



BATERIAS DE VANÁDIO PARA ESTOCAGEM DE ENERGIA LIMPA

SOARES, A.B.¹, ALCÂNTARA, E.M.², DE ANDRADE LIMA, L.R.P.³,

^{1,2}Universidade Federal da Bahia (UFBA), Programa de Engenharia Industrial (PEI),
e-mail: amandabarretosoares@gmail.com; erlander.alcantara@gmail.com

³Universidade Federal da Bahia (UFBA), Departamento de Ciência e Tecnologia dos materiais
e-mail: lelo@ufba.br

RESUMO

A importância das baterias de vanádio para uso no armazenamento de energia elétrica e sua aplicação comercial em projetos envolvendo o investimento das energias renováveis (eólica e solar) tem recebido bastante atenção. Esse trabalho discute alguns conceitos relevantes sobre o projeto e componentes dessas baterias, principalmente o uso do vanádio na preparação do eletrólito. Dependendo da capacidade da instalação, o eletrólito pode contribuir em até 80% do custo total de um projeto de bateria de vanádio. O fato do pentóxido de vanádio ser pouco solúvel em meio ácido, fez com que alternativas viáveis comercialmente sejam investigadas para tornar a preparação do eletrólito uma etapa de baixo custo, confiável e segura. O uso do sulfato de vanadil (VOSO_4) em solução de ácido sulfúrico já está consolidado para algumas baterias de vanádio, as quais estão sendo aditivadas com íon cloreto para aumentar a capacidade e a vida útil da unidade.

PALAVRAS-CHAVE: Bateria Redox, Vanádio, Eletrólito.

ABSTRACT

The importance of vanadium batteries for use in the storage of electricity and its commercial application in projects involving the use of renewable energies (wind and solar) is often approached when talking about large-scale energy storage applications. Some relevant concepts about vanadium batteries design and components are discussed in this paper, mainly the use of vanadium in the preparation of the electrolyte. Depending on the facility's capacity, the electrolyte can contribute up to 80% of the total costs of a vanadium battery project. The fact that vanadium pentoxide is poorly soluble in acid medium has made commercial viable alternatives investigated to make electrolyte preparation a low cost, reliable and safe activity. Although the use of vanadyl sulfate (VOSO_4) in solution of sulfuric acid is a methodology already consolidated and therefore more recommended to some vanadium batteries are being added with chloride ion in order to increase the capacity and useful life of the unit.

KEYWORDS: Battery Redox, Vanadium, Electrolyte.

1. INTRODUÇÃO

Baterias redox de vanádio (Vanadium Redox Battery – VRB) são baterias de fluxo recarregável que utiliza íons de vanádio em distintos estados de oxidação para armazenar energia potencial química. Esse tipo de bateria trabalha com a capacidade do vanádio de permanecer em solução aquosa em quatro diferentes estados de oxidação, produzindo assim uma bateria com um único elemento eletroativo (ALOTTO et al., 2014).

O desenvolvimento das VRBs teve início nos anos 1950, visando converter energia elétrica em energia química em baterias de Ferro e Cromo. No início da década de 1930, Pissoort estudou a viabilidade da criação da bateria de fluxo de vanádio – patente FR754065 já extinta. Na década de 1970, Pelligri e Spaziante se dedicaram ao estudo, porém não conseguiram demonstrar a sua aplicabilidade. Foi somente na década de 1980 que ocorreu a primeira demonstração bem-sucedida das VRBs. Maria Skyllas-Kazacos e seus colaboradores propuseram a bateria redox de fluxo de vanádio a qual possuía, em solução de ácido sulfúrico, o vanádio como único elemento eletroativo nos eletrólitos, eliminando dessa forma o problema de contaminação dos eletrólitos em função do uso de diferentes elementos. Isso foi possível devido a capacidade do vanádio de se apresentar em solução aquosa nos estados de oxidação +2, +3, +4 e +5 (SKYLLAS-KAZACOS, 1988; SHIGEMATSU, 2011; MENICATS et al., 2015).

