

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DE DESEMPENHO DOS MATERIAIS MAIS
PROMISSORES APLICADOS EM ÂNODOS DE BATERIAS
ELÉTRICAS VEICULARES CONSIDERANDO SEU
POTENCIAL DE PRODUÇÃO NO BRASIL**

BRUNA DA SILVA FERNANDES

SÃO CARLOS -SP
2023

**ESTUDO DE DESEMPENHO DOS MATERIAIS MAIS
PROMISSORES APLICADOS EM ÂNODOS DE BATERIAS
ELÉTRICAS VEICULARES CONSIDERANDO SEU
POTENCIAL DE PRODUÇÃO NO BRASIL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Eric Marchezini Mazzer



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Telefones: 16 -3351-8244 e 3351-8246
Endereço eletrônico: demachef@ufscar.br
Rodovia Washington Luís, km 235 – Caixa Postal 676
CEP 13565-905 – São Carlos – SP - Brasil



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Bruna da Silva Fernandes

RA: 627291

TÍTULO: Estudo de desempenho dos materiais mais promissores aplicados em ânodos de baterias elétricas veiculares considerando seu potencial de produção no Brasil

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 25/08/2023, 16h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer	7,0	7,0
Prof. Dr. Guilherme Zepon	7,0	7,0
Média	7,0	7,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

Documento assinado digitalmente
gov.br ERIC MARCHEZINI MAZZER
Data: 28/08/2023 11:52:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Guilherme Zepon

Documento assinado digitalmente
gov.br GUILHERME ZEPON
Data: 25/08/2023 16:31:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Queridos pais e querido noivo, dedico este trabalho a vocês. A vocês, meus pais, agradeço por terem sido minha base inabalável ao longo de toda a jornada acadêmica. Suas palavras de encorajamento e suas demonstrações de orgulho me impulsionaram nos momentos mais desafiadores. Sempre acreditaram em mim, mesmo quando duvidei das minhas próprias capacidades. Cada sacrifício que fizeram para me proporcionar a melhor educação foi um investimento inestimável, e sou eternamente grata por isso.

Meu querido noivo, sua presença em minha vida trouxe uma luz única e especial. A sua compreensão, paciência e apoio incondicional foram essenciais para eu conseguir me concentrar nos estudos e avançar nesta jornada acadêmica. Sua presença ao meu lado me trouxe equilíbrio e felicidade, e sou agradecida por ter você como meu companheiro nesta caminhada e em todas as que virão.

AGRADECIMENTO

Gostaria de expressar meus mais sinceros agradecimentos pela orientação e apoio ao longo deste trabalho de conclusão de curso ao professor Eric. Sua dedicação e conhecimento foram fundamentais para o sucesso deste projeto, e sou imensamente grata por tê-lo como meu orientador. Durante todo o processo, pude contar com sua orientação precisa e encorajadora. Suas contribuições e feedbacks foram inestimáveis para o aprimoramento deste trabalho, ajudando-me a desenvolver uma compreensão mais profunda do tema e a aprimorar minhas habilidades acadêmicas.

Aproveito para estender meus agradecimentos a todos os docentes que, com seu vasto conhecimento, paciência e incentivo, contribuíram para minha formação acadêmica e intelectual. Suas aulas e orientações foram fundamentais para meu desenvolvimento como estudante e como pessoa, e sou grata por ter tido a oportunidade de aprender com profissionais tão dedicados.

Desde o primeiro dia em que ingressei na UFSCar, senti-me acolhida em um ambiente acadêmico de excelência, cercada por professores e profissionais dedicados(as) ao ensino e à pesquisa. Ao longo de toda a minha jornada acadêmica, pude contar com o suporte de uma infraestrutura exemplar, recursos de aprendizagem e oportunidades de crescimento intelectual que enriqueceram minha formação. Além disso, sou grata pela pluralidade de atividades extracurriculares e eventos promovidos pela universidade, que proporcionaram momentos de integração, aprendizado e troca de experiências com colegas de diferentes cursos e áreas do conhecimento.

RESUMO

O contexto energético mundial vem passando por transformações significativas nas últimas décadas, impulsionadas pela busca de fontes de energia mais limpas e sustentáveis. Nesse sentido, os veículos elétricos têm despontado como uma alternativa promissora para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar os impactos ambientais causados pelas emissões de gases de efeito estufa. No entanto, a eficiência e a capacidade das baterias utilizadas nesses veículos são aspectos críticos para a viabilidade dessa tecnologia.

O Brasil, com sua riqueza em recursos naturais, possui um potencial considerável para a produção de materiais usados em baterias elétricas. Dentre esses materiais, o grafite, o silício e o nióbio possuem destaque devido às suas propriedades e características únicas. O grafite é amplamente utilizado como ânodo em baterias de íons de lítio, enquanto o silício e o nióbio são estudados como alternativas para aumentar a capacidade de armazenamento de energia e melhorar o desempenho das baterias.

Em suma, o trabalho apresentou uma análise abrangente sobre a produção de baterias elétricas com ânodos de grafite, silício e nióbio no Brasil, considerando o contexto das reservas minerais e o cenário político do país, bem como o desempenho desses materiais nas baterias. Os resultados indicam um potencial promissor para o avanço da indústria de mobilidade elétrica no Brasil, desde que sejam implementadas políticas adequadas e investimentos em pesquisa e desenvolvimento.

Palavras-chave: Produção de baterias elétricas no Brasil. Ânodos de baterias elétricas. Materiais mais promissores para aplicação em ânodos de baterias elétricas.

ABSTRACT

The global energy context has undergone significant transformations in recent decades, driven by the search for cleaner and more sustainable energy sources. In this sense, electric vehicles have emerged as a promising alternative to reduce dependence on fossil fuels and mitigate the environmental impacts caused by greenhouse gas emissions. However, the efficiency and capacity of the batteries used in these vehicles are critical aspects for the viability of this technology.

Brazil, with its wealth in natural resources, has considerable potential for the production of materials used in electric batteries. Among these materials, graphite, silicon and niobium stand out due to their unique properties and characteristics. Graphite is widely used as an anode in lithium-ion batteries, while silicon and niobium are studied as alternatives to increase energy storage capacity and improve battery performance.

In short, the work presented a comprehensive analysis on the production of electric batteries with graphite, silicon and niobium anodes in Brazil, considering the context of mineral reserves and the political scenario of the country, as well as the performance of these materials in batteries. The results indicate a promising potential for the advancement of the electric mobility industry in Brazil, provided that adequate policies and investments in research and development are implemented.

Keyword: Production of electric batteries in Brazil. Electric battery anodes. Most promising materials for application in electric battery anodes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparativo de emissão de dióxido de carbono por tipo de energia utilizada, incluindo a produção.....	15
Figura 2 - Diferença em energia específica e energia de densidade de várias baterias recarregáveis.....	22
Figura 3 - Diagrama esquemático mostrando como uma bateria de íon de lítio funciona.....	25
Figura 4 - Desenho esquemático do funcionamento do armazenamento de lítio pelas camadas de grafite comparado com ânodo de liga metálica.....	28
Figura 5 - Gráfico comparativo entre diferentes compósitos de nióbio: sua perda de capacidade vs. o número de ciclos de carga e descarga.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre maioria dos materiais utilizados em ânodos de baterias elétricas.....	27
--	----

LISTA DE SIGLAS

- LIB - Lithium Ion Battery - Bateria de Íon de Lítio
GIC - Graphite Intercalation Compounds - Compostos intercalados de grafite
SEI - Solid Electrolyte Interface - Interface eletrólito-sólido
CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
SGB - Serviço Geológico do Brasil
ANM - Agência Nacional de Mineração
PADIS - Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Indústria de Semicondutores e Displays
BMS - Battery Management System - Sistema de Gerenciamento da Bateria

Sumário

1.INTRODUÇÃO.....	11
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
2.1. Revisão Bibliográfica	13
2.2. Critérios de Seleção dos Materiais	13
2.3. Análise de Dados	14
3.REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 Panorama da Produção de Carros Elétricos No Brasil	14
3.2 Potencial Brasileiro na Obtenção dos Minerais Estratégicos	16
3.2.1 Lítio.....	16
3.2.1 Grafite.....	17
3.2.1 Silício.....	17
3.2.1 Nióbio	17
3.3 Incentivos do Governo Brasileiro que Envolvem a Produção de Baterias Elétricas no Brasil.....	18
3.3.1 Programa Rota 2030 - O Caminho para a Inovação.....	18
3.3.2 Lei nº 14.183/2021 - Estimulando a Inovação Tecnológica.....	18
3.3.3 Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Indústria de Semicondutores e Displays (PADIS)	19
3.4 BATERIA ELÉTRICA	19
3.5 LIBs – Baterias de Íons de Lítio	23
3.6 ELETRODOS	25
3.7 LIBs – GIC (Compostos de Intercalação Grafite).....	26
3.8 LIBs com ânodo de silício	30
3.9 LIBs com ânodo de nióbio)	33

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO 35

5. REFERÊNCIAS 39

1.INTRODUÇÃO

A transição para veículos elétricos tem ganhado impulso devido à crescente preocupação com a sustentabilidade ambiental e a busca por alternativas de transporte mais limpas. Os carros elétricos oferecem benefícios significativos, como a redução das emissões de gases de efeito estufa e a diminuição da dependência de combustíveis fósseis. No entanto, um dos principais desafios para a adoção em massa desses veículos no mundo em geral é o custo das baterias (o qual pode representar uma média de 20% a 40% o preço de custo final do veículo), que desempenha um papel crucial no preço final dos veículos elétricos (ESTAPAR, 2018). Uma das alternativas para contornar esse tipo de problema é encontrar materiais que aumentem sua eficiência aumentando assim sua competitividade e consequentemente sua acessibilidade.

