provoca o inchaço da bateria durante os processos de carga-descarga (23).

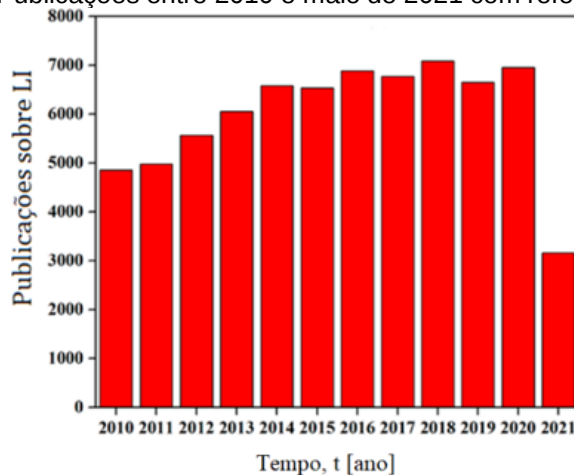
6.3 EVOLUÇÃO DO ELETRÓLITO COMPOSTO DA BATERIA NÍQUEL FERRO

Na última década, mais de 70.000 artigos foram publicados, conforme mostrado na Figura 6, com o tema eletrólito e líquidos iônicos. Líquidos iônicos à temperatura ambiente têm atraído a atenção como composto em eletrólitos de baterias, proporcionando uma alta densidade de energia, visto que não são



voláteis e não inflamáveis e possuem estabilidade eletroquímicas. Devido ao fator físico-químico favorável e propriedades eletroquímicas do imidazólio, piperidínio, e líquidos iônicos à base de pirrolidínio (24) (25).

Figura 6. Publicações entre 2010 e maio de 2021 com referência a LI



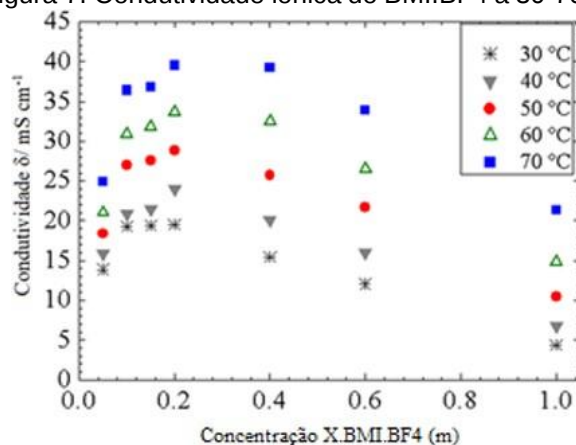
Fonte: Karimi *et al*, 2021.

Os líquidos iônicos com base nos grupos de cadeias laterais de alcóxialquil ou substituintes fluoroalquil tipicamente têm menos viscosidade em comparação com líquidos iônicos dialquil substituídos, enquanto a massa molecular dos líquidos iônicos correspondentes é minimamente alterada devido a esses substituintes. Além disso, o elétron retirando alcóxialquil e fluoroalquil, devido ao seu efeito de redução de energia, seria esperado para mostrar aumento moderado nos potenciais de oxidação, devido ao eletrólito e líquido iônico, que complementaríamos os cátodos CF_x com ótimas faixas de tensão (27).

Na Figura 7 é apresentada a dependência da condutividade iônica (σ) dos eletrólitos BMI.BF₄ em diferentes frações molares de BMI.BF₄ (X BMI.BF₄), no intervalo de 30 a 70 °C. A condutividade do líquido iônico mostra a forte atração eletrostática entre os cátions BMI⁺ e os ânions BF₄⁻, o que, combinado com a alta viscosidade, dificulta a auto-dissociação. Portanto, dependendo do uso, é conveniente adicionar um solvente com alta permissividade, para promover maior dissociação e reduzir a viscosidade da solução, facilitando o transporte de carga em resposta a um campo elétrico (26).



Figura 7. Condutividade iônica do BMI.BF4 a 30-70°C



Fonte: Karimi et.al, 2021.

De modo geral, as baterias Ni-Fe utilizam o hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito numa solução aquosa a 30%. Alguns pontos precisam ser melhorados como a perda de eficiência em baixas temperaturas. A energia fornecida pela bateria é proporcional à temperatura, o que significa que aumentando a temperatura melhora seu desempenho. A uma temperatura de 4°C, a capacidade de operação da bateria Ni-Fe cai para zero (28).