Embora o fornecimento de energia elétrica seja principalmente gerado a partir da queima de combustível fóssil, hidroelétrica e energia nuclear, tal cenário não deverá ser sustentável por muito tempo, tanto do ponto de vista econômico, quanto do ambiental. Diante disso, a energia renovável (eólica e solar, basicamente) que já contribui com 20 a 25% da energia elétrica produzida no mundo vem crescendo cerca de 4% ao ano e está previsto atingir 31% da energia elétrica produzida em 2040 (IEO, 2017).

A necessidade de estocar energia elétrica e redistribuir vem sendo alvo de investimentos das empresas fornecedoras destes serviços e indústrias que precisam diminuir seus custos operacionais. Nikomarov (2017) mostrou duas construções de unidades geradoras de energia elétrica: a) uma com capacidade de 60 megawatt hora, com tecnologia VRFB, de propriedade da Sumitomo Electric em Hokkaido, Japão; e b) outra unidade com 800 megawatt hora, conceito VRFB, de propriedade de Rongke Power em Dalian, China. A distribuição dos custos de instalação de uma unidade de armazenamento de energia elétrica pode ser observada na Figura 1.

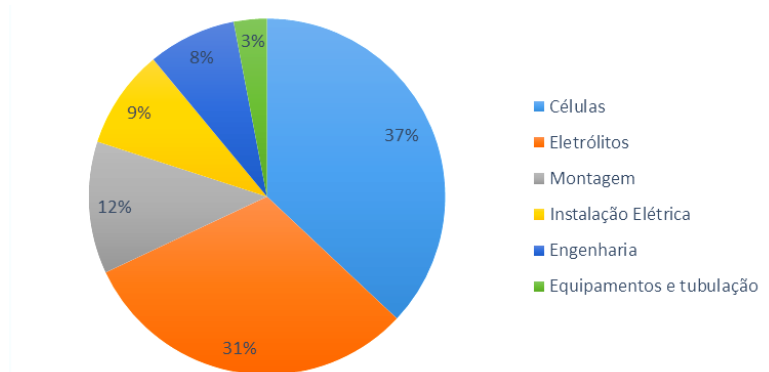


Figura1. Distribuição dos Custos da VRFB (NIKOMAROV, 2017).

Nota-se que a preparação do eletrólito, bem como as quantidades de células eletrolíticas corresponde a 68% dos custos totais de uma instalação industrial com capacidade de estocar energia elétrica em baterias do tipo VRFB.

O custo total de uma VRB é formado pela soma dos custos dos elementos da bateria, como a pilha, incluindo todos os seis componentes (membrana, eletrodos, coletores de corrente, tanques de eletrólito, bombas e suportes de PVC), o sistema de conversão e o eletrólito. Para uma bateria onde a relação capacidade-potência é menor a uma hora, os maiores custos concentram-se na pilha e no sistema de conversão de energia. Entretanto se a relação capacidade-potência for maior que quatro horas, o maior custo da bateria fica por conta do eletrólito, onde 43% do custo da bateria é proveniente do V_2O_5 (VISWANATHAN et al., 2014).

O preço do pentóxido de vanádio a 98%, em dias de hoje, é aproximadamente US\$ 12 por libra. Porém, analisando os dados históricos dos últimos três anos, foi possível observar que o mesmo possui um comportamento volúvel, com seu auge no final de 2018 ao valor de US\$ 33,9 por libra (Informação obtida em [http:// www.vanadiumprice.com](http://www.vanadiumprice.com), 08 mai 2019). A Figura 2 mostra a característica flutuante do preço de pentóxido de vanádio no mercado da China nos últimos três anos. A mesma flutuação é observada no mercado europeu quando se analisa o mesmo produto, no mesmo período.



Figura 2. Preço do pentóxido de vanádio a 98% no mercado chinês (Informação obtida em [http:// www.vanadiumprice.com](http://www.vanadiumprice.com), 08 mai 2019).

A flutuação do preço do V_2O_5 desestimulou muitos investidores e foi um potencial responsável pelo atraso na escala de comercialização da VRB. Porém, nos últimos anos foi observado um crescimento de pesquisa e utilização da tecnologia da VRB, possivelmente estimulado pela tendência de estabilização do preço e da oferta de V_2O_5 com o incremento de novos produtores no mercado mundial. Um desses produtores é a Vanádio de Maracás S/A. Localizada no município de Maracás (BA), a empresa produz flocos de alta pureza de

V₂O₅ desde 2014, podendo ser vista como uma possível produtora de eletrólito de vanádio no Brasil.