O Brasil possui um grande potencial na produção de baterias elétricas, impulsionado por seus ricos recursos minerais e energéticos. Um dos principais fatores que tornam o país promissor nessa área é a existência de extensas reservas de minérios fundamentais para a fabricação de baterias elétricas, como lítio, nióbio, grafite e silício (FAPESP, 2019). Esses minerais são componentes essenciais das baterias de íons de lítio, que têm uma ampla aplicação em veículos elétricos e dispositivos eletrônicos. Apesar do potencial promissor, a indústria de baterias elétricas no nosso território ainda enfrenta desafios: é necessário realizar investimentos em infraestrutura, pesquisa e desenvolvimento para aprimorar as capacidades locais de produção, além da definição de políticas públicas que incentivem a produção e a adoção de veículos elétricos, fundamentais para fomentar o crescimento do setor.

As baterias de íon-lítio são amplamente utilizadas em carros elétricos devido à sua alta densidade de energia, confiabilidade e capacidade de recarga. No entanto, essa capacidade pode diminuir significativamente após algumas centenas de ciclos, fazendo com que a necessidade de sua troca seja prematura. Além disso, devido à limitação de disponibilidade do lítio ele se torna um recurso caro para esse tipo de aplicação o qual exige grandes quantidades para que se obtenha uma autonomia mínima aceitável. Além do mais, a demanda crescente por veículos elétricos tem

impulsionado a produção de baterias, o que pode agravar os desafios de suprimento e aumentar ainda mais os custos. Para minimizar tal custo e aumentar a durabilidade e eficiência, inúmeros estudos e aplicações vêm sendo realizados, como a utilização de outros tipos de materiais no ânodo, o eletrodo responsável pelo armazenamento de íons durante o carregamento e por isso pela capacidade de carga armazenada.

Nesse contexto, a questão central desta monografia é fazer uma revisão bibliográfica, visando identificar o potencial brasileiro na produção de baterias elétricas de lítio, trazendo uma visão geral sobre a eficiência energética de ânodos feitos pelos materiais mais aplicados nessa finalidade, considerando sua disponibilidade significativa no país, como é o caso do grafite e do silício. Além disso, também é explorado o potencial do nióbio para essa aplicação, conhecido por sua alta condutividade elétrica e grande disponibilidade no Brasil. Para atingir esse objetivo, será realizada uma revisão bibliográfica detalhada acerca do desempenho de tais materiais nessa aplicação. Além disso, serão analisados dados estatísticos sobre as reservas minerais brasileiras, identificando as oportunidades e desafios para a produção local de baterias. Essas soluções são fundamentais para impulsionar a adoção em massa dos veículos elétricos no nosso país, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para a construção de um setor de transporte mais sustentável e resiliente.

Os resultados obtidos serão fundamentais para compreender o cenário atual e as perspectivas futuras do Brasil no que tange à produção de baterias elétricas, bem como para identificar oportunidades de pesquisa e desenvolvimento em busca de soluções mais eficientes e sustentáveis. A relevância deste estudo reside no potencial do Brasil de se tornar um importante ator na indústria de mobilidade elétrica, contribuindo para a transição rumo a um futuro mais limpo, sustentável e com menor impacto ambiental.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os procedimentos adotados para a realização da revisão bibliográfica e o método utilizado para a seleção dos materiais abordados neste trabalho.

2.1. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica foi conduzida para obter uma compreensão abrangente dos materiais mais utilizados como anodos em baterias elétricas. A pesquisa bibliográfica foi realizada em diversas bases de dados acadêmicas, como IEEE Xplore, ScienceDirect, Scopus, Google Scholar etc., utilizando termos de pesquisa relevantes, como “anodos de baterias elétricas”, “materiais para anodos de baterias” e “avanços em anodos de baterias”.

A seleção dos artigos para inclusão nesta revisão bibliográfica foi baseada em critérios pré-definidos, incluindo a relevância para o tema, a qualidade dos estudos e a atualidade das publicações. Foram incluídos artigos científicos, revisões, teses dissertações e livros que abordaram os materiais mais utilizados como anodos em baterias elétricas, com foco nos avanços recentes, propriedades e desempenho dos materiais.

2.2. Critérios de Seleção dos Materiais

Os materiais considerados nesta revisão foram selecionados com base em sua relevância e ampla utilização como anodos em baterias elétricas. Foram considerados os materiais mais comuns e bem estabelecidos, bem como aqueles que mostraram avanços recentes e promissores na literatura. Os critérios de seleção dos materiais incluíram:

Histórico de uso: Foram incluídos os materiais que têm sido amplamente utilizados como anodos em baterias elétricas há algum tempo, demonstrando sua viabilidade técnica e comercial.

Desempenho e propriedades: Materiais com desempenho superior em termos de capacidade específica, estabilidade estrutural, ciclagem de carga e descarga, taxa de transferência de íons e segurança foram considerados nesta revisão.

Materiais emergentes: Também foram considerados materiais emergentes que mostraram potencial para melhorar significativamente o desempenho dos anodos de baterias elétricas, mesmo que ainda estejam em estágios iniciais de pesquisa e desenvolvimento.

2.3. Análise de Dados

Os dados coletados dos artigos selecionados foram analisados e sintetizados para fornecer uma visão geral dos materiais mais utilizados como ânodos em baterias elétricas. A análise incluiu a comparação das propriedades dos materiais, vantagens e desvantagens, desempenho em diferentes tipos de baterias e considerações relacionadas à viabilidade técnica e comercial.

As informações foram organizadas de forma clara e concisa para fornecer uma visão geral abrangente dos materiais estudados, destacando suas características, avanços recentes e perspectivas futuras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama da Produção de Carros Elétricos No Brasil

O Brasil possui uma matriz energética diversificada, com grande destaque para fontes renováveis, como hidrelétrica, biomassa e eólica. Isso pode ser considerado uma vantagem para a utilização de veículos elétricos, pois a eletricidade produzida a partir dessas fontes é considerada mais sustentável em comparação com a geração de energia a partir de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo (MIT TECHNOLOGY REVIEW, 2022).

No entanto, é importante considerar que a sustentabilidade da utilização de veículos elétricos não depende apenas da matriz energética do país, mas também de outros fatores, como a eficiência energética dos veículos, o ciclo de vida das baterias e a gestão adequada dos resíduos. Além disso, é necessário levar em conta a forma como a eletricidade é gerada e distribuída, bem como a eficiência dos sistemas de transmissão e distribuição.

Um estudo realizado pela McKinsey & Company “O futuro da mobilidade no Brasil: uma rota para eletrificação” (2023), mostra que os BEVs (Battery Electric Vehicle) têm volume de emissões total por carro de 10-14 tCO₂e (toneladas de CO₂ equivalentes), enquanto modelos tradicionais emitem de 17-44 tCO₂e ao longo de

seu ciclo de vida.

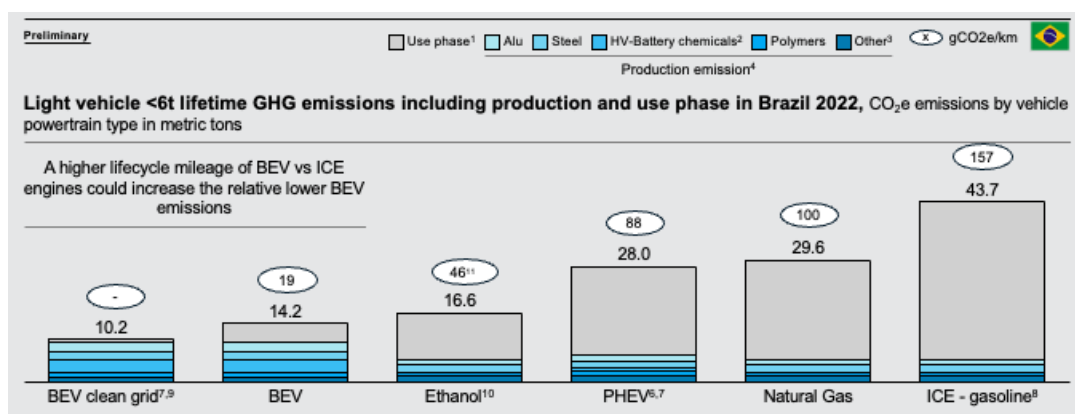


Figura 1. Comparativo de emissão de dióxido de carbono por tipo de energia utilizada, incluindo a produção. Mckinsey&Company, 2023.

Atualmente, a produção de veículos elétricos no Brasil ainda é muito limitada. Embora haja um crescente interesse e potencial para a produção em massa de carros elétricos, existem vários motivos pelos quais isso ainda não ocorre de forma significativa. O número de pontos de carregamento ainda é restrito, o que pode causar preocupações de autonomia e conveniência para os consumidores. A expansão da rede de carregamento rápido e a instalação de pontos de carregamento em áreas residenciais, estacionamentos e locais públicos são necessárias para incentivar a adoção em massa dos veículos elétricos.

Além disso, as baterias de íons de lítio são componentes essenciais e representam uma parcela significativa do seu custo, sendo um dos principais desafios para a produção em massa de veículos elétricos. No Brasil, a produção de baterias ainda é incipiente pois falta uma cadeia de suprimentos local o que resulta em altos custos e dependência de importação, tornando a produção em massa de tais veículos, menos viável economicamente, além de dificultar sua competitividade em comparação aos tradicionais em termos de preço.

Também existe o obstáculo significativo da falta de políticas claras e consistentes para incentivar a produção e a adoção. Embora o governo brasileiro tenha implementado algumas medidas, como a isenção de impostos para veículos elétricos importados, ainda há uma falta de incentivos fiscais e subsídios mais amplos para estimular a produção em massa e torná-los mais acessíveis aos consumidores. O estudo acima, também diz que a conscientização sobre os benefícios dos veículos

elétricos e a demanda do mercado ainda são relativamente baixas. Muitos consumidores não têm conhecimento suficiente sobre a tecnologia e podem ter preocupações em relação à autonomia, infraestrutura de carregamento e disponibilidade de modelos, o que dificulta uma demanda sólida, impedindo uma produção em massa no momento.

