

Baterias de Água do Mar

João Ferreira^{1,3}, João Ventura^{2,3}, Joana Oliveira^{1,4}

¹ Departamento de Engenharia Física, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 4200-465, Portugal

² Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 4169-007, Portugal

³ Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto, Porto, 4169-007, Portugal

⁴ Associate Laboratory for Energy, Transports and Aerospace (LAETA), INEGI, Porto, 4200-465, Portugal

up201704185@edu.fc.up.pt

1. Resumo

Cada vez mais é crucial ter novas soluções energéticas que utilizem recursos abundantes. Os oceanos, cobrindo aproximadamente 70 % da superfície da terra, serão um recurso bastante valioso. As baterias recarregáveis da água do mar estão a assumir a liderança mundial de baterias de alta voltagem em ambientes marinhos. Estas baterias utilizam como fonte direta e quase ilimitada de material ativo os iões de sódio presentes na água do mar, devido à sua configuração de cátodo aberta. Visando a escalabilidade e sustentabilidade, será analisada a aplicação de carbono ativado derivado de desperdícios alimentares como eletrocatalisador para melhorar o seu desempenho eletroquímico.

2. Introdução

A humanidade está num ponto crucial no paradigma ambiental. Uma das prioridades da comunidade científica deve ser o avanço tecnológico rumo à descarbonização com a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, com o intuito de ser atingido o cenário net zero. Este objetivo consiste em ter um balanço zero da presença dos gases de efeito estufa, o que pode ser atingido com a diminuição das emissões o suficiente para que as únicas quantidades ainda existentes e emitidas consigam ser reabsorvidas naturalmente pelo planeta [1, 2]. Um dos caminhos para a descarbonização é a eletrificação, que já está a ser realizada em alguns setores, mas não de forma transversal. Um estudo recente revelou que metade da redução das emissões conseguidas com a eletrificação dos transportes terrestres vai ser desfeita pelo aumento do consumo de combustíveis fósseis no transporte aéreo e marítimo até 2030 [3]. É necessário abordar todos os setores com o mesmo nível de importância pelo que precisamos de soluções que auxiliem a eletrificação da economia marítima, que é um pilar fundamental para o comércio global [4].

O armazenamento de energia é um caminho fundamental para atingir um maior grau de eletrificação. As baterias de ião de lítio (LIBs) têm recebido maior atenção devido à sua elevada densidade energética e variada gama de aplicações [5, 6, 7]. No entanto, está-lhes também associada uma desvantagem grave respeitante ao seu material ativo, matéria-prima detentora de lítio. Esta não é uniformemente distribuída mundialmente e é pouco abundante. Para além disto, a sua extração acarreta diversos impactos ambientais negativos [8,9]. O processo de eletrificação não deve ser apoiado apenas por LIBs e por isso outros tipos de baterias têm recebido o interesse da comunidade científica, tais como baterias que utilizam sódio como material ativo. Este é abundante e facilmente extraível [10]. No entanto, estas baterias são geralmente caracterizadas por uma densidade energética menor. Apesar disso, o crescente interesse científico tem conduzido ao continuado aumento dos valores energéticos [11]. É dentro deste grupo de baterias que se inserem as baterias recarregáveis de água do mar (SWBs).

3. Baterias recarregáveis de água do mar: composição e funcionamento

Uma SWB pode ser dividida em dois compartimentos independentes, ânodo e cátodo. O compartimento do ânodo é uma *coin cell* composta por um eletrólito líquido não aquoso e um separador cerâmico (NASICON, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) (Figura 1) [12].

