

BATERIAS DE NÍQUEL-HIDRETO METÁLICO, UMA ALTERNATIVA PARA AS BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO**Renato Canha Ambrosio e Edson Antonio Ticianelli**

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 26/4/00; aceito em 9/8/00

NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERIES, AN ALTERNATIVE FOR THE NICKEL-CADMIUM BATTERIES. Nickel metal hydride (Ni-MH) batteries have emerged as an alternative for replacement of nickel-cadmium batteries, because of their more environmental compatibility and high energy capacity. In this article, we described the properties and applications for Ni-MH batteries, giving some emphasis on the metal-hydride electrode, including the description of composition, the charge storage capacity and the discharge profile. The key component of the nickel-metal hydride electrode is a hydrogen storage alloy whose composition is formulated to obtain a high stable material over a large number of charge-discharge cycles.

Keywords: metal-hydride batteries; hydrogen storage alloys; environmental protection.

INTRODUÇÃO

A necessidade de se desenvolver baterias de alta densidade de energia tem aumentado nos últimos anos. Com o advento dos veículos elétricos, micro computadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, esta necessidade torna-se mais urgente. Embora o "design" das baterias convencionais baseadas nos sistemas níquel-cádmio e chumbo-ácido, tenha sido aperfeiçoado nos últimos anos, adequando-as para o uso em aparelhos portáteis, problemas com o descarte de baterias contendo cádmio e chumbo demonstram a necessidade de desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia. As baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) podem ser consideradas como as sucessoras das baterias de níquel-cádmio, com a vantagem de não conterem metais pesados tóxicos em sua composição, e de possuírem maior densidade de energia¹. Além disso são consideradas ecologicamente mais corretas pois podem reduzir os problemas associados com o descarte de baterias de níquel recarregáveis.

A bateria de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) é uma tecnologia relativamente nova que apresenta características operacionais similares às da bateria de níquel-cádmio². Sua principal diferença consiste no uso de hidrogênio absorvido em uma liga, na forma de hidreto metálico, como material ativo no eletrodo negativo, ao invés de cádmio utilizado nas

baterias de níquel-cádmio². O eletrodo de hidreto metálico apresenta uma maior densidade de energia que um eletrodo de cádmio, portanto a massa de material ativo para o eletrodo negativo usado em uma bateria de níquel-hidreto metálico pode ser menor que a usada em baterias de níquel-cádmio². Isto também permite que se possa utilizar uma maior quantidade de material ativo para o eletrodo positivo, o que resulta em uma maior capacidade ou tempo de descarga para esta bateria.

A maioria das características operacionais das baterias seladas de níquel-hidreto metálico são similares às das baterias de níquel-cádmio. As similaridades no que diz respeito à voltagem da célula, à pressão característica e aos métodos de controle de carga sugerem que o sistema Ni-MH deverá continuar tomando uma boa fração do mercado de outras células recarregáveis no futuro próximo³. As vantagens e limitações das baterias seladas de níquel-hidreto metálico em relação às de níquel-cádmio² estão resumidas na Tabela 1.

As baterias de níquel-hidreto metálico estão tornando-se competitivas no mercado para uso em computadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, onde existe necessidade de alta densidade de energia. Baterias de níquel-hidreto metálico de grande tamanho estão sendo apreciadas para o uso em veículos elétricos, onde alta energia específica e bom ciclo de vida são requisitos para um bom desempenho²⁻⁶.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das baterias de níquel-hidreto metálico em relação às baterias de níquel cádmio.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Capacidade de armazenamento de carga maior que as baterias de níquel cádmio.	Desempenho de descarga não é tão boa quanto as baterias de níquel-cádmio.
Não há necessidade de manutenção.	Retenção de carga pobre, pois sofre um processo de auto-descarga de aproximadamente 2% ao dia.
Isenta de cádmio; problemas ambientais bastante reduzidos.	Efeito de memória moderado.
Rápida capacidade de recarga.	
Ciclo de vida longo.	
Vida longa em qualquer estado de carga.	

FUNCIONAMENTO DAS BATERIAS DE NÍQUEL-HIDRETO METÁLICO

A Figura 1 mostra um esquema de uma bateria de Ni-MH. O material ativo do eletrodo positivo, no estado carregado, é o oxi-hidróxido de níquel III, o qual é o mesmo material do polo positivo das baterias de níquel cádmio². Nas baterias de níquel-hidreto metálico, o material ativo para o eletrodo negativo no estado carregado, é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto em uma liga. Esta liga é capaz de armazenar hidrogênio reversivelmente, absorvendo e desorvendo este reagente quando a bateria é carregada e descarregada, respectivamente.