Para superar esses gargalos e impulsionar a produção em massa de veículos elétricos no Brasil, é necessário investir na expansão da infraestrutura de carregamento, desenvolvimento de uma cadeia de suprimentos local para a produção de baterias, as quais necessitam de componentes mais acessíveis sem perda de desempenho ao mesmo tempo que garantam agilidade no tempo de recarga. Além disso, ainda há a necessidade de implementação de políticas governamentais claras e consistentes.

3.2 Potencial Brasileiro na Obtenção dos Minerais Estratégicos

A transição global para a mobilidade elétrica tem impulsionado a demanda por baterias de alto desempenho, tornando esses minerais essenciais para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. Neste contexto, é fundamental explorar as reservas minerais nacionais e os principais desafios enfrentados na produção ou obtenção dos elementos abordados neste trabalho.

3.2.1 Lítio

O lítio é um componente crucial nas baterias elétricas de longa duração no mundo moderno atual. O Brasil apresenta reservas significativas de lítio, assim como o Chile, Argentina, EUA, Canadá e Austrália. No entanto, o lítio do Brasil oferece diferenciais competitivos pois o encontrado em Minas Gerais é de alta pureza, facilitando seu uso na fabricação de baterias mais potentes. Além disso, a extração no estado gasta menos água que o modelo tradicional, modelo compatível com o que há de mais avançado no mundo. Recentemente o governo desse estado lançou o projeto Vale do Lítio, o qual tem como objetivo desenvolver cidades do Vale do Jequitinhonha, região que possui as maiores reservas nacionais do metal, em torno da cadeia produtiva do lítio, gerando mais empregos e renda para a população das

duas regiões. Estudos do Serviço Geológico Brasileiro (antiga CPRM) indicam também a existência de 45 jazidas no Vale do Lítio com grande potencial econômico, o que poderá aumentar em 20 vezes as reservas comprovadas do mineral na região, garantindo o fornecimento da matéria-prima por um longo prazo.

3.2.2 Grafite

O grafite é outro mineral essencial para as baterias de íon-lítio, desempenhando um papel fundamental no ânodo podendo ser puro ou combinado com outros elementos. O Brasil é um dos principais produtores mundiais de grafite, apresentando reservas consideráveis desse recurso, destacando-se na 2ª posição global com 24% das reservas, das quais 20% dos recursos são empregados na produção de baterias, aplicação que necessita de uma boa pureza e qualidade para sua eficiência (CPRM, 2021). Em 2021, conforme estudos do Serviço Geológico do Brasil (SGB), registrou uma produção responsável por 27% do número global, de 270 milhões de toneladas.

3.2.3 Silício

Embora não seja inteiramente utilizado como ânodo em baterias de íon-lítio atualmente, o silício tem mostrado potencial promissor em combinações para esse tipo de aplicação. Industrialmente, a produção de silício se dá pela extração do quartzo, na forma de silício metálico (metalúrgico) o qual é a matéria-prima para a produção do silício cristalino, usado na produção de baterias. Apesar de dados relacionados às reservas mundiais ainda serem muito escassos, sabe-se que os maiores produtores mundiais de silício metalúrgico são China, Brasil, EUA, França e Noruega, sendo o Brasil detentor de 95% das reservas no mundo (quartzo), o equivalente a 78 milhões de toneladas. Apesar disso, atualmente só chega a atingir 8% da produção mundial da qual cerca de 80% é voltada para exportação (DNPM, 2014).

3.2.4 Nióbio

O nióbio vem mostrando grande importância na composição de ânodos para melhoria de sua eficiência, o que tem sido descoberto muito recentemente por grandes empresas privadas do setor automobilístico. Para se ter uma noção, a primeira bateria do tipo está prevista para lançamento somente em 2024 (CBMM, 2021). O Brasil é um dos principais produtores mundiais de nióbio e sua disponibilidade desempenha um papel estratégico no desenvolvimento de tecnologias automotivas mais eficientes. O Brasil tem cerca de 98% da reserva global de nióbio e é responsável por 90% de toda a comercialização. A liderança brasileira na produção do nióbio não se resume ao fato do país deter as maiores reservas minerais do produto, já que existem reservas em 85 regiões do mundo que não estão em operação por inviabilidade econômica. As empresas brasileiras, além de pioneiras na lavra do nióbio (Nb), desenvolveram tecnologias ao longo dos anos que otimizaram os processos, tornando os custos mais viáveis. Através de investimentos em pesquisa estas empresas desenvolvem novos produtos e aplicações para o Nb, ampliando o mercado e comercializando produtos industrializados, conferindo alto valor agregado. Porém, segundo a Agência Nacional de Mineração (ANM), ainda somente 4 minas são exploradas por 3 usinas, o que mostra que seu potencial máximo ainda está longe de ser alcançado.

3.3 Incentivos do Governo Brasileiro que Envolvem a Produção de Baterias Elétricas no Brasil

3.3.1 Programa Rota 2030 – O Caminho para a Inovação

Um marco significativo nessa jornada de transformação foi a criação do Programa Rota 2030, lançado em 2018. Essa política de incentivo à indústria automotiva brasileira busca promover a eficiência energética e reduzir as emissões de gases poluentes, incentivando montadoras a investirem em pesquisa, desenvolvimento e inovação tecnológica. Parte desse investimento abrange o desenvolvimento de veículos elétricos e baterias, visando aprimorar a autonomia e a eficiência desses automóveis.

3.3.2 Lei nº 14.183/2021 - Estimulando a Inovação Tecnológica

Em 2021, uma nova conquista para o setor de mobilidade elétrica surgiu com a aprovação da Lei nº 14.183, conhecida como o Marco Legal das Startups e do Empreendedorismo Inovador. Essa legislação visa incentivar o desenvolvimento de empresas inovadoras, incluindo as startups que atuam na área de tecnologia limpa e energia renovável. Com esse novo arcabouço legal, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias relacionadas a baterias elétricas e veículos de baixa emissão ganharam ainda mais fôlego, estimulando o surgimento de novas soluções para a mobilidade sustentável.

3.3.3 Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Indústria de Semicondutores e Displays (PADIS)

Embora não seja diretamente focado em baterias elétricas, o Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Indústria de Semicondutores e Displays (PADIS), de 2007, desempenha um papel crucial no avanço da mobilidade elétrica no Brasil. Ao conceder incentivos fiscais para empresas que investem em semicondutores, displays e dispositivos integrados, essa política viabiliza o desenvolvimento de componentes eletrônicos essenciais para sistemas avançados de gerenciamento de baterias e veículos elétricos.

3.4 BATERIA ELÉTRICA

As baterias veiculares estão se tornando peças-chave no mundo dos veículos elétricos, impulsionando a transição para uma mobilidade mais sustentável e limpa, pois é uma solução sustentável para a redução das emissões de gases de efeito estufa e a mitigação das mudanças climáticas. Isso é ainda mais perceptível no Brasil, um país com grande capacidade de produzir energia de fontes renováveis, como a energia hidrelétrica, solar e eólica, o que faz com que os carros elétricos alimentados por baterias veiculares no nosso território sejam uma alternativa muito mais ecológica em comparação aos veículos movidos a combustíveis fósseis.

Embora existam várias métricas para avaliar o desempenho de uma bateria, as características que são amplamente reconhecidas e consideradas cruciais para identificar a melhor bateria para veículos elétricos são as que apresentam um melhor equilíbrio entre as que se seguem: densidade de energia, eficiência energética, ciclos de vida, tempo de carregamento e segurança.

A melhor bateria elétrica veicular deve ter uma alta densidade de energia, o que significa que ela pode armazenar uma quantidade significativa de energia em relação ao seu peso e volume, permitindo que os veículos percorram distâncias maiores com uma única carga, fornecendo uma autonomia adequada. A eficiência energética também é um fator crucial, pois uma bateria eficiente é capaz de converter a energia armazenada em eletricidade de maneira mais eficaz, minimizando as perdas durante os processos de carga e descarga, contribuindo para uma maior autonomia do veículo e um menor consumo de energia. Além disso, deve ter uma vida útil longa, com um número significativo de ciclos de carga e descarga antes que sua capacidade diminua consideravelmente, o que pode reduzir os custos de substituição e proporcionar uma experiência satisfatória ao proprietário do veículo elétrico (GOODENOUGH, 2018).

Um dos maiores fatores críticos para a adoção em larga escala de veículos elétricos é o tempo de carregamento. É altamente desejável que a bateria seja capaz de ser carregada rapidamente, proporcionando um tempo de recarga reduzido, apresentando tecnologias que permitem carregamento rápido ou ultrarrápido para assim melhorar a conveniência e a praticidade. A segurança é uma consideração primordial para qualquer produto que envolva seres vivos. É esperado que seja projetada com medidas de segurança eficazes para prevenir curtos-circuitos, superaquecimento e outros eventos indesejados que possam representar riscos para os ocupantes do veículo. A utilização de materiais não inflamáveis, a incorporação de sistemas avançados de gestão térmica e a implementação de estratégias de controle são aspectos fundamentais para garantir a segurança. São compostas por vários componentes essenciais, cada um desempenhando um papel específico no sistema como um todo, sendo eles: células de bateria, módulos, BMS (Battery Management System), caixa de bateria e sistema de refrigeração (CASTRO et. al, 2014).

As células de bateria são os blocos de construção básicos das baterias

veiculares, as quais são compostas pelos eletrodos (os quais geralmente são feitos de óxido de lítio e grafite) e eletrólitos. Elas armazenam energia química e a convertem em energia elétrica quando necessário. Os módulos são agrupamentos de células individuais conectadas em série ou paralelo. Eles são responsáveis por auxiliar na gestão térmica e elétrica da bateria, podendo ser empilhados para formar um pacote de bateria maior, permitindo uma maior capacidade de armazenamento de energia.

