

**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Ricardo Manuel Pinheiro Rego

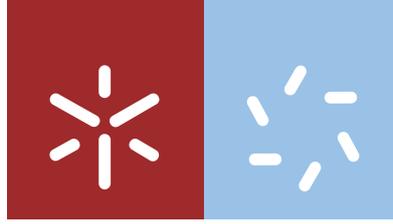
**Novas membranas porosas baseadas  
na celulose para separadores em baterias  
de ião-lítio**

**Novas membranas porosas baseadas na celulose  
para separadores em baterias de ião-lítio**

Ricardo Manuel Pinheiro Rego

UMinho | 2018

outubro de 2018



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Ricardo Manuel Pinheiro Rego

**Novas membranas porosas baseadas  
na celulose para separadores em baterias  
de ião-lítio**

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

Trabalho realizado sob orientação do  
**Professor Doutor Joaquim Carneiro**  
e do  
**Doutor Renato Gonçalves**

outubro de 2018

## DECLARAÇÃO

Nome: Ricardo Manuel Pinheiro Rego

Endereço eletrónico: ricardorego95@gmail.com Telefone: (+351) 933022099

Número de identificação civil: 14755143

Título da dissertação: Novas membranas porosas baseadas na celulose para separadores em baterias de ião-lítio

Orientadores:

Professor Doutor Joaquim Carneiro

Doutor Renato Gonçalves

Ano de Conclusão: 2018

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente - Energia

1. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, 31 de Outubro de 2018

# Agradecimentos

Ao Professor Doutor Joaquim Carneiro pela orientação, ensinamentos e confiança que me concedeu, bem como pela oportunidade que me deu. Acreditou no meu potencial desde as primeiras impressões trocadas e em conversas confidenciou conselhos e valores que levo para toda a vida.

Ao Doutor Renato Gonçalves pela orientação, acompanhamento e incentivo. Desde o primeiro dia que se mostrou disponível para me ajudar, sempre incansável e paciente. Estou certo que deste trabalho levo também um amigo.

À minha mãe, a principal responsável pela minha formação, maneira de ser, estar e pensar. À minha irmã, a pessoa que melhor me conhece, o pilar fundamental. Ao meu pai, por sempre ter acreditado em mim. A eles devo tudo.

Ao Pedro Dias e ao Jorge Santos, companheiros de todos os momentos. A eles, à Raquel Gomes, à Diana Lopes, ao Ivan Oliveira, ao Miguel Cruz, à Lara Antunes, à Eliana Pereira, à Catarina Ferreira, ao André Eiras, ao Filipe Miranda e a todos os meus amigos e colegas que, cada qual a seu jeito, me acompanharam e nunca permitiram que desviasse o foco das minhas metas.

A todo o grupo *Electroactive Smart Materials*, especialmente ao Doutor Carlos Costa, à Professora Doutora Maria Manuela Silva e ao Doutor Rui Pereira.

À diretora de curso, a Professora Doutora Teresa Valente, e a todos os professores responsáveis pelo meu percurso no Mestrado de Ciências e Tecnologias do Ambiente.

À Universidade do Minho e à Escola de Ciências da Universidade do Minho, pela oportunidade e por terem sido os palcos de tantas histórias.

**“Sou um pouco de todos que conheci, um pouco dos lugares que fui,  
um pouco das saudades que deixei e muito das coisas que gostei.”**

Antoine de Saint-Exupéry (1900-1944)

**“Se eu vi mais longe,  
foi por estar sobre o ombro de gigantes.”**

Isaac Newton (1643-1727)

# Resumo

Quer seja numa perspetiva ambiental, quer económica, o crescimento das energias renováveis é absolutamente inevitável. Inerentemente relacionado com a alteração do paradigma energético surge também aquele que se refere ao desenvolvimento de novos métodos de armazenamento da energia. Estes tenderão a ser mais eficientes, fiáveis, económicos e amigos do ambiente. As baterias são dispositivos que convertem a energia química armazenada em energia elétrica e são, nos dias que correm, produtos de elevada importância no mercado energético global e obrigando a uma crescente preocupação pelos aspetos ambientais, sendo gradual a exploração de polímeros naturais nesta área.

Exemplo de um polímero natural, é o acetato de celulose, obtido a baixos custos através da reação da polpa da madeira com o ácido acético. Este é um polímero natural capaz de originar filmes e membranas e tem aplicação em indústrias como tabaqueira e têxtil, entre outras possíveis aplicações de revestimento, filtração e separação.

O trabalho desenvolvido consistiu na preparação de membranas de acetato de celulose e a sua aplicação como separadores de baterias, estudando a viabilidade do seu uso em baterias de íão lítio. Através de técnicas de caracterização foram testadas e estudadas as propriedades morfológicas, estruturais, térmicas, físicas e eletroquímicas da membrana.

Os resultados obtidos indicaram uma elevada porosidade para todos os separadores. A sua absorção de eletrólito indicou um *uptake* de 225 %, para o AC85, 190 % para o separador AC75 e 130 % para o separador AC80. O separador AC85 demonstrou ser o mais eficiente e apresentou uma capacidade de descarga na ordem dos 138,7 mAh.g<sup>-1</sup>.

Assim, este trabalho comprovou o funcionamento do separador baseado em acetato de celulose em baterias de íão lítio, valorizando e contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e amigos do ambiente, para o uso em baterias.



# Abstract

From an environmental and an economic perspective, the increase in the use of renewable energy is absolutely unavoidable. Inherently related to the change of the energy paradigm also appears the development of new methods of energy storage. These must improve efficiency, reliability and environmental friendliness. Batteries are devices that convert chemical energy into electrical energy and are products of high importance in the global energy market. They are also a growing concern from the environmental point of view, being the gradual exploitation of natural polymers in this area a necessity.

An example of a natural polymer is cellulose acetate, obtained at low cost through the reaction of the wood pulp with acetic acid. This is a natural polymer allowing the preparation of films and membranes and has application in industries such as tobacco and textiles, among other, such as coating, filtration and separation membrane applications.

The developed work consisted in the preparation of cellulose acetate membranes and their application as battery separators, studying the viability of their use in lithium ion batteries. The morphological, structural, thermal, physical and electrochemical properties of the membranes were evaluated.

The results indicate high porosity for all separators. Electrolyte uptake values of 225% for AC85, 190% for the AC75 and 130% for the AC80 separators were obtained. The separator AC85 demonstrated to be the most efficient and presents a discharge capacity in the order of  $138.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Thus, this work proved the operation of cellulose acetate based separator in lithium ion batteries, valuing and contributing to the development of more environmentally friendly and sustainable materials for battery applications.



# Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo.....	v
Abstract .....	vi
Índice .....	ix
Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Lista de Abreviaturas .....	xv
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 Contexto.....	2
1.2 Baterias de íão Lítio .....	3
1.3 Separadores .....	7
1.4 Vertente Ambiental .....	11
1.5 Objetivos .....	14
1.6 Estrutura da Tese.....	15
Capítulo 2 - Estado de Arte .....	17
2.1 Separadores .....	18
2.2 Acetato de Celulose.....	21
2.3 Acetato de Celulose em Separadores.....	23
Capítulo 3 - Métodos Experimentais .....	25
3.1 Materiais .....	26
3.2 Procedimento Experimental .....	27
3.2.1 Preparação das Membranas .....	28
3.2.2 Preparação <i>Half-Cells</i> .....	29
3.3 Técnicas de Caracterização .....	30

3.3.1 Propriedades Morfológicas .....	30
3.3.1.1 Microscopia eletrônica de varrimento .....	30
3.3.2 Propriedades Estruturais .....	32
3.3.2.1 Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier	32
3.3.3 Propriedades Térmicas .....	34
3.3.3.1 Análise termogravimétrica .....	34
3.3.3.2 Calorimetria diferencial de varrimento .....	36
3.3.4 Propriedades Físicas .....	38
3.3.4.1 Porosidade .....	38
3.3.4.2 <i>Uptake</i> .....	39
3.3.5 Propriedades Eletroquímicas .....	40
3.3.5.1 Impedância .....	40
3.3.5.2 Ciclo de Carga e Descarga .....	41
3.3.5.3 Voltametria Cíclica .....	44
Capítulo 4 - Resultados e Discussão .....	47
4.1 Caracterização Morfológica .....	48
4.2 Caracterização Estrutural .....	51
4.3 Caracterização Térmica .....	52
4.4 Caracterização Física .....	54
4.5 Caracterização Eletroquímica .....	56
Capítulo 5 - Conclusão e Trabalho Futuro .....	64
5.1 Conclusão .....	65
5.2 Trabalho Futuro .....	67
Capítulo 6 - Referências Bibliográficas .....	70

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - Componentes e configurações de uma bateria de ião lítio. ....	6
<b>Figura 1.2</b> - Gráfico da densidade volumétrica de energia pela densidade gravimétrica de energia, para os tipos mais comuns de baterias. ....	6
<b>Figura 1.3</b> - Representação do processos de carga e descarga que ocorrem nos sistemas de baterias de ião lítio. ....	7
<b>Figura 1.4</b> - Diferentes classes de separadores. ....	8
<b>Figura 1.5</b> - Características gerais dos diferentes tipos de separadores. ....	10
<b>Figura 1.6</b> - Ciclo de vida de uma bateria de ião lítio. ....	12
<b>Figura 1.7</b> - Possíveis destinos e saídas dos resíduos resultantes da indústria das baterias de ião lítio. ....	13
<b>Figura 2.1</b> - Tipos de separadores. ....	19
<b>Figura 2.2</b> - Estrutura química do acetato de celulose. ....	21
<b>Figura 2.3</b> - Esquema da montagem do processo de <i>electrospinning</i> . ....	23
<b>Figura 2.4</b> - Imagem MEV de nanofibras de acetato de celulose obtidas pelo processo de <i>electrospinning</i> . ....	24
<b>Figura 3.1</b> - Imagem retirada às amostras preparadas com diferentes solventes. ....	28
<b>Figura 3.2</b> - Imagem retirada às amostras preparadas com diferentes proporções de acetona/água. ....	29
<b>Figura 3.3</b> - Célula Swagelok. ....	30
<b>Figura 3.4</b> - Desenho esquemático da coluna de eletrões de um microscópio eletrónico de varrimento. ....	31
<b>Figura 3.5</b> - Microscópio eletrónico de varrimento utilizado. ....	32
<b>Figura 3.6</b> - Diagrama ótico de um espectrómetro de IVTF simples. ....	33
<b>Figura 3.7</b> - Equipamento de IVTF utilizado. ....	33
<b>Figura 3.8</b> - Arranjo genérico dos componentes de uma termobalança. ....	34
<b>Figura 3.9</b> - Tipos de atmosferas possíveis no interior de uma termobalança ....	35
<b>Figura 3.10</b> – Equipamento de ATG utilizado. ....	36
<b>Figura 3.11</b> - Curva típica de CDV com representação do começo do pico endotérmico; pico endotérmico; fim do pico endotérmico; e pico exotérmico. ....	37
<b>Figura 3.12</b> - Equipamento de CDV utilizado. ....	37
<b>Figura 3.13</b> - Picnómetro utilizado. ....	38

<b>Figura 3.14</b> - Procedimentos experimentais para a obtenção da porosidade da membrana. ....	39
<b>Figura 3.15</b> – Equipamento de impedância utilizado.....	41
<b>Figura 3.16</b> - Exemplos de curvas de tensão para diferentes taxas de descarga.....	42
<b>Figura 3.17</b> - Galvanostato utilizado para medições dos processos de carga e descarga.....	44
<b>Figura 3.18</b> - Gaiola de Faraday utilizada. ....	45
<b>Figura 4.1</b> - Imagens MEV da superfície e da secção transversal dos separadores preparados.....	50
<b>Figura 4.2</b> - Espectro de infravermelho para os separadores preparados...	51
<b>Figura 4.3</b> - Curva da análise termogravimétrica dos separadores preparados. ....	52
<b>Figura 4.4</b> - Curvas da CDV dos separadores preparados. ....	53
<b>Figura 4.5</b> - Gráfico do <i>uptake</i> dos separadores preparados.....	56
<b>Figura 4.6</b> - Curvas da voltametria cíclica dos separadores preparados.....	57
<b>Figura 4.7</b> – Curvas de Nyquist dos separadores preparados.....	58
<b>Figura 4.8</b> – Curvas de Nyquist das baterias montadas. ....	59
<b>Figura 4.9</b> - Perfis de carga e descarga das baterias montadas. ....	61
<b>Figura 4.10</b> - Gráfico da capacidade de descarga das baterias montadas...	62

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> – Classificação das Baterias. ....	4
<b>Tabela 1.2</b> – Elementos mais relevantes para a indústria da bateria de íon lítio. ....	5
<b>Tabela 2.1</b> – Tecnologias de alguns tipos de separadores e respectivos estados de desenvolvimento. ....	20
<b>Tabela 2.2</b> - Atribuições das bandas principais de absorção de infravermelho do acetato de celulose. ....	22
<b>Tabela 2.3</b> – Produção global de produtos baseados em acetato de celulose com aplicação comercial. ....	22
<b>Tabela 3.1</b> - Materiais utilizados na preparação das membranas e "Half-Cells". ....	27
<b>Tabela 3.2</b> – Composição das diferentes amostras preparadas. ....	28
<b>Tabela 4.1</b> - Resultados das medições obtidas para o cálculo da porosidade das membranas. ....	54
<b>Tabela 4.2</b> - Resultados da porosidade para cada uma das amostras preparadas. ....	55
<b>Tabela 4.3</b> - Condutividade iônica obtida para os separadores desenvolvidos. ....	58
<b>Tabela 4.4</b> - Resistência SEI obtida para as baterias preparadas. ....	60



