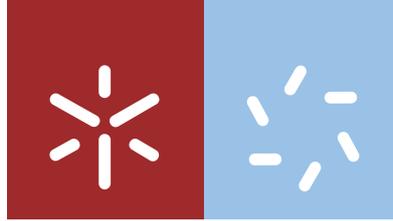


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

João Carlos Pacheco Barbosa

## **Aplicação de Líquidos Iônicos em Separadores de Bateria**

outubro de 2017



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

João Carlos Pacheco Barbosa

## **Aplicação de Líquidos Iónicos em Separadores de Bateria**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente - Energia

Trabalho realizado sob orientação do  
**Doutor Carlos Miguel da Silva Costa**  
e da  
**Professora Doutora Maria Manuela da Silva Pires da Silva**

outubro de 2017

## DECLARAÇÃO

Nome: João Carlos Pacheco Barbosa

Endereço eletrónico: pg28936@alunos.uminho.pt Telefone: 915422438

Cartão do Cidadão: 13665753

Título da dissertação: Aplicação de Líquidos Iónicos em Separadores de Bateria

Orientadores:

Doutor Carlos Miguel da Silva Costa

Professora Doutora Maria Manuela da Silva Pires da Silva

Ano de conclusão: 2017

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente - Energia

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura:

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, à minha família. Aos meus pais por todos os anos de esforço e de dedicação, e por sempre terem acreditado em mim. Sem eles, nunca teria chegado até aqui. À minha irmã por ser a companheira de todas as horas, e por ter sido a primeira corretora deste trabalho.

Ao professor Senentxu Lanceros-Mendez por me ter aceite neste grupo de trabalho ao longo do último ano, e por me ter dado a oportunidade de desenvolver o meu trabalho.

Ao Carlos Costa, meu orientador, por toda a confiança que teve em mim, por toda a paciência, ajuda e conhecimentos que me transmitiu, e à professora Maria Manela Silva, minha coorientadora, por ter disponibilizado o laboratório e todo o material que permitiu o desenvolvimento do trabalho.

A todos os elementos do grupo *Electroactive Smart Materials* que contribuíram para me sentir integrado e num bom ambiente. De modo particular à Daniela Correia, Marco Silva e Renato Gonçalves, que acompanharam mais de perto o meu trabalho, contribuindo com os seus conhecimentos e boa disposição. Também ao Rui Pereira, por toda a disponibilidade em ajudar mesmo não estando diretamente envolvido no trabalho desenvolvido.

E finalmente, ao José Pedro Dias e ao Pedro Machado, por terem sido os principais companheiros ao longo dos últimos dois anos.



## RESUMO

O aumento da procura energética mundial e a aposta nas energias renováveis exige o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia mais eficientes. Assim, a investigação na área das baterias surge como potencial solução, visando aumentar a capacidade de armazenamento, durabilidade e número de ciclos de carga/descarga que cada dispositivo pode efetuar. De grande relevância são também as questões ambientais, como a redução da perigosidade dos componentes da bateria, ou os problemas relacionados com a eliminação dos dispositivos em fim de vida.

Os líquidos iónicos surgem, nos últimos anos, como material de grande potencial para utilização em dispositivos energéticos. A sua grande estabilidade térmica e eletroquímica, boas propriedades como solventes e baixa pressão de vapor tornam-nos numa excelente opção para aplicação como solventes orgânicos ou em eletrólitos sólidos. Além disso, a grande variedade de líquidos iónicos existentes permite criar materiais com as características desejadas para cada aplicação.

O trabalho desenvolvido focou-se no desenvolvimento de filmes poliméricos de Polifluoreto de Vinilideno dopados com nove líquidos iónicos constituídos por diferentes catiões de modo a avaliar o seu potencial de utilização em baterias de ião-Lítio. Os filmes foram avaliados quanto às suas características eletroquímicas, mecânicas e térmicas, de modo a concluir qual o filme de maior potencial para utilização em baterias.

Concluiu-se que a utilização de líquidos iónicos melhora as propriedades eletroquímicas e mecânicas dos filmes, mas diminui a sua estabilidade térmica. Foi demonstrada a influência dos líquidos iónicos na fase do polímero, com um aumento significativo da fase  $\beta$ . De entre os líquidos iónicos analisados, o [etmim][NTf<sub>2</sub>] foi o que apresentou as melhores propriedades elétricas, tendo sido, por isso, estudado de forma mais detalhada ao nível das propriedades eletroquímicas.

O funcionamento deste filme como separador de uma bateria foi comprovado após construção do dispositivo; no entanto, esta apresentou uma capacidade de apenas 28 mAh/g, sendo necessário o melhoramento das características da mesma.



## ABSTRACT

The world increasing demand for energy and the recent focus on renewable energy sources requires the development of new and more efficient energy storage systems. In this context, batteries appear as the main candidates for this purpose. Research in this area aims to increase the storage capacity of the current batteries, their durability and number of charge/discharge cycles. Environmental issues, such as the reduction of the hazardousness of battery components, or disposal problems of the devices no longer used are of great relevance within this investigation field.

Recently, ionic liquids have emerged as a great potential material for application in energy storage devices. Their high thermal and electrochemical stability, good properties as solvents and low vapour pressure, make them an excellent option to applications as organic solvents or solid electrolytes. In addition, the wide range of ionic liquids available enable the creation of new materials with the desired properties for each application.

The present work focused on the development of Polyvinylidene Fluoride polymer films doped with nine ionic liquids with different cations, to evaluate their potential of use in lithium-ion batteries. Films were analysed regarding their electrochemical, mechanical and thermal characteristics, aiming to conclude which ionic liquid has the best potential for application in batteries.

The results showed that the use of ionic liquids improves the electrochemical and mechanical properties of the films, but decreases their thermal stability. It has been shown the influence of ionic liquids in the polymer phase, increasing the  $\beta$ -phase. After the analysis of several ionic liquids, it was also concluded that [etmim][NTf<sub>2</sub>] presents the best electrical properties and was selected for further electrochemical studies.

The applicability of this film was proven as a possible battery separator through the construction of such a device; however, its discharge capacity was only 28 mAh/g, requiring still further improvement.



# ÍNDICE

Agradecimentos .....	III
Resumo.....	V
Abstract .....	VII
Índice.....	IX
Índice de Figuras .....	XI
Índice de Tabelas.....	XIII
Lista de Abreviaturas.....	XV
1. Introdução.....	1
1.1. Contexto .....	1
1.2. Baterias de Ião-Lítio.....	3
1.3. Separadores .....	7
1.4. Considerações Ambientais .....	10
1.5. Objetivos do Trabalho .....	13
1.6. Estrutura da Tese .....	14
2. Estado de Arte .....	15
2.1. Líquidos Iônicos .....	15
2.1.1. Propriedades .....	15
2.1.2. Classes .....	16
2.1.3. História .....	17
2.1.4. Aplicações.....	18
2.2. Polifluoreto de Vinilideno .....	20
2.3. Polifluoreto de Vinilideno com Líquidos Iônicos.....	23
3. Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização .....	27
3.1. Preparação dos filmes .....	27
3.2. Caracterização dos filmes.....	31
3.2.1. Testes de Impedância.....	31
3.2.2. Testes Mecânicos .....	33
3.2.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier.....	35
3.2.4. Análise Termogravimétrica .....	37
3.2.5. Calorimetria diferencial de varrimento.....	38
3.3. Montagem e Caracterização de Baterias .....	41
4. Resultados e Discussão .....	43
4.1. Testes de Impedância.....	43

4.2.	Testes Mecânicos .....	47
4.3.	Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier .....	49
4.4.	Análise Termogravimétrica .....	51
4.5.	Calorimetria diferencial de varrimento.....	53
4.6.	Otimização das Condições das Amostras para Utilização como Separadores para Baterias de íão-Lítio.....	56
5.	Conclusão .....	60
5.1.	Trabalho Futuro.....	62
6.	Bibliografia .....	64

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Estimativa do consumo mundial de energia entre 2010 e 2050 (adaptado de International Energy Outlook 2017, EIA). .....	1
Figura 1.2: Crescimento da produção de baterias entre 1990 e 2015 [13]. .....	4
Figura 1.3: Esquema de funcionamento de uma bateria de íão-Lítio.....	5
Figura 1.4: Constituintes de um elétrodo. ....	5
Figura 1.5: Tipos de separador [8] .....	8
Figura 1.6: Ciclo de vida das baterias.....	11
Figura 2.1: Fórmula de estrutura do líquido iônico produzido na reação de Friedel-Crafts [25]. .....	17
Figura 2.2: Fórmula de estrutura do polímero de PVdF.....	20
Figura 2.3: Estruturas da fase $\alpha$ (a) e $\beta$ (b) do PVdF.....	22
Figura 2.4: Diferentes configurações de baterias de íão-Lítio [44]. .....	24
Figura 3.1: Esquema da preparação dos filmes de PVdF com ILs. ....	27
Figura 3.2: Buchi utilizado nas medições de impedância.....	31
Figura 3.3: Gráfico de Nyquist típico, obtido na medição de impedâncias. ....	32
Figura 3.4: Equipamento utilizado nos testes mecânicos. ....	34
Figura 3.5: Curva típica de um ensaio de tensão/deformação. ....	35
Figura 3.6: Equipamento utilizado no FTIR. ....	36
Figura 3.7: Equipamento utilizado na TGA.....	37
Figura 3.8: Curva típica de TGA. ....	38
Figura 3.9: Termograma de DSC com os picos característicos de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ).....	39
Figura 3.10: Equipamento utilizado na DSC. ....	39
Figura 3.11: Caixa de luvas com atmosfera de argon, utilizada na montagem das baterias.....	41
Figura 3.12: Células para a montagem das baterias (a) e esquema de montagem da bateria (b). .....	42
Figura 4.1: Curvas de Nyquist à temperatura ambiente das amostras de PVdF(a), e com ILs (b). .....	43
Figura 4.2: Condutividade iônica das amostras em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste da reta de tendência aos dados da amostra de PVdF. ....	44
Figura 4.3: Gráfico de tensão/deformação das amostras à temperatura ambiente. ....	47
Figura 4.4: Espectro de FTIR das amostras, com identificação dos picos característicos das fases $\alpha$ e $\beta$ do PVdF e do NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> . ....	49
Figura 4.5: Curvas de TGA das amostras.....	51
Figura 4.6: Gráficos obtidos na análise da DSC. (a): aquecimento dos -100 ao 25°C; (b): aquecimento dos 25 aos 200°C; (c): arrefecimento dos 200 aos 25°C; (d): segundo aquecimento dos 25 aos 200°C.....	53

Figura 4.7: Condutividade iônica das amostras de etmim, com aumento da concentração de IL no filme e redução da quantidade de solvente utilizado.....	57
Figura 4.8: Perfil de um ciclo de carga/descarga da amostra para cada taxa utilizada (a); desempenho cíclico da bateria (b).....	58

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Energia específica e densidade energética de baterias comercializáveis [4].	3
Tabela 1.2: Características ideais de um separador [8].	7
Tabela 2.1: Grau de cristalinidade, temperatura de fusão e fase $\beta$ de amostras de PVdF com IL[39].	23
Tabela 2.2: Condutividade de filmes de PVdF com IL.	25
Tabela 3.1: Identificação e principais propriedades dos líquidos iônicos utilizados [47].	29
Tabela 4.1: Comparação entre as condutividades dos ILs e as condutividades dos filmes (valores à temperatura ambiente).	45
Tabela 4.2: Valores de energia de ativação das amostras, calculada a partir das condutividades obtidas.	45
Tabela 4.3: Módulo de Young e tensão de cedência das amostras à temperatura ambiente. ..	48
Tabela 4.4: Proporções de fase $\beta$ nas amostras.	50
Tabela 4.5: Temperaturas de degradação das amostras.	52
Tabela 4.6: Fenómenos de mudança de fase e grau de cristalinidade das amostras.	54
Tabela 4.7: Condutividade e energia de ativação das amostras de etmim.	57



## LISTA DE ABREVIATURAS

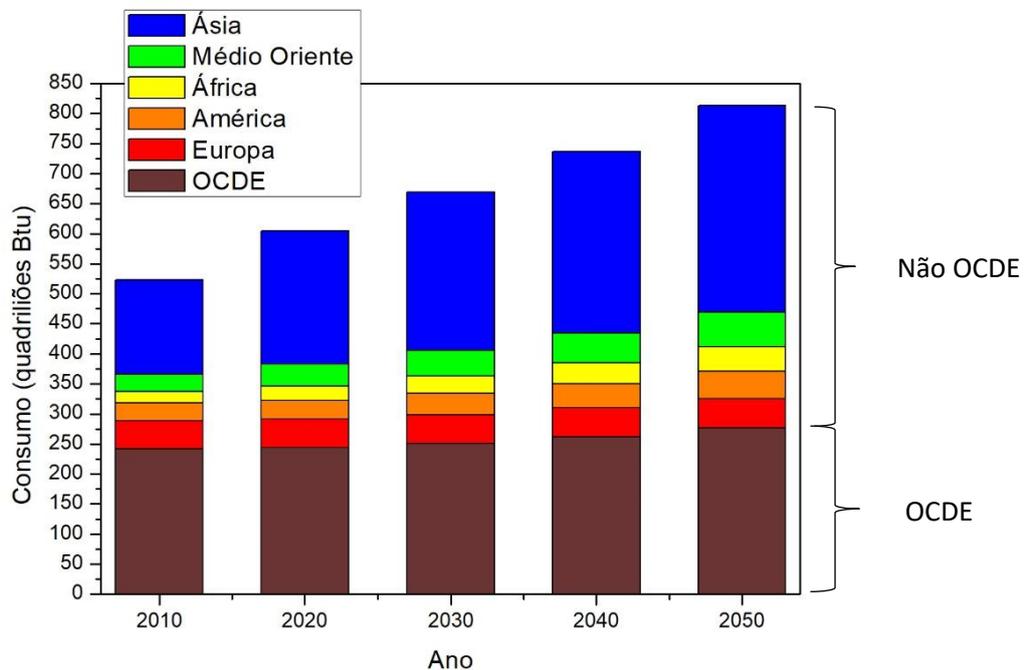
- DMF - Dimetilformadina;
- DMPU - Dimetil Propileno Ureia;
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry*; Calorimetria Diferencial de Varrimento;
- etdmim - 1-eti-2,3-dimetilimidazol;
- etmim - 1-ethl-3-metilimidazol;
- FTIR – *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*; Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- IL – *Ionic Liquid*; Líquido iónico;
- Li - Lítio;
- $\text{LiCoO}_4$  – Lítio Óxido de cobalto;
- $\text{LiFePO}_4$  – Lítio Fosfato de ferro;
- $\text{NTf}_2$  - Bis((trifluorometil)sulfonil)imida;
- N2112O1 - N,N-metil-N-ethyl-N-(2-metoxietil) amónia;
- N2113OH - Propilcolina;
- N2114 - Dimetil-etil-butilamónia;
- OCDE – Organização para a cooperação e Desenvolvimento Económico;
- PE – Polietileno;
- PC – Propileno Carbonato;
- PP – Polipropileno;
- pmim - 1-metil-3-propilimidazol;
- pmpip - 1-metil-1-propilpiperidina;
- pmpyr - 1-metil-1-propilpirrolidina;
- P66614 - triexil(tetradecil)fosfonio;
- PVdF - Polifloureto de Vinilideno;
- TGA – *Termogravimetric Analysis*; Análise Termogravimétrica



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Contexto

Ao longo dos últimos anos, verificou-se um crescente aumento da procura energética a nível mundial (Figura 1.1) [1]. Esta tendência deve-se ao crescimento da população, ao desenvolvimento da economia e ao aumento da qualidade de vida das populações. Estes fatores estão diretamente relacionados com a quantidade de energia disponível, levando a uma contínua pressão sobre os recursos naturais, nomeadamente carvão e petróleo, nos quais assenta a economia atual. Esta situação levanta graves problemas, uma vez que, as reservas de combustíveis fósseis irão, eventualmente, acabar, levando à ocorrência de graves problemas económicos e sociais. Além disso, a queima dos mesmos, e a consequente libertação de gases com efeito de estufa para a atmosfera, contribuem para a intensificação das alterações



**Figura 1.1:** Estimativa do consumo mundial de energia entre 2010 e 2050 (adaptado de International Energy Outlook 2017, EIA).

climáticas, nomeadamente o aquecimento global [2].

Deste modo, começam a surgir esforços da parte de alguns países para descarbonizar a economia, designadamente com a introdução de veículos elétricos e de alternativas limpas de produção energética, como a energia eólica ou a fotovoltaica. A grande desvantagem destas fontes é a sua irregularidade. Visto que não existe sempre sol e vento numa determinada região, torna-se difícil garantir a quantidade de energia necessária em contínuo. Para combater este problema, é necessário desenvolver dispositivos capazes de armazenar o excesso de energia em determinadas horas, para que seja gasta, posteriormente, nas horas de menor produção. Neste contexto surgem as baterias.