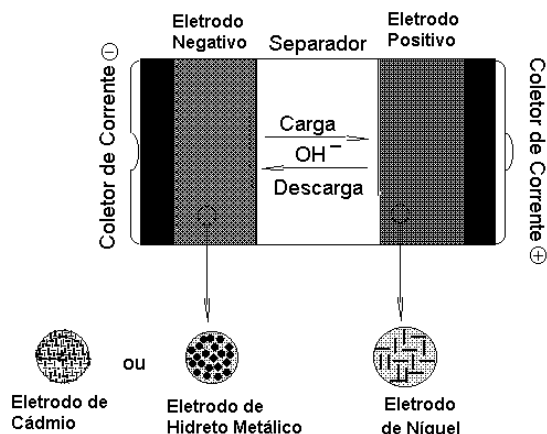
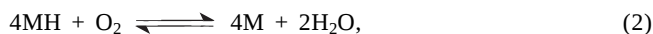


Figura 1. Esquema de eletrodos e separador para processos de carga/descarga em baterias de níquel-hidreto metálico e níquel cádmio

O eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio, misturada com pequenas quantidades de aditivos cuja função é melhorar o desempenho dos eletrodos. Uma quantidade mínima de eletrólito é usada na célula selada, com a maioria do líquido absorvido por um separador e pelos eletrodos². Esta pequena quantidade de eletrólito facilita a difusão do oxigênio para o eletrodo negativo ao longo da carga, de forma que o oxigênio gerado como subproduto no eletrodo positivo pode ser transformado no íon hidroxila², mediante a reação (1):



ou para que o oxigênio gerado durante uma eventual sobrecarga no eletrodo positivo possa reagir no eletrodo negativo,



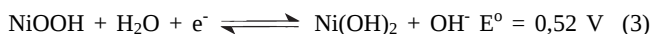
descarregando parcialmente o mesmo e evitando que a pressão interna da bateria sofra um aumento. Assim, o eletrodo negativo (eletrodo de hidreto metálico) nunca estará totalmente carregado, o que previne a geração de hidrogênio gasoso e facilita os processos de recombinação de oxigênio (eqs. 1 e 2). Para isto, o eletrodo negativo é feito de forma a apresentar uma capacidade maior que a do eletrodo positivo, conforme ilustra a Figura 2. A bateria apresenta também uma reserva para descarga, o que evita que a liga de hidreto metálico seja oxidada ao final da descarga. Assim, conclui-se que a capacidade útil de uma bateria de níquel-hidreto metálico é limitada pelo eletrodo positivo.

A função do separador é balancear e reter o eletrólito além de evitar que os reagentes dos dois eletrodos entrem em contato direto, provocando um efeito de auto-descarga. Os materiais empregados são usualmente formados por um tecido de fibras fundidas de poliamida ou polipropileno⁸.

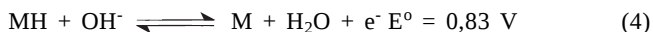


Figura 2. Representação esquemática dos eletrodos em uma bateria selada de níquel-hidreto metálico, dividindo em capacidade útil, reserva de carga e reserva para descarga.

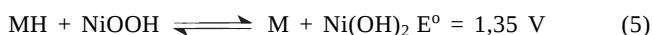
Durante a descarga, no eletrodo positivo, o oxi-hidróxido de níquel III é reduzido a hidróxido de níquel II,



enquanto que no eletrodo negativo, o hidreto metálico MH é oxidado para regenerar a liga metálica M,



sendo a reação global de descarga da bateria de níquel-hidreto metálico dada pela reação:



O processo é revertido durante a carga. Observa-se pela equação global para o processo de descarga (eq. 5), que não há consumo e nem formação de água ou hidroxila durante um ciclo completo de carga e descarga.

Na prática, o eletrodo de hidreto metálico é obtido pela mistura da liga de hidreto metálico finamente dividida com pó de carbono de alta área superficial contendo cerca de 30% de politetrafluoretileno (PTFE) obtendo-se assim, uma mistura com alta área superficial. Esta mistura é prensada em uma tela de níquel, que serve de coletor de corrente (Figura 1). O eletrodo positivo pode ser montado prensando-se $Ni(OH)_2$ com pequenas quantidades de compostos de cobalto, em um coletor de corrente apropriado.