O eletrólito líquido não aquoso tem como função o transporte iónico entre o separador sólido e o ânodo, assegurando a sua estabilidade durante operação. Existem variados tipos de eletrólitos líquidos não aquosos que podem ser aplicados a uma SWB, nomeadamente aqueles que têm sódio na sua composição [13]. NASICON (NA Super Ion CONductor) é um eletrólito sólido com uma eleva-

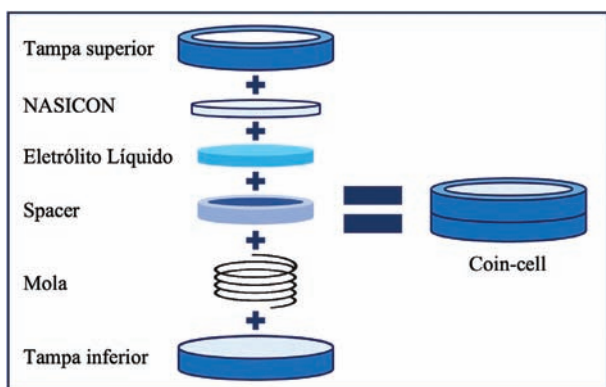


Figura 1 - Esquema de uma coin-cell de uma SWB.

da condutividade iônica, sendo apenas permeável a íons de sódio. A sua principal função é a proteção do ânodo contra o seu contacto direto com água do mar, visto que sódio metálico é altamente reativo com humidade. O NASICON é um dos eletrólitos sólidos mais investigado na área das baterias de estado sólido que utilizam sódio metálico como ânodo devido à sua elevada resistência mecânica, protegendo a bateria contra os riscos da formação de dendrites [14], baixa higroscopicidade, elevada estabilidade química e excelente condutividade iônica [10]. As baterias de água do mar apresentam-se em duas principais configurações possíveis.

Ânodo Metálico

O ânodo de uma SWB deve ter um potencial redox perto do de sódio ($E_{\text{Na}^+/\text{Na}}$), ter uma elevada reversibilidade e estabilidade, bem como uma alta condutividade elétrica. Sódio metálico como ânodo cumpre todos estes requisitos e permite a maior capacidade possível em baterias que utilizam o ião de sódio como material ativo. No entanto, o uso de sódio metálico também acarreta alguns desafios, nomeadamente a formação de dendrites. Estas criam-se durante o processo de carga quando a deposição do sódio metálico não é uniforme, sendo penalizada por uma distribuição desigual de corrente e uma morfologia superficial irregular. Apesar da utilização de um eletrólito sólido, o crescimento das dendrites pode levar à perfuração do NASICON cerâmico. No entanto este fenómeno não é tão determinante nas SWBs uma vez que o cátodo e o ânodo não estão tão próximos como numa bateria fechada e compacta convencional [10].

Anode Free

A segunda configuração é denominada de *anode free* e permite que, em vez do sódio metálico ser colocado no ânodo no momento da sua montagem, em ambiente controlado, seja o processo de redução a decorrer num material carbonáceo que origine a deposição de sódio metálico durante a operação da bateria. A primeira carga aplicada a este tipo de bateria tem então como função depositar uma primeira camada de sódio metálico.

Cátodo

O compartimento do cátodo é constituído por um coletor de corrente catódica (CCC) e o católito, que é neste caso a água do oceano (Figura 2).

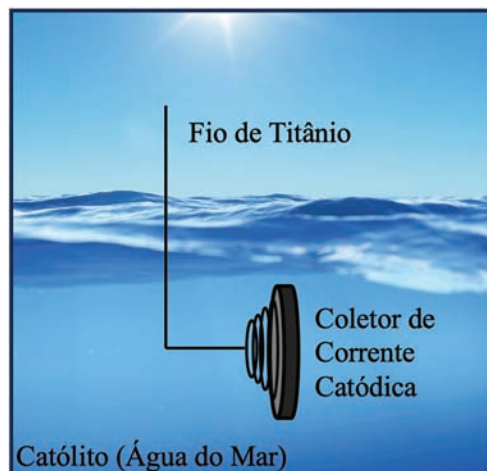
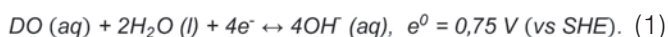
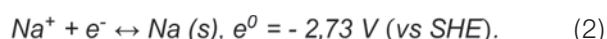


Figura 2 - Esquema do compartimento do cátodo de uma SWB.