O BMS é um sistema de gerenciamento de bateria que desempenha um papel crítico na proteção e monitoramento das células e módulos da bateria, uma vez que estas possam apresentar ciclos bastante instáveis. Ele monitora parâmetros como tensão, corrente, temperatura e estado de carga de cada célula, além de proteger a bateria contra condições adversas, como sobrecarga, sobretensão e sobreaquecimento. A caixa de bateria é a estrutura externa que abriga as células e módulos da bateria, fornecendo proteção mecânica e isolamento elétrico. Também contribui para a dissipação de calor e proteção contra impactos externos, garantindo a integridade da bateria. E, devido ao calor gerado durante o funcionamento, muitas baterias veiculares são equipadas com sistemas de refrigeração líquida ou ar, pois esses sistemas são projetados para manter a temperatura ideal de operação da bateria, ajudando a prolongar sua vida útil e otimizar o desempenho.

O funcionamento de uma bateria elétrica veicular ocorre em três diferentes etapas: armazenamento de energia, fornecimento de energia e recuperação de energia. Durante o processo de carregamento, a energia elétrica proveniente de uma fonte externa é convertida em energia química e armazenada nas células da bateria. Quando o veículo é ligado, a energia armazenada nas células é convertida novamente em energia elétrica e é fornecida ao motor elétrico e sistemas auxiliares. Finalmente, durante a frenagem ou desaceleração, a energia cinética do veículo é convertida em energia elétrica e armazenada novamente na bateria, por meio do processo de regeneração de energia (YOSHIO, 2001).

Atualmente, o material mais utilizado nesse tipo de bateria é o íon de lítio (Li-ion) pois sua alta densidade de energia permite que as baterias armazenem uma grande quantidade de energia em relação ao seu peso e volume, resultando em uma maior autonomia de condução. Também apresentam alta eficiência energética, convertendo uma quantidade mínima de energia em calor durante o processo de

carga e descarga reduzindo perdas e aumentando a eficiência geral do sistema elétrico do veículo. Outra vantagem significativa é a sua longa vida útil, que pode suportar um número considerável de ciclos de carga e descarga antes de perder sua capacidade de armazenamento de energia. Além disso, essas baterias possuem uma baixa taxa de autodescarga, mantendo sua carga por longos períodos sem perdas significativas. Vale ressaltar que a tecnologia de baterias está em constante evolução, mas, por enquanto, as baterias de íon de lítio são a opção que apresentam um maior equilíbrio entre as características mais desejadas para esse produto em comparação às suas antecessoras de chumbo-ácido e de níquel-cádmio e por isso é amplamente utilizada no contexto dos veículos elétricos.

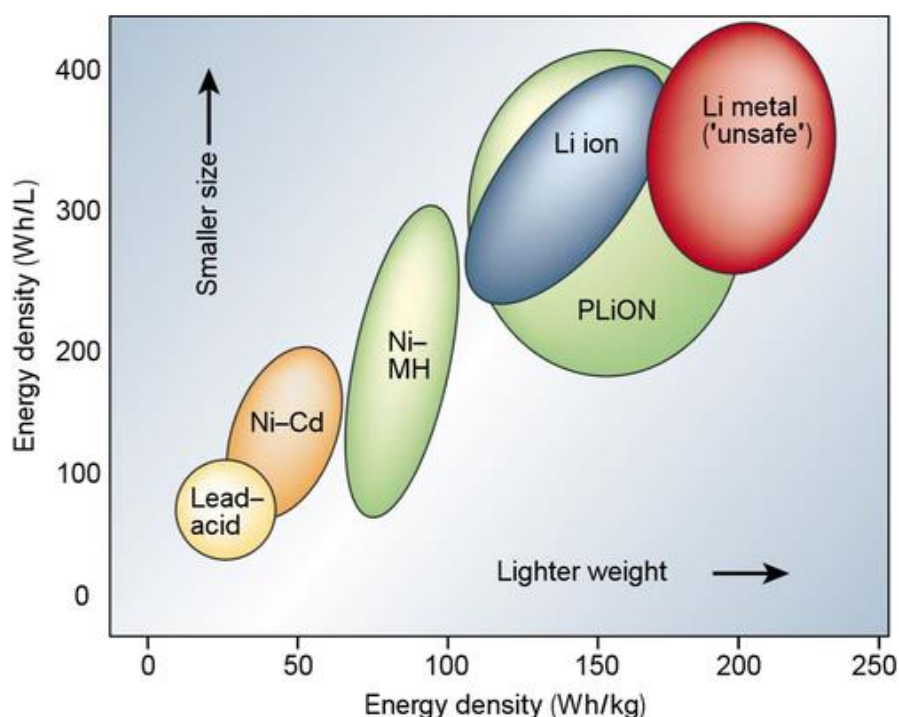


Figura 2. Diferença em energia específica e energia de densidade de várias baterias recarregáveis. TARASCON, 2001

As baterias de íons de lítio também possuem um efeito de memória muito baixo, em contraste com as baterias de Ni-Cd, o que significa que não precisam ser completamente descarregadas antes de serem recarregadas novamente. Em comparação com as baterias de chumbo-ácido, são mais amigáveis ao meio ambiente, pois não contêm substâncias tóxicas como o chumbo, e possuem uma menor pegada de carbono durante sua produção e uso (TARASCON, 2001). É

baseado no funcionamento desse tipo de bateria (baterias de íons de lítio) que esse trabalho se baseia.

3.5 LIBs – Baterias de Íons de Lítio

A tecnologia das baterias de íon de lítio (LIBs) surgiu em 1973, porém só começou a ser comercializada no início da década de 90 (Etacheri et. al, 2011). Ela oferece diversas vantagens em relação a outros tipos de baterias, pois detém alta densidade de energia, podendo armazenar uma quantidade significativa de energia em relação ao seu tamanho e peso, além de possuírem baixa taxa de autodescarga, o que permite que a energia armazenada seja mantida por períodos prolongados sem grandes perdas. Ela leva esse nome porque o seu funcionamento se baseia no movimento de íons lítio (Li^+). O ânodo e o cátodo são formados por átomos dispostos em planos como se fossem lamelas, as quais deixam espaços onde os íons lítio se inserem e o separador é geralmente feito de materiais poliméricos porosos, os quais são eletricamente isolantes e permitem a transferência seletiva de íons (Nzereogu et. al, 2022).

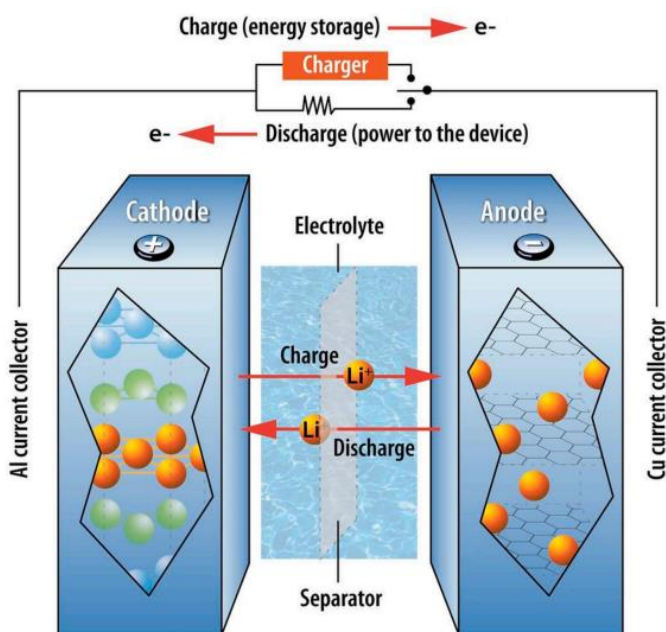
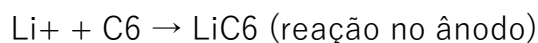
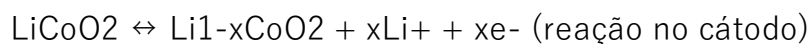
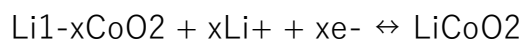


Figura 3. Diagrama esquemático mostrando como uma bateria de íon de lítio funciona (Nzereogu et. al, 2022).

As LIBs envolvem uma série de reações químicas durante o processo de carga e descarga. Durante o processo de carga, os íons Li^+ são extraídos do cátodo e intercalados no ânodo, o que chamamos de litiação (Figura 3). A reação química no ânodo e no cátodo são representadas pelas seguintes equações (tomando o grafite e o LiCoO_2 como exemplo respectivamente):



Durante o processo de descarga, os íons de lítio são liberados do ânodo e transferidos para o cátodo reversivelmente, o que chamamos de delítio. A reação química no ânodo e cátodo é inversa à reação de carga:



A eficiência coulômbica é a medida que indica a eficiência com a qual os íons de lítio são transferidos de um eletrodo para outro durante o processo de carga e descarga de uma bateria de íon-lítio (LIB). Ela descreve a proporção de carga elétrica que é reversivelmente armazenada e liberada durante os ciclos de carga e descarga da bateria. É expressa como a relação entre a quantidade de carga que entra ou sai da bateria durante um ciclo de carga ou descarga, em relação à quantidade de carga teoricamente esperada com base na capacidade da bateria. Em outras palavras, é a proporção de carga real em relação à carga ideal. Uma eficiência coulômbica de 100% significa que toda a carga que entra ou sai da bateria durante um ciclo de carga ou descarga é recuperada e não há perdas significativas, o que é difícil de alcançar uma vez que pode ocorrer formação de passivação na interface do eletrodo, denominada Solid Electrolyte Interface (SEI), reação de decomposição do eletrólito, perda de íons de lítio por reações secundárias e outros processos indesejados (GOODENOUGHT et. Al, 2018).