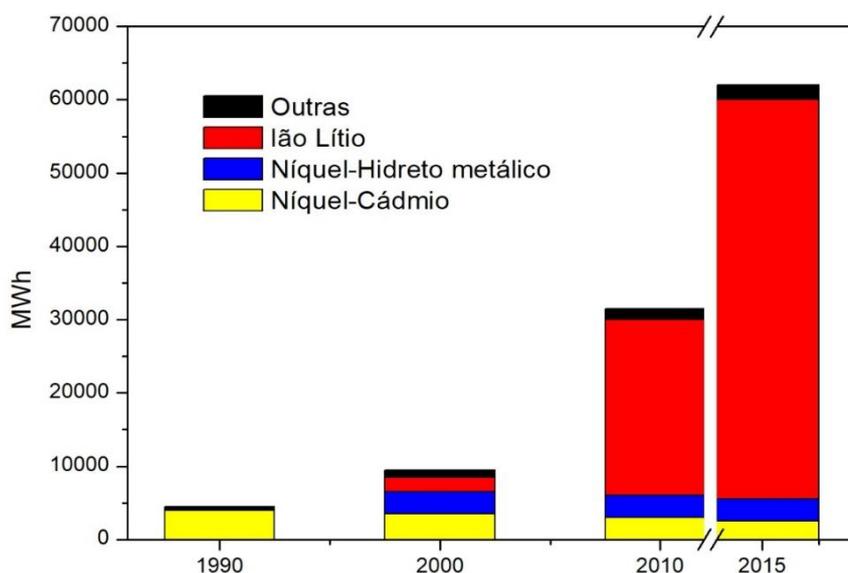
## 1.2. Baterias de Ião-Lítio

Uma bateria é um dispositivo de armazenamento de energia que converte energia química em energia elétrica num sistema fechado [3]. Atualmente, as baterias estão presentes em quase todos os aparelhos eletrônicos utilizados, como computadores, telemóveis e, em maior escala, veículos elétricos. Por este motivo, é importante um contínuo desenvolvimento de novas baterias, que garantam uma maior capacidade de armazenamento num menor espaço e com menor massa. Existem vários tipos de baterias no mercado, como as baterias de chumbo ou de níquel-cádmio. No entanto, o material que apresenta melhores características para o armazenamento de energia é o Lítio, sendo, por isso, este o tipo de baterias mais utilizado atualmente [4]. As baterias de Ião-Lítio possuem uma densidade energética por unidade de massa e por unidade de volume significativamente maior que qualquer outra bateria comercializada atualmente (Tabela 1.1). Isto significa que, a utilização do Lítio permite desenvolver dispositivos mais leves, finos e resistentes, que mantêm a sua capacidade, mesmo depois de vários ciclos de carga/descarga.

**Tabela 1.1:** Energia específica e densidade energética de baterias comercializáveis [4].

Tipo de Bateria	Energia específica (Wh/Kg)	Densidade Energética (Wh/l)
Pb	30	80
Ni-Cd	40	90
Ni-MH	55	165
Ni-Zn	70	145
Ag-Zn	75	200
Li	265	690

As primeiras baterias de íão-Lítio foram desenvolvidas por Michael Stanley Whittingham, nos anos 70 [5]. Estes dispositivos eram constituídos por elétrodos de Sulfureto de Titânio (TiS) e Lítio metálico. No entanto, estas células apresentavam vários problemas, quer a nível de segurança, quer a nível de custos de produção, não sendo, por isso, viável a sua produção em grande escala. A comercialização de baterias de íão-Lítio só se torna viável em 1979, quando Ned A. Godshall desenvolveu um elétrodo positivo em Lítio Óxido de cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) [6]. Este composto é muito mais estável e mais barato que o Sulfureto de Titânio, permitindo, assim, a produção de baterias de íão-Lítio a preços acessíveis. Contudo, a primeira célula só foi comercializada em 1991 pela Sony [7]. Desde essa data, a investigação na área continuou a avançar, de modo a aumentar a performance, segurança e tempo de vida das baterias e diminuindo volume e massa por dispositivo. Todos estes avanços tornaram as baterias de íão-Lítio num dos dispositivos de armazenamento mais



**Figura 1.2:** Crescimento da produção de baterias entre 1990 e 2015 [13].

utilizados atualmente (Figura 1.2).

Uma bateria de íão-Lítio é composta por dois elétrodos (cátodo e ânodo), ligados a dois coletores metálicos, e por um separador embebido em eletrólito (Figura 1.3).

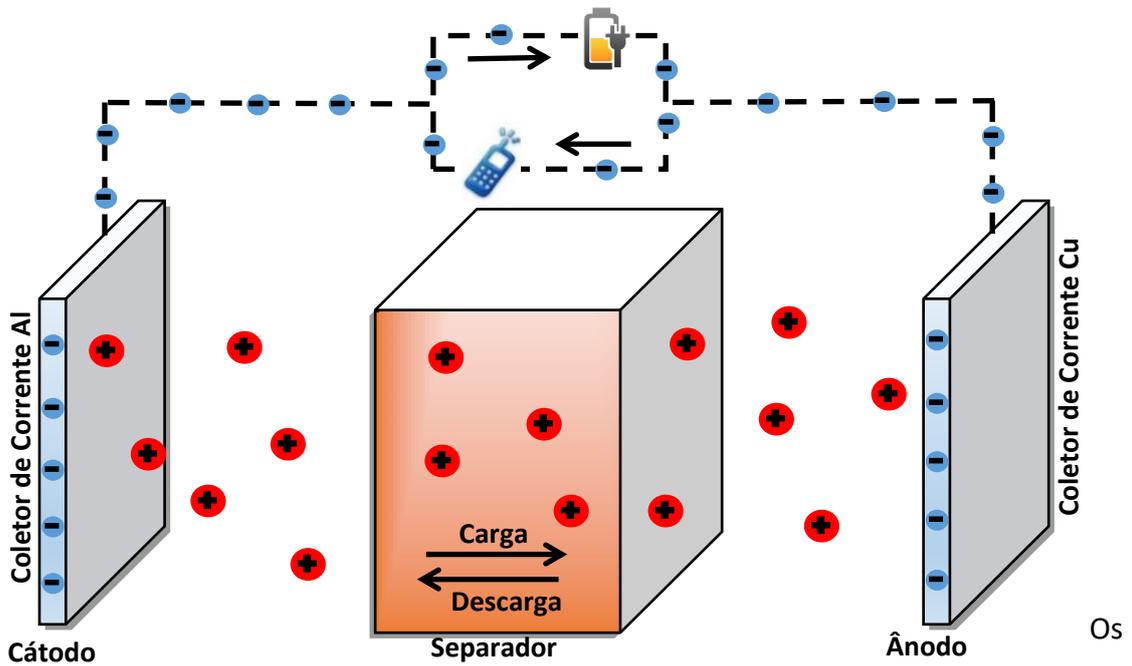


Figura 1.3: Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-Lítio.

elétrodos têm três componentes essenciais: um material condutor, para garantir uma boa condutividade elétrica; um material ativo, para receber e armazenar os íons de Lítio; e um ligante, ou *binder*, que garante a integridade estrutural do eletrodo (Figura

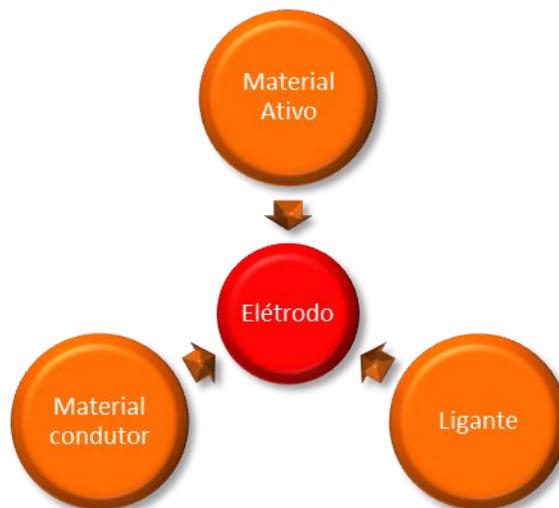
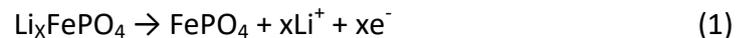


Figura 1.4: Constituintes de um eletrodo.

1.4).

O ânodo é o eletrodo negativo e deve ter um potencial baixo, de modo a maximizar a tensão da bateria. Geralmente, utiliza-se como material ativo a grafite, que permite um armazenamento eficaz do Lítio. O cátodo é o eletrodo positivo e tem uma constituição semelhante à do ânodo, com a exceção do material ativo. Neste caso, são utilizados materiais como Lítio Fosfato de Ferro ( $\text{LiFePO}_4$ ) ou Lítio Óxido de Cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ). As propriedades dos materiais do cátodo determinam a densidade energética de uma bateria [4]. A cada um dos eletrodos liga-se um coletor metálico, que é responsável pela condução dos elétrons. Habitualmente, utiliza-se o cobre no ânodo e o alumínio no cátodo. O separador é uma membrana porosa, que serve como meio de transição para os íons de Lítio que circulam entre os eletrodos [8].

O funcionamento de uma bateria de íon-Lítio baseia-se em reações de oxidação-redução entre os eletrodos. Na carga da bateria, ocorre a transferência de Li do cátodo para o ânodo, havendo uma transferência de elétrons no mesmo sentido, segundo a equação (1):



Durante a descarga ocorre a reação contrária, com a transferência de Li do ânodo para o cátodo, enquanto os elétrons circulam do cátodo para o ânodo, produzindo corrente elétrica (2):



A transferência de íons entre o cátodo e o ânodo causa deformações na estrutura cristalina dos mesmos. Estas deformações devem ser minimizadas, de modo a garantir uma maior durabilidade da bateria, bem como um maior número de ciclos de carga/descarga [4].

### 1.3. Separadores

Como referido anteriormente o separador é a membrana porosa que separa o cátodo do ânodo, impedindo a ocorrência de curto-circuitos no sistema, e permitindo a passagem dos iões de Lítio em ambos os sentidos. Regra geral, um separador é constituído por uma matriz polimérica embebida em eletrólito [9]. Para que os iões passem do cátodo para o ânodo e vice-versa, o separador deve ter uma boa condutividade iónica. Além disso, o separador necessita de possuir uma boa estabilidade térmica, visto que as reações que ocorrem nos elétrodos provocam a libertação de calor, que pode prejudicar a estrutura do separador, degradando-o e prejudicando o seu desempenho. A estabilidade eletroquímica também é importante, de modo a impedir a degradação da membrana em contacto com o eletrólito. Finalmente, o separador deve apresentar boas propriedades mecânicas que lhe permitam adaptar-se às variações de volume dos elétrodos durante os ciclos de carga/descarga [10]. Na Tabela 1.2 encontram-se os valores ideais de algumas características de uma bateria.

**Tabela 1.2:** Características ideais de um separador [8].

Característica	Valor ideal
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	<25
Resistência Elétrica ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	>2
Tamanho do poro ( $\mu\text{m}$ )	<1
Porosidade (%)	~40
Temperatura de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	150
Estabilidade Química	Máxima durante longos períodos numa bateria
Estabilidade Dimensional	Manter a sua forma em contacto com o eletrólito e a altas temperaturas

Os separadores atualmente utilizados foram desenvolvidos a partir de tecnologias já existentes para outras aplicações, não estando, por isso, totalmente otimizados para as baterias. No entanto, estes separadores são produzidos em larga

escala e a custos reduzidos, tornando-se, assim, bastante atrativos, pelo que existe pouco investimento nesta área de investigação [8].

Os separadores mais utilizados em baterias subdividem-se em seis tipos (Figura 1.5).



**Figura 1.5:** Tipos de separador [8].

Os separadores microporosos são geralmente constituídos por materiais como polímeros, fibras ou substâncias naturais (como a borracha), apresentando poros grandes, e sendo indicados para dispositivos que operam a baixas temperaturas (<100°C). As membranas de não tecidos são geralmente fabricadas a partir de poliolefinas como o Polietileno (PE), o Polipropileno (PP) ou o Polifluoreto de Vinilideno (PVdF), apresentando uma espessura uniforme, e uma grande resistência à degradação por eletrólitos. No entanto a sua estrutura de poros e a dificuldade em produzir membranas com espessuras reduzidas tornam-nas desadequada à utilização em baterias de ião-Lítio. As membranas de troca iónica são também produzidas a partir de PP, PE ou teflon, no entanto são totalmente impermeáveis aos eletrólitos, o que significa que este tipo de separador tem uma utilização muito limitada em baterias. As membranas com suporte líquido apresentam uma matriz sólida e uma fase

líquida que apresenta altas condutividades e é insolúvel nos eletrólitos. Os géis poliméricos inserem-se nesta categoria. Os eletrólitos poliméricos são separadores que têm também a função de eletrólito. São geralmente constituídos por polímeros e por sais que aumentam a condutividade da matriz. No entanto a sua fraca interação com os elétrodos e a sua baixa condutividade à temperatura ambiente ainda limitam a sua utilização em baterias. Os condutores iónicos sólidos também têm simultaneamente a função de separador e eletrólito, sendo constituídos por materiais inorgânicos impermeáveis a líquidos e gases. Estas membranas apenas permitem a passagem de determinados tipos de iões [8].

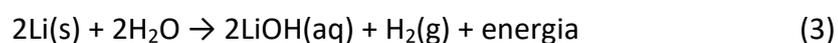
As baterias de íão-Lítio podem utilizar separadores microporosos de PVdF. Este polímero apresenta boas características mecânicas, grande estabilidade química e térmica, e é facilmente embebido em eletrólito, tendo por isso características ideais para o bom funcionamento do separador [11].

### 1.4. Considerações Ambientais

Como referido anteriormente, as baterias têm vindo, nos últimos anos, a assumir uma importância vital no desenvolvimento de sistemas de produção e armazenamento mais amigos do ambiente. Estes dispositivos podem ser aplicados em sistemas autónomos de produção de energia para locais onde é difícil expandir uma rede de distribuição. Também se verifica uma crescente utilização no mercado automóvel, com o desenvolvimento de carros elétricos. No entanto, ainda existe um longo caminho a percorrer, de modo a garantir que a produção, utilização e eliminação das baterias se tornem processos ambientalmente sustentáveis.

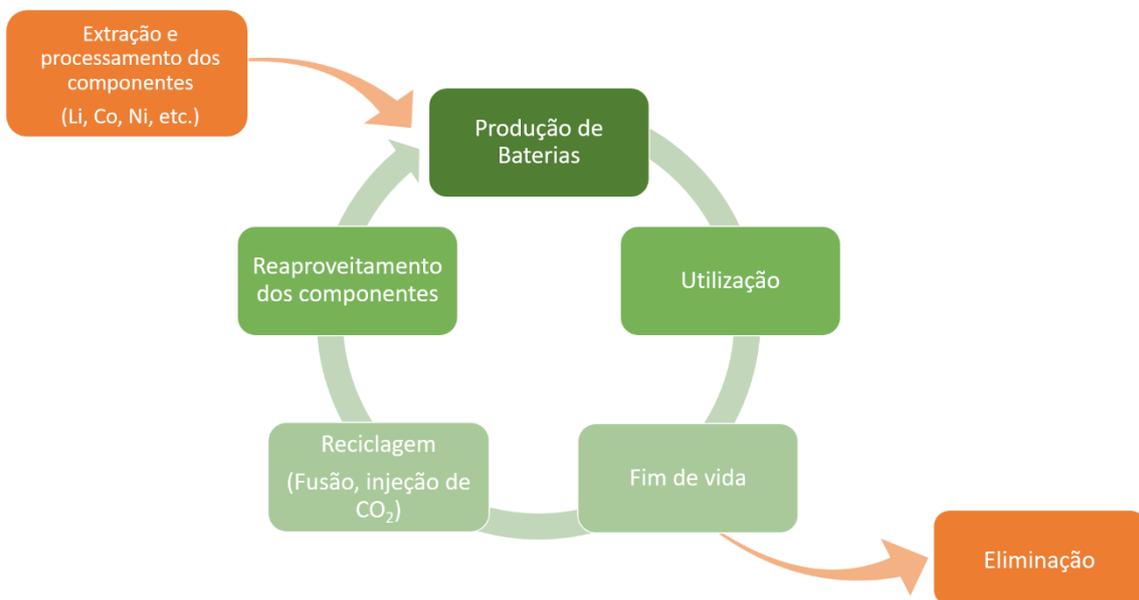
A produção de baterias de íão-Lítio exige a utilização de solventes, como o Dimetilformadina (DMF), na produção dos filmes de elétrodos e de separadores, para permitir a dissolução do PVdF. Estes solventes são altamente tóxicos, podendo causar problemas de saúde, como infertilidade ou danos no sistema nervoso [12]. Um dos desafios atuais, passa por encontrar solventes menos prejudiciais, que garantam a performance das baterias. Uma possível alternativa é a utilização do DMPU (N, N'-Dimetilpropileno ureia), que apresenta um índice de toxicidade mais baixo que o DMF e é igualmente eficaz na dissolução do polímero, sendo, por isso, uma alternativa viável à utilização do DMF, causando menores impactes no meio ambiente e na saúde humana [13]. Outra opção é a utilização de líquidos iónicos (ILs), que são bons solventes de uma grande quantidade de compostos, tendo menores impactes negativos no ambiente e na saúde humana que os solventes convencionais [14]

O Lítio é um metal com grande reatividade quando em contacto com a água. A mistura destes dois compostos causa uma reação exotérmica que leva à dissolução do Lítio na água, libertando-se hidrogénio (Equação 3). Isto exige que a sua manipulação seja feita num ambiente de total ausência de água, como câmaras de luvas com uma atmosfera de Árgon, que, sendo um gás inerte, não reage com os componentes da bateria. Esta condição também exige que a bateria seja totalmente isolada, de forma a não reagir com os componentes atmosféricos [15].