As VRBs possuem capacidade ilimitada, dependendo simplesmente do tamanho dos seus tanques de armazenamento, podem permanecer descarregadas por longos períodos sem efeito nocivo, não são inflamáveis e seu sistema de carregamento é simples, precisando apenas substituir o eletrólito. A necessidade do aumento da capacidade e produção de energia, somada com a indispensabilidade de criação a aperfeiçoamento de geração de energia limpa, motivam ainda mais o aprofundamento de pesquisas a respeito das VRBs. Neste trabalho é apresentado uma breve revisão bibliográfica a respeito das baterias redox de vanádio.

2. CONCEITOS E PRINCÍPIOS DA VRB

A bateria redox de vanádio é um tipo de bateria de fluxo recarregável que utiliza íons vanádio em diferentes estados de oxidação como espécies eletroativas em seus eletrólitos, onde o transporte de íons ocorre através de uma membrana de alta condutividade iônica (SKYLLAS-KAZACOS e MCCANN, 2015; ZHANG et al., 2017). A Figura 3 apresenta uma representação esquemática da VRB.

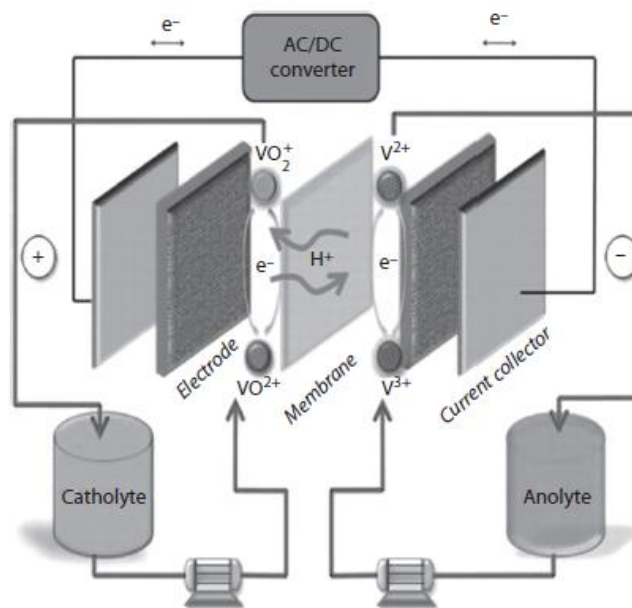


Figura 3. Representação esquemática da bateria redox de vanádio (ZHANG et al., 2017).

Os materiais que compõem os eletrodos e membrana determinam a eficiência e ciclo de vida do sistema VRB. O eletrodo deve ser formado por um material que possua uma boa reação eletroquímica com os pares redox de vanádio, baixa reação de gaseificação e boa estabilidade no caso de uma ocasional sobrecarga. Feltros de grafite e de carbono são os materiais mais indicados para eletrodo negativo bem como positivo, porém pode ser observada a desintegração do carbono e do grafite na superfície do eletrodo em caso de sobrecarga. Por outro lado, a membrana deve apresentar alta condutividade elétrica, alta

permeabilidade de prótons, baixa permeabilidade de íons de vanádio e boa estabilidade química com o eletrólito V^{5+} . A membrana polimérica *New Selemion Tipo 2* mostra resultados satisfatórios de eficiência e estabilidade química quando utilizada no sistema VRB (MENICATS et al., 2015).

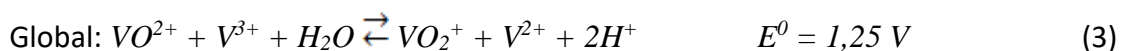
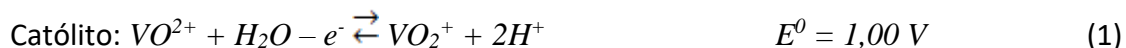
As principais características da VRB que a mantém em vantagem com relação as outras baterias são: simples design, fácil operação, sua disposição de aumentar sua capacidade de energia com ingresso de tanques contendo eletrólitos e aumentar sua potência com ao adicionar células na pilha, longo ciclo de vida (maior que 200 mil ciclos), diminuto custo de capital alcançado com o aumento de volume de produção (menos que $\$250 \text{ kWh}^{-1}$ para capacidade de armazenamento maior que quatro horas), menos suscetíveis a problemas em condições de sobrecarga, descarga profunda e ciclismos de estado de carga (*state-of-charge* – SOC) parcial, eletrólito não inflamável, entre outras características. As principais desvantagens são a baixa densidade de energia, entre 15 e 25 Wh/L, e a necessidade de circulação de eletrólito líquido. Ambas características tornam a VRB inadequada para uso móvel e portátil (SKYLLAS-KAZACOS e MCCANN, 2015; ZHANG et al., 2017).