O mais desejado em um ânodo de uma LIB, é uma grande área de superfície na qual um grande número de íons de lítio pode ocupar posições, dando potencial para armazenamento de alta energia. Também é desejável uma estrutura aberta que ofereça pouca resistência ao movimento dos íons, para permitir carga/descarga rápida sem aquecimento excessivo. Como o ânodo deve possuir alta condutividade elétrica, estrutura porosa e baixa formação de dendritos de íons de lítio, os materiais mais proeminentes são o Grafite e os compósitos de Silício (TARASCON et. al, 2001) e atualmente o óxido de Nióbio vem se tornando bastante promissor, devido a sua alta condutividade iônica, abundância e disponibilidade, principalmente no Brasil.

3.6 ELETRODOS

Os eletrodos desempenham um papel fundamental na armazenagem e liberação de energia elétrica durante o funcionamento da bateria, além de representar uma boa porcentagem de seu custo. Segundo CARVALHO et. al, a matéria prima e processamento necessários representam 39% do custo. Em baterias elétricas veiculares no geral, existem dois eletrodos principais: o eletrodo positivo, também conhecido como cátodo, e o eletrodo negativo, conhecido como ânodo. No caso de baterias de íons de lítio, o cátodo é composto por um material capaz de liberar os íons durante o processo de carga da bateria e tem a função de armazená-los durante o processo de descarga da bateria. Já o ânodo é composto por um material que permite a liberação dos íons durante o processo de descarga da bateria. Durante a carga da bateria, os íons são removidos do cátodo e transferidos para o ânodo, enquanto durante a descarga, ocorre o processo inverso, com os íons migrando do ânodo para o cátodo. Em resumo, o ânodo é onde a energia é armazenada sob a forma de íons de lítio inseridos no material, enquanto o cátodo é onde essa energia é liberada quando os íons de lítio retornam à sua forma original. O fluxo de íons e elétrons entre o ânodo e o cátodo é o que permite que a bateria armazene e forneça energia elétrica. Exemplo: o cátodo de uma bateria de lítio tem alto potencial e pobre estado de lítio, enquanto o ânodo tem baixo potencial e rico estado de lítio, portanto, ao descarregar, o Li^+ escapa do ânodo e se insere no cátodo, produzindo um rico estado de lítio no cátodo. Essa transferência de íons entre os eletrodos durante o processo de carga e descarga é o que permite o armazenamento e a liberação de energia elétrica na

bateria veicular. A diferença de potencial elétrico gerada entre o cátodo e o ânodo durante esses processos é o que fornece energia para alimentar o veículo elétrico (KIEHNE et. al, 2003).

Um bom cátodo em uma bateria precisa ter uma série de características para garantir um desempenho ideal. Ele deve ter uma alta capacidade de armazenamento de carga, o que permite que a bateria detenha uma quantidade significativa de energia. Também precisa apresentar uma boa reversibilidade eletroquímica devendo ser capaz de aceitar e liberar elétrons de forma eficiente durante os ciclos de carga e descarga, garantindo uma alta eficiência e longa vida útil da bateria. Além disso, é muito importante que ofereça uma boa estabilidade química, sendo quimicamente estável para assim evitar reações indesejadas, degradação ou geração de gases durante a operação da bateria. O cátodo também deve ter uma baixa resistência elétrica para facilitar a rápida transferência de elétrons durante os processos de carga e descarga, minimizando as perdas de energia no aquecimento. Um bom ânodo em uma bateria também precisa ter uma série de características para garantir um desempenho ideal. Ele também deve ter uma alta capacidade de armazenamento de carga, além de ser capaz de aceitar e liberar elétrons de forma eficiente durante os ciclos de carga e descarga, garantindo uma alta eficiência e longa vida útil da bateria. Deve ser quimicamente estável para evitar reações indesejadas, degradação ou formação de produtos secundários durante a operação da bateria. Além do mais, possuir uma baixa resistência elétrica para permitir a transferência eficiente de elétrons durante os processos de carga e descarga, minimizando perdas de energia e aquecimento excessivo e permitir a movimentação rápida e eficiente de íons dentro de sua estrutura, facilitando as reações eletroquímicas necessárias para o funcionamento da bateria (Linden et. Al, 1995).

Outra característica importante é a de que deve ser estruturalmente estável durante os ciclos de carga e descarga repetidos, evitando deformações, delaminação ou colapso que possam comprometer o desempenho e a vida útil da bateria além de ter um baixo efeito memória, ou seja, a capacidade de armazenamento de carga não deve ser afetada por ciclos de carga e descarga incompletos. O ideal é que deve ser fabricado a partir de materiais acessíveis e de baixo custo, para tornar a tecnologia de baterias elétricas economicamente viável, sem perder a compatibilidade com o eletrólito da bateria, evitando reações indesejadas ou degradação prematura do

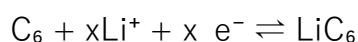
eletrólito (YOSHIO, 2001).

3.7 LIB – GIC (Compostos de Intercalação Grafite)

O grafite é amplamente utilizado na composição do ânodo de LIBs devido a uma combinação de propriedades favoráveis à sua aplicação em baterias veiculares como: custo relativamente baixo, abundância, alta densidade de energia (alta capacidade e também baixo potencial de delítio, que é o nível de energia elétrica necessário para que esses íons de lítio sejam removidos do material do ânodo e liberados para o eletrólito), e ciclo de vida bastante longo. Atualmente possui a maior parcela de mercado: 98% desde o nascimento das LIBs. Porém ainda não apresentam os melhores resultados nos quesitos carregamento rápido, estabilidade de ciclo e eficiência coulombica (Zhang et. al, 2020).

Segundo Zhang (2020), o mecanismo de armazenamento de energia deste tipo de ânodo envolve a intercalação e desintercalação de íons de lítio, formando uma série de compostos de intercalação de grafite (GICs) entre suas camadas, envolvendo vários estágios até se obter a estequiometria LiC_6 . Isso é possível devido às forças de Van der Waals presente entre as camadas de grafite, a qual permite uma expansão dessa distância para o armazenamento do Li, resultando em uma capacidade média específica de 372 mAh/g, o que é maior do que a maioria dos cátodos, mas consideravelmente inferior aos ânodos do tipo liga (Tabela 1). Porém, possui um ótimo valor de densidade de energia de aproximadamente 1000 mAh/g, o que o torna uma ótima opção em comparação com muitas dessas opções de liga, explicando assim o porquê ainda é muito utilizado.

Aqui está a equação química simplificada para a reação de descarga no ânodo de grafite:



Onde x é um número que varia dependendo da quantidade de lítio intercalado e x_e^- representa elétrons que são liberados durante a reação, contribuindo para a corrente elétrica.

Tabela 1. Comparativo entre maioria dos materiais utilizados em ânodos de baterias elétricas (Mahmud et. al, 2022).

Material	Merits	Demerits
Alloys	<ol style="list-style-type: none"> 1. Great specific capacity (400–2300 mA h g⁻¹) 2. Enough safety 3. Nice cycle life 4. Satisfactory columbic efficiency 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Lower conductivity 2. Much volume change 3. Capacity loss
Silicon	<ol style="list-style-type: none"> 1. Improved capacity range (3579 mA h g⁻¹) 2. Desolated 3. Cheap 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Unexpected volume change (300%)
Carbon	<ol style="list-style-type: none"> 1. Better safety 2. Great structure 3. High conductivity feature 4. Long life 5. Available & low-cost 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Capacity limitation 2. Safety irregularities 4. Long life 3. Lessen discharge rate
Transition metal oxides	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tremendous specific capacity (600–1000 mA h g⁻¹) 2. Enough stability 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Poor Columbic efficiency 2. Max potential hysteresis

Devido a essa propriedade de intercalar íons de Li e grafite de forma reversível, ele possui baixa propensão à formação de dendritos de lítio em comparação com o lítio metálico, o que é desejável a fim de impedir que haja uma ligação direta entre cátodo-ânodo o que pode gerar curtos-circuitos internos e conseqüentemente riscos à segurança, além de perda de capacidade pelo consumo de íons disponíveis no eletrólito e degradação mecânica dos eletrodos. Porém, em certas condições, como sobrecarga e ciclagem repetida, a formação de dendritos ainda pode ocorrer. Outra característica positiva desse tipo de ânodo é sua eficiência energética, pois possui uma diferença muito pequena entre energia armazenada e a quantidade de energia liberada na descarga (Figura 4), algo que está diretamente ligado à diferença de potencial de carga e descarga, também conhecida como histerese de tensão (ANDRE et. al, 2017).

Além disso Persson et al. (2010) encontrou uma alta difusividade paralela aos planos do grafite (10^{-7} to 10^{-6} cm²/s), o que nos mostra que seria possível litiar/delitiar um grafite com tamanho de domínio cristalino de 45nm em menos de

0,2s. Além do mais, a condutividade elétrica do grafite varia de aproximadamente 10^3 a 10^5 S (Siemens) a temperatura ambiente. Mas é importante ressaltar que tal velocidade é limitada principalmente em altas taxas de corrente, sendo que o grafite apresenta uma performance máxima por volta de 1C e o tempo de carregamento ainda está longe do que o consumidor está acostumado com gasolina e etanol em um posto convencional.

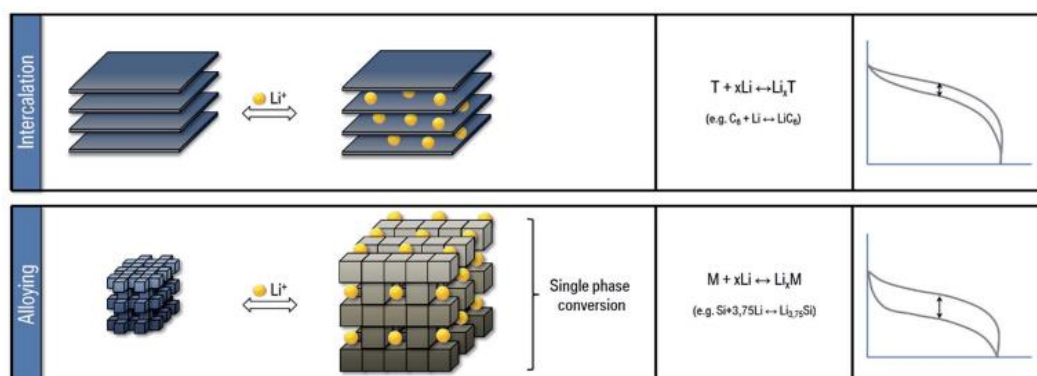


Figura 4. Desenho esquemático do funcionamento do armazenamento de lítio pelas camadas de grafite comparado com ânodo de liga metálica. Ao lado conseguimos ver a curva de histerese de tensão a qual indica a diferença entre quantidade de energia armazenada e a realmente fornecida durante a descarga da bateria (Andre et. al, 2017).