Como o eletrólito permanece essencialmente inalterado durante carga e descarga, não é possível usar a gravidade específica do eletrólito para determinar o estado de carga, ao contrário outros tipos de baterias (28). Desta forma, as pesquisas e análises de materiais e tecnologias favorecem um melhor desempenho, atuando principalmente na eficiência da bateria, principalmente em baixas temperaturas, onde não há condutividade e o modo de operação é praticamente nulo.

7 FUTURO NOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE BATERIAS

A eficiência dos sistemas eletroquímicos representa os principais focos de melhoria nas abordagens das pesquisas modernas em baterias e demais sistemas de armazenamento de energia. Embora as pesquisas relacionadas a baterias estejam norteadas em direção às matérias-primas, também é fundamental dirigir esforços simultâneos que devem ser feitos para integrar o



impulso da revolução tecnológica em curso com a cadeia industrial na área de armazenamento de energia. Claramente, novas descobertas em desempenho operacional de baterias apontam o caminho para o mercado, mas a importância da tecnologia e eficiência voltadas ao processo de fabricação não pode ser negligenciada, para melhorias nos produtos, produtividade, segurança e confiabilidade. Com o surgimento de novos materiais, obtidos em complexidade equivalente à alta performance entregue, é iminente que também ocorra uma revolução na escalabilidade produtiva, para que a alta tecnologia possa ser ofertada a um mercado cada vez mais amplo, consoante a redução de custos em produção, para que tais avanços possam ter penetração real e atrativa em produtos comerciais.

8 CONCLUSÃO

Com base nos resultados, é notável a busca por novas tecnologias de dispositivos armazenadores de energia e, também, melhoras nas tecnologias existentes, como é o caso da bateria níquel ferro. Numa visão geral, tanto os eletrodos, quando o eletrólito, atualmente estão sendo desenvolvidos ou estudados para isso, como uma estruturação composta que potencializa seu modo de operação, proporcionando um melhor desempenho na operabilidade com melhor eficiência na carga e descarga, aumentando a faixa de trabalho em diferentes temperaturas, especialmente nas mais baixas temperaturas. Tornando as baterias mais eficientes, seguras e sustentáveis.

O desenvolvimento de materiais inovadores, avançados com maior capacidade de armazenamento e componentes mais duráveis, tem permitido melhorar o desempenho dessas baterias. Além disso, processos de fabricação mais eficientes e sustentáveis contribuem para reduzir custos e impactos ambientais, facilitando a adoção em larga escala, a incorporação de novas tecnologias em materiais e processos de produção está promovendo uma evolução importante nas baterias ferro-níquel, ampliando suas aplicações e potencializando seu papel na transição energética e na economia circular. Assim



gerando uma base sólida novas pesquisas acadêmicas e fomentando o desenvolvimento em indústrias através de políticas públicas.

As limitações do trabalho ocorreram em função da pesquisa direcionada nos componentes da bateria níquel ferro, a comparação e ou estudos de diferentes eletrodos e eletrólitos e diferentes metodologias poderiam aprofundar estudos em determinados aspectos e complementar uma base com maiores informações

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) ao fomento científico e às pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).



REFERÊNCIAS

1. BRODNY, J.; TUTAK, M.; BINDZÁR, P. Assessing the level of renewable energy development in the European Union member states: a 10-year perspective. **Energies**, Basileia, v. 14, n. 13, p. 3765, 2021.
2. HANNAN, M. A. *et al.* Impact assessment of battery energy storage systems towards achieving sustainable development goals. **Journal of Energy Storage**, Amsterdã, v. 42, p. 103040, 2021.
3. GLOBAL BATTERY ALLIANCE. **A vision for a sustainable battery value chain in 2030: unlocking the full potential to power sustainable development and climate change mitigation**. Genebra: Global Battery Alliance, 2019.
4. OLABI, A. G. *et al.* Critical review of energy storage systems. **Energy**, Kidlington, v. 214, p. 118987, 2021.
5. ZHANG, T. *et al.* Mesoporous Fe₃O₄@C nanoarrays as high-performance anode for rechargeable Ni/Fe battery. **Science China Materials**, Weinheim, v. 64, n. 5, p. 1105–1113, 2021.
6. TAWONEZVI, T. Development of a composite iron-matrix electrode for nickel-iron battery energy storage systems. 2019. 157 f. Cape Peninsula University of Technology, Cidade do Cabo, 2019.
7. TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Materials for Sustainable Energy**, Berlim, p. 171–179, 2010.
8. MUÑOZ-TORRERO, D. *et al.* A critical perspective on rechargeable Al-ion battery technology. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 48, n. 27, p. 9906–9911, 2019.
9. VISWANATHAN, B. Batteries. *In*: VISWANATHAN, B. (org.). **Energy sources**. 1 ed. Amsterdã: Elsevier, 2017. p. 263–313.
10. HE, Z. *et al.* Iron metal anode for aqueous rechargeable batteries. **Materials Today Advances**, Amsterdã, v. 11, p. 100156, 2021.
11. MANOHAR, A. K. *et al.* A high-performance rechargeable iron electrode for large-scale battery-based energy storage. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 159, n. 8, p. A1209–A1214, 2012.
12. HUANG, L. *et al.* Copper/iron composite anode prepared by in situ co-precipitation with excellent high-rate and low-temperature performance for rechargeable nickel-iron battery. **International Journal of Electrochemical**