3. ELETRÓLITOS DE VANÁDIO

A literatura propõe que os eletrólitos sejam formados por soluções aquosas de H_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , H_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , HNO_3 , KNO_3 , $NaNO_3$ ou uma mistura desses. Dos supracitados, o ácido sulfúrico em uma concentração de 0,01 a 2,0 mol/L é o mais recomendado em função das estabilidades dos íons de vanádio submetidos a esse meio e por gerar oxigênio na reação de sobrecarga, sendo esse um gás seguro e ambientalmente aceito (SKYLLAS-KAZACOS et al., 1988, 2015).

Duas rotas trabalhadas para a obtenção dos eletrólitos são por meio da diluição de $VOSO_4$ ou V_2O_5 em solução aquosa de ácido sulfúrico, porém o $VOSO_4$ possui um preço muito elevado comparado ao V_2O_5 . Um terceiro caminho com uso de V_2O_3 foi estudado, mas seu elevado custo e sua enorme sensibilidade ao ar tornaram o processo impraticável. Skyllas-Kazacos et al. (2016) desenvolveram dois métodos para a produção de eletrólito de vanádio a partir do pó de V_2O_5 : a) dissolução química do V_2O_5 com dióxido de enxofre para gerar uma solução de V^{+4} em ácido sulfúrico; b) eletrólise em pó em suspensão do V_2O_5 na meia-célula negativa de uma célula de eletrólise para uma mistura de V^{+3} e V^{+4} . O método de dissolução química é desvantajoso pois faz uso gás tóxico, e o método de eletrólise tem a dificuldade de manter o pó em suspensão, porém é preferível.

Na VRB, os eletrólitos catiônico e aniônico armazenados separadamente em tanques são bombeados para cada lado da pilha no decorrer do seu período de carga e descarga. No carregamento o anólito é reduzido e o católito é oxidado, ocorrendo o processo inverso no descarregamento da pilha. A princípio foram utilizados os pares V^{+4} e V^{+5} como católito e V^{+2} e V^{+3} como anólito, no entanto a baixa solubilidade do V^{5+} em soluções ácidas tornou o processo impraticável. Dessa forma, foi adotado o par VO^{2+} e VO_2^+ como substitutos para V^{+4} e V^{+5} , respectivamente, presentes no católito e é efetivamente do que iremos tratar quando falarmos sobre esse par. As reações eletroquímicas que ocorrem com os eletrólitos da VRB são (ZHANG et al., 2017):