Segundo Asenbauer et. al (2020), em condições normais de operação, os ânodos de carbono podem fornecer uma vida útil de aproximadamente 500 a 1.000 ciclos completos de carga e descarga. No entanto, é importante notar que a capacidade do ânodo de carbono sofre uma degradação gradual ao longo do tempo, resultando em uma perda gradual de desempenho. Uma das formas de diminuir as limitações do ânodo de grafite, melhorando sua capacidade e durabilidade, é através da alteração de sua superfície. Os tipos de modificação de superfície mais comuns são: grafite esférico, grafite expandido e grafite nano-estruturado.

O grafite esférico é feito de grafite em flocos e permite um melhor empacotamento dentro do eletrodo, pois podem se sobrepor de maneira mais eficiente, preenchendo os espaços vazios entre os flocos e aumentando a densidade do material no eletrodo e respectivamente sua carga. Sua forma esférica e menor agregação de partículas também ajudam a melhorar sua condutividade elétrica. Também, por causa dessa morfologia e distribuição mais homogênea, tende a uma

menor formação da camada SEI (Solid Electrolyte Interphase) na interface anodo-eletrólito, resultando em menor perda de capacidade na primeira carga/descarga assim como menor degradação do desempenho ao longo do tempo. O grafite expandido é projetado para ter uma estrutura porosa com camadas intercaladas que permitem a expansão e contração dos íons de lítio durante os ciclos de carga e descarga. Essa estrutura ajuda a reduzir o estresse mecânico no material e ajudar a prevenir fissuras e rachaduras que podem ocorrer em materiais de anodo tradicionais, como o grafite natural, aumentando a capacidade de ciclos até a perda de capacidade de energia. Já a estrutura nano estruturada, por causa de sua significativa flexibilidade, é capaz de absorver as tensões mecânicas causadas pelas mudanças de volume, o que também ajuda a prevenir fissuras e rachaduras. E em algumas formulações, o grafite nano estruturado pode exibir resistência a ciclos de alta tensão, o que é benéfico para aplicações que exigem operações em faixas de tensão mais amplas, mas é importante lembrar que se trata de um processo significativamente mais caro (Asenbauer et. al, 2020).

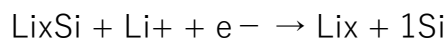
3.8 LIBs com ânodo de silício

Anodos compostos por silício têm despertado grande interesse como uma alternativa promissora ao grafite nos anodos das baterias de íons de lítio. Ele oferece uma série de vantagens e desvantagens em relação ao material tradicional, o grafite. Além disso, o Brasil é reconhecido como uma nação com reservas significativas de quartzo, que é a matéria-prima para essa produção. A exploração dessas reservas de quartzo no país, pode proporcionar uma vantagem estratégica no desenvolvimento dessa indústria, pois pode reduzir custos de produção e tornar o Brasil mais competitivo na indústria global de tecnologia e energias renováveis inclusive a de baterias elétricas (Gonzalez et. al, 2017).

Uma das principais vantagens do anodo de silício é a sua alta capacidade de armazenamento de lítio. Enquanto o grafite é capaz de armazenar aproximadamente um átomo de lítio para cada seis átomos de carbono, o silício pode armazenar quatro íons de lítio a cada átomo de silício. Essa diferença substancial na capacidade de armazenamento abre caminho para uma maior densidade de energia potencial nas baterias que utilizam ânodos de silício: baterias

desse tipo podem ter uma capacidade específica de armazenamento de lítio na faixa de 4200 mAh/g (Nzereogu et Al., 2022). Porém, conforme Dave et al, somente 3600 mAh/g é reversível.

A reação geral no ânodo (material capaz de receber íons na descarga) de silício puro durante a descarga pode ser representada como:



Sendo que, "x" representa a quantidade de íons de lítio que são incorporados no silício.

No entanto, o anodo de silício também apresenta desvantagens significativas a serem consideradas. Um desafio importante é a expansão volumétrica durante os ciclos de carga e descarga. Ainda segundo Nzereogu et. al (2022), enquanto o grafite é relativamente estável em termos de volume, o silício sofre uma expansão significativa de 310% do seu tamanho original durante o processo de inserção e extração de lítio. Essa expansão pode causar rachaduras e quebras, resultando na perda de contato elétrico e na degradação do material ao longo do tempo. Além disso, a ciclagem repetida do silício pode levar à quebra e pulverização das partículas, resultando em uma degradação gradual do material. Como o silício se decompõe constantemente com a pulverização em quase cada ciclo, a maior área de superfície consome mais íons de lítio do eletrólito para formar uma camada SEI mais espessa, acompanhada de queda de capacidade constante. Por causa desses problemas mecânicos, o silício puro apresenta 70% de queda em sua capacidade em apenas 100 ciclos e por isso não é utilizado em baterias de íon de lítio.

Além disso, existem outros fatores desvantajosos que impactam nessa utilização. A pior condutividade elétrica do silício em comparação com o grafite também pode afetar negativamente a taxa de transferência de carga e aumentar a resistência interna da bateria, pois o silício tem uma condutância intrínseca da ordem de 10^{-4} a 10^{-2} S a temperatura ambiente e a difusividade do lítio no silício pode estar na faixa de aproximadamente 10^{-12} a 10^{-13} cm²/s, o que faz com que sua recarga seja muito mais lenta (Pharr et. al, 2022). Outro fator a ser considerado é a complexidade de processamento e o custo associados ao anodo de silício: a fabricação de ânodos de silício puro ou com alto teor de silício pode exigir processos complexos, como pulverização e deposição de filmes finos, o que aumenta os custos

em comparação com os anodos de grafite convencionais.

Apesar desses desafios, a pesquisa e o desenvolvimento contínuos estão em andamento para superar as limitações do anodo de silício. Estratégias de engenharia de materiais, como a combinação de grafite/silício vêm sendo empregadas. Essa abordagem híbrida busca maximizar a capacidade de armazenamento de lítio e superar os desafios associados ao uso individual desses materiais. Segundo Nzereogu et al (2022), materiais de carbono são aditivos melhores e mais funcionais para eletrodos de compósitos de silício, por causa do seu baixo peso quando comparado a outras matrizes inorgânicas. Uma das principais vantagens está na propriedade de alcançar uma capacidade de armazenamento de lítio significativamente maior do que o grafite puro: geralmente cerca de 1000 mAh/g (Shenggong et. al, 2020). O silício contribui com sua alta capacidade de armazenamento, enquanto o grafite oferece estabilidade estrutural e condutividade elétrica. Essa combinação permite que as baterias alcancem maior densidade de energia, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e duradouros.

Na descarga, os íons de lítio (Li^+) migram do cátodo para o ânodo, onde o silício e o grafite estão presentes. O silício é capaz de incorporar mais íons de lítio do que o grafite, permitindo maior capacidade de armazenamento de energia. A reação simplificada no ânodo (grafite-silício) durante a descarga pode ser representada como:



Sendo o “x” o número de íons de lítio incorporado ao silício. Isso indica que o silício (Si) se liga com íons de lítio (Li^+) para formar a liga de lítio-silício (Li_xSi), enquanto o grafite (C_6) também armazena íons de lítio.

Em alguns estudos de Berhaut et. al (2020), foi relatado que os compósitos de grafite/silício podem suportar cerca de duas a três vezes mais ciclos do que os ânodos convencionais de grafite ou silício. Por exemplo, enquanto um ânodo de grafite pode suportar em torno de 500-1000 ciclos, um compósito de grafite/silício pode alcançar 1500-3000 ciclos antes de atingir uma capacidade significativamente reduzida se for realizado um procedimento de pré-litiação. Geralmente, os compósitos contêm uma proporção maior de grafite e uma menor de silício para garantir uma condutividade

elétrica adequada e reduzir o impacto da expansão do silício. As proporções típicas podem variar entre 70-90% de grafite e 10-30% de silício, valores os quais podem ser ajustados de acordo com as características específicas do compósito e os objetivos de desempenho da bateria. Conforme Sujong et al, a composição ótima para melhores resultados seria aproximadamente 15% de silício no grafite.

Valores típicos de condutividade elétrica para compósitos de grafite/silício podem variar entre 100 a 1000 S. Por outro lado, o grafite puro apresenta condutividade na faixa de 1000 a 5000 S, e o silício tem condutividade elétrica significativamente menor, na ordem de 0,1 a 1 S, o que indica que a inclusão do silício nos compósitos resulta em uma diminuição da condutividade elétrica em comparação com o grafite puro. Apesar disso, a incorporação de silício em compostos de grafite pode ajudar a mitigar o problema da expansão volumétrica. O silício atua como um suporte estrutural para o grafite, absorvendo parte da expansão durante os ciclos de carga e descarga. Isso reduz as tensões mecânicas e previne a quebra e pulverização das partículas de silício, melhorando a vida útil da bateria.

Outra vantagem importante é a melhoria da taxa de transferência de carga, pois alguns estudos relataram valores de taxa de difusão em compósitos de grafite/silício na ordem de 10^{-13} a 10^{-11} cm²/s um valor intermediário em relação ao silício puro, mas muito superior ao do grafite. O silício, mesmo em menor quantidade, contribui para aumentar a condutividade elétrica do composto. Isso promove uma transferência mais eficiente de elétrons durante o processo de carga e descarga, resultando em melhor desempenho e maior eficiência da bateria (Zhang et al, 2021).