CARACTERÍSTICAS DAS LIGAS DE HIDRETO METÁLICO

O componente chave das baterias seladas de níquel-hidreto metálico é uma liga metálica com alta capacidade de armazenar hidrogênio na forma de hidreto. A composição da liga é formulada para se obter um material estável que permita um número grande de ciclos de carga e descarga. As propriedades da liga metálica incluem:

- (i) Boa capacidade de armazenamento de hidrogênio para proporcionar alta densidade de energia e capacidade da bateria;
- (ii) Propriedades termodinâmicas que permitam a absorção/dessorção reversível de hidrogênio;
- (iii) Baixa pressão de equilíbrio para o hidrogênio;
- (iv) Características cinéticas que permitam um alto desempenho nos processos de absorção/dessorção;
- (v) Alta resistência à oxidação;
- (vi) Estabilidade a ciclos de carga e descarga em eletrólito alcalino.

As ligas de hidreto metálico correntemente desenvolvidas são baseadas em composições do tipo AB_5 e AB_2 , onde A representa um metal de terras raras para a liga AB_5 e um metal de transição de baixo número atômico para o sistema AB_2 ; em ambos os casos, B pode incluir vários metais de transição de alto número atômico⁷. As ligas AB_5 são usualmente baseadas na composição $LaNi_5$ na qual pequenas quantidades de outros elementos metálicos são incluídos em subs-

tituição ao La ou ao Ni, com o objetivo de aumentar a capacidade de armazenamento de carga pela liga, bem como a vida útil da bateria⁷. As ligas do tipo AB₅, comumente utilizadas em baterias Ni-MH podem armazenar até 320 mAh de carga por grama da liga. As ligas do tipo AB₂ são baseadas na mistura vanádio-titânio-zircônio.

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS EM ELETRODOS DE HIDRETO METÁLICO

Estudos eletroquímicos em eletrodos de hidreto metálico com composições baseadas na formulação AB₅ têm sido realizados extensamente nos últimos anos^{1,7}. Os estudos consistem principalmente no monitoramento da capacidade de descarga do eletrodo no decorrer dos vários ciclos de carga/descarga e em medidas de parâmetros cinéticos para a reação de oxidação de hidrogênio na superfície da liga por métodos potenciostáticos e por espectroscopia de impedância eletroquímica^{1,7}. No Instituto de Química de São Carlos – USP, são desenvolvidos estudos em eletrodos de hidreto metálico baseados na composição AB₅, onde são feitas substituições tanto no lantânio quanto no níquel de modo a se obter eletrodos que apresentem melhores desempenhos e/ou tempos de vida.

Usualmente, os eletrodos de hidreto metálico são submetidos a ciclos galvanostáticos de carga/descarga, com o intuito de se obter informações sobre a capacidade de descarga e a estabilidade da liga aos ciclos de carga/descarga em eletrólito alcalino. Os ciclos galvanostáticos de carga/descarga consistem em carregar o eletrodo, submetendo-o a uma corrente catódica constante por um certo período, até que esteja completamente carregado, utilizando-se, por segurança, um excesso de carga. Posteriormente, inverte-se o sentido da corrente para que o eletrodo seja descarregado (corrente anódica) até que seja atingido o potencial de corte (-700 mV vs. Hg/HgO, KOH 6 mol.L⁻¹) o que indica que o eletrodo está completamente descarregado. A cada ciclo, inverte-se o sentido da corrente para que o eletrodo seja carregado e descarregado continuamente.

A Figura 3 mostra os perfis de descarga (potencial vs. capacidade) obtidos com uma corrente de 200 mA por grama da liga para o eletrodo preparado com a liga LaNi_{4,7}Sn_{0,3} do primeiro ao vigésimo ciclo de carga/descarga. Nesta Figura, a capacidade de descarga representa o produto da corrente de descarga normalizada pela massa da liga, pelo tempo transcorrido até atingir o potencial de corte. Observa-se que o patamar de potencial do eletrodo torna-se mais negativo a cada ciclo, indicando que o sobrepotencial da reação de oxidação de hidrogênio diminui à medida que o eletrodo é ciclado e que durante um ciclo a medida que o eletrodo é descarregado, o potencial torna-se menos negativo. Ambos os comportamentos são indicativos de que a cinética da oxidação de hidrogênio muda com o tempo de descarga e com o número de ciclos. Observa-se também um aumento da capacidade de descarga com o aumento do número de ciclos, relacionado com o aumento da área ativa do material durante os primeiros ciclos, conforme discutido adiante.