As características do CCC influenciam o desempenho eletroquímico da SWB. O cátodo deve ter elevada condutividade elétrica, área de superfície e porosidade, visto que é maioritariamente nos poros que ocorrem as reações de oxidação e redução que caracterizam o funcionamento da bateria. O funcionamento de uma SWB baseia-se nas reações de oxidação e redução do material ativo, que no caso do ânodo é o sódio e no caso do cátodo é a própria água do mar. A reação de evolução/redução do oxigénio (OER/ORR, respetivamente) dissolvido na água do mar é dada por [12]



A reação de oxidação/redução do sódio no ânodo é dada por [12]



A diferença de potencial teórica de uma célula de água do mar com esta configuração é portanto de 3,48 V (vs Na^+/Na). Durante a carga de uma SWB, a água do mar é oxidada havendo a produção de íons de sódio e de eletrões. Devido à diferença de potencial aplicada, estes vão migrar até ao ânodo onde ocorre a deposição de sódio metálico através de uma reação de redução. Durante a descarga, o processo inverso ocorre onde o sódio metálico é oxidado e os íons de sódio e eletrões produzidos voltam para o lado do cátodo onde são reduzidos e devolvidos à água do mar (Figura 3).

Devido à configuração em estrutura aberta do cátodo, a água do mar na proximidade deste está constantemente a ser renovada, trazendo novos reagentes e levando os produtos de reação. Isto permite também que haja uma fonte praticamente inesgotável de íons de sódio, fazendo com que a capacidade da bateria dependa maioritariamente

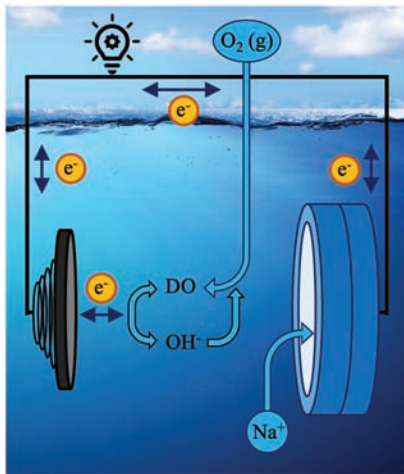


Figura 3 - Esquema do funcionamento de uma SWB.

do espaço de armazenamento disponível no compartimento do ânodo.

Para além destes processos faradaicos, outros podem ocorrer dependendo das características do CCC utilizado. Um CCC com uma elevada área de superfície e porosidade e que esteja imerso no cátlito tem as condições necessárias para que surja uma contribuição capacitiva no desempenho da bateria devido à formação de duplas camadas elétricas (EDLs) [15]. Estas formam-se devido à acumulação de carga na interface entre dois materiais a uma escala atômica, fazendo com que seja possível atingir elevados valores de capacitância.

4. Eletrocatalisadores

O desempenho eletroquímico de uma bateria pode ser melhorado com a adição de compósitos aos elétrodos que melhorem as suas características. Um eletrocatalisador é uma substância que é adicionada aos elétrodos para melhorar a eficiência das reações que ocorrem nos seus locais ativos. As reações que ocorrem no cátodo das SWBs são as de redução/oxidação da própria água do mar, mais especificamente do oxigênio dissolvido, com as reações de evolução e redução do oxigênio (OER/ORR, respetivamente). Atualmente, os eletrocatalisadores utilizados para melhorar as reações OER/ORR são derivados de materiais caros e muito pouco abundantes como Pt/C, RuO₂ e IrO₂, o que compromete bastante a escalabilidade e sustentabilidade do dispositivo [16, 17].