As baterias atuais contam, na sua constituição, com eletrólitos líquidos. Visto que o processo de carga/descarga gera calor, existe o risco de libertação de vapores da bateria, no caso de esta não estar devidamente isolada. Estes vapores podem representar riscos para a saúde humana. Outro risco associado às baterias com componentes voláteis é o de explosão, como foi verificado, recentemente, em alguns dispositivos móveis. Deste modo, têm-se desenvolvido esforços no sentido de reduzir os componentes voláteis das baterias, nomeadamente com a introdução de eletrólitos sólidos [16].

A eliminação das baterias apresenta também vários problemas. A maioria dos dispositivos são descartados quando a sua capacidade começa a decair. No entanto, os componentes utilizados na bateria continuam a ter valor comercial, podendo ser reutilizados [17]. Esta abordagem apresenta vantagens, quer a nível económico, quer a nível de gestão dos recursos naturais, na perspetiva de uma economia circular (Figura 1.6). Assim, é necessário desenvolver processos eficientes e economicamente atrativos para separar e reutilizar os componentes da bateria utilizada.



**Figura 1.6:** Ciclo de vida das baterias.

Um dos possíveis métodos de reciclagem passa pela fundição da bateria usada a elevadas temperaturas, levando à evaporação dos solventes, eletrólitos e polímeros,

sobrando apenas os metais como o Lítio, Cobalto, Níquel, Cobre, ou outros, dependendo do tipo de materiais utilizados. Este processo já é utilizado atualmente, mas apenas é economicamente viável para alguns tipos de baterias, e apresenta problemas ao nível dos vapores libertados no aquecimento, que têm elevados níveis de toxicidade [18]. Outra possibilidade é a extração do eletrólito a partir da injeção de  $\text{CO}_2$ , e a posterior desmontagem da bateria, permitindo assim a reutilização de todos os componentes da bateria. Este processo é mais lucrativo que o anterior, no entanto, existem dúvidas quanto à qualidade dos materiais reutilizados, que podem afetar negativamente a performance e o tempo de vida de potenciais baterias recicladas [18].

## 1.5. Objetivos do Trabalho

O trabalho realizado tem como objetivo o desenvolvimento de uma nova geração de separadores de baterias de elevada performance. Em adição às características habituais de um separador (estabilidade térmica e mecânica e elevada resistência elétrica) estes dispositivos terão também uma elevada condutividade iónica. Esta característica permitirá eliminar a utilização de eletrólitos líquidos, reduzindo assim os impactes ambientais associados. O desenvolvimento desta tecnologia será baseado na utilização de líquidos iónicos na preparação dos separadores. Para este fim, foram realizadas as seguintes tarefas:

- Foram utilizados nove ILs diferentes, possuindo um anião comum ( $\text{NTf}_2$ ), que origina líquidos iónicos de baixa viscosidade, e variando-se os catiões.
- Os filmes produzidos foram avaliados a nível elétrico, mecânico e térmico, de modo a descobrir qual é o líquido iónico que mais contribui para melhorar as características do filme.
- O líquido iónico com melhores características para ser utilizado em separadores de bateria foi posteriormente alvo de um estudo mais detalhado, sendo alteradas as proporções dos constituintes do filme, de modo a otimizar as suas características.
- O filme obtido foi utilizado como separador numa bateria, que será posteriormente caracterizada.

## 1.6. Estrutura da Tese

No **Capítulo 1** é feito um enquadramento geral ao tema, introduzindo-se a temática das baterias, nomeadamente, a sua estrutura e funcionamento. Também será feita uma abordagem às questões ambientais levantadas pela utilização das baterias.

No **Capítulo 2** são abordados os líquidos iónicos, as suas propriedades e limitações, bem como as suas principais aplicações. Também se apresenta um estado de arte da investigação em PVdF e da sua utilização com líquidos iónicos.

No **Capítulo 3** são descritos os procedimentos experimentais realizados, bem como as diferentes técnicas de caracterização utilizadas na avaliação dos dispositivos criados ao longo do trabalho

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos dispositivos produzidos, com base nas técnicas descritas no Capítulo 3.

No **Capítulo 5** são apresentadas as conclusões do trabalho, e os possíveis desenvolvimentos futuros nesta temática.

## 2. ESTADO DE ARTE

### 2.1. Líquidos Iônicos

Chama-se líquido iônico (IL) a uma substância líquida, com ponto de fusão abaixo dos 100°C, composta quase exclusivamente por íões, ou seja, a sua ionicidade deve ser superior a 99% [19]. Os ILs podem ter propriedades muito variáveis, de acordo com a sua constituição.

#### 2.1.1. Propriedades

Regra geral, os ILs possuem pressões de vapor muito baixas ou mesmo desprezáveis. Isto torna-os materiais não inflamáveis, o que representa uma vantagem relativamente aos solventes orgânicos, por exemplo. Esta propriedade pode ter uma elevada importância na produção de baterias, visto que permite a construção de dispositivos sem componentes voláteis, aumentando assim a sua segurança [20].

Os ILs possuem uma boa condutividade iónica (entre 0,1 e 20 mS/cm) e uma grande estabilidade térmica (geralmente acima de 350°C), possibilitando assim a sua utilização em reações eletroquímicas, quer como solventes, quer como eletrólitos [20]. Além disso, apresentam também estabilidade eletroquímica entre os 2,0 e os 5,0 V, o que os torna ideais para aplicação em baterias que habitualmente funcionam nesta gama de tensão [21].

As principais limitações dos ILs são a sua elevada densidade e viscosidade (que em alguns casos pode chegar aos 30 000 mPa.s à temperatura ambiente [22]). Estes valores tornam o transporte dos íões de Lítio mais difícil, e dificultam também o preenchimento dos espaços entre as partículas da bateria.

Visto que os ILs são sintetizados a partir da combinação de íões, as possibilidades de criação de novos compostos são muito elevadas, bastando para isso combinar diferentes tipos de íões, de modo a obter um IL com as propriedades mais indicadas para a aplicação pretendida. O número estimado de possibilidades de variações de líquidos iônicos é da ordem dos  $10^{18}$  [21].

Os ILs apresentam também níveis baixos de biodegradabilidade, como consequência da sua elevada estabilidade térmica e eletroquímica. No entanto, a sua pressão de vapor quase nula dificulta a dispersão atmosférica [19]. O meio aquático é o seu principal meio de dispersão, devido à sua elevada solubilidade em água. A toxicidade dos ILs é muito variável, dependendo da sua constituição, sendo que os ILs de piridínio são considerados os mais amigos do ambiente [23].

### 2.1.2. Classes

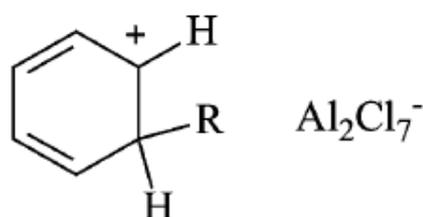
Devido à grande quantidade e variedade de líquidos iônicos existentes, tornou-se necessário agrupá-los em diferentes classes, de acordo com as características e propriedades de cada um. Deste modo, os ILs podem subdividir-se em:

- ILs apróticos – representam a grande maioria dos líquidos iônicos. São constituídos por catiões de moléculas orgânicas como o alquil piridínio ou o dialquilimidazol. Os seus aniões são geralmente do grupo das imidas, como o  $\text{NTf}_2$ , o que lhes confere baixas viscosidades [24].
- ILs próticos – formados pela transferência de um protão de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted, tendo sido os primeiros líquidos iônicos sintetizados. A principal característica deste grupo é a sua elevada condutividade iónica [24].
- ILs inorgânicos – podem ser próticos ou apróticos, mas apresentam aniões e catiões inorgânicos, como os nitratos e os cloratos, ao contrário das classes anteriores, que apresentam exclusivamente compostos orgânicos [24].

Existem ainda alguns ILs que não se enquadram em nenhuma das classes anteriores, devido a terem características distintas de todos os outros [24].

### 2.1.3. História

Os primeiros estudos em ILs surgiram no século XIX com a produção de um composto descrito como um “óleo vermelho”, formado em reações de Friedel-Crafts (Figura 2.1). Esta reação consiste na produção de tolueno a partir de um substrato de Benzeno e de Clorometano eletrófilo, tendo como catalisador um ácido de Lewis, como o Cloreto de Alumínio. O IL surge numa fase separada durante a reação, como subproduto. Esta reação já era utilizada há vários anos, mas a composição do óleo vermelho só foi descrita em meados do século XIX, como sendo sais de hepta clorodialuminatos [25].



**Figura 2.1:** Fórmula de estrutura do líquido iónico produzido na reação de Friedel-Crafts [25].

No final do século XIX e início do século XX foram sintetizados os primeiros sais de baixa temperatura de fusão, com a descrição do nitrato de etilamónia, inicialmente com uma temperatura de fusão de 52°C, e posteriormente, de 12°C [21].

Os maiores avanços no estudo dos ILs foram conseguidos a partir dos anos 50, com a descoberta de vários outros compostos. Nos anos 60 e 70, a Academia da Força Aérea dos Estados Unidos da América desenvolveu o primeiro eletrólito baseado em ILs para baterias térmicas. Estas baterias funcionam com temperaturas muito elevadas (375-550°C), sendo por isso difícil encontrar eletrólitos que se mantenham estáveis a essas temperaturas. A utilização de sais de alquil cloroaluminatos veio resolver este problema [25]. Em 1975, foram utilizados os primeiros ILs como solventes em reações catalíticas [26].

Nas últimas duas décadas, o interesse nos ILs e nas suas aplicações aumentou, especialmente, devido ao facto de serem considerados uma alternativa verde a outros solventes orgânicos e catalisadores. Além disso, a grande variedade de combinações

de catiões e aniões permite a síntese de um IL com todas as características necessárias para uma determinada aplicação [19].

Os trabalhos mais recentes passam pela síntese e caracterização de novos ILs, de modo a conhecer as suas propriedades e potenciais aplicações. No entanto, devido à grande quantidade de possibilidades existentes, há ainda muitas lacunas nesta área [14].

### 2.1.4. Aplicações

Uma das primeiras aplicações dos ILs em dispositivos energéticos é a produção de eletrólitos. A não volatilidade dos ILs, bem como a sua grande estabilidade térmica, permitem reduzir algumas limitações dos eletrólitos convencionais, baseados em carbono, que apresentam alguns problemas ao nível da ocorrência de reações laterais e dos riscos de segurança associados a dispositivos de maiores dimensões, como baterias para carros elétricos, ou redes de distribuição de energia [27]. Além disso, os eletrólitos produzidos a partir de ILs podem ainda ser utilizados em células de combustível e células solares [28]. Os eletrólitos sintetizados a partir de ILs de  $\text{NTf}_2^-$  oferecem às baterias maiores densidades energéticas, sendo assim ideais para produção de baterias de elevada *performance* [29]. A nível de eletrólitos sólidos, os ILs também apresentam aplicações. Estes eletrólitos, sintetizados a partir de polímeros, são mais seguros que os convencionais, uma vez que, não existe o risco de libertação de gases ou líquidos. No entanto, a sua condutividade iónica é baixa, pelo que os ILs, atuando simultaneamente como solvente e agente dopante, podem oferecer essa mesma propriedade ao eletrólito, tornando-o, assim, mais eficiente [30].

Atualmente, os ILs são muito utilizados em substituição dos solventes orgânicos. Como referido anteriormente, os ILs apresentam níveis de perigosidade mais baixos que a maioria dos solventes convencionais, tornando-se, deste modo, mais atrativos. A sua baixa pressão de vapor reduz significativamente a libertação de vapores, reduzindo o risco de inalação durante a sua utilização. O facto de se manterem líquidos a elevadas temperaturas permite aos ILs dissolver uma grande variedade de compostos. Além disso, sendo constituídos quase totalmente por iões, os ILs possuem uma grande

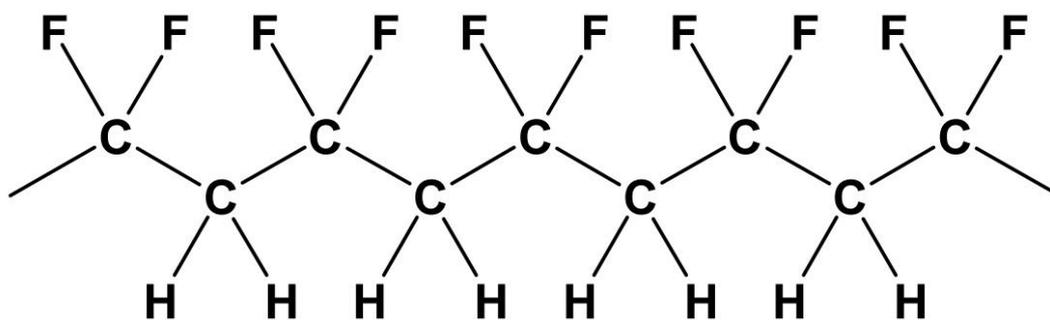
quantidade de interações electrostáticas entre as suas partículas, o que facilita a dissolução de outros compostos. No entanto, a grande viscosidade dos ILs é uma limitação enquanto solvente, bem como o seu custo elevado, entre 5 a 20 vezes superior ao dos solventes comuns. Finalmente, o carácter iónico dos ILs leva a que estes sejam muito corrosivos, necessitando de recipientes específicos para a sua conservação [31]. A capacidade solvente dos ILs é particularmente importante na dissolução da celulose. A celulose é insolúvel em água e em praticamente todos os solventes orgânicos. No entanto, os ILs que possuem catiões de 1-butil-3-metilimidazol são muito eficazes na dissolução deste composto, particularmente a temperaturas elevadas [32].

Os ILs podem também ser usados para alterar as características de um material pré-existente, potenciando assim propriedades como a condutividade, a estabilidade térmica ou a elasticidade [33].

Os ILs possuem ainda uma grande quantidade de outras aplicações em várias áreas, desde a captura do CO<sub>2</sub>, a biocatálise, a purificação de proteínas e, até, a produção de nanomateriais, sendo que a investigação na área está constantemente a desenvolver novas possibilidades de utilização [34].

## 2.2. Polifluoreto de Vinilideno

O Polifluoreto de Vinilideno (PVdF) é um polímero linear de fluorocarbono constituído por monómeros de fluoreto de Vinilideno (Figura 2.2) [35]. Cada monómero possui a fórmula química  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , sendo que a ligação dupla passa a ligação simples aquando da polimerização. Possui uma temperatura de transição vítrea de cerca de  $-34^\circ\text{C}$  e uma temperatura de fusão entre os  $160$  e os  $189^\circ\text{C}$ . No entanto estas temperaturas podem variar de acordo com o método de preparação e com o tipo de fase cristalina presente no polímero [36].



**Figura 2.2:** Fórmula de estrutura do polímero de PVdF.

O PVdF apresenta uma estrutura semicristalina, com cristais lamelares inseridos na estrutura amorfa da matriz polimérica. O crescimento de vários cristais a partir de um único ponto cria estruturas esféricas conhecidas como esferulites. A sua cristalinidade depende do método de preparação, podendo variar entre os 40 e os 60% [35]. O polímero de PVdF é linear, apresentando dipolos perpendiculares à cadeia. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e fluor é a causa da formação destes dipolos.

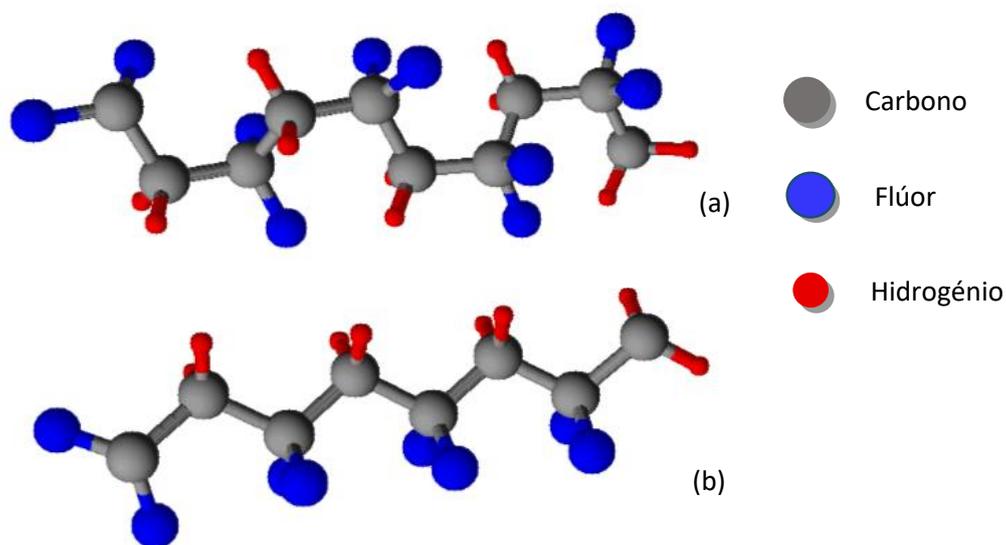
Existem quatro conformações possíveis para o PVdF:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , sendo que a presença de cada fase depende do método de preparação utilizado. No entanto é possível obter uma nova fase a partir de outra já existente, utilizando para isso tratamentos mecânicos, térmicos ou elétricos. As fases mais importantes são a  $\alpha$  e a  $\beta$  [35].