A Figura 4 apresenta a curva de capacidade de descarga obtida a uma corrente de 200 mA por grama da liga em função do número de ciclos de carga/descarga para os eletrodos preparados com a liga LaNi_{4,7}Sn_{0,3}. Observa-se um aumento inicial da capacidade de descarga, a qual atinge um máximo e posteriormente sofre uma queda linear ao longo dos ciclos. O aumento inicial da capacidade pode ser explicado levando-se em conta que durante os primeiros ciclos ocorrem diversas transformações na superfície da liga, como redução dos óxidos naturalmente presentes, e uma diminuição no diâmetro das partículas. Este último fato é resultante da dilatação e contração que a cela cristalina unitária sofre durante os processos de hidratação/desidratação. Isto leva a um aumento da área

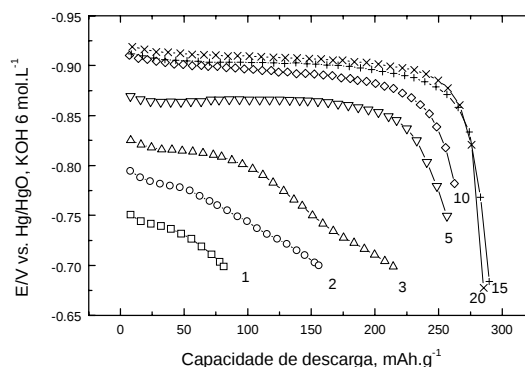


Figura 3. Perfil de descarga para o eletrodo preparado com a liga LaNi_{4,7}Sn_{0,3} do primeiro ao vigésimo ciclo de carga/descarga, obtido com uma corrente de 200 mA por grama da liga. Os números correspondem ao número de ciclos.

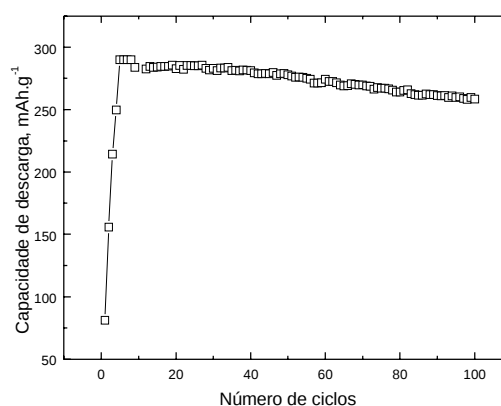


Figura 4. Capacidade de descarga em função do número de ciclos para o eletrodo formado pela liga LaNi_{4,7}Sn_{0,3} utilizando-se uma corrente de descarga de 200 mA/g.

ativa o que possibilita uma maior absorção de hidrogênio e consequentemente uma maior capacidade de descarga, até que se atinge o máximo.

A região linear de queda da capacidade de descarga está relacionada com os processos de corrosão por fadiga da liga, que a cada ciclo apresenta-se mais finamente dividida, e consequentemente mais susceptível ao ataque químico pelo eletrólito. Isto provoca uma diminuição da massa de material ativo com a consequente redução da capacidade de absorção de hidrogênio. A deteriorização das propriedades da liga a cada ciclo de carga/descarga provoca a segregação de elementos de terras raras, como o La, que em meio alcalino forma o La(OH)₃, tornando o contato entre as partículas da liga mais fraco, o que também contribui para a perda de capacidade¹.

CONCLUSÃO

A utilização das baterias de níquel-hidreto metálico constitui uma alternativa para minimizar os problemas com o descarte de baterias usadas, já que estas não possuem chumbo ou cádmio na sua composição, o que vem a reduzir problemas relacionados à contaminação ambiental por metais pesados. Em um âmbito mais geral, ainda faz-se necessário que se desenvolvam alternativas para o reaproveitamento de resíduos de baterias e pilhas, bem como para o aumento de sua vida útil e da capacidade de descarga.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES pelos auxílios financeiros. Renato Canha Ambrosio agradece à FAPESP pela bolsa de Mestrado outorgada.

REFERÊNCIAS

1. Geng, M.; Han, J.; Feng, F.; Northwood, D. O.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3591.
2. Linden, D.; *Handbook of Batteries*. New York: Mc Graw-Hill, Inc, 1995.
3. Ratnakumar, B. V.; Withan, C.; Bowman, R. C. Jr.; Hightower, A.; Fultz, B.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2578.
4. Zhan, F.; Jiang, L. J.; Wu, B. R.; Xia, Z. H.; Wei, X. Y.; Qi, G. R.; *J. Alloys Compd*, **1999**, 293-295, 804.
5. Gu, W. B.; Wang, C. Y.; Liaw, B. Y.; *J. Power Sources* **1998**, *75*, 151.
6. Gifford, P.; Adams, J.; Corrigan, D.; Venkatesan, S.; *J. Power Sources* **1999**, *80*, 157.
7. Ticianelli, E. A.; Mukerjee, S.; McBreen, J.; Adzic, G. D.; Johnson, J. R.; Reilly, J. J.; *J. Electrochem Soc.* **1999**, *146*, 3582.
8. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica, Princípios e Aplicações*. São Paulo, Edusp, 1998.