Uma alternativa a estes materiais é o carbono ativado, devido à sua condutividade elétrica e diversidade estrutural. Em geral, carbono ativado é caracterizado por possuir elevada área de superfície, elevada porosidade e abundância de grupos funcionais superficiais [18, 19]. No entanto, grande parte do carbono ativado comercial é produzido a partir de recursos não renováveis tal como o carvão [20]. A utilização de biomassa como precursor de carbono ativado pode ser a solução para este problema. Diversos desperdícios agroindustriais já foram aplicados como precursores de carbono tal como cascas de amê-

doa, de avelã, de coco, caroços de pêsego, cascas de amendoins, entre outros (Figura 4) [21].

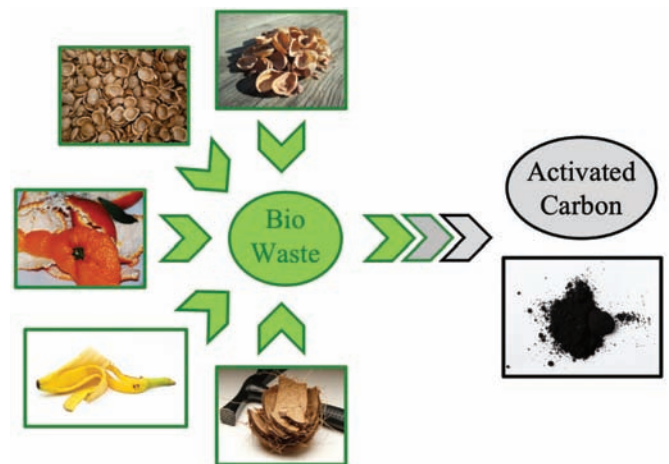


Figura 4 - Possíveis desperdícios alimentares como precursores para carbono ativado.

Temos estudado o desempenho eletroquímico das SWBs concentrando os nossos esforços no cátodo e na modificação das suas características. Filtros de carbono são muito utilizados como CCCs nas SWBs por terem elevada condutividade elétrica, área de superfície e porosidade. A estes podem ser aplicados diversos tratamentos para melhorar as suas características tal como o uso de fibras de carbono ativadas. Foi feita uma comparação do desempenho eletroquímico (Figuras 5a e 5b) entre um feltro de carbono

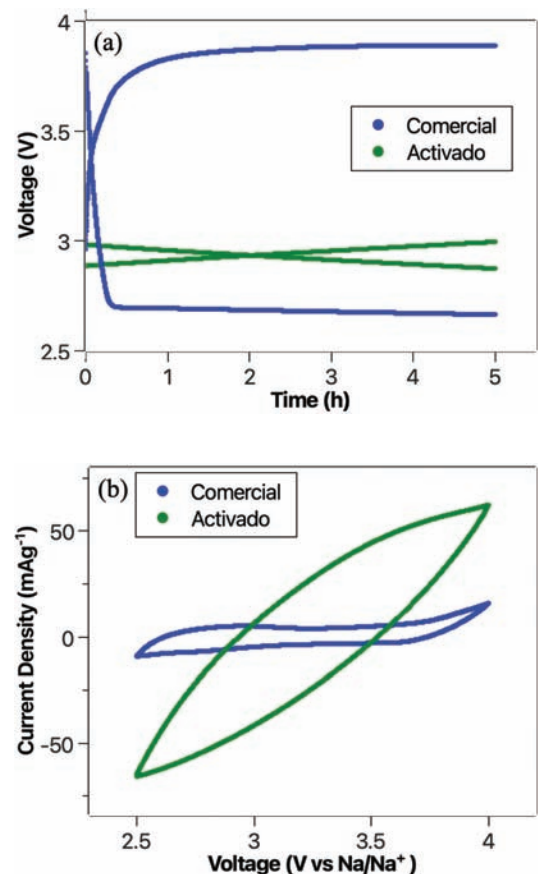


Figura 5 - Comparação entre o feltro comercial e ativado com (a) ciclos de carga e descarga e (b) com curvas de voltametria cíclica [22].

comercial e um feltro de carbono derivado de fibras de PAN têxtil com um processo simples e que resolve a dificuldade de transformar fibras ativadas na forma têxtil [22].