A fase  $\alpha$  (Figura 2.3a) é a mais comum e estável, caracterizando-se por uma conformação trans-cis (TCTC'). Esta conformação resulta no anulamento dos dipolos

presentes em cada monómero, o que faz desta molécula uma molécula apolar. De forma a obter o máximo de distância possível entre os átomos, as moléculas encontram-se inseridas helicoidalmente na cadeia, garantindo assim uma estrutura no nível de energia mínimo. Esta fase possui uma densidade de  $1920 \text{ Kg/m}^3$  e uma entalpia de fusão de  $93,07 \text{ J/g}$  [37].

A fase  $\beta$  (Figura 2.3b) é a mais interessante a nível de aplicações, devido às suas propriedades ferro e piezoelétricas. Esta fase obtém-se por estiramento mecânico da fase  $\alpha$  a temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ , originando uma conformação TTTT'. Nesta conformação os átomos de fluor posicionam-se de um lado da cadeia, enquanto os átomos de hidrogénio se inserem do lado oposto, formando uma molécula polar [38].

A fase  $\gamma$  é uma fase polar, que apresenta uma conformação TTTCTTTC', obtendo-se a partir da cristalização do polímero a elevadas temperaturas (superiores a  $160^\circ\text{C}$ ). Outra forma de obter esta fase é a partir da fase  $\alpha$ , elevando-se a temperatura do polímero [35]. A fase  $\delta$  é uma versão polar da fase  $\alpha$ , obtida pela aplicação de um forte campo elétrico (superior a  $30 \text{ MV/m}$ ), que altera o empacotamento dos átomos entre as cadeias [35]. Esta alteração resulta numa alteração do momento dipolar da estrutura.



**Figura 2.3:** Estruturas da fase  $\alpha$  (a) e  $\beta$  (b) do PVdF.

As excelentes propriedades mecânicas e térmicas do PVdF tornam-no num excelente material para aplicações em baterias, podendo ser utilizado como *binder*, para garantir a integridade estrutural dos elétrodos. Além disso, o PVdF pode ser processado de várias formas, como filmes, membranas, esferas ou fibras, o que permite a sua utilização numa grande variedade de dispositivos. Este polímero apresenta também baixos níveis de toxicidade [39].

O PVdF é um dos polímeros mais utilizados em separadores de bateria. Além das propriedades acima referidas, a sua elevada resistência elétrica impede a ocorrência de curto circuitos entre os elétrodos. No entanto a sua baixa condutividade exige a presença de materiais como eletrólitos, de modo a garantir a difusão de iões e consequentemente o correto funcionamento dos dispositivos eletroquímicos em que é aplicado [39]. No entanto, foi comprovado que alguns co-polímeros de PVdF, como polifluoreto de vinilideno trifluoroetileno melhoram a condutividade iónica dos separadores quando comparados com os convencionais [40].

### 2.3. Polifluoreto de Vinilideno com Líquidos Iônicos

Como referido anteriormente, os ILs podem ser utilizados para alterar e potenciar as características dos materiais. Uma abordagem muito utilizada é a da dopagem de polímeros, como o PVdF, com o IL. Esta aplicação tem grande relevância na área das baterias, visto que permite que os polímeros utilizados apresentem características mecânicas, térmicas e eletroquímicas mais favoráveis [33].

A dopagem de PVdF com ILs durante o seu processo de cristalização altera o tipo de estrutura formada. Em condições normais, o PVdF cristaliza na fase  $\alpha$ . A presença de ILs no PVdF aumenta a polaridade de todo o composto, suprimindo a formação de fase  $\alpha$ , e aumentando a formação das fases  $\beta$  e  $\gamma$  [41]. Estas conformações potenciam as propriedades ferro e piezoelétricas do PVdF [42]. Estudos realizados comprovaram que a presença de ILs como N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)amónia bis(trifluorometilsulfonil)imida e 1-Etil-3-metilimidazol etilsulfato causam um aumento significativo na proporção da fase  $\beta$  do PVdF, provocando também alterações no grau de cristalinidade da amostra. Além disso comprovou-se que o aumento da quantidade de IL no filme não leva ao aumento da fase  $\beta$  na mesma proporção (Tabela 2.1) [39].

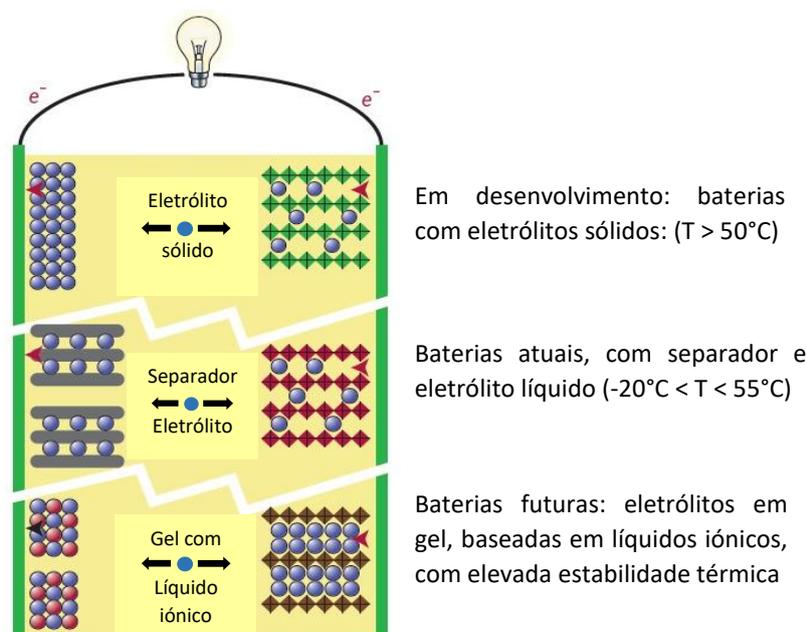
**Tabela 2.1:** Grau de cristalinidade, temperatura de fusão e fase  $\beta$  de amostras de PVdF com IL[39].

IL	Massa (%)	$\chi$ (%)	$T_{\text{fusão}}$ (°C)	Fase $\beta$ (%)
<b>N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)amónia bis(trifluorometilsulfonil)imida</b>	10	34.70	164.20	30
	25	65.20	165.30	-
	40	81.10	168.70	46
<b>1-Etil-3-metilimidazol etilsulfato</b>	10	39.10	169.30	80
	25	55.80	171.40	-
	40	59.30	172.10	95

A combinação de PVdF com ILs também pode ser utilizada para a produção de eletrólitos sólidos. Estes eletrólitos são, geralmente, sintetizados a partir de sais de imidazol hidrofóbicos ou hidrofílicos. A presença deste IL melhora as propriedades térmicas e eletroquímicas de todo o composto, tornando-o assim num bom eletrólito [43]. Deste modo os eletrólitos sólidos baseados em ILs podem ser utilizados, não só

em baterias de íão-Lítio, como também em células solares sensibilizadas por corantes. Neste caso, a principal vantagem da utilização de eletrólitos sólidos é o facto de estes não reagirem com os eléctrodos, diminuindo a sua degradação ao longo do tempo, ao contrário dos eletrólitos convencionais [30]. No entanto, a utilização de eletrólitos sólidos só é viável a temperaturas elevadas (superiores a 50°C), devido à baixa condutividade iónica dos mesmos [29].

O elevado poder solvente dos ILs bem como a sua baixa volatilidade torna-os numa boa opção para serem utilizados em eletrólitos em gel. Estes eletrólitos são constituídos por um polímero, e um solvente orgânico, que dá ao material as propriedades necessárias, como a baixa viscosidade e uma boa constante dielétrica. A grande vantagem destes eletrólitos é o facto de poderem ser utilizados simultaneamente como separador. No entanto apresentam problemas, visto que a maioria dos solventes orgânicos são voláteis e inflamáveis, podendo facilmente degradar a bateria a temperaturas mais elevadas. Assim, a utilização de ILs neste tipo de eletrólitos como substituição dos solventes tradicionais reduz estes riscos, tornando o dispositivo mais seguro, e mantendo simultaneamente uma boa *performance* da bateria numa vasta gama de temperaturas (Figura 2.4) [44].



**Figura 2.4:** Diferentes configurações de baterias de íão-Lítio [44].

Foram realizados estudos com N-etil-N-metilmorfolina bis(trifluorometanosulfonyl)imida, que demonstraram um aumento da condutividade

do gel de PVdF com o aumento da temperatura e da concentração de IL. Demonstrou-se também que presença de propileno carbonato (PC) contribuiu para o aumento da condutividade iónica do gel, até um máximo de  $10^{-2}$  S/cm [45]. Também foram testados géis de PVdF com 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazol tetrafluoroborato e 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazol hexafluorofosfato, obtendo-se condutividades entre os  $10^{-5}$  e os  $10^{-3}$  S/cm a temperaturas entre os 20 e os 70°C (Tabela 2.2). Neste estudo ficou também comprovado que o solvente utilizado não influencia diretamente as propriedades do filme, visto que desaparece quase na totalidade durante o processo de síntese/secagem [44].

**Tabela 2.2:** Condutividade de filmes de PVdF com IL.

IL	Massa (%)	Condutividade (S/cm, 25°C)
<b>1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazol tetrafluoroborato</b>	66.7	$1.48 \times 10^{-4}$
	52.6	$7.53 \times 10^{-5}$
	33.3	$4.34 \times 10^{-6}$
<b>1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazol hexafluorofosfato</b>	66.7	$1.48 \times 10^{-4}$
	52.6	$5.06 \times 10^{-5}$
	33.3	$2.7 \times 10^{-5}$

As membranas de PVdF dopadas com ILs podem ainda ser utilizadas em processos de captura e sequestro de carbono. Num estudo utilizou-se PVdF com 1-etil-3-metilimidazol tetracianoborato para criar uma membrana que apresenta permeabilidade apenas ao CO<sub>2</sub> o que permite separar este gás dos restantes componentes atmosféricos, como o Azoto. Esta seletividade faz destas membranas uma boa opção para aplicação como filtros de CO<sub>2</sub> em chaminés [46].

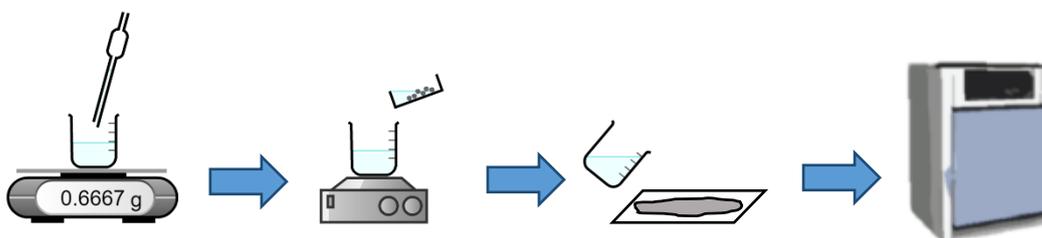
Para que um eletrólito baseado em polímeros e ILs garanta as características necessárias para a utilização pretendida é necessário ter em atenção as proporções de cada componente a utilizar. De um modo geral, quanto maior for a proporção de IL utilizado, mais elevada será a condutividade iónica do eletrólito. No entanto, uma proporção muito elevada de IL reduz a estabilidade mecânica do eletrólito, principalmente a temperaturas mais elevadas. Outro problema a ter em conta é o facto de, com o passar do tempo, os ILs presentes no eletrólito serem

progressivamente libertados, resultando na perda de qualidade do composto. Deste modo, será necessário encontrar uma solução para este problema ao longo dos próximos anos, visto que ainda não existe uma investigação muito desenvolvida nesta área [30].

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1. Preparação dos filmes

A primeira fase do trabalho consistiu na preparação de filmes constituídos por um solvente (DMF), um polímero (PVdF) e um líquido iónico. Foram utilizados 9 ILS diferentes (Tabela 3.1), cada um com um tipo de catião, sendo que todos possuíam o mesmo anião ( $\text{NTf}_2^-$ ). A escolha deste anião deve-se ao facto de originar ILS de menor viscosidade [24]. Escolheu-se uma proporção de IL/polímero de 40:60 em massa. Esta proporção desempenha um papel relevante, visto que uma quantidade muito baixa de IL prejudica a condutividade do filme, enquanto o seu excesso leva a um aumento da viscosidade do filme, podendo dar origem à formação de um gel. Por esse motivo, procedeu-se posteriormente a um estudo da proporção ideal para este tipo de filme. A identificação e as propriedades dos líquidos iónicos utilizados estão descritas na Tabela 3.1 [47]. O processo de preparação dos filmes encontra-se esquematizado na Figura



**Figura 3.1:** Esquema da preparação dos filmes de PVdF com ILS.

3.1.

Para a preparação dos filmes, 0.6667g de IL foram dissolvidos em 6mL de DMF com agitação durante 20 min, de modo a garantir a sua total dissolução. Após a agitação, foi adicionado 1g de PVdF, deixando-se de novo no agitador, até à dissolução completa. Para se obter uma boa dissolução foi necessário garantir que os recipientes onde esta decorre se encontravam completamente secos. Caso contrário, o PVdF forma aglomerados sólidos e não se dissolve convenientemente. Para facilitar a dissolução aumentou-se a temperatura até aos 60°C. De seguida, o preparado foi

decantado para uma placa de vidro e espalhado sobre a mesma, com o auxílio de um espaçador, de modo a obter um filme uniforme, com aproximadamente 50 $\mu$ m de espessura. Finalmente, a placa foi aquecida numa estufa, durante 10 min, a 210°C. Em simultâneo, foi preparado um filme, constituído apenas por PVdF e DMF, sem líquido iónico. Depois do arrefecimento das amostras, estas foram separadas das placas de vidro.

Tabela 3.1: Identificação e principais propriedades dos líquidos iônicos utilizados [47].

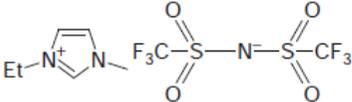
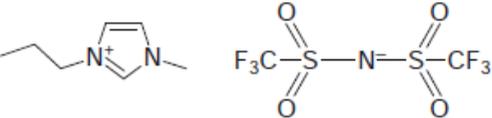
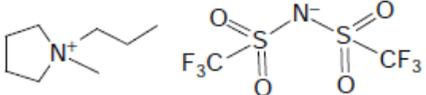
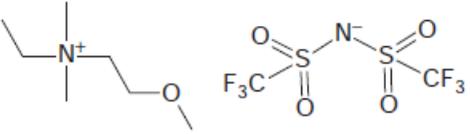
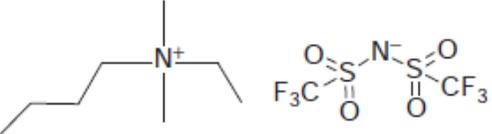
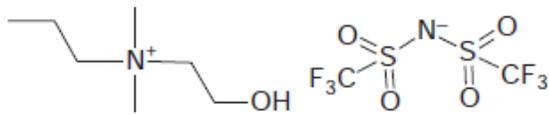
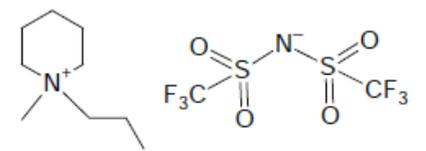
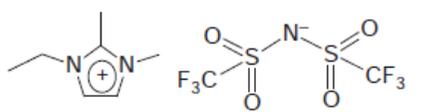
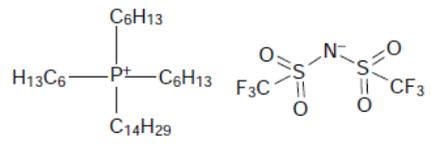
IL	Fórmula molecular	Massa Molar (g/mol)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Condutividade (mS/m)	Viscosidade (mPa.s)	Estrutura
[etmim] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	391.32	1519	860	32.1	
[pmim] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	405.34	1475	435	337	
[pmpyr] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	408.39	1450	400	59	
[N211201] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	412.37	1463.5	285	61.5	
[N2114] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	410.40	1373.1	182.3	100.5	

Tabela 3.2: Identificação e principais propriedades dos líquidos iônicos utilizados [47].