## Lista de Abreviaturas

<b>A</b>		
	AC	Acetato de celulose
	ATG	Análise termogravimétrica
<b>C</b>		
	CDV	Calorimetria diferencial de varrimento
<b>D</b>		
	DMC	Carbonato de dimetil
	DMF	Dimetilformamida
	DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>
<b>E</b>		
	EC	Carbonato de Etileno
	EUA	Estados Unidos da América
	EV	<i>Electric Vehicles</i>
<b>H</b>		
	HEV	<i>Hydroelectric Vehicles</i>
<b>I</b>		
	IV	Infravermelho
	IVTF	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
<b>L</b>		
	LCO	Óxido de lítio-cobalto
	LFP	Fosfato de lítio e ferro
	LMO	Óxido de lítio-manganês
	LTO	Óxido de lítio-titânio
<b>M</b>		
	MEV	Microscopia eletrônica de varrimento
<b>N</b>		
	NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
	NCA	Óxido de níquel-cobalto-alumínio
	NMC	Óxido de níquel-manganês-cobalto
<b>P</b>		
	PA	Poliamida
	PE	Polietileno
	PEED	Polietileno de elevada densidade
	PET	Polietileno de tereftalato
	PEUEPM	Politerileno de ultra elevado peso molecular
	PO	Poliiolefinas
	PP	Polipropileno
	PTFE	Politetrafluoretileno
	PVC	Policloreto de vinila
	PVDF	Polifluoreto de polivinilideno
<b>S</b>		
	SEI	<i>Solid electrolyte interphase</i>
<b>V</b>		
	VC	Voltametria Cíclica



# Capítulo 1

Introdução



## 1.1 Contexto

A conseqüente evolução e progresso das energias renováveis tem-se mostrado um forte aliado do meio ambiente, bem como das economias dos países que nelas investem. Com o aumento da demanda energética a nível mundial, a exigência por novos métodos de armazenamento mais eficientes, económicos, fiáveis e ambientalmente sustentáveis, é instintiva e inevitável. Exemplo destes são as baterias, capazes de transformar a energia química em energia elétrica. No que respeita à economia global, esta área representa uma fatia na ordem dos 75 mil milhões de euros, ou seja, um crescimento de mais de cem por cento em relação à década de 90; crescimento esse que alerta para as questões ambientais e induz a procura de possíveis materiais alternativos e mais sustentáveis.

## 1.2 Baterias de íão lítio

Uma das principais opções de armazenamento de energia são as baterias eletroquímicas, as quais transformam energia química em energia elétrica através de reações eletroquímicas. Para que se realize esta reação é necessário que dois componentes sofram um processo químico de oxidação-redução durante a sua operação o que, no caso das baterias, ocorre nos elétrodos (cátodo e ânodo). Atualmente as baterias podem ser divididas em diferentes classes consoante o princípio, natureza dos componentes, design e condições de funcionamento. Deste modo é possível diferenciar sistemas não-recarregáveis (baterias primárias) de recarregáveis (baterias secundárias) (Tabela 1.1); células aquosas de não-aquosas; células de eletrólito líquido de células de eletrólito sólido; baterias de baixa temperatura de baterias de elevada temperatura; entre outras. Todos estes sistemas originam então um elevado número de possíveis aplicações [1].

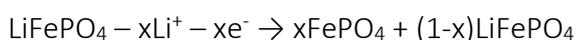
Tabela 1.1 – Classificação das Baterias [2].

	Células Aquosas	Células Não Aquosas
<b>Baterias Primárias</b>	Célula de manganês	Bateria de lítio metálico
	Célula alcalina	
	Célula de magnésio	
<b>Baterias Secundárias</b>	Bateria de chumbo-ácido	Bateria polímero de lítio
	Bateria de níquel cádmio	Bateria de íon lítio
	Bateria de níquel-hidreto metálico	

O interesse pela eletroquímica utilizando solventes não aquosos começou entre os anos 50 e 60. Até 1970, os únicos trabalhos com baterias de íon lítio foram desenvolvidos pela *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) e o Departamento de Defesa dos Estados Unidos da América (EUA). Entre os anos 70 e 80, realizaram-se rápidos avanços no conhecimento dos processos associados às células de lítio e a comercialização de uma ampla gama de baterias químicas primárias, muitas das quais hoje em dia se tornaram sistemas bem estabelecidos. As células comerciais foram introduzidas no início dos anos 70, com mais ênfase em aplicações militares. Já no fim do século XX, o avanço mais importante em baterias de íon lítio foi a bem-sucedida realização e comercialização de células secundárias. Com o avançar do tempo foi visível um amadurecimento na tecnologia de células de lítio primário. Para os anos que se seguem, há uma imponente necessidade de sofisticação na área das baterias, como por exemplo baterias de estado sólido e introdução de novos materiais, com vista a solucionar as diferentes adversidades atuais nesta área [3].

O funcionamento de uma bateria de íon lítio provém de reações oxidação-redução que ocorrem entre os elétrodos [4]. A transferência do lítio e eletrões entre ambos é realizada do seguinte modo:

No processo de carga:



E no processo de descarga:



Quanto aos componentes básicos de uma bateria, esta é fundamentalmente composta por eletrodo positivo – cátodo, eletrodo negativo – ânodo, eletrólito, separador e revestimento. Cada um destes possui massa e composição química variável, consoante o seu fabricante [5]. Na tabela 1.2 estão apresentados os elementos mais utilizados na área das baterias de íão lítio, bem como a que componente da bateria estão associados e ainda alguns dados de abundância, reserva global, produção e a sua quota, em termos percentuais, na indústria em questão.

**Tabela 1.2** – Elementos mais relevantes para a indústria da bateria de íão lítio (MMt=milhões de toneladas, t=toneladas) [6].

Elemento	Componente da bateria	Ranking de abundância	Reservas globais (MMt)	Produção mineira em 2016 (t)	Quota na indústria das baterias de íão lítio
<b>Alumínio (Al)</b>	Folha de cátodo, Cátodo de NCA	3	11.000	57.600.000	< 1%
<b>Ferro (Fe)</b>	Cátodo de LFP	4	82.000	1.360.000.000	< 1%
<b>Titânio (Ti)</b>	Ânodo de LTO	9	498	3.960.000	< 1%
<b>Fósforo (P)</b>	Cátodo de LFP	11	12.000	47.000.000	< 1%
<b>Manganês (Mn)</b>	Cátodo de LMO	12	690	16.000.000	< 1%
<b>Carbono (C)</b>	Ânodo convencional, Eletrólito	15	250	1.200.000	± 3%
<b>Níquel (Ni)</b>	Cátodo de NMC e NCA	24	78	2.250.000	1-2%
<b>Cobre (Cu)</b>	Folha de ânodo	26	720	19.400.000	< 1%
<b>Cobalto (Co)</b>	Cátodo de LCO, NCA e NMC	32	7	123.000	30%
<b>Lítio (Li)</b>	Todos os cátodos, Eletrólito	33	14	37.800	39%

São vários os componentes que constituem uma bateria de íão lítio (Figura 1.1). De entre todos eles destaca-se, por exemplo, o ânodo, comumente de origem de carbono ou grafite, capaz de armazenar o lítio no estado sólido [7]. A grafite é geralmente usada como material do ânodo e consiste no agrupamento de átomos de carbono ligados entre si numa estrutura laminar. Nesta, durante o processo de carga, os íões de lítio ficam

armazenados na sua estrutura. A capacidade da bateria é determinada pela quantidade de íons de lítio que conseguem ser armazenados numa dada quantidade de material deste componente [5]. Este tipo de baterias utiliza os materiais do cátodo para armazenamento da energia elétrica e intercalação reversível dos íons [7]. Os materiais comuns do cátodo incorporam óxidos de metais de transição que podem sofrer oxidação para um estado de maior valência, quando os íons de lítio são removidos durante o processo de carga [5]. O lítio é um dos metais de menor densidade e, para além dos elevados padrões de redução, é instável em solventes como a água [3].

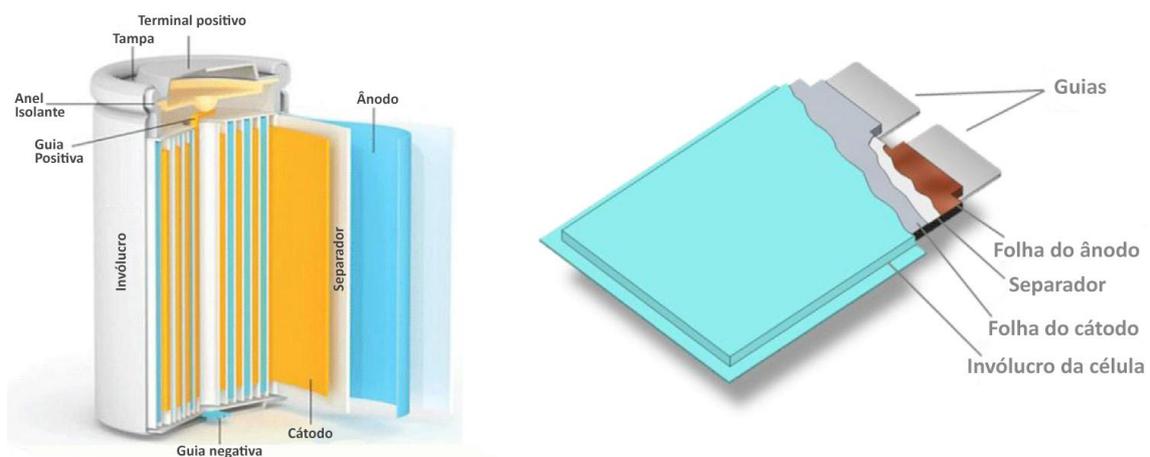


Figura 1.1 - Componentes e configurações de uma bateria de íon lítio [6].

Atualmente a densidade energética das baterias de íon lítio está entre 120 a 220 Wh/kg, como apresentado no gráfico da Figura 1.2 [8].

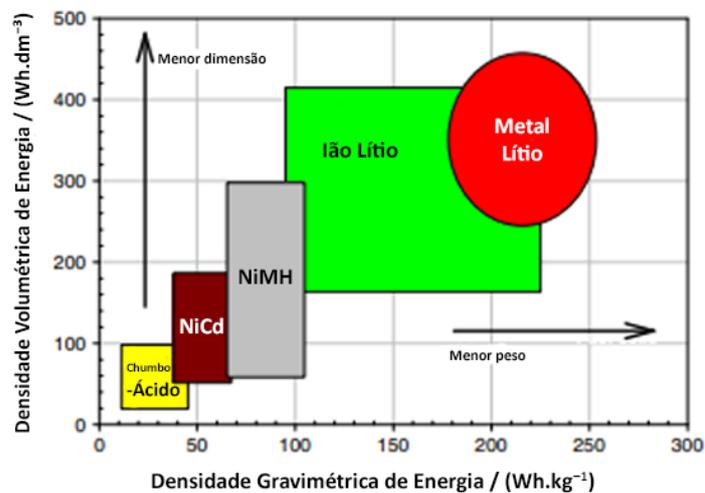
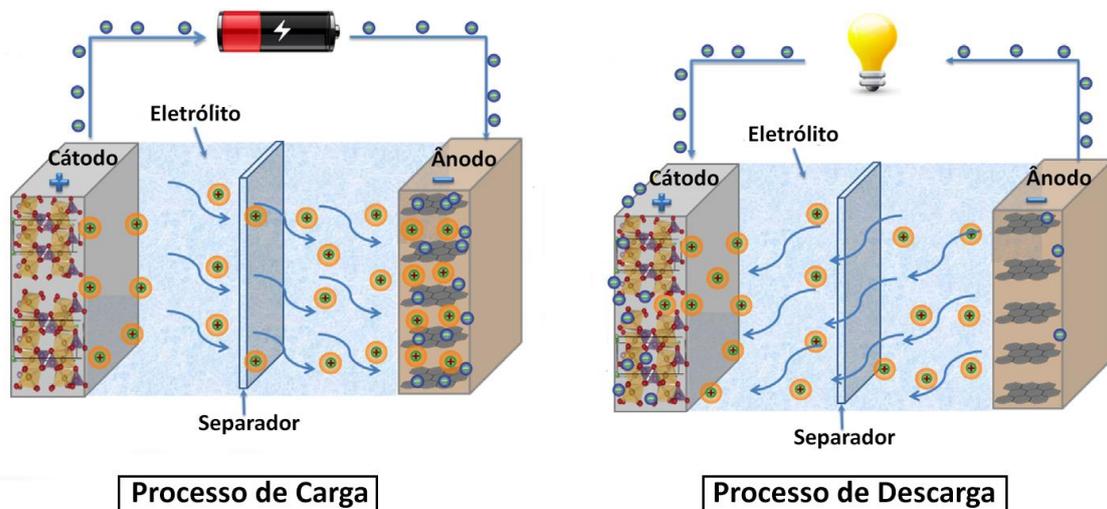


Figura 1.2 - Gráfico da densidade volumétrica de energia pela densidade gravimétrica de energia, para os tipos mais comuns de baterias [9].