O desempenho eletroquímico foi superior e verificou-se um significativo aumento de capacitância [22]. Partindo do mesmo feltro de carbono comercial, foi feita uma primeira modificação com um tratamento térmico com o propósito de evaporar o polímero de reforço mecânico nele existente. Isto melhora a área de superfície e porosidade disponível para as reações ocorrerem bem como a molhabilidade superficial do eletrodo, o que é um parâmetro importante para ter em consideração visto que ele estará mergulhado em água do mar. Com este tratamento térmico é possível observar melhorias morfológicas e também eletroquímicas, sendo que o cátodo aquecido demonstra uma contribuição capacitiva muito mais relevante do que o não aquecido, o que se traduz em menores diferenças finais de voltagem na mesma marca temporal e maiores áreas dentro das curvas de ciclo voltametria.

A segunda modificação foi a sintetização e deposição de um electrocatalisador sobre um feltro de carbono aquecido já electroquimicamente estudado. Um electrocatalisador relevante é carbono ativado produzido através de um desperdício alimentar. Este electrocatalisador possui uma contribuição capacitiva substancialmente maior verificando-se também uma melhoria da eficiência da atividade das reações de oxidação/redução.

Conclusões

As baterias de água do mar poderão vir a desempenhar um papel relevante na transição energética para a eletrificação da economia marítima. Para serem uma boa solução a longo prazo têm de depender de materiais abundantes e sustentáveis como é o caso de electrocatalisadores desenvolvidos a partir de desperdícios alimentares. A melhoria do desempenho eletroquímico observado com a adição de electrocatalisadores derivados de desperdícios alimentares é um passo bastante importante para a introdução de materiais abundantes e sustentáveis nos vetores energéticos do futuro.

Referências

- [1] K. R. Khalilpour, "Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs", Elsevier (2019).
- [2] U. Nations, "Net Zero Coalition," United Nations, (<https://www.un.org/en/climatechange/net-zero-coalition>).
- [3] T. Environment, "Ships and planes will wipe out half the emissions savings to be made by cars and trucks," Transport & Environment (<https://www.transportenvironment.org/discover/ships-and-planes-will-wipe-out-half-emissions-savings-be-made-cars-and-trucks-study/>).
- [4] UNCTAD, "Review of Maritime Transport 2022 | UNCTAD" (<https://unctad.org/rmt2022>).
- [5] A.Yu. Tsvadze, T.L. Kulova, and A.M. Skundin, "Fundamental problems of lithium-ion rechargeable batteries," Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 49(2), 145-150 (2013).
- [6] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, and S. Komaba, "Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as 'Beyond Li-Ion,'" Chem. Rec. 18(4), 459-479 (2018).
- [7] R. Korthauer, "Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2018)
- [8] S. Saeidnia and M. Abdollahi, "Concerns on the growing use of lithium: The pros and cons," Iranian Red Crescent Medical Journal, vol. 15, no. 8, p. 629 (2013)
- [9] M. Sawicki and L. L. Shaw, "Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries," RSC Advances, vol. 5, no. 65, pp. 53 129-53 154 (2015).
- [10] Y. Kim, and W. Lee, "Seawater Batteries: Principles, Materials and Technology", Springer, Singapore (2022).
- [11] K. Abraham, "How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counter- parts?" ACS Energy Letters, vol. 5, no. 11, pp. 3544-3547 (2020).
- [12] S. M. Hwang, J.-S. Park, Y. Kim, W. Go, J. Han, Y. Kim, and Y. Kim, "Rechargeable seawater batteries-from concept to applications," Advanced Materials, vol. 31, no. 20, p. 1804936 (2019).
- [13] S. Senthilkumar, W. Go, J. Han, L. P. T. Thuy, K. Kishor, Y. Kim, and Y. Kim, "Emergence of rechargeable seawater batteries," Journal of Materials Chemistry A, vol. 7, no. 40, pp. 22 803-22 825 (2019).
- [14] Y. Li, M. Li, Z. Sun, Q. Ni, H. Jin, and Y. Zhao, "Recent advance on NASICON electrolyte in solid-state sodium metal batteries," Energy Storage Materials 56, 582-599 (2023).
- [15] J. Park, J.-S. Park, S. Senthilkumar, and Y. Kim, "Hybridization of cathode electro- chemistry in a rechargeable seawater battery: Toward performance enhancement," Journal of Power Sources, vol. 450, p. 227600 (2020)
- [16] S. Senthilkumar, S. O. Park, J. Kim, S. M. Hwang, S. K. Kwak, and Y. Kim, "Seawater battery performance enhancement enabled by a defect/edge-rich, oxygen self-doped porous carbon electrocatalyst," Journal of Materials Chemistry A, vol. 5, no. 27, pp. 14 174-14 181 (2017)
- [17] S. Park, B. SenthilKumar, K. Kim, S. M. Hwang, and Y. Kim, "Saltwater as the energy source for low-cost, safe rechargeable batteries," Journal of Materials Chemistry A, vol. 4, no. 19, pp. 7207-7213 (2016).