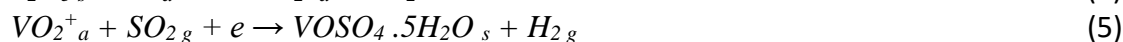


Como pontuado anteriormente, o grande desafio dos eletrólitos de vanádio é a estabilidade dos íons de vanádio. De modo geral, as espécies de vanádio mostram pouca estabilidade em concentração de vanádio superior a 2 mol/L e a temperaturas acima de 35 °C. Nessas condições já foi observado a precipitação do V_2O_5 em solução de ácido sulfúrico, durante o período de operação da bateria. As duas formas encontradas de solucionar esse problema foram a adição de outro ácido (clorídrico ou fosfórico) ou o incremento de um estabilizador no eletrólito. No caso de acrescentar outro ácido, a máxima concentração obtida foi de 3 mol/L em uma faixa de temperatura de -10 a 50°C sem que ocorra precipitação no processo e foi observado o aumento da cinética de reação com acréscimo de 30% na densidade de energia. Sobre os estabilizadores, foram estudados diversos aditivos e se chegou à conclusão que os ácidos metanossulfônico, bórico, clorídrico, trifluoroacético, poliacrílico, metacrílico, fosfotúngstico e oxálico podiam aumentar a estabilidade térmica do eletrólito de V^{+5} a uma faixa de -5 a 45 °C, mantendo a concentração de V^{+5} superior a 2 mol/L após 30 dias de operação (ZHANG et al., 2017). Cao et al. (2018) fez uma revisão a respeito dos aditivos utilizados em eletrólito de vanádio e pontuou o fato que todo aditivo utilizado para aperfeiçoar a estabilidade térmica deve ser compatível com os íons de vanádio utilizados devido a interação de ambas substâncias na célula. Outra observação é sobre a necessidade de realizar testes de estabilidade em soluções não estáticas, uma vez que a perturbação poderia incluir no eletrólito pequenas fibras de carbono derivadas de eletrodos de feltro de carbono, derivando em locais de nucleação para a reação de precipitação.

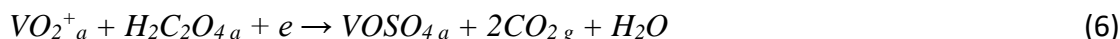
Zhao et al. (2019) mostrou o impacto da concentração de H_2SO_4 no desenvolvimento do eletrólito de vanádio e de baterias de fluxo. Para isso foram feitos eletrólitos contendo as usuais espécies redox-ativas de vanádio a uma concentração de 1,5 mol/L e H_2SO_4 em diferentes concentrações (1,5 a 4 mol/L). Os resultados mostraram que a concentração do ácido é diretamente proporcional a viscosidade e condutividade do eletrólito. O teste de voltametria cíclica expõe que há aprimoramento das propriedades eletroquímicas em alta concentração de H_2SO_4 . Também nesse estado, sua reação de evolução de hidrogênio ocorre facilmente e há soluções com concentração de ácidos de 3 a 4 mol/L de ácido. Nesta mesma faixa de concentração é possível observar menor penetração dos íons de vanádio em função da maior viscosidade e concentração de prótons. Logo, seria lógico indicar a utilização de eletrólitos com concentração de H_2SO_4 superior a 3 mol/L, porém na prática o uso do V^{3+} não é suficientemente estável para ser armazenado por longos períodos em eletrólitos com 4 mol/L de ácido sulfúrico. Esse dado é crucial para guiar futuros pesquisadores a respeito da região de trabalho do eletrólito a base de H_2SO_4 .

3.1. Preparação do eletrólito a partir do $VOSO_4$

Segundo Bauer et al. (1996), o $VOSO_4$ pode ser obtido, a partir da dissolução do V_2O_5 em meio ácido e adição do $SO_2(g)$ de acordo com as reações mostradas nas Equações 4 e 5.

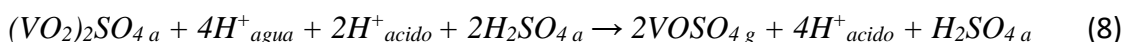
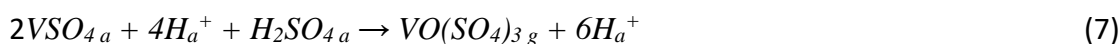


Segundo Molchavov (2016), outros agentes redutores podem ser utilizados para a produção do $VOSO_4$, dependendo dos custos e segurança da operação. O ácido oxálico parece ser uma boa alternativa como redutor, visto que ocorre a geração de CO_2 e o $VOSO_4$ não possui contaminantes indesejáveis, como mostra a Equação 6.



A dissolução do V_2O_5 em ácido sulfúrico pode ser acelerada por processo eletroquímico, porém os custos são elevados e o controle sobre as espécies de vanádio na solução eletrolítica é complexo.

O ácido sulfúrico tem a função de dissolver os sais de vanádio e fornecer os íons H^+ para as reações que ocorrem no ânodo e cátodo, representadas nas equações:



Nota-se na Equação 7 a tendência a aumentar os íons H^+ no ânodo, passando de 4 para 6 moles de H^+ , enquanto que no cátodo, Equação 8, ocorre um consumo de íons H^+ , reduzindo os íons em mesma proporção. Diante deste desequilíbrio na concentração dos íons H^+ , se faz necessário o uso de membranas de íon seletivo especial e permeáveis aos íons H^+ com o objetivo de restabelecer o equilíbrio de cargas durante o processo de carga e descarga de energia elétrica de cada ciclo de uma VRB.