O seu funcionamento consiste na ocorrência de processos de carga e descarga, como esquematizados na Figura 1.3. No processo de construção da célula, esta encontra-se descarregada. Assim que se inicia o processo de carga, os íons lítio movem-se desde o eletrodo positivo através do eletrólito, para o eletrodo negativo. Os eletrões movem-se no mesmo sentido, do eletrodo positivo para o negativo, mas através do circuito externo. Durante este processo de carga, com o crescente potencial do eletrodo positivo e o decrescente do negativo, a tensão na célula tende a aumentar. O processo de descarga é então iniciado quando a ligação de carga entre os eletrodos é estabelecida [1].



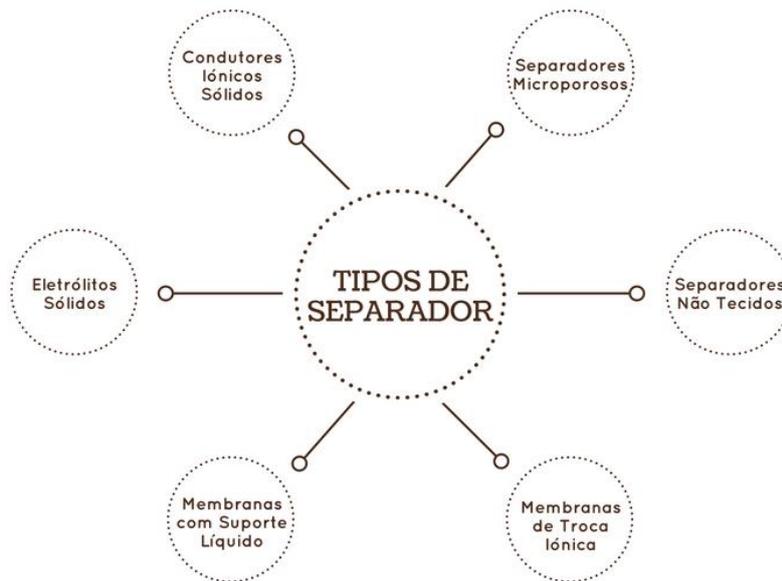
**Figura 1.3** - Representação do processos de carga (esq.) e descarga (dir.) que ocorrem nos sistemas de baterias de íon lítio [10].

### 1.3 Separadores

Enquanto componente presente numa bateria de íon lítio, o separador tem, como o nome indica, a função principal de separar o cátodo do ânodo de uma célula galvânica para evitar a passagem de corrente elétrica entre estes e, simultaneamente, permitir a passagem de íons com o mínimo impedimento possível. Esta deslocação de carga iónica desimpedida exige que o separador possua uma elevada quantidade de poros, com diâmetros bastante reduzidos, para assim prevenir a ponte eletrónica por deposição de partículas metálicas presentes no eletrólito [1]. Contudo, serve como mediador na transferência de cargas, facilitando a condução iónica no eletrólito e prevenindo a

ocorrência de curtos-circuitos. Um separador é tanto melhor, quanto maior for a sua estabilidade dimensional e a sua condutividade iônica a elevadas temperaturas [11].

É possível classificar os separadores de baterias, consoante as suas características físico-químicas, como demonstrado na esquema da Figura 1.4.



**Figura 1.4** - Diferentes classes de separadores.

Os separadores microporosos são originados de uma variedade de materiais inorgânicos, orgânicos e de ocorrência natural. Materiais como: fibras não tecido, dos quais são exemplo o nylon, algodão, poliéster, vidro, entre outros; filmes de polímero, tais como polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno e policloreto de vinil; e substâncias de ocorrência natural, como borracha e madeira; têm vindo a ser utilizados para separadores microporosos de baterias que operam a temperaturas inferiores a 100 °C [12].

Os separadores não tecidos são produtos têxteis fabricados diretamente de fibras de origem natural ou de fibras manufaturadas. Estas fibras podem ser de filamentos contínuos, descontínuos ou até formados *in situ*. Uma grande parte desta subcategoria obteve sucesso como separadores para células alcalinas primárias de diversos tamanhos [12].

As membranas de troca iônica têm um transporte de íons caracterizado por fortes interações entre a espécie permeável e a estrutura molecular do polímero. Esta interação deve-se à presença de grupos de troca iônica na membrana, o que lhe permite realizar a diferenciação entre íons permeáveis ou de migração, consoante a sua carga específica [12].

As membranas com suporte líquido consistem numa matriz sólida, com uma fase líquida que é retida na estrutura microporosa através de forças capilares. Para a sua aplicação em baterias se tornar eficaz, este líquido no separador deve, para além de quimicamente estável, ser insolúvel no eletrólito e providenciar condutividade iônica adequada [12].

Apesar do notável destaque recebido nos últimos anos, o uso de eletrólitos sólidos poliméricos em baterias é ainda algo limitado devido à interface eletrodo/eletrólito, bem como à baixa condutividade iônica à temperatura ambiente [12].

Por fim, os condutores iônicos sólidos são maioritariamente materiais inorgânicos característicos pela sua impermeabilidade a gases e líquidos, bem como atuarem simultaneamente como separador e eletrólito. Os íons circulam neles através da sua malha, quando um gradiente de potencial ou um gradiente químico está presente [12].

Embora não participe nas reações eletroquímicas, a estrutura e características do separador influenciam consideravelmente o desempenho da bateria [13]. Deste modo, são colocados alguns requisitos para a sua aplicação em baterias (Figura 1.5).

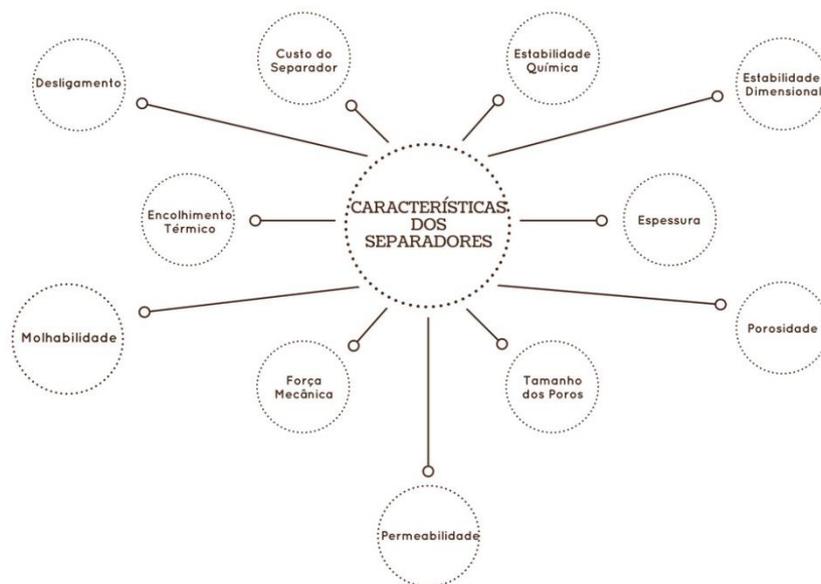


Figura 1.5 - Características gerais dos diferentes tipos de separadores.

No que concerne à estabilidade química, o separador deve apresentar-se como quimicamente estável em relação ao eletrólito e aos materiais do eletrodo, sobretudo em fortes ambientes de redução e oxidação, o que acontece quando a bateria está totalmente carregada [13].

Para além da estabilidade química, espera-se estabilidade dimensional do componente, ou seja, manter-se plano e não inclinar e/ou curvar quando entra em contacto com o eletrólito líquido [13].

Espera-se uma espessura reduzida para grandes energias e densidades de potência. Atualmente 25,4  $\mu\text{m}$  é a espessura padrão para baterias de consumo recarregáveis [13].

É necessária uma porosidade mínima para assegurar a condutividade iónica do eletrólito. Contudo, uma porosidade demasiado elevada poderá levar ao encolhimento da membrana, afetando adversamente o desempenho da bateria [13].

O tamanho dos poros deve ser menor do que o tamanho das partículas dos componentes do eletrodo, ou seja, os materiais ativos e os aditivos condutores. Espera-se assim uma distribuição regular dos poros, bem como uma estrutura tortuosa [13].

Um separador com permeabilidade uniforme é fundamental para o longo ciclo de vida de uma bateria pelo que, eventuais variações desta característica resultarão numa distribuição desigual da corrente [13].

A força mecânica do componente deve ser tanto quanto o suficiente para resistir à tensão da operação de enrolamento, durante o processo de montagem da bateria [13].

Quanto maior a “molhabilidade” do separador, mais facilmente este retém o eletrólito líquido, o que promove o enchimento do mesmo na montagem da bateria, assim como o aumento do seu ciclo de vida [13].

Encolhimento térmico refere-se à contração causada pela temperatura, quando esta atinge o equivalente à temperatura de amolecimento do separador. Este deve ser minimizado e, numa bateria de ião lítio, o encolhimento não deve ser mais de 5% após 60 minutos a 90 °C [13].

Numa bateria de ião lítio, o separador deve ser capaz de a desligar a uma temperatura que não ocorra escoamento térmico, propriedade denominada de desligamento. Contudo, este não pode resultar na perda de integridade mecânica [13].

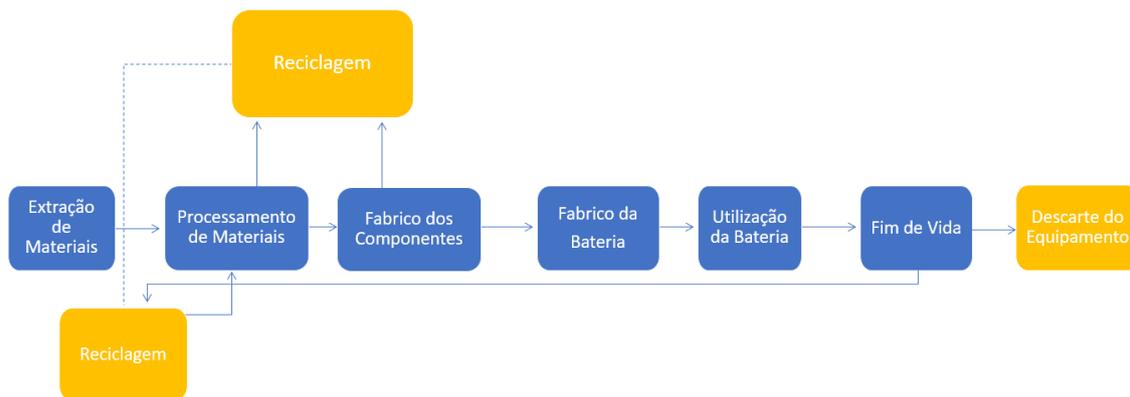
Por fim o custo do separador que, segundo os atuais preços dos materiais e tecnologias de lítio, pode representar mais de 20% do custo total da bateria [13].

## 1.4 Vertente Ambiental

As baterias estacionárias aumentaram a sua capacidade global de 800 MW em 2014, para 1720 MW no espaço de dois anos. Segundo diferentes estudos de prospeção de mercado espera-se que seja possível atingir uma capacidade equivalente a 4000 MW, no ano de 2022. O crescimento destes equipamentos poderá conduzir a implicações ambientais, tornando-se essencial avaliar cuidadosamente o desempenho ambiental de tecnologias disponíveis para guiar as nossas escolhas políticas e tecnológicas [14].

O desempenho ambiental dos produtos gera debates na sociedade moderna. Tornou-se um padrão para identificar e quantificar adequadamente, com base no ciclo de vida, os potenciais efeitos negativos de produtos industriais no meio ambiente. Tem

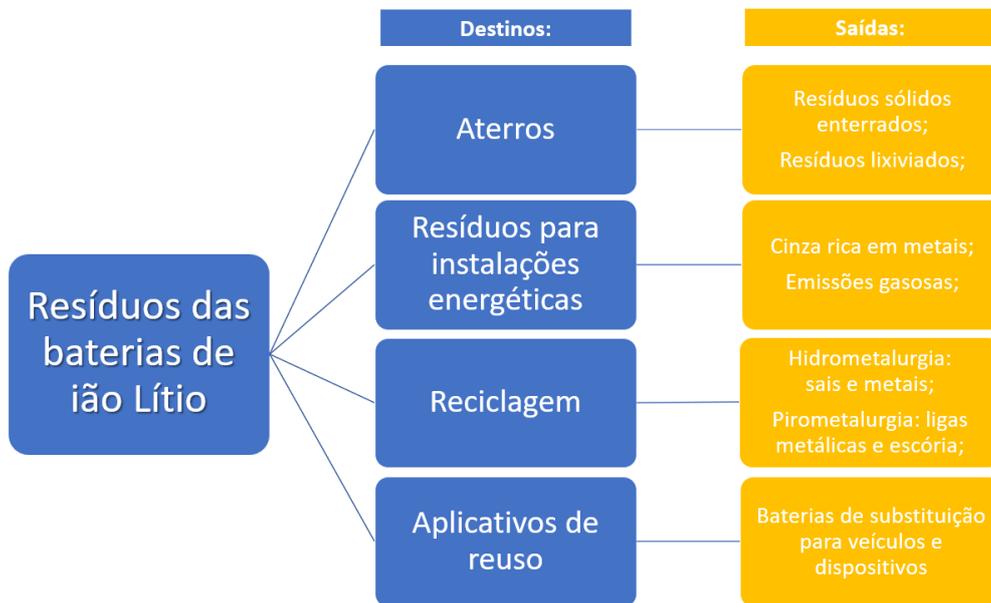
vido sucessivo o crescimento da indústria das baterias, particularmente o setor das baterias de íão lítio. Para a imagem e sucesso desta indústria é vital um baixo impacto ambiental, tendo isto impulsionado a consequente transição das tecnologias com intensivo uso de carbono, para as tecnologias de baixo consumo de carbono [6]. Na Figura 1.6, está descrito o ciclo de vida de uma bateria de íão lítio com indicação dos processos de reciclagem.