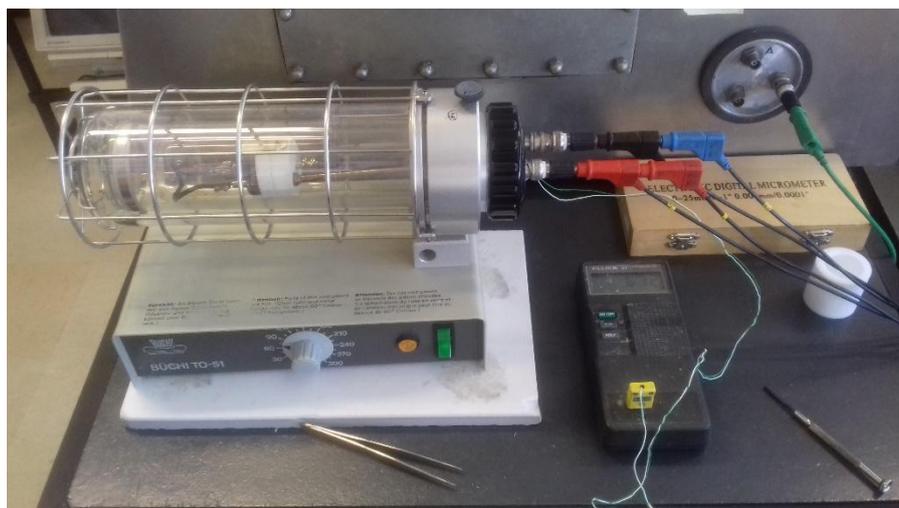
IL	Fórmula molecular	Massa Molar (g/mol)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Condutividade (mS/m)	Viscosidade (mPa.s)	Estrutura
[N2113OH] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	412.37	1463.5	125	166	
[pmpip] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	422.41	1320	290	145.6	
[etdmim] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	405.34	1480.2	?????	88	
[P66614] [NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	764.01	1065	?????	337	

## 3.2. Caracterização dos filmes

Ao longo da descrição das metodologias e da apresentação dos resultados as amostras serão denominadas de acordo com o nome de catião do IL utilizado em cada uma. No caso da amostra sem IL, utilizou-se o nome PVdF.

### 3.2.1. Testes de Impedância

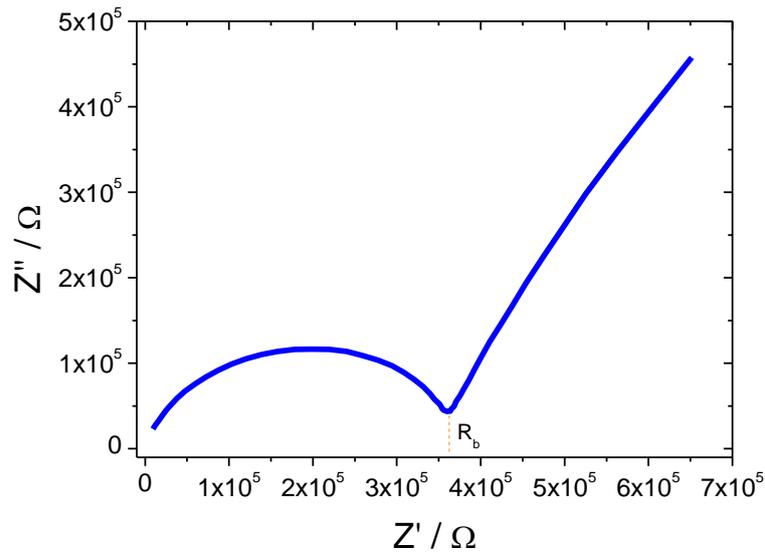
Nos testes de impedância, foram avaliadas a condutividade iônica e a resistividade dos filmes. Esta técnica exigiu uma preparação prévia da amostra, onde a mesma foi colocada entre dois elétrodos de ouro, de espessura previamente definida, e inserida numa célula dentro de um Buchi (Figura 3.2), onde foi aquecida a 60°C durante duas horas, de modo a garantir a adesão do filme aos elétrodos. Foi ainda necessário garantir que a amostra cobria ambos os elétrodos, impedindo-os de se tocarem e, conseqüentemente, entrarem em curto-circuito. De seguida, a amostra foi submetida a correntes elétricas dos 65KHz aos 0.5Hz, a diferentes temperaturas, desde a temperatura ambiente até, aproximadamente, 100°C. O equipamento utilizado nas medições foi um *Autolab PGSTAT 12*. Esta gama de frequências permite observar todos os fenómenos que ocorrem no filme [48].



**Figura 3.2:** Buchi utilizado nas medições de impedância.

A curva obtida relaciona as componentes real e imaginária da impedância da amostra, e apresenta geralmente duas regiões (Figura 3.3). Na primeira, com a forma aproximada de um semicírculo, ocorrem fenómenos de transferência de carga na

amostra, associados a correntes de alta frequência. A segunda região tem uma forma aproximadamente logarítmica e representa os fenómenos de difusão de iões. Estas regiões nem sempre estão bem definidas, dependendo das características do material analisado. A partir dos gráficos obtidos foram determinadas as resistências dos filmes, e posteriormente, calcularam-se as condutividades.



**Figura 3.3:** Gráfico de Nyquist típico, obtido na medição de impedâncias.

As resistências de cada filme e para cada temperatura foram calculadas recorrendo-se a uma funcionalidade do equipamento. Os valores de resistência obtidos foram posteriormente inseridos numa folha de Excel, sendo de seguida calculada a condutividade de cada filme em função da temperatura. A condutividade iónica de um filme ( $\sigma_i$ ) é calculada a partir da equação 4:

$$\sigma_i = \frac{d}{R_b \times A} \quad (4)$$

Em que  $d$  é a espessura da amostra,  $A$  é a sua área e  $R_b$  é a resistência, obtida pela interseção do semicírculo no eixo das abcissas. Na construção do gráfico foi utilizado o logaritmo da condutividade, de modo a obter retas de análise mais simples, que permitiram definir quais os filmes com melhor condutividade iónica.

O processo de difusão dos iões através do filme necessita de energia para ocorrer. Por este motivo, quanto menor for a energia do sistema, mais facilmente

ocorre a difusão de íons. Assim, o aumento da temperatura da amostra tem como consequência o aumento da condutividade do filme. À energia mínima necessária para que este fenómeno ocorra chama-se energia de ativação ( $E_a$ ). O valor da energia de ativação é calculado a partir da equação de Arrhenius (5):

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

Em que  $\sigma_i$  é a condutividade da amostra,  $\sigma_0$  é o fator pré exponencial, R é a constante dos gases (8.314 J/mol.K) e T é a temperatura.

### 3.2.2. Testes Mecânicos

A análise mecânica, ou de tensão/deformação, avaliou a elasticidade e a plasticidade dos filmes. Cada líquido iónico concedeu ao filme características diferentes, levando a que alguns sejam mais elásticos, enquanto outros são mais rígidos. O primeiro passo nesta técnica foi medir a espessura dos filmes, utilizando para isso um *Fischer Dual scope MPOR* ( $\pm 1\mu m$ ). Para cada filme foram medidos cinco valores de espessura, utilizando-se depois a média dos valores obtidos. Os valores de espessura foram posteriormente inseridos no equipamento *Linkam Scientific Instruments TST 360, Temperature Controled, Tensile Stress Testing Stage*, onde se efetuaram os testes de tensão/deformação. Nestes testes, as amostras são submetidas a uma tensão axial crescente, a uma velocidade constante de 10  $\mu m/s$ , até à rutura. Para cada filme foram feitos pelo menos dois testes (Figura 3.4).



Figura 3.4: Equipamento utilizado nos testes mecânicos.

O equipamento regista a tensão nominal,  $\sigma$ , em função da extensão nominal,  $\varepsilon$ . Estas grandezas são calculadas a partir das seguintes expressões (6):

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (6)$$

Em que  $F$  é a força aplicada,  $A_0$  é a área inicial da amostra,  $\Delta l$  é a variação de comprimento da amostra após a aplicação da força, e  $l_0$  é o comprimento inicial da amostra.

A partir das duas grandezas anteriores é possível construir uma curva de tensão/deformação, que, tipicamente, tem a forma apresentada na Figura 3.5. Esta curva apresenta duas regiões bem distintas.

A primeira, linear de 0 a A, representa a deformação da amostra em regime elástico, ou seja, se a amostra deixar de estar submetida à tensão aplicada pode voltar ao seu formato original. A segunda região, representa a deformação plástica, onde a amostra foi deformada permanentemente [49].

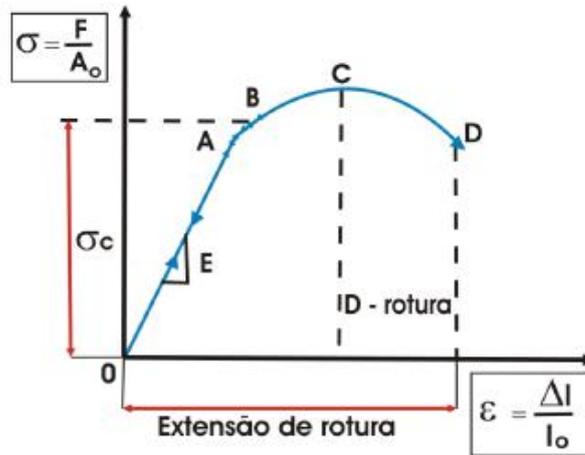


Figura 3.5: Curva típica de um ensaio de tensão/deformação.

A partir dos gráficos obtidos é possível calcular o módulo de Young, ou de elasticidade ( $E$ ), que não é mais do que o declive de reta do gráfico. Este valor dá indicações acerca da resistência mecânica do material. É também possível determinar a tensão de cedência ( $\sigma_c$ ) que é a força a partir da qual a amostra passa do regime elástico para o regime plástico.

### 3.2.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

O FTIR é um método que analisa o espectro eletromagnético de um material na zona do infravermelho. A partir dos modos vibracionais das moléculas de uma amostra, este teste permite definir quais são os constituintes de um determinado composto e, inclusivamente, perceber se a mistura de substâncias criou algum material novo. Ao serem atravessadas pela radiação infravermelha de uma determinada frequência, as moléculas da amostra que vibram na mesma frequência são perturbadas e absorvem essa radiação, originando picos de absorção característicos no espectro [50].

As amostras foram passadas por um feixe de radiação infravermelha (Figura 3.6), em 64 *scans*, entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , num equipamento *Jasco FT/IR-4100* em modo de refletância total atenuada. Obtiveram-se assim os valores de transmitância ( $T$ ) do filme para cada comprimento de onda, que é calculada a partir da equação 7:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

Em que  $I$  é a intensidade da radiação após passar pelo filme e  $I_0$  é a intensidade na superfície de referência.



Figura 3.6: Equipamento utilizado no FTIR.

Nesta análise utilizou-se a amostra de PVdF como termo de comparação. A presença de alguns ILs causa alterações nas proporções das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVdF, que se traduzem nos picos obtidos nos gráficos de absorvância. A absorvância ( $A$ ) obtém-se a partir dos valores de transmitância ( $T$ ) segundo a equação 8:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

Tendo-se obtido os valores de absorvância das amostras calculou-se a proporção de fase  $\beta$  de cada uma a partir da equação 9:

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)(A_\alpha + A_\beta)} \quad (9)$$

Em que  $A_\alpha$  e  $A_\beta$  são as absorvâncias dos picos característicos das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  são constantes.

### 3.2.4. Análise Termogravimétrica

A técnica de TGA avalia a estabilidade térmica de um material, a partir das alterações na sua massa, em função da temperatura. Cada amostra foi sujeita a um aumento de temperatura a velocidade constante, e a sua massa determinada ao longo do tempo. Deste modo, foi possível observar processos físicos e químicos que ocorrem com o aquecimento das amostras, a partir das variações da sua massa, até à temperatura de degradação [48].

As amostras foram colocadas num cadinho de platina e este foi posteriormente colocado num equipamento *TGA/SDTA 851e Mettler Toledo* (Figura 3.7) e aquecidas dos 25 aos 900°C a uma taxa de 10°C/min, numa atmosfera de Azoto 99.99% de pureza

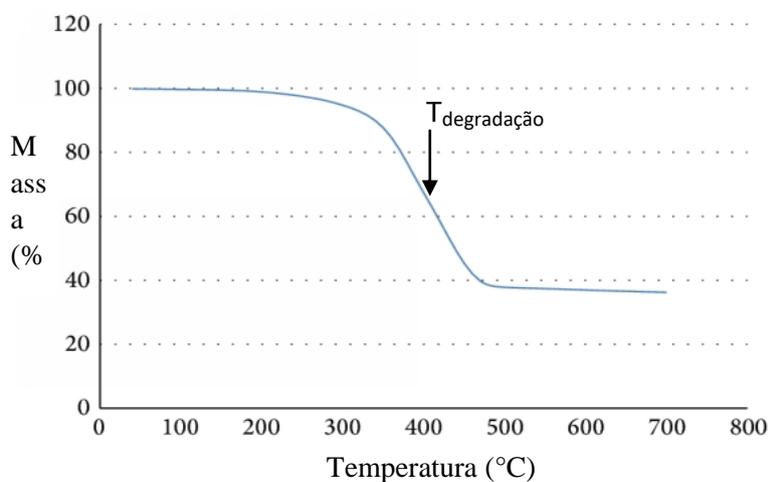


**Figura 3.7:** Equipamento utilizado na TGA.

mínima.

A técnica acima descrita permite construir um termograma da temperatura em função da perda de massa (Figura 3.8). Uma amostra com grande estabilidade térmica vai manter a totalidade da sua massa até temperaturas muito elevadas, enquanto uma amostra pouco estável decai rapidamente durante o aquecimento, reduzindo significativamente a sua massa a temperaturas mais baixas. A partir da zona de declive máximo do gráfico é possível determinar a temperatura de decomposição da amostra.

O termograma obtido também pode apresentar vários patamares, o que indica a presença de vários materiais com diferentes temperaturas de decomposição.

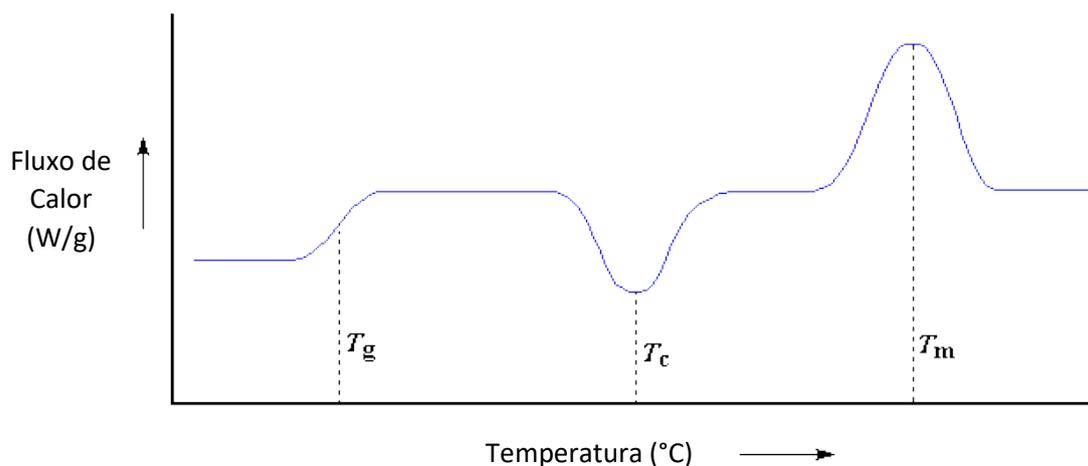


**Figura 3.8:** Curva típica de TGA.

#### 3.2.5. Calorimetria diferencial de varrimento

A DSC é uma técnica de análise térmica de uma amostra, que permite determinar fluxos de calor, mudanças de fase e alterações na estrutura cristalina de uma amostra em função da temperatura. A DSC origina termogramas de fluxo de calor em função da temperatura com vários picos (Figura 3.9). Cada pico representa um fenómeno ocorrido na amostra analisada. Regra geral, o primeiro pico é o de transição vítrea do material ( $T_g$ ), que se traduz na transição entre uma fase. De seguida surge um pico exotérmico, característico da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), sendo o pico de temperatura mais elevada o de fusão ( $T_m$ ).

Quando se analisam materiais com vários componentes na sua composição é possível observar picos referentes a cada um desses componentes num mesmo gráfico.



**Figura 3.9:** Termograma de DSC com os picos característicos de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ).

As amostras foram colocadas em cadinhos previamente pesados. Os cadinhos foram selados e pesados novamente, de modo a conhecer-se a massa de amostra utilizada. Para cada amostra utilizou-se uma massa de aproximadamente 4 mg. Os cadinhos foram também furados, de modo a permitir a libertação de gases que possam formar-se durante o aquecimento. Finalmente, foram colocados num equipamento *Mettler 821e* (Figura 3.10), a uma velocidade de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob um fluxo de atmosfera de Árgon. O equipamento construiu gráficos do fluxo de calor em função da temperatura. Foram feitos quatro termogramas para cada amostra. Um de aquecimento de  $-100$  a  $25^\circ\text{C}$ , um de aquecimento de  $25$  a  $200^\circ\text{C}$ , um de arrefecimento



**Figura 3.10:** Equipamento utilizado na DSC.

de 200 a 25°C e um de reaquecimento, novamente de 25 a 200°C.