4. CONCLUSÃO

As baterias de vanádio estão em uso comercial, são bastante flexíveis sob o ponto de vista operacional e com excelente aplicação para armazenar energia elétrica de fontes renováveis. A diluição de V_2O_5 em solução aquosa de ácido sulfúrico é preferível para a produção do eletrólito se levar em consideração o seu baixo custo. Porém, o método de preparação do eletrólito mais preciso é por dissolução do $VOSO_4$ em solução de ácido sulfúrico, ajuste do número de oxidação dos íons vanádio, desaeração com gás inerte (nitrogênio ou argônio) e vedação do sistema ou selagem completa. Uma grande dificuldade na elaboração do eletrólito é estabilidade dos íons de vanádio. Para solucionar tal problema deve ser acrescentado à solução outro ácido, resultando no aumento da concentração, ampliação da faixa de temperatura, aumento da cinética de reação e acréscimo da densidade de energia. A influência do custo de preparação do eletrólito nos custos totais de instalação das baterias pode variar de 35 a 80% dependendo do tamanho/capacidade em kWh da instalação. A instabilidade do preço de V_2O_5 nos últimos anos acabou por

desestimular os financiamentos na área de fabricação das VRBs, mas, ainda assim foi observado um crescimento do mercado. Tais dados norteiam futuros trabalhos a serem executados no desenvolvimento de eletrólitos de vanádio a serem vendidos no mercado mundial de baterias de fluxo redox.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

6. REFERÊNCIAS

- Alotto P, Guarnieri M, Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014; 29; 325-335.
- Bauer G et al. Vanadium and vanadium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1996; A27; 367-386.
- Cao L, Skyllas-Kazacos M, Menictas C, Noack J. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry* 2018; 27; 1269–1291.
- LIVE Vanadium Price. V2O5 vanadium pentoxide flake 98% price USD/lb. Disponível em: <<http://www.vanadiumprice.com>>. Acesso em: 08 mai. 2019.
- Molchanov B. Development and testing of mechanically stable Vanadium redox flow battery. [Degree Thesis]. Arcada, Helsinki; 2016.
- Nickomarov M. The vanadium redox flow battery and South Africa's export opportunity. In: *SA Energy Storage 2017. Proceedingsdo SA Energy Storage 2017; 2017 Nov 28-30; Ekurhuleni, South Africa*. Disponível em: <https://www.ee.co.za/wp-content/uploads/2017/12/Mikhail-Nikomarov_Bushveld-Energy_The-vanadium-redox-flow-battery.pdf>. Acesso em: 08 mai. 2019.
- Pelligri A, Spaziant P. Process and accumulator for storing and releasing electrical energy. Patent GB2030349, 10 jul 1978.
- Shigetmatsu T. Redox flow battery for energy storage. *Sei Technical Review* 2011; 73; 4-13.
- Skyllas-Kazacos M. Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery - a review. *ChemSusChem* 2016; 9; 1-24.
- Skyllas-Kazacos M, Rychick M, Robins R. All-vanadium redox battery. Patent US4786567, 22 nov 1988.
- Skyllas-Kazacos M, McCann J. *Advances in batteries for medium-and large-scale energy storage*. 1a. ed. United Kingdom: Woodhead Publishing Series in Energy; 2015. 67 v. Chapter 10, Vanadium redox flow batteries (VRBs) for medium- and large-scale energy storage. p. 328-385
- US Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2017*. Disponível em: <<http://www.iea.gov/ieo>>. Acesso em: 03 mai. 2018.
- Viswanathan V et al. Cost and performance model for redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 2014; 247; 1040-1051.
- Zhang H et al. *Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications*. 1a. ed. Canada: CRC Press; 2017. p. 43-238.
- Zhao Y, Liu L, Qiu X, Xi J. Revealing sulfuric acid concentration impact on comprehensive performance of vanadium electrolytes and flow batteries. *Electrochimica Acta* 2019; 303; 21-31.