**Figura 1.6** - Ciclo de vida de uma bateria de íão lítio [15].

No que concerne à reciclagem dos equipamentos de armazenamento de energia, atualmente já é praticada em células de consumo com cátodos de óxido de cobalto. Os tipos de baterias coletados para este efeito é reduzida e baterias como *electric vehicle* (EV), *hybrid electric vehicle* (HEV), baterias industriais e baterias em fim de vida são exemplos práticos de tipos de baterias não submetidos para reciclagem. Deste modo, nos dias que correm, as operações de reciclagem são fundamentalmente projetadas para o tipo de baterias de sucata. Os resíduos destas baterias têm diferentes destinos consoante o seu estado (Figura 1.7). As normas de transporte e embalagem das baterias de íão lítio são bastante rigorosas, tendo como consequência maiores custos e, caso estas estejam danificadas, os requisitos tornam-se ainda mais onerosos. As baterias de armazenamento de energia obrigam à sua desmontagem para que se proceda à separação das células dos restantes componentes. Isto implica, portanto, que os custos do processo dependam da proveniência do material usado e se este está, ou não, contaminado com outros materiais. Neste caso, o modelo de negócio adotado pelos recicladores é cobrar uma taxa de processamento e, caso haja materiais de valor, aplica-se um crédito. Existe ainda o

risco das baterias de íão lítio acabarem em aterros se os regulamentos não forem estritamente cumpridos [7].



**Figura 1.7** - Possíveis destinos e saídas dos resíduos resultantes da indústria das baterias de íão lítio [5].

Como descrito no capítulo anterior, de um ponto de vista prático, um separador de bateria deve ser de custo reduzido, elevada absorção de eletrólito, alta estabilidade térmica, excelente retardamento da chama e força mecânica adequada. No entanto, com o esgotamento dos recursos fósseis e a consequente poluição ambiental, os polímeros renováveis são altamente motivados como alternativa aos comumente utilizados até então [16]. Exemplos de polímeros naturais como celulose e lignina estão a ser explorados neste contexto [7]. A celulose é um dos recursos mais abundantes e renováveis na Terra e é caracterizada pela elevada constante dielétrica, boa estabilidade química e estabilidade térmica superior ao comum. São estas excelentes propriedades que podem classificar este polímero como um substituto ideal para os separadores de baterias comuns [16]. Considerando os benefícios nos impactos ambientais que resultarão da abolição do uso de polímeros sintéticos na composição das membranas dos separadores, torna-se altamente desejável a sua substituição por polímeros naturais renováveis, mantendo o excelente desempenho da mesma [7].

Contudo, as baterias de íão lítio não podem ser classificadas, em termos absolutos, como amigas do ambiente – aspeto que está a ser avaliado e entendido dentro do quadro da sua implementação. Deste modo é importante que a indústria deste tipo de baterias, bem como os setores relacionados, saibam colher os benefícios ambientais da tecnologia. A associação com fontes de energia de baixo carbono é fundamental, bem como com todas as frações da cadeia de valor, desde a migração das matérias-primas até à fabricação de componentes, células e baterias e, por fim, até à sua coleta e reciclagem [6].

Ainda que não possam ser rotuladas como amigas do ambiente, as baterias de íão lítio podem tornar-se uma chave fundamental para alcançar a sustentabilidade energética à escala global. Esta afirmação não pode ser tomada como garantida, devendo ser considerado como um alvo que requer esforços em massa, políticas devidamente adaptadas e tomadas de decisões práticas e sensatas [6].

### 1.5 Objetivos

Os separadores são um constituinte fulcral no funcionamento das baterias de íão lítio e, embora representem uma pequena parte da sua estrutura, apresentam um grande inconveniente para o meio ambiente, uma vez que tem sido recorrente o uso de compostos sintéticos e/ou tóxicos no fabrico de separadores de baterias.

O trabalho realizado tem como objetivo a produção de novos separadores para baterias de cariz sustentável e mais amiga do ambiente. Deste modo optou-se pelo uso do acetato de celulose, através da preparação de membranas microporosas e a sua respetiva caracterização. Os separadores utilizados neste projeto estão contidos na classe dos separadores microporosos sendo de base polimérica. A membrana então utilizada é constituída por uma matriz polimérica porosa (na ausência de revestimento) embebida numa solução do eletrólito.

Este trabalho consistiu, então, na produção, desenvolvimento, caracterização e controle da microestrutura de um separador poroso, constituído por acetato de celulose, através da variação da razão de solventes (acetona/água) para baterias de íão lítio. De

modo a avaliar as suas propriedades, diferentes caracterizações foram realizadas na membrana, sendo por fim avaliada a sua aplicação em bateria de íão de lítio.

## 1.6 Estrutura da Tese

No capítulo 1 é realizada uma abordagem geral ao tema da dissertação, onde é explicada a constituição e funcionamento das baterias; a função, características e tipos de separadores existentes; e uma visão sobre a vertente ambiental, visando as estratégias e alternativas possíveis.

O capítulo 2 baseia-se no estado da arte dos separadores, do acetato de celulose e da aplicação deste polímero em separadores de bateria.

No capítulo 3 é descrito todo o processo experimental deste trabalho evidenciando a preparação da membrana de acetato de celulose e montagem das baterias, bem como as técnicas de caracterização da mesma.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos das diferentes amostras produzidas, através das técnicas de caracterização apresentadas no capítulo anterior.

No capítulo 5 estão redigidas as conclusões do trabalho, bem como os possíveis progressos e evoluções deste tema.



# Capítulo 2

Estado de Arte



## 2.1 Separadores

Os separadores de baterias têm origem nas primeiras experiências de Alessandro Volta [17], no final do século XVIII. Volta [17] explicou a geração de energia elétrica através da sua “pilha voltaica” usando um pano como separador, embebido numa solução de cloreto de sódio. Com o passar dos anos, a investigação científica permitiu que se conhecesse uma maior variedade de outros materiais para separadores como, por exemplo, separadores fabricados a telhas de cedro e invólucros de salsicha, papéis celulósicos, madeira, celofane, materiais não tecidos, espumas ou membranas poliméricas microporosas [1, 12]. O desenvolvimento de separadores teve o seu apogeu na segunda metade do século XX, impulsionado sobretudo pela emergente indústria química [18].

Se os separadores de baterias forem classificados pela sua estrutura e composição, estes podem ser divididos em três diferentes tipos (Figura 2.1).



Figura 2.1 - Tipos de separadores.

As membranas poliméricas microporosas atualmente utilizadas nas baterias de íão lítio têm por base materiais de poliolefina semicristalinos tais como polietileno (PE), polipropileno (PP) e as misturas de ambos como PE-PP, polietileno de elevada densidade (PEED) e polietileno de ultra elevado peso molecular (PEUEPM) [13].

Os separadores não tecido são materiais fibrosos compostos por numerosas fibras ligadas através de métodos químicos, físicos ou mecânicos. Este tipo de separador é obtido através de materiais tanto naturais como sintéticos. No caso dos primeiros

incluem-se celulosas e os seus derivados quimicamente modificados. Já no caso dos sintéticos incluem-se poliolefinas (PO), poliamida (PA), politetrafluoretileno (PTFE), polifluoreto de polivinilideno (PVDF), policloreto de vinila (PVC), poliéster, entre outros [13].

Um separador de compostos inorgânicos, ou separador de cerâmica, é um material poroso feito de partículas inorgânicas ultrafinas ligada entre si por uma quantidade mínima de aglutinante [13]. Este tipo de separadores é caracterizado por maior estabilidade térmica, química e dimensional tendo ganho, na última década, bastante interesse na aplicação em baterias secundárias [19].

A literatura recente aborda a estabilidade mecânica a longo prazo de membranas, em separadores de íão lítio sob condições normais de operação e armazenamento, tais como pressão externa na célula combinada com a pressão interna gerada pela dilatação do cátodo e do ânodo [20, 21]. Na tabela 2.1 são classificadas as atividades de desenvolvimento consoante o tipo de membrana e indicadas a informação do seu estado.

**Tabela 2.1** – Tecnologias de alguns tipos de separadores e respetivos estados de desenvolvimento (PE=polietileno; PVDF=polivinilideno; PO=poliolefina; PET=polietileno tereftalato) [22].

Tecnologia	Estado de Desenvolvimento
Membrana de cerâmica misturada molhada em PE	Desenvolvimento avançado.
Cerâmica ou PVDF fundido ou pulverizado	Comercializado. Laminação ou revestimento do eléctrodo interdependentes de processos rígidos em eléctrodos e processos de fabricação de células.
Não tecidos preenchidos por cerâmica	Implementado em veículos elétricos. Inicialização da sua comercialização.
Membranas de PO revestidas por cerâmica ou polímero	Implementado em veículos hidroelétricos e determinados setores de consumo.
Separadores nanofibrosos	Inicialização da sua comercialização.
Celulose ou papel de polímero	Comercializado.
PET não tecido	Desenvolvimento avançado.

## 2.2 Acetato de Celulose

O acetato de celulose, descoberto em 1865 por *Paul Schuetzenberger* [23], teve o seu primeiro desenvolvimento num trabalho experimental no ano de 1905 por *Camille e Henri Dreyfus* [24]. Em 1910 os irmãos abriram uma fábrica capaz de produzir três toneladas de acetato de celulose por dia, usado sobretudo como base para filme de cinema e verniz [25]. Este polímero (Figura 2.2) é fundamentalmente produzido através do processo do ácido acético [26]. O método de síntese consiste na reação da polpa da madeira com anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico, seguida de hidrólise parcial controlada, na qual o ácido e alguns grupos de ácido acético são removidos para atingir o grau requerido de acetilação [27].

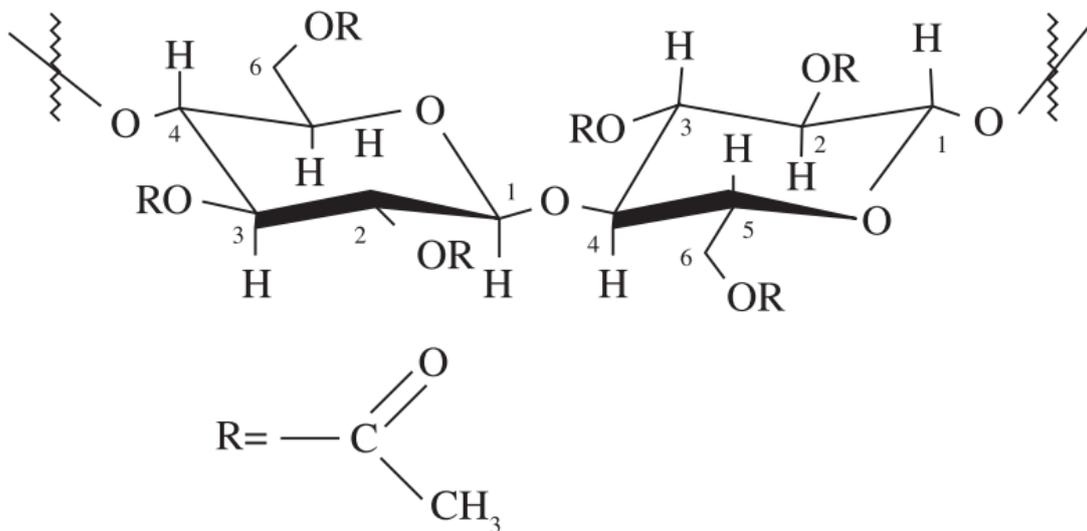


Figura 2.2 - Estrutura química do acetato de celulose [28].

A espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e determinação de características estruturais dos polímeros, sobretudo no que concerne a grupos funcionais e ligações presentes na amostra. Com o auxílio desta técnica é possível identificar as bandas características inerentes à sua composição química (tabela 2.2).

**Tabela 2.2** - Atribuições das bandas principais de absorção de infravermelho do acetato de celulose.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação química	Referências
915	O-C-C	[25]
1041-1054	C-O	[29, 30]
1234-1237	C-C-O	[25]
1428	CH <sub>2</sub>	[30]
1631	C=C	[30]
1740-1755	C=O	[25, 29-31]
3477-3600	O-H	[30, 31]

Segundo *Larrañaga, M.D. et al.* [32] o acetato de celulose está disponível nas seguintes morfologias: folha, filme ou fibra e itens moldados. Trata-se de um dos derivados da celulose com maior importância comercial, justificado pelo facto de ser um polímero neutro, bem como pelo seu baixo custo e pela sua capacidade de formação de filmes transparentes [28]. *Puls, J. et al.* [33] destacou o seu uso comercial e, na tabela 2.3, é visível cada um desses setores comerciais, os seus graus de substituição e a produção a nível global referente ao ano de 2008.