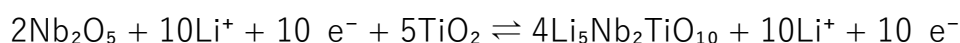
No entanto, o uso de compostos de grafite-silício também apresenta desafios. A complexidade do processamento desses materiais pode ser um obstáculo significativo, já que a combinação adequada de proporções e métodos de fabricação é essencial para obter um composto estável e de alto desempenho. Além disso, o custo de produção desses materiais pode ser mais elevado em comparação com os materiais anódicos convencionais. Em resumo, a combinação de grafite e silício em compostos anódicos apresenta vantagens significativas, como maior capacidade de armazenamento de lítio, melhoria na taxa de transferência de carga e redução da expansão volumétrica. No entanto, desafios relacionados ao processamento e custo ainda precisam ser superados para tornar esses compostos uma realidade prática em

baterias de íons de lítio de larga escala.

3.8 LIBs com ânodo de nióbio

A busca por materiais anódicos avançados para baterias de íons de lítio tem levado à exploração de alternativas ao silício e ao grafite. Um desses materiais é o nióbio, que apresenta características únicas com potencial para melhorar o desempenho das baterias. Ânodos de nióbio em baterias de íons de lítio geralmente envolvem o nióbio na forma de óxido, pois os óxidos de nióbio podem armazenar íons de lítio de maneira reversível. O nióbio é um metal com ótimas propriedades químicas e físicas, mas geralmente não é usado como ânodo puro em baterias de íons de lítio. A razão principal é que, embora o nióbio tenha uma boa capacidade para armazenar lítio, ele sofre reação química com o eletrólito de baterias de íons de lítio, o que causa a formação de gases, comprometendo a estabilidade e segurança da bateria. Para resolver esse problema, é comum utilizar o nióbio como aditivo ou na forma de óxido, geralmente combinado com outros materiais que têm melhor estabilidade em contato com o eletrólito. Por exemplo, compostos de óxido de nióbio e titânio-nióbio com ou sem adição de grafite, têm sido estudados para melhorar a estabilidade da camada SEI e a performance do ânodo em baterias de íons de lítio (Griffth et. al, 2018).

O óxido de titânio (TiO_2) é conhecido por sua estabilidade e capacidade de armazenar íons de lítio de forma segura, o que o torna um material interessante para uso em baterias. Quando combinado com o óxido de nióbio, resulta em uma melhoria na capacidade de armazenamento de lítio e também na estabilidade do ânodo. A reação geral para um ânodo de óxido de nióbio combinado com óxido de titânio durante a descarga (liberação de energia) pode ser representada de forma simplificada da seguinte maneira:



Onde $x\text{e}^-$ representa elétrons que são liberados durante a reação, contribuindo para a corrente elétrica.

Uma das principais vantagens do nióbio em relação ao silício é a sua alta estabilidade estrutural. Enquanto o silício sofre expansão volumétrica significativa durante os ciclos de carga e descarga, o nióbio é mais resistente a essa expansão, o

que contribui para uma maior vida útil da bateria pois seu valor médio aproximado está na faixa de 500 a 2000 ciclos, principalmente se tiver carbono adicionado à sua composição. Outra vantagem do nióbio é a sua elevada condutividade elétrica da ordem de $47,3 \times 10^6$ S. Essa propriedade permite uma transferência de carga mais eficiente durante o processo de carga e descarga da bateria, resultando em um desempenho melhorado e uma menor resistência interna. Além disso, os compósitos de nióbio possuem uma capacidade de armazenamento de lítio de aproximadamente 250 a 350 mAh/g, o que contribui para uma maior densidade de energia nas baterias a qual está na faixa de 150 a 250 Wh/kg, algo já aceitável para essa aplicação (Aghamohammadi et. al, 2022).

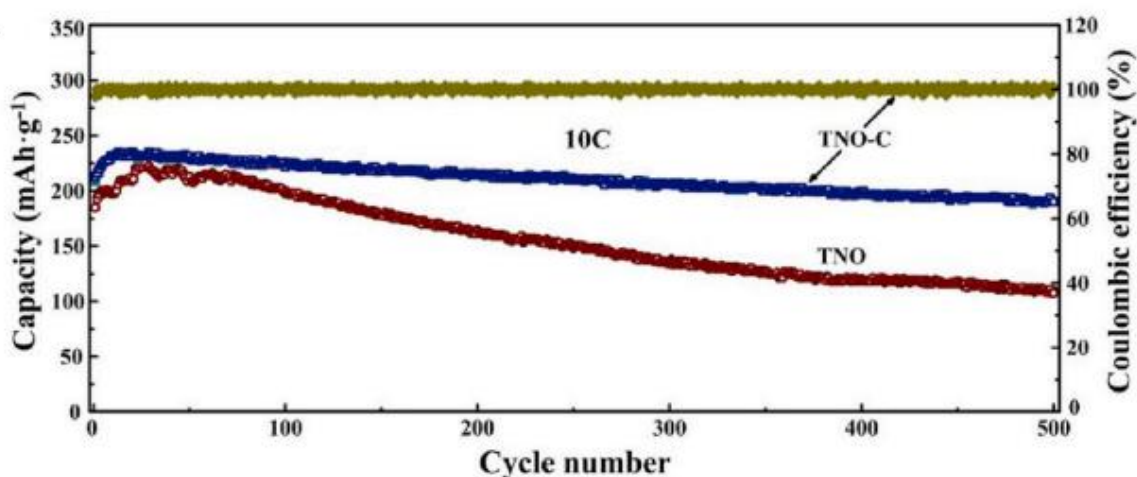


Figura 5. Gráfico comparativo entre diferentes compósitos de nióbio: sua perda de capacidade vs. o número de ciclos de carga e descarga. É nitidamente perceptível a influência do carbono na durabilidade (Aghamohammadi et. al, 2022).

No entanto, o uso do nióbio como material anódico também apresenta desafios. O processamento do nióbio é mais complexo e custoso em comparação com o silício e o grafite, o que pode impactar os custos de produção. Porém, pode trazer vantagens significativas para o Brasil como o maior produtor e detentor das maiores reservas de nióbio do mundo e assim o país tem a oportunidade de aproveitar seus recursos naturais de forma estratégica pois irá impulsionar a demanda por esse recurso, gerando benefícios econômicos e promovendo a diversificação da indústria brasileira.

Outro desafio é a cinética eletroquímica do nióbio, que é mais lenta do que a

do silício e do grafite. Isso pode resultar em uma taxa de transferência de carga inferior e, conseqüentemente, em um desempenho menos eficiente da bateria. Porém, estudos envolvendo os polissulfetos de Nióbio encontraram um valor de barreira de energia similar ao do grafite, o que sugere uma taxa de difusão semelhante (SOBBOTKKA et al, 2022).

Apesar dos desafios mencionados, a pesquisa e o desenvolvimento em relação a aplicação do nióbio em ânodos de baterias elétricas são recentes e estão em andamento para superar essas limitações e aproveitar as vantagens desse material. Estratégias de engenharia de materiais, como a criação de estruturas porosas sendo essas estruturas que aumentam a área de superfície do ânodo, permitindo maior contato com o eletrólito e facilitando a difusão dos íons de lítio, e a incorporação de ligantes e revestimentos os quais podem ser projetados para estabilizar a formação da camada SEI e proteger o ânodo contra reações indesejadas, estão sendo investigadas para melhorar a cinética eletroquímica e a estabilidade do nióbio como material anódico em baterias de íons de lítio (MOUSTAFA, 2022).

Em resumo, o nióbio apresenta vantagens importantes, como alta estabilidade estrutural, excelente condutividade elétrica e elevada capacidade de armazenamento de lítio. No entanto, desafios relacionados à disponibilidade, processamento e capacidade de armazenamento ainda precisam ser superados para tornar o nióbio a opção mais prática e viável em baterias de íons de lítio de larga escala. Apesar disso, o nióbio continua sendo um forte candidato para aplicações de veículos em pequenas distâncias.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo comparar o desempenho de ânodos de grafite, compósito de grafite-silício e compósitos de nióbio no geral, em baterias elétricas veiculares levando em consideração sua disponibilidade no território brasileiro, complexidade de produção e representatividade no mercado. Os ânodos são componentes essenciais para o armazenamento de energia em baterias, e sua eficiência pode afetar diretamente a autonomia e a durabilidade dos veículos elétricos. Sendo assim, as análises realizadas e discutidas, assim como as principais conclusões, limitaram-se a utilizar os seguintes fatores para comparação de potencial

de desempenho de tais ânodos, considerando-se que são os mais críticos para um desempenho mínimo de uma bateria veicular: capacidade específica, densidade de energia, condutância e número de ciclos.

Cada material tem suas vantagens e desvantagens, e a escolha do material muitas vezes envolve um equilíbrio entre capacidade, estabilidade, custo e outras considerações. Na análise da capacidade específica, os compósitos de grafite-silício se destacam, apresentando a maior capacidade de armazenamento de carga. O silício, com sua alta capacidade de acomodar íons de lítio, contribuiu para essa elevada capacidade específica. O grafite e o nióbio sozinhos mostraram capacidades específicas inferiores, embora o grafite tenha apresentado um desempenho relativamente sólido nesse aspecto dependendo da forma que foi fabricado. Conforme era previsível, a densidade de energia dos compósitos de grafite-silício também se mostrou superior em comparação com a de grafite e os compósitos de nióbio. A combinação do silício com a grafite possibilitou um aumento significativo na densidade de energia, tornando o compósito uma opção promissora para aplicações em veículos elétricos, onde a capacidade de armazenamento de energia é crucial para a autonomia dos veículos e suas distâncias máximas percorridas.