Os resultados obtidos permitiram observar todos os fenômenos ocorridos no filme, relacionados com o polímero e com o IL. A partir dos picos do termograma às diferentes temperaturas podem-se determinar as temperaturas de fusão e de cristalização do polímero e dos ILs, a temperatura de transição vítrea do PVdF e o grau de cristalinidade da amostra,  $\chi$ . O grau de cristalinidade é a percentagem de massa da amostra que se encontra em fase cristalina e calcula-se a partir da Equação 10:

$$\chi = \frac{\Delta H}{x\Delta H_{\alpha} + y\Delta H_{\beta}} \quad (10)$$

Em que  $\Delta H$  é a entalpia de fusão do PVdF, calculada pelo integral do pico de fusão do gráfico da DSC,  $\Delta H_{\alpha}$  e  $\Delta H_{\beta}$  são as entalpias de fusão das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVdF (93,07 e 103,4, respetivamente [39]), e  $x$  e  $y$  são as proporções da fase  $\alpha$  e  $\beta$ , obtidas na análise do FTIR. A entalpia de fusão obtida nos gráficos foi normalizada relativamente à massa de polímero de modo a ser possível comparar as diferentes amostras.

A cristalinidade de um material afeta as suas propriedades condutoras, mecânicas e térmicas. Uma amostra com elevado grau de cristalinidade apresenta uma maior rigidez, tornando-se assim menos elástica. Por outro lado, o aumento do grau de cristalinidade leva a um aumento da sua estabilidade térmica.

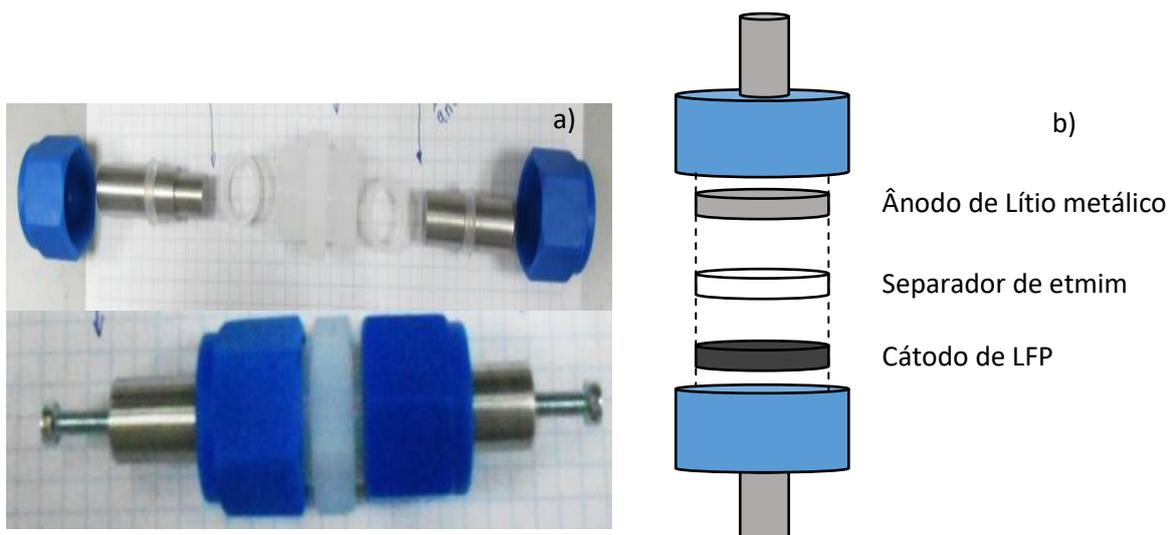
### 3.3. Montagem e Caracterização de Baterias

Os filmes com melhores características foram testados como separadores em baterias. Estes dispositivos foram montados em caixa de luvas, com atmosfera inerte de Árgon (Figura 3.11).



**Figura 3.11:** Caixa de luvas com atmosfera de árgon, utilizada na montagem das baterias.

Utilizou-se um cátodo padrão de  $\text{LiFePO}_4$  e um ânodo de Lítio metálico, que foram colocados numa estrutura de plástico isolada (Figura 3.12). Não foi aplicado eletrólito na montagem. Os cátodos foram previamente preparados a partir da dissolução de PVdF em solvente orgânico, sendo de seguida adicionada uma mistura de LFP e *Carbon Black*. O preparado foi agitado durante 3 horas, sendo de seguida colocado numa placa de ultrassom, e de novo agitado. Finalmente o filme de cátodo foi feito recorrendo-se à técnica de *Doctor Blade* sobre um substrato de Alumínio.



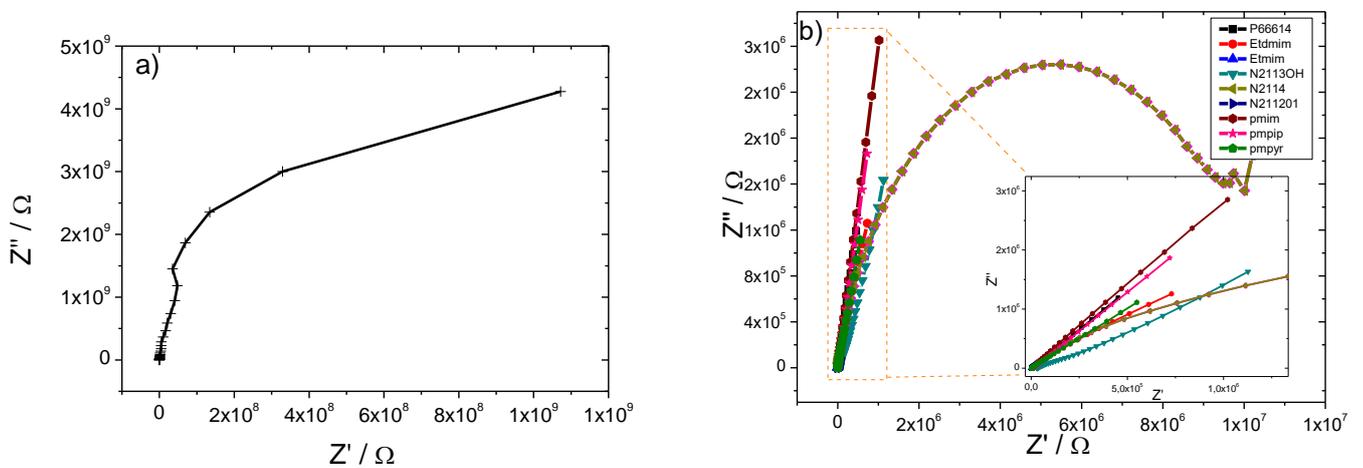
**Figura 3.12:** Células para a montagem das baterias (a) e esquema de montagem da bateria (b).

Depois de retiradas da caixa de luvas, as baterias foram novamente isoladas com *parafilm* e testadas em ciclos de carga/descarga, numa gama de tensão de 2.5 a 4.2 V, e com uma corrente C/30. Isto significa que a corrente aplicada na bateria permite que uma carga e descarga seja feita em 30 horas. Para esta análise utilizou-se um galvanostato da marca *Landt Instrument CT2001A*. Foram efetuados testes para o ciclo de vida da bateria, de modo a avaliar se existe difusão de iões através do separador, e quantos ciclos de carga/descarga a bateria pode realizar antes de perder a sua capacidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Testes de Impedância

As curvas de Nyquist ( $Z'$  vs  $Z''$ ) apresentam os valores de impedância obtidos para as diferentes amostras à temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 4.1. A amostra de PVdF apresenta valores de impedância muito superiores a todas as outras, tendo sido apresentada num gráfico em separado (a).

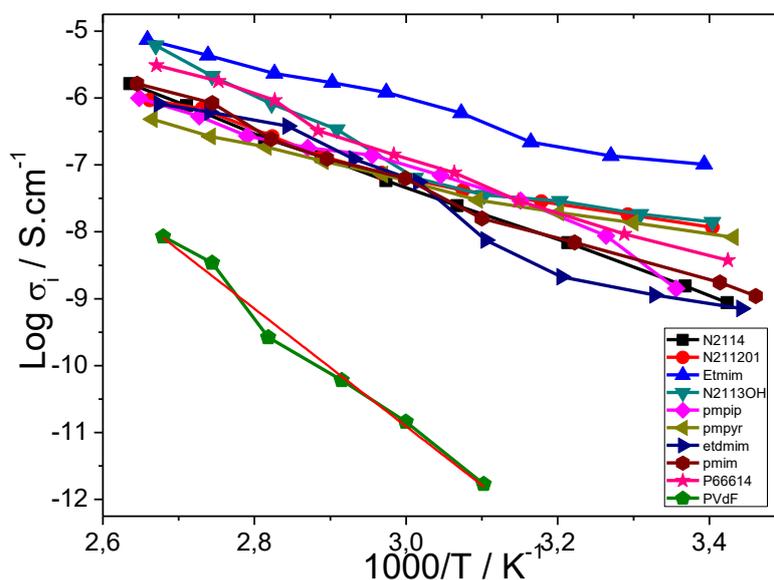


**Figura 4.1:** Curvas de Nyquist à temperatura ambiente das amostras de PVdF(a), e com ILs (b).

No gráfico de Nyquist da Figura 4.1b é possível observar as duas regiões características. A primeira é um semicírculo, apenas observado na amostra de N2114, que representa o fenómeno de transferência de carga, associada às frequências mais elevadas. Esta região reduz-se progressivamente com o aumento de temperatura. Nenhuma das restantes amostras apresenta esta fase, sendo que ocorre difusão de iões em todas as frequências. Na Figura 4.1a verifica-se que a impedância do filme de PVdF é superior à dos restantes filmes em várias ordens de grandeza. Os desvios verificados nos últimos pontos de frequência mais baixa devem-se a interferências de outros aparelhos do laboratório na medição.

A partir dos resultados dos gráficos de Nyquist das amostras a diferentes temperaturas construiu-se um gráfico comparativo de condutividades com todas as

amostras em função da temperatura (Figura 4.2), usando-se para isso a equação 4 descrita em 3.2.1.



**Figura 4.2:** Condutividade iônica das amostras em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste da reta de tendência aos dados da amostra de PVdF.

A análise dos dados obtidos permite concluir que o aumento da temperatura causa um aumento da condutividade iônica para todas as amostras. No gráfico da Figura 4.2 observa-se também uma diferença significativa da condutividade entre a amostra sem IL (PVdF) e todas as outras. Isto mostra que a presença de ILs provoca um aumento na condutividade das amostras. A comparação entre os diferentes ILs mostra que o filme de etmim é o que possui melhores características eletroquímicas, com valores de condutividade entre os  $10^{-2}$  e os  $10^{-1}$  mS/m para um intervalo de temperaturas entre os 20 e os 105°C. O valor máximo de condutividade iônica obtido foi  $7.375 \times 10^{-1}$  mS/m, a 103°C. Este resultado sugere a existência de uma correlação entre a condutividade do IL e a condutividade obtida nos filmes, visto que o IL de maior condutividade deu origem ao filme com maior condutividade. A ordem das restantes amostras segue aproximadamente a mesma regra, existindo, no entanto, algumas variações. Estas variações poderão ser explicadas pela elevada viscosidade de alguns dos ILs analisados, que dificulta a difusão dos iões entre os elétrodos (Tabela 4.1).

**Tabela 4.1:** Comparação entre as condutividades dos ILs e as condutividades dos filmes (valores à temperatura ambiente).

IL	Viscosidade (mPa.s)	Condutividade (mS/m)	Condutividade do filme (mS/m) ±1%
etmim	32.1	900-950	1.0E-02
pmim	337	435	1.1E-04
pmpyr	59	400	8.2E-04
pmpip	145.6	290	1.4E-04
N211201	61.5	285	1.2E-03
N2114	100.5	182.3	8.7E-05
N2113OH	166	125	1.4E-03
etdmim	88	????	7.1E-05
P66614	337	????	3.8E-04

Este efeito é visível nas amostras de pmpip e de N211201, onde os valores de condutividade do IL são semelhantes, mas a condutividade dos filmes é muito superior no caso N211201. Esta diferença é explicada pela viscosidade superior do pmpip, que dificulta a difusão de íões, tendo como consequência uma redução da condutividade do filme.

A partir dos resultados de condutividade e do ajuste de uma reta de tendência aos mesmos, de acordo com a metodologia descrita em 3.2.1, obtiveram-se os valores de energia de ativação para cada filme (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2:** Valores de energia de ativação das amostras, calculada a partir das condutividades obtidas.

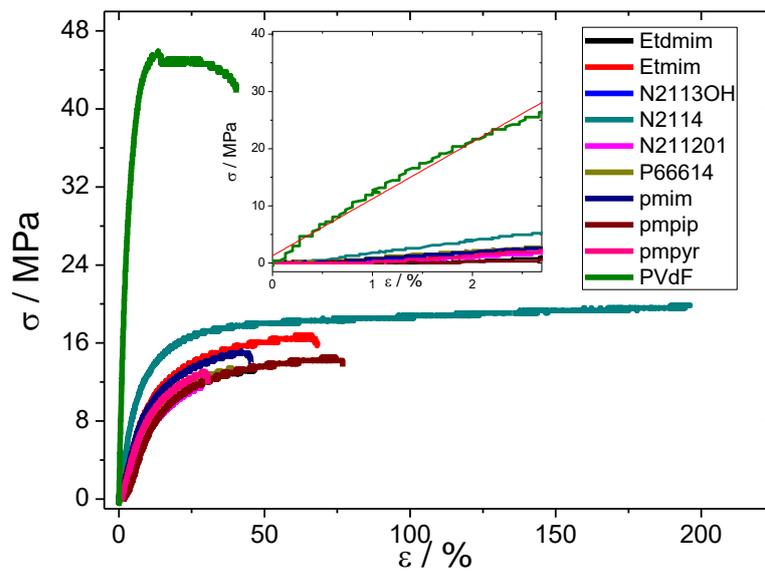
Amostra	Energia de ativação ±0.5 (KJ/mol)
PVdF	63.0
N2114	34.0
N211201	21.8
Etmim	22.3
N2113OH	30.4
Pmpip	30.0
Pmpyr	19.4
Etdmim	37.8
Pmim	32.4
P66614	33.5

Observa-se que a amostra de PVdF é o filme com maior energia de ativação, ou seja, necessita de mais energia para que comece a ocorrer difusão de íões. Nas

amostras com ILs, as energias de ativação mais baixas são as do N211201, etmim e pmpyr. Estes resultados mostram a influência da presença dos ILs na condutividade dos filmes, ao reduzir significativamente a energia de ativação dos mesmos.

## 4.2. Testes Mecânicos

Os testes mecânicos foram realizados para avaliar o efeito da presença de ILs nas propriedades mecânicas do PVdF. Cada IL concede ao filme características diferentes, de acordo com os diferentes catiões de cada um. Na Figura 4.3 apresentam-se os dados obtidos pelos testes mecânicos de cada uma das amostras, em curvas de tensão/deformação. Em todas as amostras, observa-se as duas regiões típicas, i.e, região elástica e região plástica característico dos polímeros termoplásticos.



**Figura 4.3:** Gráfico de tensão/deformação das amostras à temperatura ambiente.

Os valores do Módulo de Young e da tensão de cedência foram calculados de acordo com o descrito em 3.2.2 e encontrando-se na Tabela 4.3.

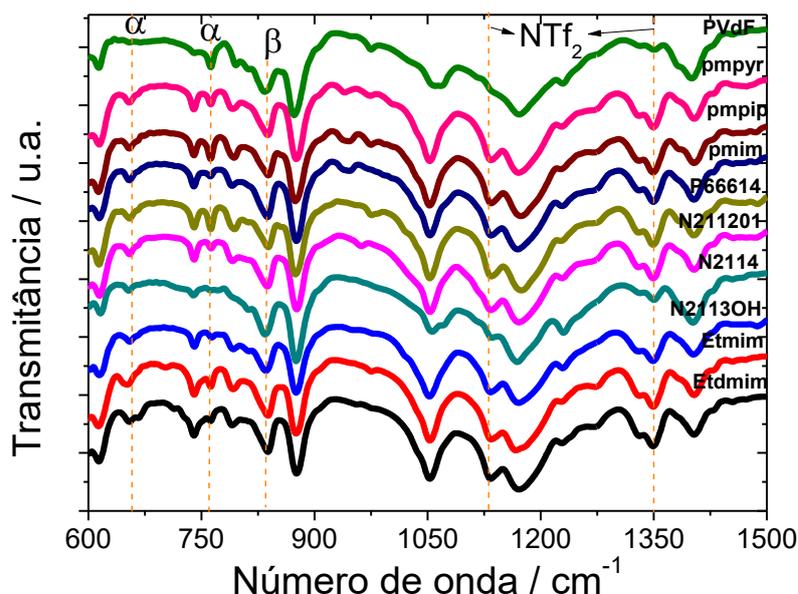
**Tabela 4.3:** Módulo de Young e tensão de cedência das amostras à temperatura ambiente.