**Tabela 2.3** – Produção global de produtos baseados em acetato de celulose com aplicação comercial (t=toneladas) [33].

Aplicações	Grau de substituição	Produção (t)
Revestimentos, plásticos e filmes	2,5	41 000
Fibras têxteis	2,5	49 000
Filtros de cigarro	2,5	690 000
LCDs, filmes de fotos e têxteis	3,0	41 000

Para além do uso comercial, este material empregue em outros setores, como por exemplo o referido por *Strathmann, H.* [34] onde refere o seu uso em processos de separação por membranas tais como hemodiálise, nanofiltração e osmose inversa. *Edgar, K.J.* [35] aplicou-o em matrizes para libertação controlada de fármacos; *Liao, Z. et al.* [36] em sensores e proteção de filmes óticos; *Sridhar, S. et al.* [37] na separação de

gases e *Kobayashi et al.* [38] na preparação de filmes de alumina. Para além destes, destacam-se *Sossna, M. et al.* [39] que produziu uma membrana de microfiltração de acetato de celulose e *Fischer et al.* [40] que produziu o que denominou de “missangas de acetato de celulose”, caracterizadas pelos seus moldes esféricos, elevada porosidade e alta superfície específica como a celulose fibrosa.

## 2.3 Acetato de Celulose em Separadores

Como mais representativo de todos os derivados da celulose, o acetato de celulose apresenta como vantagens a sua boa estabilidade térmica, proteção ambiental e segurança biológica [41]. Para além destas, tem-se mostrado fundamental em variadas aplicações de filtração [16, 31, 42].

O desenvolvimento de separadores de baterias através do uso de acetato de celulose foi confirmado por *Arora, P. et al.* [12], em 2004, com a publicação no jornal científico *Chemical Reviews* sobre a sua possibilidade, juntamente com outros polímeros microporosos. No entanto, em 2002, *Liu et al.* [31] produziu membranas fibrosas ultrafinas de celulose através do processo de *electrospinning* do acetato de celulose dissolvido em acetona, ácido acético e dimetilacetamida, como esquematizado na Figura 2.3.

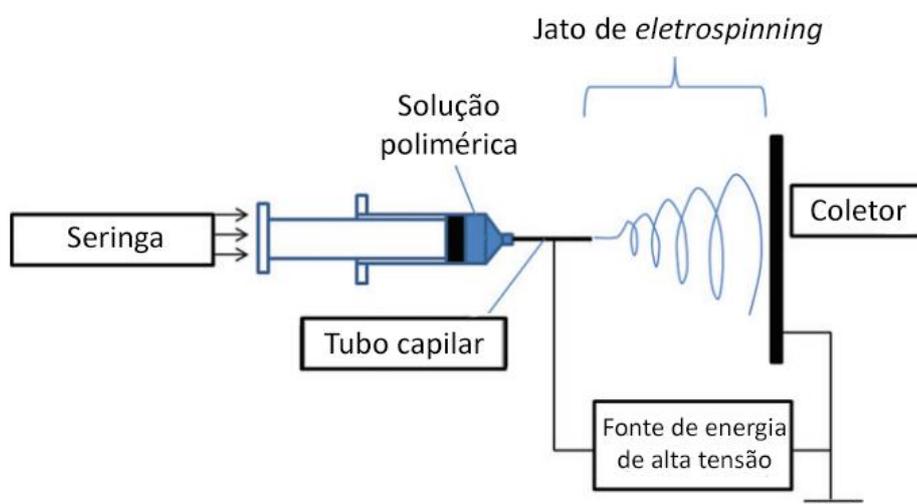
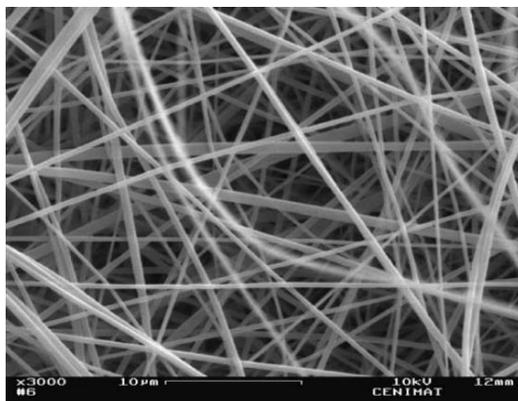


Figura 2.3 - Esquema da montagem do processo de *electrospinning* [43].

Em Portugal, mais especificamente na Universidade Nova de Lisboa, *Batista et al.* [44] produziu, em 2010, membranas de acetato de celulose também pelo processo de *electrospinning*, com recurso a uma mistura de etanol e acetona como solventes do polímero. Estas foram concebidas com o intuito da sua aplicação como separadores em dispositivos eletroquímicos mais amigos do ambiente, aos quais denominaram de “biobaterias”. Após terem sido estudadas em diferentes combinações de elétrodos de metais como ouro, prata, cobre, níquel e alumínio, estas membranas (Figura 2.4) mostraram-se vantajosas para o uso nestes dispositivos graças à sua elevada porosidade, o que lhes confere maior permeabilidade, logo, uma área catalítica também mais alta [44].



**Figura 2.4** - Imagem MEV de nanofibras de acetato de celulose obtidas pelo processo de *electrospinning* [44].

Mais recentemente, *Cui et al.* [45] explorou um composto não-tecido de celulose, renovável, de baixo custo e ambientalmente benigno, como um separador avançado para baterias de íão de lítio de alto desempenho, através da técnica de *electrospinning* seguida por um processo de revestimento por imersão. Estas baterias utilizaram um cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  e apresentaram valores de capacidade de descarga de  $151,97 \text{ mAh.g}^{-1}$  após 100 ciclos a 1C e  $128,28 \text{ mAh.g}^{-1}$  após 5 ciclos a 8C.

Já em 2018, *Chen et al.* [46] utilizou o acetato de celulose dissolvido numa mistura de dimetilformamida com acetona, para a produção de separadores sintetizados via *electrospinning* sendo que, neste caso, para o uso em baterias de íão sódio com um cátodo de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Estas baterias apresentaram valores de capacidade de descarga de  $100,1 \text{ mAh.g}^{-1}$  a uma taxa de 10C após 10000 ciclos.

# Capítulo 3

Métodos Experimentais



### 3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho recorreu-se a diferentes materiais tanto para a preparação das membranas como das baterias. As membranas foram produzidas com recurso a um polímero – o acetato de celulose, e a dois solventes – a acetona e a água. As baterias foram fabricadas com recurso a células de Swagelok, filme de cátodo – lítio fosfato de ferro com fluoreto de polivinilideno e carbono ( $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF}/\text{C}$ ), ânodo – lítio metálico, eletrólito - hexafluorofosfato de lítio ( $\text{LiPF}_6$ ) dissolvido em carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetil (DMC) e separador antecipadamente preparado e objeto de estudo.

Para a realização das membranas de acetato de celulose uma proporção de 80/20 (peso/peso) de solventes/polímero foi utilizada. Os materiais utilizados estão descritos na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Materiais utilizados na preparação das membranas e "Half-Cells".

Material	
Separador	Acetato de Celulose
Solvente	Acetona/Água
Cátodo	$\text{LiFePO}_4/\text{PVDF}/\text{C}$
Ânodo	Lítio metálico
Eletrólito	$\text{LiPF}_6$ EC/DMC
<i>Half-Cell</i>	Células de Swagelok

### 3.2 Procedimento Experimental

No procedimento experimental é descrito o processo de preparação das membranas baseadas em acetato de celulose, onde se recorre a solventes como acetona e água, bem como o processo de preparação das *half-cells* utilizadas no presente trabalho para posterior avaliação destas em baterias de ião lítio.

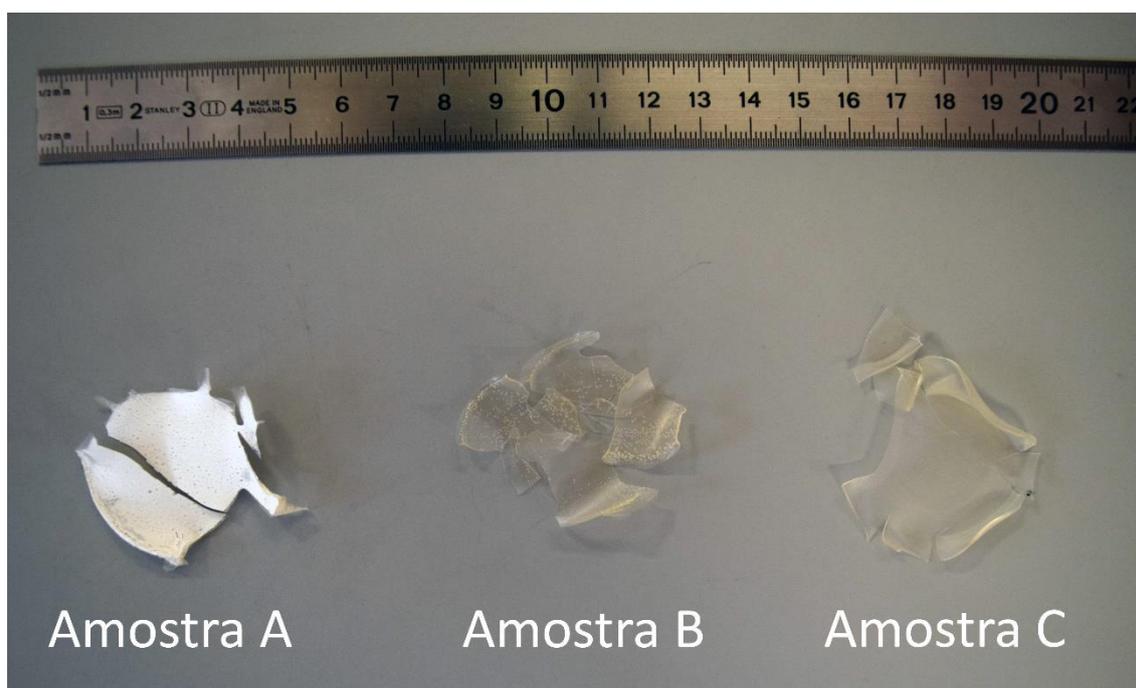
### 3.2.1 Preparação das Membranas

Para a obtenção da membrana, iniciou-se pela preparação de três diferentes amostras. Em todas elas utilizou-se o acetato de celulose, dissolvido em três diferentes misturas de solventes com o auxílio de uma placa de agitação como demonstrado na tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Composição das diferentes amostras preparadas (DMF=dimetilformamida)

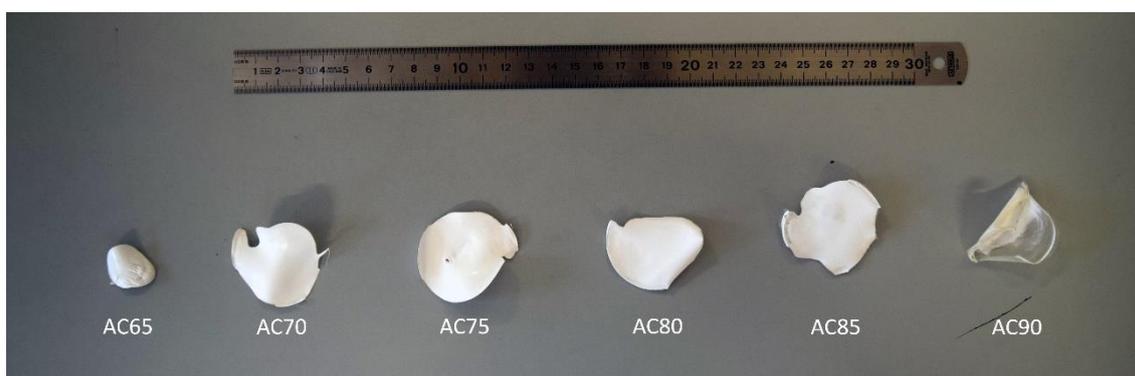
	Amostra A		Amostra B		Amostra C	
	Acetona	Água	Acetona	DMF	DMF	Acetona
Proporção (peso/peso)	75	25	75	25	75	25

As três soluções foram colocadas sobre placas de Petri de teflon e armazenadas num local fechado, seco e à temperatura ambiente, condições favoráveis a uma evaporação lenta dos solventes. Ao fim de dois dias, após evaporação total dos solventes e as membranas estarem formadas, observou-se que apenas a amostra A se apresentava como porosa e viável para o estudo de caracterização e possível uso como separador em baterias (Figura 3.1).



**Figura 3.1** - Imagem retirada às amostras preparadas com diferentes solventes.

Uma vez escolhido o par de solventes para a realização das membranas de acetato de celulose, realizou-se o estudo de diferentes razões peso por peso ideal entre a acetona e a água, para a obtenção de diferentes porosidades das membranas. Deste modo repetiu-se a preparação da amostra com a proporção de 80:20 p/p (solventes/polímero), com proporções dos solventes acetona/água de: 65/35 p/p, 70/30 p/p, 75/25 p/p, 80/20 p/p, 85/15 p/p e 90/10 p/p. A estas amostras, pela sua proporção de acetona, denominou-se AC65, AC70, AC75, AC80, AC85 e AC90, demonstrado na figura 3.2, o seu resultado após a evaporação do solvente.