A condutância, que determina a capacidade de transferência de carga durante os ciclos de carga e descarga, mostrou-se mais elevada para o nióbio em relação ao grafite e aos compósitos de grafite-silício. O nióbio, conhecido por sua excelente condutividade elétrica, apresentou vantagens significativas nesse parâmetro, o que pode significar menos tempo de recarga. Por outro lado, os compósitos de grafite-silício e o grafite mostraram condutâncias similares, sendo estes valores aceitáveis para aplicações em baterias elétricas veiculares mesmo que levem a um tempo de recarga mais lento.

Ao analisar a durabilidade dos materiais, aqui representada somente pelo número de ciclos suportados, a grafite e os compósitos de grafite-silício apresentaram um desempenho mais robusto em comparação com o nióbio. O nióbio demonstrou uma degradação mais rápida ao longo dos ciclos, levando a uma redução significativa de sua capacidade de armazenamento de carga. Em contraste, o grafite e os compósitos mantiveram uma maior estabilidade estrutural, permitindo um número mais elevado de ciclos de operação sem uma perda significativa de desempenho.

Com base nos resultados obtidos no que diz respeito à performance, os compósitos de grafite-silício se destacam como uma opção mais promissora para a aplicação em ânodos de baterias elétricas veiculares num futuro próximo. Sua alta capacidade específica e densidade de energia combinadas com uma condutância razoável, boa durabilidade e disponibilidade o tornam um candidato atraente para o incentivo da produção no Brasil. No entanto, embora o grafite tenha apresentado um desempenho intermediário em alguns aspectos, também continua sendo uma opção confiável e amplamente utilizada na indústria de baterias elétricas. Sua estabilidade e durabilidade ao longo dos ciclos a tornam uma escolha viável para aplicações em veículos elétricos e outras áreas que valorizem a longevidade do sistema. No caso do nióbio, apesar de se tratar de uma aplicação muito recente, já apresenta ótimos resultados para veículos que percorrem pequenas distâncias e que necessitam de carregamentos rápidos. Também vale ressaltar que tais resultados de densidade de energia, capacidade específica e número de ciclos de todos os materiais aqui estudados, dependem do tipo de eletrólito a ser utilizado, além de outros fatores que não foram considerados neste trabalho.

Assim espera-se que, considerando a exploração de metais voltados para aplicação de baterias elétricas, o Brasil consiga alcançar todo seu potencial e se tornar mais atrativo e competitivo mundialmente, contribuindo para um futuro mais sustentável. Mas para que isso ocorra de forma efetiva, é significativo lembrar da importância dos incentivos governamentais aqui citados, devido aos altos valores de investimentos envolvidos na extração e produção dessa matéria prima, além de sua tecnologia aplicável em baterias.

5. REFERÊNCIAS

MCKINSEY & COMPANY. **O futuro da mobilidade no Brasil: uma rota para eletrificação**. Disponível em: <<https://www.mckinsey.com.br/our-insights/all-insights/o-futuro-da-mobilidade-no-brasiley>>. Acesso em: 12 jun 2023.

AGÊNCIA MINAS. **Governo de Minas realiza lançamento mundial do projeto Vale do Lítio**. Disponível em: <<https://www.agenciaminas.mg.gov.br/noticia/governo-de-minas-realiza-lancamento-mundial-do-projeto-vale-do-litio>>. Acesso em: 19 jul 2023.

PESQUISA FAPESP. **Lithium batteries made in Brazil**: New initiatives set to propel Brazil into the growing market for automotive energy storage systems. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/en/lithium-batteries-made-in-brazil/#:~:text=Brazil%20is%20soon%20to%20join,working%20with%20a%20foreign%20partner>>. Acesso em: 16 ago 2023.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **MME atua para garantir ao Brasil novos investimentos internacionais com o lítio no Vale do Jequitinhonha (MG)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-atua-para-garantir-ao-brasil-novos-investimentos-internacionais-com-o-litio-no-vale-do-jequitinhonha-mg>>. Acesso em: 19 jul 2023.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Projeto Avaliação do Potencial da Grafita no Brasil: Fase 1**. Disponível em: <<https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/21910>>. Acesso em: 18 jul 2023.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Potencial da grafita no Brasil abre caminho para produção expressiva de grafeno**. Disponível em: <www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/potencial-da-grafita-no-brasil-abre-caminho-para-producao-expressiva-de-grafenor>. Acesso em: 18 jul 2023.

AGÊNCIA BRASIL. **Brasil detém 90% do mercado mundial de Nióbio**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-11/brasil-detem-90-do-mercado-mundial-de-niobio>>. Acesso em: 20 jul. 2023.

SAE INTERNATIONAL. **Niobium: Magic metal for battery anodes?**. Disponível em: <<https://www.sae.org/news/2022/05/niobium-for-battery-anodes>>. Acesso em: 27 jun. 2023.

TOSHIBA. **Joint Research and Development Agreement on Next-Generation Lithium-ion Battery Material**. Disponível em: <https://www.global.toshiba/ww/news/infrastructure/2018/06/news-20180619-01.html?utm_source=www&utm_medium=web&utm_campaign=since202203tiss>.

Acesso em: 20 jul. 2023.

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. **Anuário Mineral Brasileiro Principais Substâncias Metálicas 2019** — Português (Brasil). Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/copy_of_AMB2019_anobase2018_FINAL.pdf/view>. Acesso em: 20 jul. 2023.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS. **Rota 2030 - Mobilidade e Logística**. Disponível em: <<https://www.gov.br/produtividade-e-comercio-exterior/pt-br/assuntos/competitividade-industrial/setor-automotivo/rota-2030-mobilidade-e-logisticar>>. Acesso em: 08 jul. 2023.

CARVALHO, P. S. L.. A rota metalúrgica de produção de silício grau solar: uma oportunidade para a indústria brasileira?. **BNDES Setorial**, 40, p. 205-234, set. 2014.

MAHMUD, S.. Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: A review. **Results in Engineering** 15, Gazipur, jun. 2022.

TARASCON, J.M.. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, 414(6861), 359-367, nov 2001.

PERSSON, K.. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS**, 1(8), 1176-1180, 2010.

ZHANG, H.. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. **Energy Storage Materials**, 36, 147-170, dec. 2020.

NZEREORGU, P. U.. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. **Applied Surface Science Advances**, Cape Town, mar. 2022.

GONZALEZ, F.. Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives. **The Journal of physical Chemistry**, U.S., nov. 2017.

LI, P... Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries. **Energy Storage Materials**, Seoul, nov. 2020.

ETACHERI, V.. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. **Energy Environ. Sci.**, 4(9), 3243, Ramat-Gan, mai. 2011.

BERHAUT, C. L.. Prelithiation of silicon/graphite composite anodes: Benefits and mechanisms for long-lasting Li-Ion batteries. **Energy Storage Materials**, Grenoble, abr. 2020.

GOODENOUGH, J.B.. Park KS. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. **Journal of the American Chemical Society**. 135(4), 1167-76. jan. 2018.

GRIFFITH, K.. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in FastCharging Lithium-Ion Batteries. **Chemistry of Materials**, 33, 1, 4–18. dez. 2020.

AGHAMOHAMMADI, H.. A review study on titanium niobium oxide-based composite anodes for Li-ion batteries: Synthesis, structure, and performance. **Ceramics International**, 47(19), 26598–26619, jun. 2021.

HARADA, Y.. Next-Generation SCiB Lithium-Ion Rechargeable Battery with High-Capacity Titanium-Niobium-Oxide Anode Capable of Ultrahigh-Speed Charging. **Toshiba Review**. Japão, nov. 2018.

DAVE, A.. Future high-energy density anode materials from an automotive application perspective. **Journal of Materials Chemistry A**, Munique. dez. 2017.

ANIX, C.. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. **Nano Energy**, Nova Iorque. jul. 2016.

ASENBAUER, J.. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. **Sustainable Energy & Fuels**, Ulm, 4. , 11 , 5363–5870, abr 2020.

DING, H.. Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review. **Materials Today Nano**, Beijing, abr 2020.

ZHANG, Chengwei. Review-Recent development on silicon-based anodes for high-performance Lithium-Ion Batteries. **E3S Web Conf**. Hamilton, 252, abr. 2021.

HE, Shengong. Considering Critical Factors of Silicon/Graphite Anode Materials for Practical High-Energy Lithium-Ion Battery Applications. **Energy & Fuels**, 35, 2, 944–964, dez. 2020.

LV, Zeheng. Nb-based compounds for rapid lithium-ion storage and diffusion. **Journal of Power Sources**, Guangsou, abr. 2021.

HAO, Z. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress

and advances. **Energy Storage Materials**, Beijing, dez. 2020.

ZUO, C. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. **Nano Energy**, Zhejiang Province, nov. 2016.

MOUSTAFA. M.S.S.. Porous niobium carbide as promising anode for high performance lithium-ions batteries via cost-effective processing. **Diamond and Related Materials**. Cairo, jan. 2022.

LUDKE, M.. **A ROTA METALÚRGICA DO SILÍCIO: DA EXTRAÇÃO DO QUARTZO À OBTENÇÃO DO SILÍCIO DE GRAU FOTOVOLTAICO**. 21 de junho de 2018. 50f. Monografia (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2018.

SOBOTKKA, V.. **Adsorção e difusão de lítio em polissulfeto de nióbio bidimensional**. 4 de agosto de 2022. 36f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2022.

BRASIL. Lei nº 14.180, de 1º de julho de 2021. Institui a Política de Inovação Educação Conectada. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF.

BRASIL. PADIS - Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Indústria de Semicondutores, de 31 de maio de 2007. Estabelece incentivo de pessoas jurídicas que realizem investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação nos setores de semicondutores e *displays*. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF.

LINDEN, David. **HANDBOOK OF BATTERIES**. 3ª edição. NY: McGraw-Hill, Inc., 1995. 676p.

KIEHNE, H.A.. **Battery Technology Handbook**. 2ª edição. NY: McGraw-Hill, Inc., 2003. 542p.

YOSHIO, Masaki. **Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies**. Edição única. NY: Springer, 2009. 30 p