<b>Filme</b>	<b>Módulo de Young <math>\pm 10</math> (MPa)</b>	<b>Tensão de cedência <math>\pm 0.5</math> (MPa)</b>
<b>PVdF</b>	949.3	39.8
<b>Etdmim</b>	75.8	5.5
<b>Etmim</b>	118.0	6.1
<b>N2113OH</b>	125.2	3.7
<b>N2114</b>	184.3	6.4
<b>N211201</b>	90.7	4.0
<b>P66614</b>	99.0	3.8
<b>Pmim</b>	115.2	6.5
<b>Pmpip</b>	88.0	5.0
<b>Pmpyr</b>	106.3	5.5

Nos valores obtidos verifica-se que a presença dos ILs causa um efeito plasticizante nas propriedades mecânicas das amostras, nomeadamente com a redução do módulo de Young e da tensão de cedência relativamente à amostra do PVdF. No entanto a análise do gráfico da Figura 4.3 revela que a região plástica das amostras com ILs é maior, sugerindo que estes filmes podem sofrer uma maior deformação antes do ponto de rutura. Este aumento da maleabilidade dos filmes foi particularmente evidente na amostra de N2114, que sofreu uma deformação de quase 200%, não existindo rutura até ao final do teste. Este foi também o filme mais elástico obtido, com um módulo de Young de 184.3 MPa.

### 4.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

Os resultados obtidos na análise do FTIR encontram-se na Figura 4.4. Cada amostra originou um espectro vibracional com picos característicos, de acordo com a sua composição e interações entre os materiais.



**Figura 4.4:** Espectro de FTIR das amostras, com identificação dos picos característicos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVdF e do  $\text{NTf}_2^-$ .

Os espectros obtidos apresentam estruturas de banda bastante similares, com os picos de  $760$  e  $840\text{ cm}^{-1}$  característicos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVdF, respetivamente. A dimensão destes picos varia de amostra para amostra, evidenciando as diferentes proporções de fase  $\alpha$  e  $\beta$  de cada uma. O espectro apresenta vários outros picos, entre os quais os picos de  $650$ ,  $1130$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$  (a verde), que surgem em todas as amostras à exceção da de PVdF e que são característicos do anião  $\text{NTf}_2^-$  [51].

A partir dos espectros obtidos e do cálculo da transmitância explicado em 3.2.3, calcularam-se aos valores da fase  $\beta$  apresentados na Tabela 4.4.

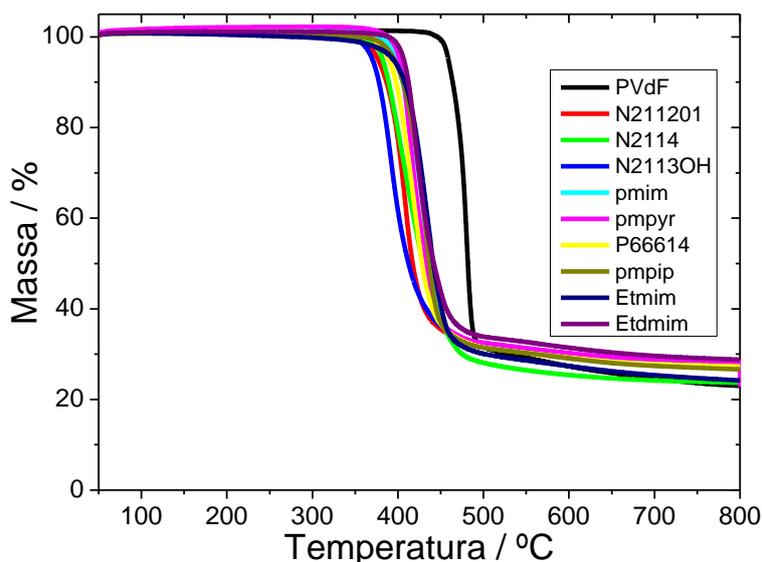
**Tabela 4.4:** Proporções de fase  $\beta$  nas amostras.

<b>Amostra</b>	<b>fase <math>\beta</math> <math>\pm 2\%</math></b>
<b>PVdF</b>	66
<b>Etdmim</b>	77
<b>Etmim</b>	72
<b>N2113OH</b>	90
<b>N2114</b>	92
<b>N211201</b>	88
<b>P66614</b>	62
<b>Pmim</b>	87
<b>Pmpip</b>	62
<b>Pmpyr</b>	78

Verifica-se, na grande maioria das amostras, uma presença significativa da fase  $\beta$  na matriz polimérica relativamente à amostra de PVdF, o que indica que a presença de ILs potencia a formação da fase  $\beta$ . Este fenómeno pode ser explicado pelas interações entre os iões do IL e os dipolos das cadeias de PVdF que levam a alterações na estrutura polimérica, favorecendo a formação de cadeias trans, características da fase  $\beta$  [33]. As exceções são as amostras de P66614 e pmpip, onde a fase  $\beta$  é mesmo menor que na de PVdF (abaixo dos 65%). No entanto esta diminuição encontra-se dentro da incerteza associada ao método de medição, pelo que poderá não ser significativa. Isto sugere que nestes casos não ocorrem interações entre os ILs e o PVdF no filme.

#### 4.4. Análise Termogravimétrica

A técnica de TGA foi utilizada para avaliar o efeito da presença dos ILs na estabilidade térmica das amostras e determinar a sua temperatura de degradação. O gráfico da Figura 4.5, mostra os resultados obtidos.



**Figura 4.5:** Curvas de TGA das amostras.

Observa-se que todas as amostras apresentam uma perda de massa de cerca de 70% a partir dos 500°C. Verifica-se que existe apenas um patamar de degradação, associado à degradação do PVdF. É também visível que a presença dos ILs nas amostras reduz a estabilidade térmica do filme, uma vez que estes se degradam a uma temperatura mais baixa que a amostra de PVdF. Para temperaturas mais elevadas verifica-se que permanece um resíduo entre os 20 e os 25% de massa. A quantidade de resíduo observada é menor na amostra com PVdF, sugerindo que nas restantes amostras não ocorreu a total degradação dos ILs. Os valores da temperatura de degradação de cada amostra, encontram-se na Tabela 4.5. Os resultados apresentam uma margem de erro de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

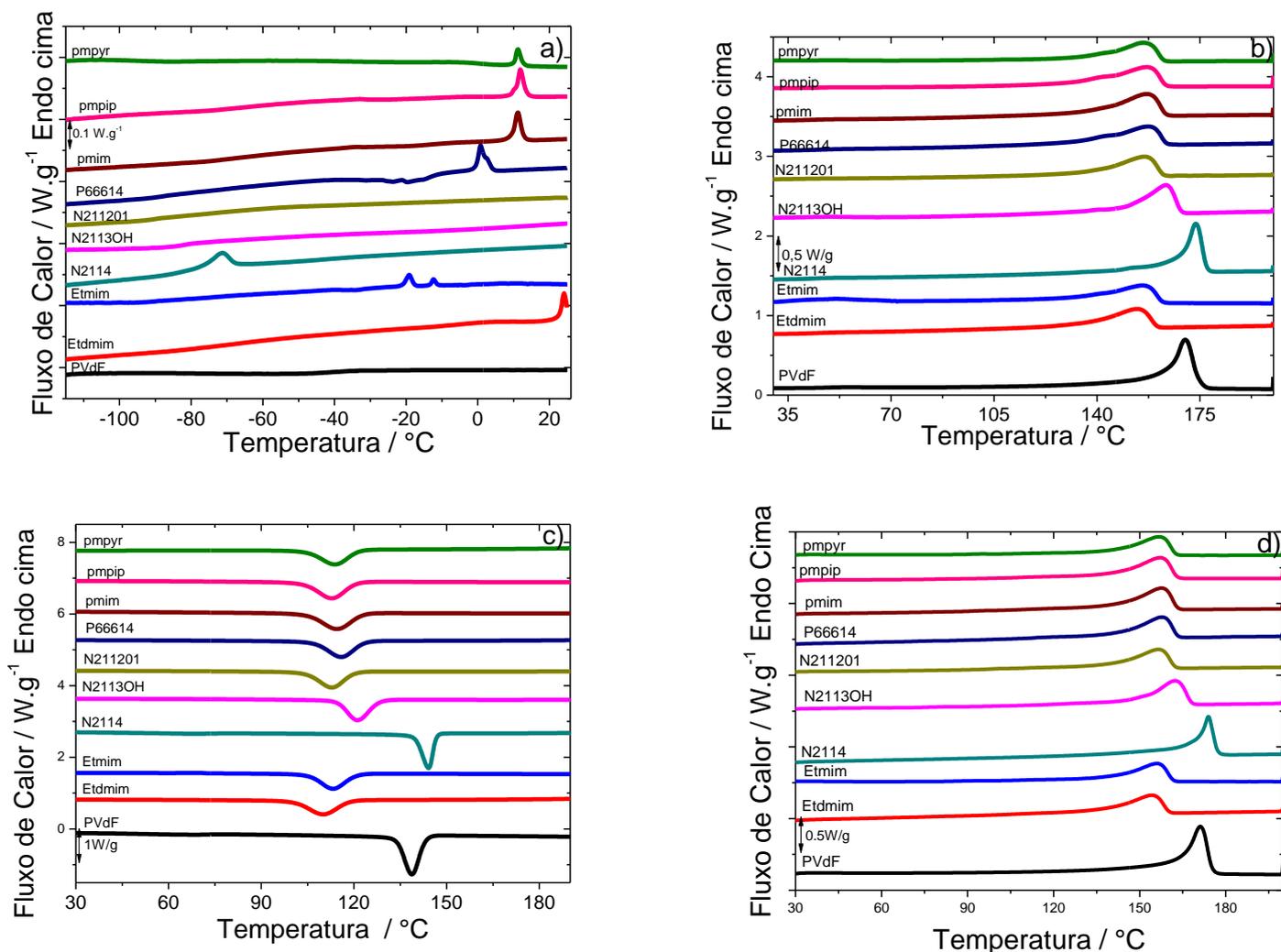
**Tabela 4.5:** Temperaturas de degradação das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de degradação <math>\pm 5</math> (°C)</b>
<b>PVdF</b>	479
<b>Etmim</b>	435
<b>Etdmim</b>	432
<b>Pmpip</b>	431
<b>Pmim</b>	431
<b>Pmpyr</b>	425
<b>P66614</b>	422
<b>N2114</b>	419
<b>N211201</b>	411
<b>N2113OH</b>	402

As amostras de N2113OH e N211201 são as que se degradam a uma temperatura mais baixa (401,5 e 410,6°C respectivamente). As restantes amostras têm uma temperatura de degradação bastante próxima, situando-se entre os 420 e os 440°C. A amostra de PVdF apresentou uma temperatura de degradação de quase 480°C. As temperaturas de degradação obtidas mostram que os filmes analisados apresentam estabilidades térmicas adequadas à utilização em baterias, podendo estar sujeitos a elevadas temperaturas.

### 4.5. Calorimetria diferencial de varrimento

Os resultados da DSC foram divididos em quatro partes, de acordo com cada uma das fases de aquecimento/arrefecimento. Esta divisão foi feita de modo a facilitar a observação dos diferentes fenómenos em cada caso. Os termogramas obtidos são apresentados na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Gráficos obtidos na análise da DSC. (a): aquecimento dos -100 ao 25°C; (b): aquecimento dos 25 aos 200°C; (c): arrefecimento dos 200 aos 25°C; (d): segundo aquecimento dos 25 aos 200°C.

Na fase apresentada na Figura 4.6a é possível observar alterações no fluxo de calor correspondentes à transição vítrea do PVdF. Além disso, a temperaturas mais elevadas, verificam-se em algumas amostras os picos endotérmicos correspondentes ao processo de fusão dos ILs. Não foi possível detetar a temperatura de transição vítrea da amostra de pmpyr na análise do termograma. No caso da amostra de N2114 verifica-se um pico a aproximadamente  $-73^{\circ}\text{C}$ , correspondente à transição vítrea do IL.

Entre os  $25$  e os  $200^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.6b) encontram-se os picos endotérmicos referentes à fusão da parte cristalina do PVdF no filme, entre os  $150$  e os  $180^{\circ}\text{C}$ .

Na Figura 4.6c apresenta-se a fase de arrefecimento com picos exotérmicos referentes à temperatura de cristalização do PVdF, entre os  $100$  e os  $150^{\circ}\text{C}$ .

A última fase da análise foi um reaquecimento das amostras (Figura 4.6d), com o objetivo de avaliar possíveis alterações que o processo de aquecimento/arrefecimento poderá provocar nas amostras, relativamente ao primeiro aquecimento.

Na Tabela 4.6 encontram-se os valores das temperaturas de transição vítrea, fusão no primeiro e segundo aquecimento e também cristalização do PVdF em cada uma das amostras, bem como a variação da temperatura de fusão entre o aquecimento 1 e 2 ( $\Delta T_f$ ), obtidos a partir da localização dos diferentes picos ao longo do eixo dos xx em cada um dos gráficos. As temperaturas obtidas têm um erro associado de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . São também apresentados os valores do grau de cristalinidade das amostras, calculados de acordo com o descrito em 3.2.5.

**Tabela 4.6:** Fenómenos de mudança de fase e grau de cristalinidade das amostras.

Filme	T transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )	T fusão 1 ( $^{\circ}\text{C}$ )	T fusão 2 ( $^{\circ}\text{C}$ )	T cristalização ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	X (%)
PVdF	-35	170	172	139	2	51
Etmim	-73	156	156	114	1	50
Etdmim	-64	154	155	111	1	45
Pmpip	-61	159	157	113	-2	55

<b>Pmim</b>	-64	157	157	115	0	52
<b>Pmpyr</b>	ND <sup>1</sup>	156	158	114	2	48
<b>P66614</b>	-71	159	158	116	0	49
<b>N2114</b>	-72	173	174	144	0	56
<b>N211201</b>	-73	156	155	113	-1	46
<b>N2113OH</b>	-79	163	162	122	1	52

Verifica-se que nas amostras com IL todos os fenómenos ocorrem a temperaturas mais baixas. A única exceção é a amostra de N2114, que apresenta um comportamento semelhante à de PVdF. Também é visível que o arrefecimento e reaquecimento das amostras não provocou alterações significativas na temperatura de fusão das mesmas. As variações entre as temperaturas de fusão 1 e 2 são mínimas, pelo que podem ser explicadas pela incerteza associada ao aparelho de medição.

Verifica-se que a presença de ILs provoca ligeiras variações no grau de cristalinidade das amostras, sendo que estas variações dependem do IL utilizado. Enquanto uns aumentam a cristalinidade da amostra relativamente à de PVdF (N2114, N2113OH, pmpip ou pmim), com valores entre os 52 e os 56% outras reduzem-na (N21201, P66614, pmpyr, etdmim e etmim), com valores entre os 45 e os 50 %.

---

<sup>1</sup> Não definida

#### **4.6. Otimização das Condições das Amostras para Utilização como Separadores para Baterias de Íão-Lítio.**

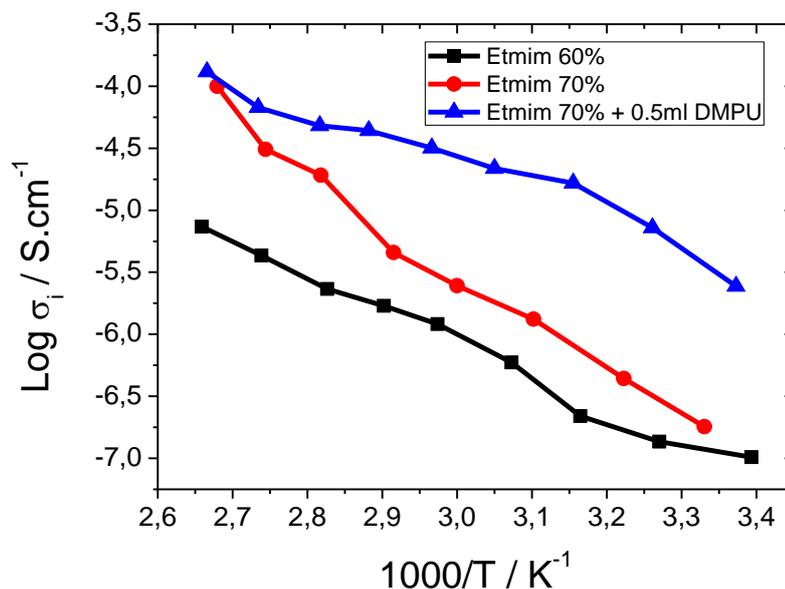
Após a análise dos resultados obtidos foi selecionado o líquido iónico que deu origem ao filme com melhor valor de condutividade iónica, procedendo-se a um estudo mais detalhado, de modo a produzir um filme com características adequadas à um separador de bateria. Para este objetivo, a principal característica do filme é a condutividade iónica, que deverá ter um valor elevado. Além disso, procurou-se ainda utilizar compostos menos perigosos para o ambiente, quer utilizando solventes mais amigos do ambiente (DMPU), quer aproveitando a capacidade solvente dos ILs.

Com este objetivo, foram desenvolvidos novos filmes, agora com uma razão de IL/polímero de 70:30, que se traduz numa massa de PVdF de 0.5g e numa massa de IL de 1.1667g. No primeiro filme utilizou-se um volume de DMF de 1ml. Nos restantes utilizou-se DMPU com volumes de 1ml, 0.5ml e 0.250ml, de modo a avaliar qual o volume mínimo de solvente necessário para uma completa dissolução do PVdF. Foi ainda preparada uma amostra sem qualquer solvente orgânico; no entanto, o PVdF não se dissolveu na totalidade, o que impediu a síntese do filme, uma vez que a mistura se encontrava demasiado líquida.