**Figura 3.2** - Imagem retirada às amostras preparadas com diferentes proporções de acetona/água.

De entre as seis proporções realizadas foram selecionadas apenas as amostras AC75, AC80 e AC85 para a caracterização, por se entender serem as únicas viáveis para o estudo.

### 3.2.2 Preparação *Half-Cells*

De forma a avaliar a performance das membranas selecionadas como separador, estas foram aplicadas numa montagem de bateria *Half-Cells* de ião lítio. Entende-se por *Half-Cell* uma estrutura que contém um eletrodo condutor e um eletrólito condutor circundante [47]. Neste caso optou-se por um cátodo  $\text{LiFePO}_4$  e por uma mistura de etilenocarbonato e dimetilcarbonato (1:1) com uma solução de  $\text{LiFP}_6$  ( $1 \text{ mol/dm}^3$ ) como eletrólito. Estes componentes, juntamente com a amostra previamente preparada para ser usada como separador, são colocados na célula Swagelok (Figura 3.3) numa atmosfera controlada, inerte de argón, no interior de uma caixa de luvas.



**Figura 3.3** - Célula Swagelok.

Assim que removidas da caixa de luvas, as baterias foram revestidas com *parafilm* e avaliadas pela técnica da carga e descarga a diferentes taxas (C30 - C8), numa gama de tensão de 2,5 a 4,2 V.

### 3.3 Técnicas de Caracterização

O estudo aprofundado da viabilidade do uso das membranas preparadas como separadores de baterias de ião lítio é feito através do uso de técnicas de caracterização. Para uma análise mais cuidada e concisa é necessário o estudo, não só das propriedades eletroquímicas, como das propriedades morfológicas, estruturais, térmicas e físicas dos separadores.

#### 3.3.1 Propriedades Morfológicas

A técnica selecionada para o estudo das propriedades morfológicas do separador foi a microscopia eletrónica de varrimento (MEV). Com recurso a esta técnica será possível obter informações sobre a sua superfície e interior, assim como avaliar a microestrutura porosa desta.

##### 3.3.1.1 Microscopia eletrónica de varrimento

O microscópio eletrónico de varrimento, Figura 3.4, é utilizado na análise microestrutural de materiais sólidos, de que são exemplo os polímeros, permitindo ao utilizador obter uma imagem de fácil interpretação. É caracterizado pela elevada profundidade de foco (imagem com aspeto tridimensional) e a possibilidade de combinar

a análise microestrutural com a microanálise química, fatores que contribuem bastante para o amplo uso desta técnica [48].

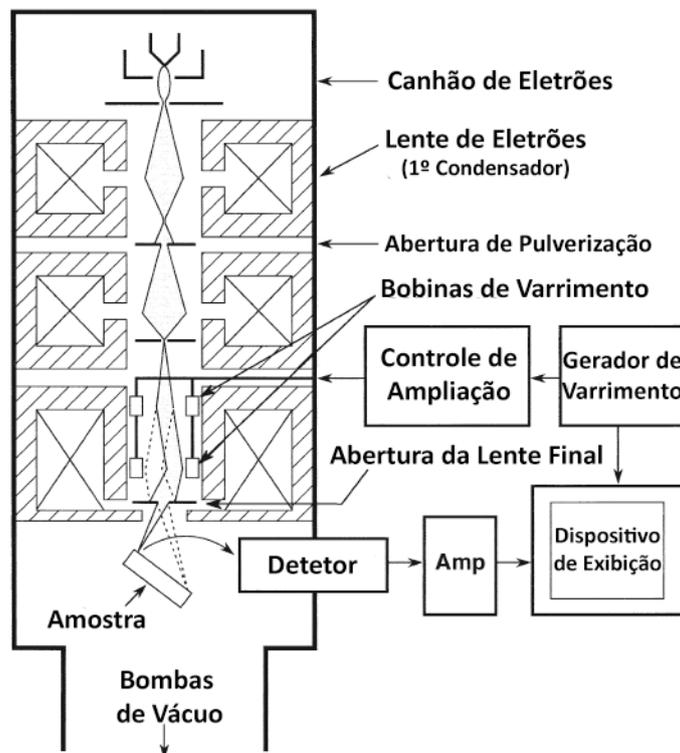


Figura 3.4 - Desenho esquemático da coluna de elétrons de um microscópio eletrônico de varrimento [49].

Em termos históricos, o estudo da técnica de varrimento teve início em 1935 com M.Knoll, mas só em 1938 se contruiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varrimento. Atualmente, este equipamento tem sido cada vez mais utilizado para a obtenção de imagens micro estruturais mais precisas [50]. No que concerne ao funcionamento do microscópio, este consiste na produção de um feixe de elétrons, pelo canhão de elétrons, que atravessa várias lentes até produzir um feixe focado, com um diâmetro reduzido, numa determinada região da amostra [49].

Neste trabalho, as membranas foram analisadas com recurso ao microscópio eletrônico de varrimento – *FEI Nova 200*, ilustrado na Figura 3.5, com uma tensão de aceleração de 10 kV para ampliações de 15 000 X.



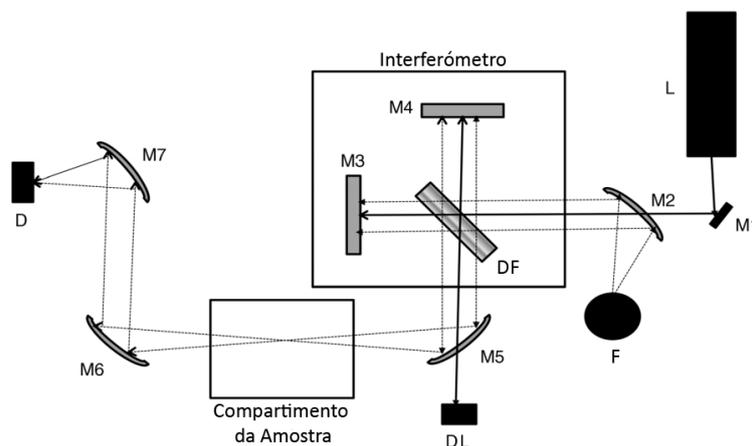
**Figura 3.5** - Microscópio eletrônico de varrimento utilizado.

### 3.3.2 Propriedades Estruturais

Pretende-se, com o estudo das propriedades estruturais do separador, entender qualitativamente a sua composição química. Para tal, recorreu-se a espectroscopia de infravermelhos de modo a avaliar as ligações químicas existentes no separador e verificar se existe alteração com a aplicação de diferentes proporções de acetona/água.

#### 3.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier

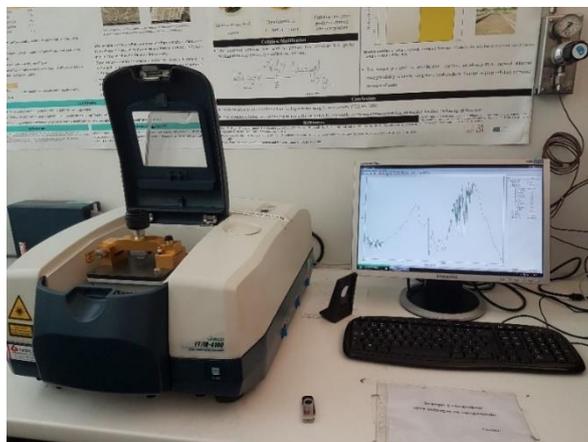
A composição química e o arranjo da ligação entre os constituintes dos materiais poliméricos podem ser obtidos através da técnica de espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (IVTF) [51]. Esta técnica é bastante utilizada para a medição da intensidade da radiação infravermelha (IV) em função da frequência ou do comprimento de onda (Figura 3.6). É um excelente método usado na análise qualitativa de uma substância, tais como as suas ligações químicas, as orientações moleculares, níveis de energia molecular e interações moleculares [52].



**Figura 3.6** - Diagrama óptico de um espectrómetro de IVTF simples (F=fonte; D=detetor; L=laser HeNe; DL=detetor de laser; DF=divisor de feixe; M1=espelho de direção do feixe; M2,M5,M6,M7=espelhos de direção do feixe para fora do eixo; M3=espelho fixo do interferómetro; M4=espelho móvel do interferómetro) [53].

Nesta técnica, parte da radiação IV que atravessa a amostra é absorvida por esta, enquanto outras são apenas transmitidas [51]. Pode ser avaliada através da identificação, no espectro resultantes, de picos de absorção e transmissão moleculares específicos, criando uma espécie de impressão digital molecular exclusiva da amostra [52]. Com o IVTF é, portanto, possível identificar materiais desconhecidos, determinar a qualidade e/ou consistência de uma amostra e, por vezes, determinar a quantidade de componentes numa mistura [51].

Neste trabalho, as amostras foram atravessadas por um feixe de radiação IV (Figura 3.7), 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.



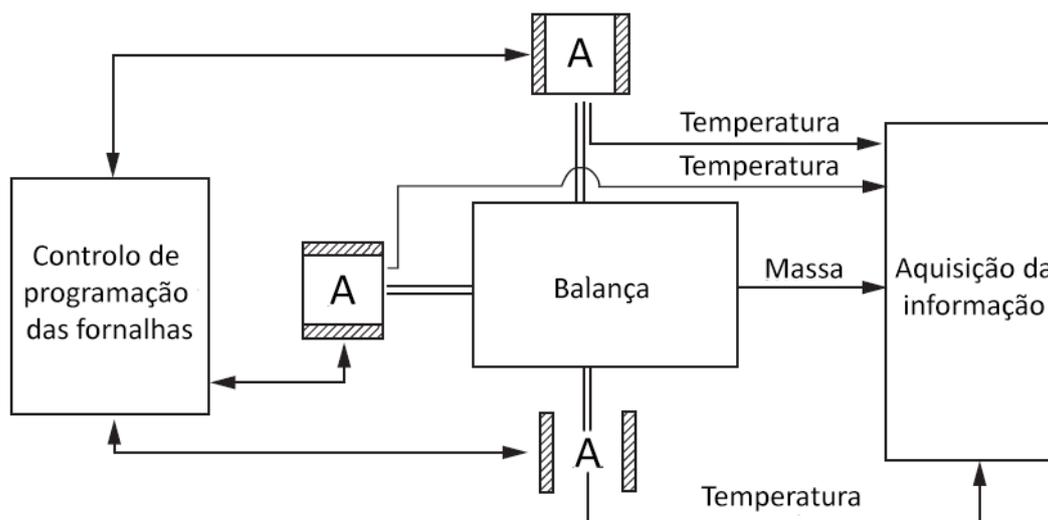
**Figura 3.7** - Equipamento de IVTF utilizado.

### 3.3.3 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas do separador dão informação relativa à sua reação quando exposto a um determinado tipo de variação da temperatura. Para tal, os separadores foram sujeitos a análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varrimento de forma a determinar e avaliar as propriedades intrínsecas aquando variada a proporção de acetona/água.

#### 3.3.3.1 Análise termogravimétrica

O uso de técnicas de análise térmicas são vantajosas em relação a outros métodos pela simplicidade de execução e por ser mais adequada a caracterização e análise cinética a partir do ponto de combustão *in-situ* [54]. A análise termogravimétrica (ATG) é, no leque técnicas utilizado para análise térmica, uma das mais usadas sobretudo para amostras de pequena dimensão, e é realizada sem limitações na transferência de calor e massa a baixas taxas de aquecimento [55]. Nesta metodologia é medida a massa do polímero de amostra em função da temperatura, ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada, numa atmosfera igualmente controlada [56]. O elemento mais importante de toda a técnica é a termobalança (Figura 3.8), sendo este capaz de medir a massa da amostra em função da temperatura e do tempo. A relação entre os seus constituintes varia de instrumento para instrumento [57].



**Figura 3.8** - Arranjo genérico dos componentes de uma termobalança (“→”=deteção de temperatura e energia da fornalha; A=amostra no interior da fornalha) [58].

Os intervalos de temperatura para análises termogravimétricas comerciais são tipicamente iguais ou superiores a 1000 °C, um limite suficientemente elevado para aplicações em polímeros. Um gás de purga que flui através da balança cria uma atmosfera. Essa atmosfera pode ser de três tipos diferentes: inerte, oxidante ou redutor (Figura 3.9) [57].



**Figura 3.9** - Tipos de atmosferas possíveis no interior de uma termobalança [57].

As amostras estudadas neste trabalho foram depositadas num cadinho de platina que, por sua vez, foi colocado num equipamento *TGA/SDTA 851e Mettler Toledo* como o representado na figura 3.10. No interior, as amostras foram sujeitas a temperaturas entre os 25 °C e os 800 °C, a uma taxa de 10 °C/min, numa atmosfera de Azoto 99,99% de pureza mínima e a um fluxo de 50 mL.min.<sup>-1</sup>.