Science, Belgrado, v. 13, n. 7, p. 7045–7056, 2018.

13. WANG, L. *et al.* A critical review on nickel-based cathodes in rechargeable batteries. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, Pequim, v. 29, n. 5, p. 925–941, 2022.

14. YANG, J. *et al.* High-capacity iron-based anodes for aqueous secondary nickel-iron batteries: recent progress and prospects. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 8, n. 2, p. 274–290, 2021.

15. ZENG, Y. *et al.* High-capacity and high-rate Ni-Fe batteries based on mesostructured quaternary carbon/Fe/FeO/Fe₃O₄ hybrid material. **iScience**, Cambridge, v. 24, n. 6, p. 102547, 2021.

16. SHANGGUAN, E. *et al.* Sublimed sulfur powders as novel effective anode additives to enhance the high-rate capabilities of iron anodes for advanced iron-based secondary batteries. **Electrochimica Acta**, Kidlington, v. 301, p. 162–173, 2019.

17. WANG, H. *et al.* An ultrafast nickel-iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials. **Nature Communications**, Berlim, v. 3, n. 917, p. 1–8, 2012.

18. LIU, K. *et al.* A brief review on key technologies in the battery management system of electric vehicles. **Frontiers of Mechanical Engineering**, Pequim, v. 14, n. 1, p. 47–64, 2019.

19. LIU, C. *et al.* Superstructured α -Fe₂O₃ nanorods as novel binder-free anodes for high-performing fiber-shaped Ni/Fe battery. **Science Bulletin**, Amsterdã, v. 65, n. 10, p. 812–819, 2020.

20. LIU, B. *et al.* 120 years of nickel-based cathodes for alkaline batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausana, v. 834, p. 155185, 2020.

21. LI, W.; ERICKSON, E. M.; MANTHIRAM, A. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries. **Nature Energy**, Berlim, v. 5, n. 1, p. 26–34, 2020.

22. ZIDE, D. *et al.* The influence of copper and carbon black on electrochemical behavior of nickel positive electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausana, v. 878, p. 114539, 2020.

23. LIU, L. *et al.* Co doped α -Ni(OH)₂ multiple-dimensional structure electrode material. **Electrochimica Acta**, (s. l.), v. 295, p. 340–346, 2019.



24. CHATURVEDI, P.; SIL, A.; SHARMA, Y. Energy storage performance of hybrid aqueous supercapacitor based on nano-Li₂MnSiO₄ and activated carbon. **Ionics**, Heidelberg, v. 22, n. 9, p. 1719–1728, 2016.
25. ZHU, N. *et al.* Ionic liquid-based electrolytes for aluminum / magnesium / sodium-ion batteries. **Energy Material Advances**, Washington, D.C., v. 2021, p. 1–29, 2021.
26. KARIMI, N. *et al.* Nonfluorinated ionic liquid electrolytes for lithium metal batteries: ionic conduction, electrochemistry, and interphase formation. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 11, n. 4, p. 2003521, 2021.
27. ZHANG, H. *et al.* Fluorine-free noble salt anion for high-performance all-solid-state lithium–sulfur batteries. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 9, n. 25, p. 1900763, 2019.
28. SHUKLA, A. K.; VENUGOPALAN, S.; HARIPRAKASH, B. Nickel-based rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, Amsterdã, v. 100, n. 1–2, p. 125–148, 2001.