Os novos filmes foram preparados seguindo o procedimento descrito em 3.1; no entanto, os filmes foram colocados em caixas de Petri de e não em placas de vidro, uma vez que as misturas obtidas se encontravam mais líquidas que as anteriores. Isto deve-se ao facto de ter sido utilizada uma maior quantidade de líquido na sua preparação, tornando, assim, mais difícil o seu espalhamento numa placa de vidro. Este procedimento teve como consequência um aumento muito significativo da espessura dos filmes, visto que não foi possível fazer-se um controlo da mesma.

Os filmes obtidos foram novamente caracterizados quanto à sua condutividade iónica, de modo a determinar a sua potencialidade para utilização em separadores de bateria. De entre os filmes com DMPU escolheu-se o de volume intermédio, visto que foi o que apresentou melhores características após a síntese, nomeadamente a nível

da uniformidade. Os resultados obtidos nesta análise encontram-se na Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Condutividade iônica das amostras de etmim, com aumento da concentração de IL no filme e redução da quantidade de solvente utilizado.

O gráfico obtido mostra que o aumento da proporção de líquido iônico no filme tem como consequência o aumento da condutividade. A redução do volume de solvente utilizado também aumenta a condutividade no filme. No entanto, o solvente não pode ser totalmente descartado, caso contrário não ocorre a dissolução do PVdF.

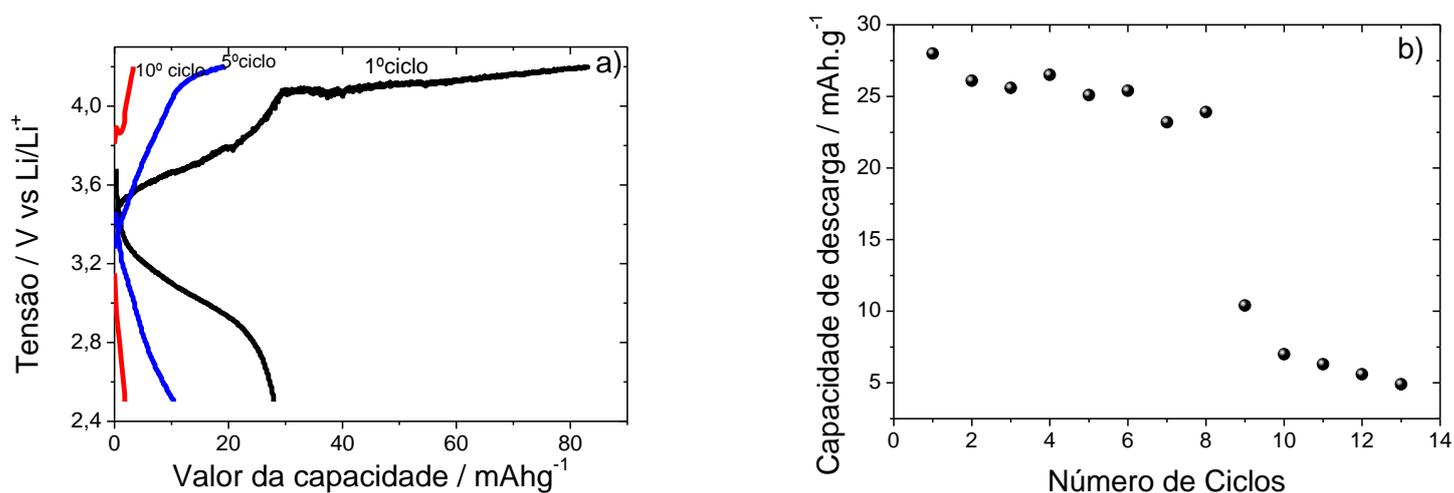
Os valores de condutividade máxima obtida e de energia de ativação encontram-se na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7:** Condutividade e energia de ativação das amostras de etmim.

Amostra	Condutividade (S/cm) ±1%	Energia de ativação ±0.5 (KJ/mol)
Etmim	$7.375 \times 10^{-6}$	22.3
Etmim 70%	$9.979 \times 10^{-5}$	33.6
Etmim 70% + 0.5 ml DMPU	$1.305 \times 10^{-4}$	17.7

Verifica-se que o aumento da proporção de IL na amostra leva ao aumento da condutividade. O aumento da energia de ativação da amostra de etmim 70% relativamente à amostra de etmim poderá dever-se à elevada quantidade de líquido utilizado aquando da preparação (solvente + IL), que prejudicou a integridade estrutural do filme. Com a redução da quantidade de solvente na amostra de etmim 70% + 0.5 ml DMPU este efeito não se verificou, com uma redução da energia de ativação e um aumento da condutividade.

Com o filme de etmim a 70% de maior condutividade montou-se uma bateria que foi testada quanto à sua capacidade de carga/descarga a mesma taxa (C30), e quanto ao seu ciclo de vida. O gráfico obtido encontra-se na Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Perfil de um ciclo de carga/descarga da amostra para cada taxa utilizada (a); desempenho cíclico da bateria (b).

Observa-se que a capacidade da bateria decai acentuadamente com o aumento da taxa de carga/descarga, sendo que para c10 ciclos a bateria deixa de funcionar. Verifica-se também que a bateria apresenta uma capacidade de descarga inicial de 28 mAh/g. No entanto esta capacidade decai rapidamente, sendo que ao fim de 9 ciclos a sua capacidade é de apenas 10 mAh/g, o que representa apenas cerca de 36% da sua capacidade original. O fraco desempenho da bateria poderá ser explicado pela elevada espessura do separador, o que dificulta a difusão dos iões.



## 5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia é uma área de investigação em constante expansão. O trabalho é desenvolvido ao nível dos diferentes componentes da bateria (cátodo, ânodo e separador), procurando-se encontrar soluções que permitam potenciar as características mecânicas, térmicas e eletroquímicas do dispositivo.

O trabalho realizado teve como objetivo preparar e caracterizar filmes de PVdF dopados com líquidos iónicos e avaliar o seu potencial de utilização como separadores para baterias de íão-Lítio. Com este objetivo realizaram-se testes eletroquímicos, mecânicos e térmicos.

A análise eletroquímica permitiu concluir que a presença de ILs aumenta significativamente a condutividade iónica dos filmes de PVdF, sendo a condutividade iónica dos próprios ILs e a sua viscosidade são os fatores de maior influência no resultado final. Os ILs que originaram filmes de melhores características eletroquímicas foram o etmim, o N2113OH e o pmpip. Estes são também os filmes que apresentam uma energia de ativação mais baixa, o que significa que a difusão de iões ocorre com facilidade, mesmo a baixas temperaturas.

Os testes mecânicos mostraram que regra geral, os filmes com ILs são menos elásticos que os filmes de PVdF, apresentando valores mais baixos para o módulo de Young e para a tensão de cedência. No entanto, as amostras com ILs apresentam maior plasticidade, tendo a capacidade de sofrer uma maior deformação antes de atingirem a rutura. Os filmes com ILs com melhores resultados mecânicos foram o N2114, o etmim e o pmpip.

A análise do FTIR demonstrou que os ILs alteram a fase do polímero, verificando-se um aumento da fase  $\beta$  nas amostras, principalmente nos filmes de N2114 e de N2113OH, com proporções acima dos 90%. Isto significa que os filmes com ILs apresentam melhores propriedades ferro e piezoelétricas que os filmes simples. Nos filmes de P66614 e de pmpip não ocorreu aumento da fase  $\beta$ , pelo que se concluiu que não existiram interações entre o IL e o polímero.

A análise térmica consistiu nos testes de TGA e DSC. Concluiu-se que a presença dos ILs causa perda de estabilidade térmica no filme, provocando uma diminuição da temperatura de degradação do mesmo. Também as temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização do PVdF são diminuídas com a presença dos líquidos iônicos. O grau de cristalinidade dos filmes é pouco afetado pela presença dos ILs, ocorrendo apenas ligeiras variações.

A análise global dos resultados permitiu concluir que o líquido iônico de maior potencial na utilização de baterias é o [etmim][NTf<sub>2</sub>]. A síntese de novos filmes com maiores concentrações de IL e com a utilização de solventes mais verdes mostrou que o aumento da proporção do IL leva ao aumento da condutividade do filme. No entanto, proporções muito elevadas de IL prejudicam a estabilidade estrutural do filme, tornando-o num gel e impedindo a sua utilização.

A montagem de uma bateria utilizando como separador o filme de melhores características (etmim), demonstrou que efetivamente ocorre difusão de iões entre o cátodo e o ânodo através do separador. No entanto a capacidade inicial da bateria obtida foi baixa (28 mAh/g), e verificou-se uma grande perda de capacidade após um número reduzido de ciclos de carga/descarga.

### 5.1. Trabalho Futuro

O estudo de alternativas na produção de baterias é uma área de investigação em crescimento, pelo que existe uma grande variedade de opções para a continuidade deste trabalho.

A continuação da pesquisa por outros líquidos iónicos com as propriedades necessárias ao bom funcionamento do separador é uma opção. A grande quantidade de ILs existentes origina uma vasta gama de possibilidades, sendo por isso necessário fazer testes a um leque mais alargado de ILs.

Existe também a possibilidade de continuar a pesquisa com o [Etmim][NTf<sub>2</sub>], alterando as proporções utilizadas, os métodos de preparação, ou até o polímero e o solvente, de modo a encontrar uma combinação que garanta melhorias na *performance* de uma potencial bateria.

.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Mead, "International Energy Outlook 2017," 2017, p. 42.
- [2] G. G. Eshetu, M. Armand, H. Ohno, B. Scrosati, and S. Passerini, "Ionic liquids as tailored media for the synthesis and processing of energy conversion materials," *Energy Environ. Sci.*, 2015.
- [3] A. Väyrynen and J. Salminen, "Lithium ion battery production," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 46, pp. 80–85, 2012.
- [4] K. M. Abraham, "Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, pp. 830–840, 2015.
- [5] M. S. Whittingham, "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry," *Science (80-. )*, vol. 192, pp. 972–973, 1976.
- [6] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, "Thermodynamic investigations of ternary lithium-transition metal-oxygen cathode materials," *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, pp. 561–570, May 1980.
- [7] "Keywords to understanding Sony Energy Devices - keyword 1991," 1991. .
- [8] P. Arora and Z. J. Zhang, "Battery separators," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 2–3, 2016.
- [9] C. M. Costa, M. M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, "Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications," *RSC Adv.*, vol. 3, p. 11404, 2013.
- [10] S. S. Zhang, "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 164, pp. 351–364, 2007.
- [11] C. M. Costa, V. Sencadas, J. G. Rocha, M. M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, "Evaluation of the main processing parameters influencing the performance of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) lithium-ion battery separators," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, pp. 861–870, 2013.
- [12] New Jersey Department of Health, "Right to Know-DMF MSDS." pp. 1–6, 2011.
- [13] Z. J. Zhang, P. Ramadass, and W. Fang, *Safety of Lithium-Ion Batteries*. 2014.
- [14] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, and X. Zhang, "Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, pp. 1475–1517, 2006.
- [15] T. Kawamura, S. Okada, and J. ichi Yamaki, "Decomposition reaction of LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes for lithium ion cells," *J. Power Sources*, vol. 156, pp. 547–554, 2006.
- [16] D. Lisbona and T. Snee, "A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 89, pp. 434–442,

- 2011.
- [17] X. Wang, G. Gaustad, C. W. Babbitt, and K. Richa, “Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 83, pp. 53–62, 2014.
- [18] L. Gaines, “The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 1, pp. 2–7, 2014.
- [19] L. Magna and D. Morvan, “Ionic liquids and catalysis : Recent progress from knowledge to applications,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 373, pp. 1–56, 2010.
- [20] A. Lewandowski and A. Swiderska-mocek, “Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries — An overview of electrochemical studies,” *J. Power Sources*, vol. 194, pp. 601–609, 2009.
- [21] J. Pernak, T. Rzemieniecki, and K. Materna, “Ionic liquids ‘in a nutshell’ (history, properties and development),” *Chemik*, vol. 70, pp. 476–480, 2016.
- [22] J. F. Wishart, “Energy applications of ionic liquids,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 956–961, 2009.
- [23] T. Phuong, T. Pham, C. Cho, and Y. Yun, “Environmental fate and toxicity of ionic liquids : A review,” *Water Res.*, vol. 44, pp. 352–372, 2010.
- [24] C. A. Angell, Y. Ansari, and Z. Zhao, “Ionic Liquids : Past , present and future,” vol. 154, pp. 9–27, 2012.
- [25] J. S. Wilkes, “A Short History of Ionic Liquids - From Molten Salts to Neoteric Solvents,” *Green Chem.*, vol. 4, pp. 73–80, 2002.
- [26] V. Koch, L. Miller, and R. Osteryoung, “Electroinitiated Friedel-Crafts transalkylations in a room-temperature molten-salt medium,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, pp. 5277–5284, 1976.
- [27] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, and K. Dokko, “Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices,” *Chem. Rev.*, 2017.
- [28] D. R. MacFarlane *et al.*, “Energy applications of ionic liquids,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 1–468, 2014.
- [29] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, “Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future.,” *Nat. Mater.*, vol. 8, pp. 621–9, 2009.
- [30] Y.-S. Ye, J. Rick, and B.-J. Hwang, “Ionic liquid polymer electrolytes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 2719–2743, 2013.
- [31] W. Kunz and K. Häckl, “The hype with ionic liquids as solvents,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 661, pp. 6–12, 2016.
- [32] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, “Dissolution of cellulose with ionic liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 4974–4975, 2002.

- [33] Y. Zhu, C. Li, B. Na, R. Lv, B. Chen, and J. Zhu, "Polar phase formation and competition in the melt crystallization of poly ( vinylidene fluoride ) containing an ionic liquid," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, pp. 194–198, 2014.
- [34] L. C. Branco, "Líquidos Iônicos : Aplicações E Perspectivas Futuras," *Bol. da Soc. Port. Quim.*, vol. 5, pp. 15–19, 2015.
- [35] C. M. Costa, "Influência da percentagem de cerâmico, tamanho de grão e matriz polimérica nas Propriedades Dielétricas e Mecânicas de compósitos PZT-PVDF," Universidade do Minho, 2007.
- [36] R. Gregorio and R. C. Capitão, "Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly ( vinylidene fluoride )," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 299–306, 2000.
- [37] E. S.-W. Kong, "Developments in crystalline polymers," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 16, pp. 361–362, 1983.
- [38] H. S. Nalwa, *Recent Developments in Ferroelectric Polymers*, vol. Part C: Po. 1991.
- [39] J. C. Dias *et al.*, "Electromechanical actuators based on poly(vinylidene fluoride) with [N1 1 1 2(OH)][NTf2] and [C2mim] [C2SO4]," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 9490–9503, 2016.
- [40] C. M. Costa, L. C. Rodrigues, V. Sencadas, M. M. Silva, J. G. Rocha, and S. Lanceros-Méndez, "Effect of degree of porosity on the properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) for Li-ion battery separators," *J. Memb. Sci.*, vol. 407–408, pp. 193–201, 2012.
- [41] C. Xing, M. Zhao, L. Zhao, J. You, X. Cao, and Y. Li, "Ionic Liquid Modified poly(vinylidene fluoride): crystalline structures, miscibility, and physical properties," *Polym. Chem.*, vol. 4, p. 5726, 2013.
- [42] J. Gomes, J. Serrado Nunes, V. Sencadas, and S. Lanceros-Mendez, "Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride)," *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, p. 65010, 2010.
- [43] J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, "Ionic liquid – polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids 1," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 459, pp. 29–34, 1998.
- [44] S. Yeon, K. Kim, S. Choi, J. Cha, and H. Lee, "Characterization of PVdF ( HFP ) Gel Electrolytes Based on 1- ( 2-Hydroxyethyl ) -3-methyl Imidazolium Ionic Liquids," *J. Phys. Chem.*, vol. 109, p. 17928, 2005.
- [45] K. S. Kim, S. Y. Park, S. Choi, and H. Lee, "Ionic liquid-polymer gel electrolytes based on morpholinium salt and PVdF(HFP) copolymer," *J. Power Sources*, vol. 155, pp. 385–390, 2006.
- [46] H. Z. Chen, P. Li, and T. S. Chung, "PVDF/ionic liquid polymer blends with superior separation performance for removing CO<sub>2</sub> from hydrogen and flue

- gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 11796–11804, 2012.
- [47] S. L. Suojiang Zhang, Xingmei Lu, Qing Zhou, Xiaohua Li, Xiangping Zhang, *Ionic Liquids Physicochemical Properties*. 2009.
- [48] B. V Ratnakumar, M. C. Smart, and S. Surampudia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications to lithium ion cells," *Batter. Conf. Appl. Adv. 2002. Seventeenth Annu.*, pp. 273–277, 2002.
- [49] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. 1999.
- [50] V. a Escobar-Barríos, J. R. Rangel-Méndez, N. V Pérez-Aguilar, G. Andrade-Espinosa, and J. L. Dávila-Rodríguez, "FTIR – An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials," *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, pp. 195–212, 2012.
- [51] K. Hanke, M. Kaufmann, G. Schwaab, and M. Havenith, "Understanding the ionic liquid [NC4111][NTf2] from individual building blocks: an IR-spectroscopic study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 8518–8529, 2015.