**Figura 3.10** – Equipamento de ATG utilizado.

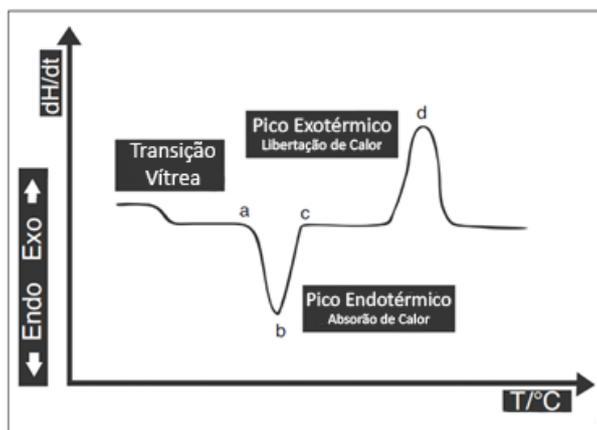
### 3.3.3.2 Calorimetria diferencial de varrimento

A análise térmica é utilizada ao longo dos últimos anos para a caracterização de polímeros [59]. A CDV, ou calorimetria diferencial de varrimento, é um exemplo de uma poderosa ferramenta de análise térmica que contribui para a compreensão do comportamento térmico dos polímeros e das propriedades termodinâmicas de biomoléculas [52, 60]. As recentes melhorias na instrumentação e software da CDV conduziram a novas oportunidades para o estudo dos efeitos da estrutura e mudanças em ambientes destes materiais [60].

A sua utilização permite a descoberta da temperatura de transição vítrea, fluxos de calor, temperatura de fusão e cristalização dos polímeros, misturas poliméricas e compósitos poliméricos [52, 59]. Tais medições fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre as alterações físicas e químicas envolvendo processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica [52].

O resultado final da utilização deste método é a curva de CDV, onde os eixos do gráfico representam o fluxo de calor ( $dH/dt$ ) e temperatura pelo tempo ( $T/^\circ\text{C}$ ), e onde existem dois tipos de fatores influenciadores – condições operacionais (como taxa de aquecimento, localização dos sensores, equipamento atmosférico e composição dos

recipientes das amostras) e características das amostras (quantidade, tamanho das partículas, solubilidade do gás, reação ao calor e condutividade térmica). A Figura 3.11 representa uma curva de CDV típica onde são representados os acontecimentos térmicos esperados neste método, ou seja, transição vítrea e os picos exo e endotérmico. Neste tipo de curva, a área sotoposta à curva é diretamente proporcional à variação da entalpia [52].



**Figura 3.11** - Curva típica de CDV com representação do começo do pico endotérmico (a); pico endotérmico (b); fim do pico endotérmico (c); e pico exotérmico [52].

Tal como na análise termogravimétrica, também nesta técnica se recorreu ao uso de um cadinho de alumínio para serem depositadas as amostras. Estes foram colocados no equipamento *Mettler 822e*, representado na figura 3.12, a uma taxa de 10 °C/min em uma atmosfera de Árgon e entre as temperaturas de 25 a 200 °C.



**Figura 3.12** - Equipamento de CDV utilizado.

### 3.3.4 Propriedades Físicas

O estudo das propriedades físicas dos separadores indica qual será a sua capacidade volumétrica com vista à absorção do eletrólito, bem como a quantidade de poros que apresenta.

#### 3.3.4.1 Porosidade

Uma das técnicas físicas de caracterização utilizada é a determinação da porosidade das amostras, dado por  $\phi$  [61]. Esta é medida através do uso de um picnómetro (figura 3.13).



**Figura 3.13** - Picnómetro utilizado.

Para determinar, então, a porosidade recorreu-se ao procedimento descrito na Figura 3.14.

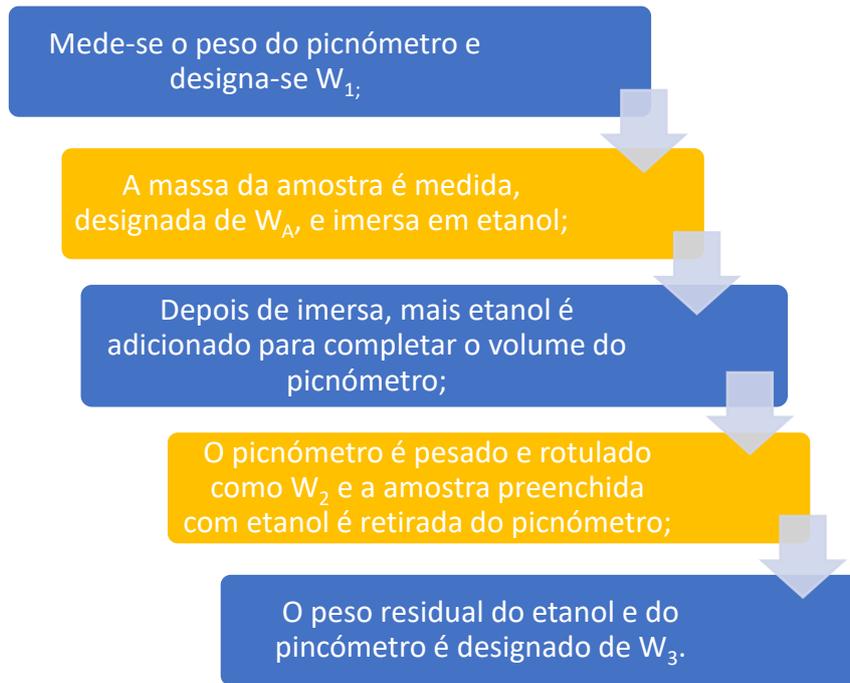


Figura 3.14 - Procedimentos experimentais para a obtenção da porosidade da membrana [61].

A porosidade da membrana é obtida através do Princípio de Arquimedes para a porosidade (equação 3.1).

$$\varepsilon = \frac{W_2 - W_3 - W_A}{W_1 - W_3} \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde  $W_1$  representa o peso do picnómetro,  $W_A$  a massa da amostra,  $W_2$  o peso do picnómetro com a amostra e o etanol no seu interior e, por fim,  $W_3$  representa o peso residual do etanol e do picnómetro após ter sido removida a amostra.

### 3.3.4.2 Uptake

*Uptake* é também uma técnica física que viabiliza o cálculo da quantidade de líquido que a amostra da membrana consegue absorver [11]. Utiliza-se a equação 3.2 para o cálculo da quantidade absorvida pela membrana.

$$Uptake = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \text{Eq. 3.2}$$

Nesta equação, a massa da amostra embebida no eletrólito é dada por  $m$  e a massa da amostra seca, sem eletrólito, é representada na equação por  $m_0$ . O espécime da membrana é imerso no eletrólito durante um determinado intervalo de tempo. Após este passo é removida a quantidade de líquido em excesso e pesada a amostra embebida [11].

### 3.3.5 Propriedades Eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas do separador e bateria são de fundamental importância para os fenômenos físico-químicos que nele ocorrerão durante o funcionamento da bateria de íon lítio.

#### 3.3.5.1 Impedância

Espetroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica não destrutiva, utilizada para entender o comportamento interfacial de sistemas eletroquímicos, mais especificamente nos processos de transferência de carga e caracterização de materiais e reatores [62, 63]. Historicamente, esta tem sido uma aposta na caracterização de diferentes sistemas eletroquímicos, tendo sido usada na compreensão da adsorção de filmes passivos e moléculas neutras sobre superfícies de eletrodos, determinação da eficiência do revestimento e no monitoramento de dispositivos de conversão de energia, como células de combustível e baterias [63].

Através da Impedância é exercida pouca influência sobre o estado do sistema, podendo, assim, dar mais informações sobre a estrutura e dinâmica da interface do eletrodo do que outras técnicas eletroquímicas convencionais [64]. As medições realizadas nesta prática podem ser realizadas em todos os sistemas em que a condução iônica prevalece sobre a eletrônica, abrangendo eletrólitos, vidros, polímeros ou dispositivos, bem como uma vasta diversidade de aplicações, como efeito da corrosão, estudo estrutural do DNA e possível diagnose do cancro da pele [62, 65, 66].

No que concerne às baterias, esta técnica tem sido frequentemente utilizada com sucesso em muitos sistemas, para estimar o estado de carga não destrutiva. Resumindo, em termos práticos ocorre a determinação da impedância da bateria através da resposta de um pequeno sinal de corrente alternada a um potencial de corrente contínua [63].

Em teoria, a impedância ( $Z$ ,  $\Omega$ ) é a razão entre a tensão elétrica aplicada e a intensidade de corrente elétrica resultante –  $U(t) / I(t)$ , como representado na equação 3.3.

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_m \cdot \sin(\omega t)}{I_m \cdot \sin(\omega t - \varphi)} = |Z|^{j\varphi} = Z' + jZ'' \quad \text{Eq. 3.3}$$

em que  $U_m$  e  $I_m$  representam as amplitudes máximas da tensão e corrente sinusoidal,  $\omega$  é a frequência angular,  $\varphi$  é a diferença de fase entre a tensão e a corrente, e  $Z'$  e  $Z''$  são respectivamente, a parte real e a imaginária da impedância  $Z$ .

No presente trabalho, as medições utilizadas nos testes de impedância foram realizadas pelo *Autolab PGSTAT 12*, num intervalo de frequências de 1 MHz e 10 mHz com uma aplicação de corrente de 10 mV, representado na figura 3.15.

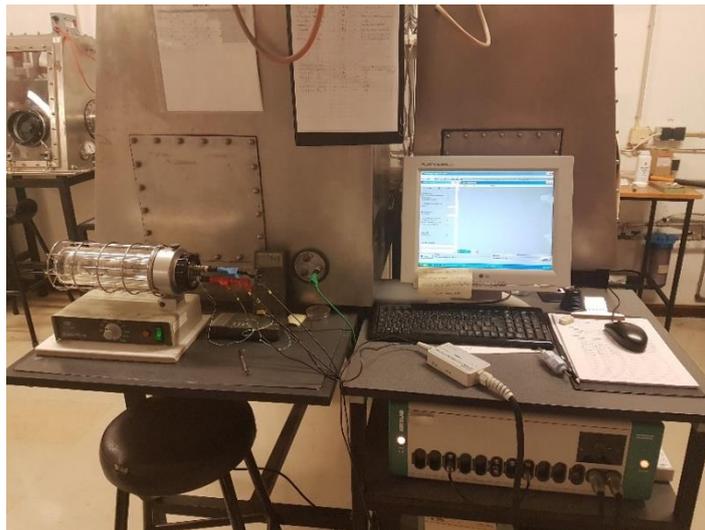


Figura 3.15 – Equipamento de impedância utilizado.

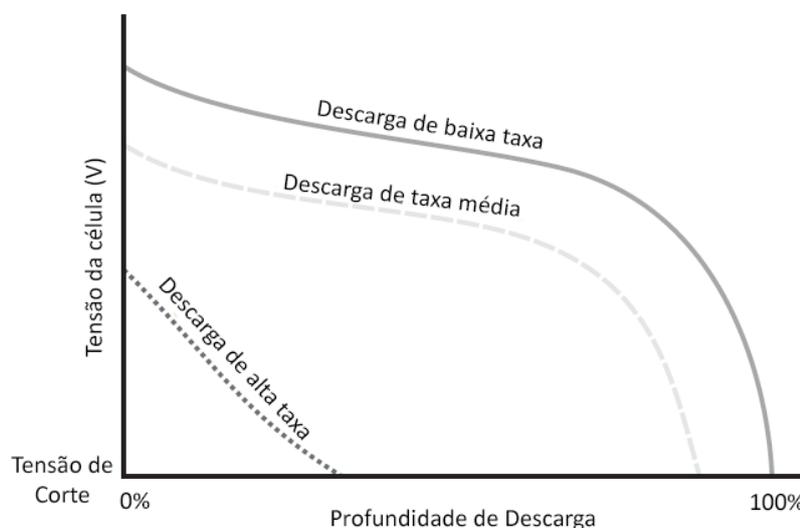
### 3.3.5.2 Ciclo de Carga e Descarga

Além de elevada segurança, potência e capacidade energética, aliadas a baixo custo, o mercado das baterias de íão lítio exige que estas apresentem um excelente ciclo de vida [67]. Este costuma ser longo, normalmente superior a quinhentos ciclos, e com uma baixa taxa de auto-descarga, habitualmente menor que 10% por mês. No entanto, a potência e capacidade energética deste tipo de baterias desvanece com a ciclagem [68].

A perda de potência é principalmente devida ao incremento na resistência interna ou impedância. Esta resistência interna causa perdas ohmicas que gastam energia, produzem calor e ainda aceleram o seu envelhecimento. Acrescido a isto, as baterias de íão lítio perdem capacidade ao longo do tempo graças à degradação dos elétrodos, bem como do eletrólito. Os mecanismos de degradação são complexos, acoplados e dependem de características específicas da célula como a sua composição química, *design* e fabrico [68].

O desempenho dinâmico de uma bateria num ciclo de carga e descarga regula a velocidade na qual a corrente pode ser colocada e retirada do armazenamento. A tensão do terminal não permanece constante durante este processo, mas sobe e desce durante cargas e descargas constantes, respetivamente. Quando uma carga ou descarga chega ao fim, a resposta da tensão transitória é resolvida em minutos, ou até segundos [68].