18. B. Viswanathan, P. I. Neel, and T. Varadarajan, "Methods of activation and specific applications of carbon materials," India, Chennai (2009).
19. P. Sharma and V. Kumar, "Current technology of supercapacitors: A review," *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, no. 6, pp. 3520–3532 (2020).
20. Y. Qiao, C. Zhang, F. Kong, Q. Zhao, A. Kong, and Y. Shan, "Activated biochar derived from peanut shells as the electrode materials with excellent performance in zinc-air battery and supercapacitance," *Waste Management*, vol. 125, pp. 257–267 (2021).
21. J. Ani, K. Akpomie, U. Okoro, L. Aneke, O. Onukwuli, and O. Ujam, "Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals, and crude oil components from aqueous environment," *Applied Water Science*, vol.10, no. 2, pp. 1–11 (2020).
21. J. Ferreira, T. Salgueiro, J. Marcuzzo, E. Arruda, J. Ventura, and J. Oliveira, "Textile PAN Carbon Fibers Cathode for High-Voltage Seawater Batteries," *Batteries* 9(3), 178 (2023).



João Ferreira, completou a sua licenciatura e mestrado em engenharia física na Universidade do Porto, sendo um curso partilhado entre a faculdade de Ciências e a faculdade de Engenharia. Sempre teve um grande interesse pela área das energias renováveis, tendo por isso envergado no ramo de materiais durante o mestrado especificando na área das baterias na sua dissertação. Neste momento é aluno de doutoramento no Programa Doutoral de Engenharia Física onde continua a aprofundar o seu conhecimento em dispositivos de recolha e armazenamento de energia com aproveitamento de bio resíduos.



João Ventura, obteve o seu doutoramento em Física pela Universidade do Porto (UP) em 2006. É atualmente Investigador Principal na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Vice-Diretor do CEMUP-MNTEC e Vice-Presidente do IFIMUP. Os seus interesses de investigação incluem nanomateriais para recolha de energia, nanogeradores triboelétricos e nanoeletrónica neuromórfica. É autor de mais de 190 publicações científicas.



Joana Oliveira, é doutorada em Física, pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Professora Associada do Departamento de Engenharia Física da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e investigadora do INEGI-LAETA-Laboratório Associado de Energia, Transportes e Aeronáutica. Entre os principais interesses de investigação encontram-se baterias de estado sólido, baterias de água do mar, nano-geradores e bio resíduos para recolha e armazenamento de energia.