Para uma carga suficientemente longa, a tensão da bateria satura a um valor máximo. Nestas situações de sobrecarga, a maior parte da energia de entrada vai para perdas de calor ou reações colaterais que, por norma, se tornam prejudiciais à bateria. Por outro lado, a carga insuficiente ocorre quando a tensão desta é inferior à da tensão de corte motivada por uma descarga excessiva, causando danos à bateria. A figura 3.16 mostra um gráfico representativo de uma bateria a ser descarregada em taxas baixas, médias e altas. Como a taxa de corrente é constante, é possível traçar num gráfico a resposta da tensão em função do tempo ou da profundidade de descarga [68].

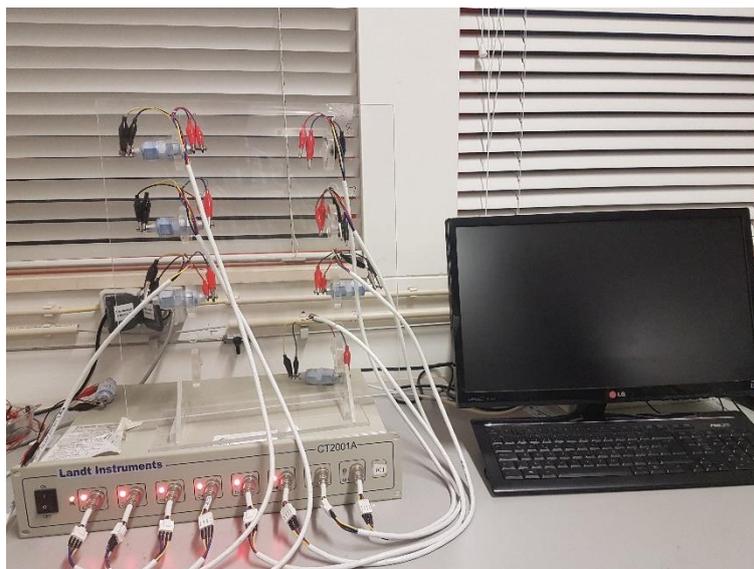


**Figura 3.16** - Exemplos de curvas de tensão para diferentes taxas de descarga [68].

A curva de baixa taxa aproxima-se do potencial de célula em equilíbrio (ou circuito aberto). A melhor curva de potencial de circuito aberto é plana, paralela a uma ampla faixa do eixo da profundidade de descarga, de modo a que permaneça essencialmente constante durante a descarga, simplificando o projeto e reduzindo o custo do circuito de regulação e tensão associada. Já a curva de média taxa de descarga é uma redução da anterior devido a perdas ohmicas ao longo de toda a faixa de profundidade de descarga e perdas cinéticas de transferência de carga. No caso da alta taxa de descarga a tensão cai rapidamente, de modo que somente uma fração da capacidade pode ser utilizada em altas taxas de descarga [68].

Ao longo dos ciclos, o valor da tensão elétrica da bateria aumenta ou diminui, consoante o seu estado de carga e descarga, possibilitando determinar a sua capacidade efetiva de armazenamento [69]. O teste é realizado por diferentes taxas,  $nC$  e  $C/n$ , representando uma corrente de carga e descarga, onde  $n$  corresponde ao tempo de um período de carga e descarga, e  $C$  à capacidade teórica de armazenamento do material ativo associado ao eletrodo que o material pode armazenar [70]. São medidos os valores da tensão da bateria durante um determinado tempo, em número de ciclos estipulados, enquanto é aplicada uma corrente constante. [71, 72]. Deste modo é calculada a capacidade específica de armazenamento da bateria, em  $\text{mAh.g}^{-1}$  [73].

Neste trabalho, os ciclos de carga e descarga foram efetuados num galvanostato *Landt Instrument CT2001A* (Figura 3.17). De forma a estabilizar a bateria, antes da realização dos ensaios, foram estipuladas 2 horas de tempo de descanso para uniformizar a impregnação do eletrólito no separador em estudo. As medidas galvanostáticas foram realizadas em intervalos de tensão de 2,5 e 4,2 V com a aplicação de diferentes taxas de carga e descarga. Estas taxas, onde  $C$  representa a capacidade teórica do  $\text{LiFePO}_4$  ( $170 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), foram de  $C30$ ,  $C25$ ,  $C20$ ,  $C10$  e  $C8$ .



**Figura 3.17** - Galvanostato utilizado para medições dos processos de carga e descarga.

### 3.3.5.3 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica aplicada globalmente no estudo de processos eletroquímicos, normalmente como um ponto de partida inicial para uma determinada investigação [74]. Esta técnica comprime um grupo de métodos eletroanalíticos em que a informação analítica é obtida através da medição da corrente como uma junção do potencial aplicado, sob condições que promovem a polarização de um indicador [75]. Sucintamente, as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são conseguidas a partir do registo de curvas corrente-potencial, feitas durante o processo de eletrólise dessa espécie numa célula eletroquímica constituída por, pelo menos dois elétrodos, sendo um deles um elétrodo de trabalho e o outro um elétrodo de referência [75, 76].

Esta metodologia pode subdividir-se em voltametria hidrodinâmica, voltametria de pulso (normal ou diferencial), voltametria de alta frequência e alta velocidade, voltametria cíclica, entre outros [75]. No que concerne à voltametria cíclica, é a técnica eletroquímica mais comum entre especialistas e não especialistas da eletroquímica, podendo ainda ser usada por químicos, físicos e também biólogos para fins não analíticos. Esta envolve o varrimento do potencial aplicado a um elétrodo de trabalho segundo a forma de onda triangular e o monitoramento do fluxo de corrente resultante. A resposta

dada provê uma visão clara e direta sobre a energia das reações redução-oxidação, a dinâmica e reversibilidade da transferência de eletrões, tais como as taxas de reações químicas acopladas [75, 77].

Em termos práticos, esta técnica utiliza uma bateria *half-cell*, composta por um eléctrodo de trabalho, um contra eléctrodo e um eléctrodo de referência. A configuração desta bateria evita a polarização do eléctrodo de referência, obtendo uma distribuição regular do potencial aplicado entre o eléctrodo de trabalho e de referência. O teste é efetuado através da variação do potencial entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, onde se procede à medição do fluxo de corrente eléctrica entre o eléctrodo de trabalho e o contra eléctrodo [69]. O resultado obtido é um voltamograma e a sua análise permite inferir que a reação de oxidação ocorre pela corrente anódica, através do varrimento inicial, com direção positiva, e que, por outro lado, a reação de redução é induzida pelo varrimento reverso, com direção negativa [78].

No presente trabalho, a voltametria do separador foi realizada numa gaiola de Faraday (Figura 3.18), no interior de uma caixa de luvas com um ambiente controlado. Para a aquisição dos dados o equipamento Autolab PGSTAT12 foi utilizado num intervalo de potencial 2,5 e 4,5 V a uma taxa de  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 3.18** - Gaiola de Faraday utilizada.



# Capítulo 4

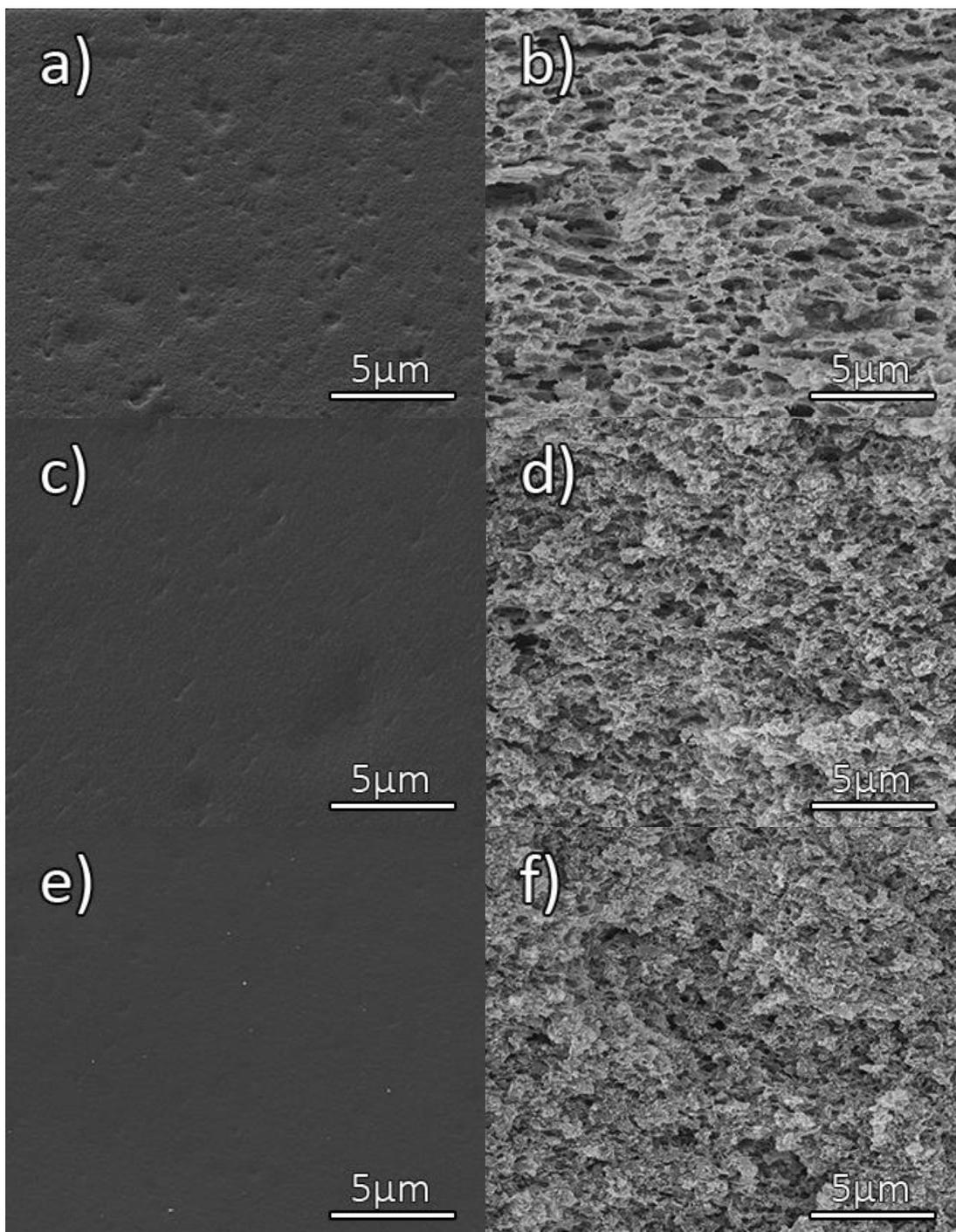
## Resultados e Discussão



## 4.1 Caracterização Morfológica

De forma a avaliar a morfologia da superfície e do interior dos separadores preparados recorreu-se à técnica de microscopia MEV.

Na figura 4.1 estão representadas as imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento. Esta permite avaliar a morfologia das três diferentes amostras, com as diferentes proporções de acetona/água, e conclui-se que, em todas, é influenciada pela temperatura de evaporação dos solventes. Uma vez que o processo de secagem fora feito no interior de um forno à temperatura ambiente, ocorreu evaporação lenta dos solventes possibilitando a que os espaços desocupados por estes não fossem ocupados pelo polímero, formando poros na membrana. Através das imagens obtidas pela técnica de MEV, é possível verificar que foram obtidas diferentes porosidades nas membranas, variando assim a área superficial e a razão área superficial/volume das mesmas, tornando-se favorável à ocorrência de reações eletroquímicas e utilização como separador.



**Figura 4.1** - Imagens MEV da superfície e da secção transversal dos separadores preparados.

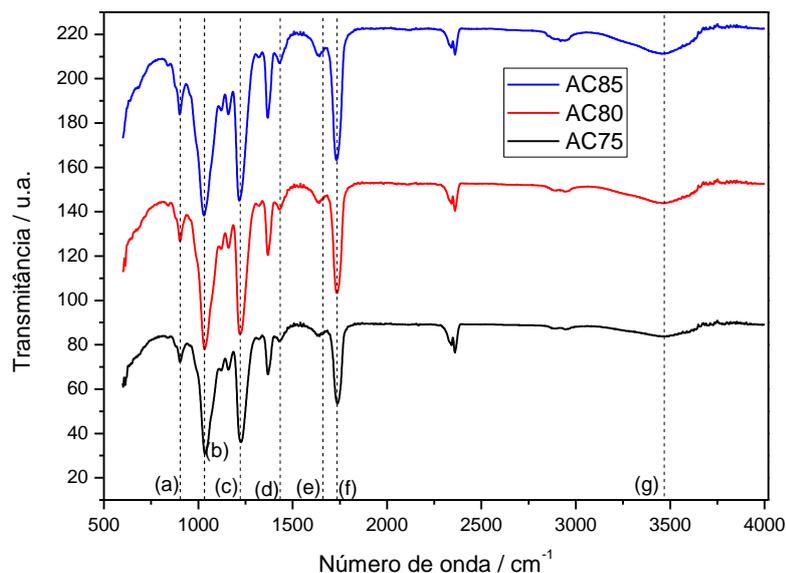
As imagens 4.1 a), 4.1 c) e 4.1 e) correspondem à superfície das membranas AC75, AC80 e AC85, respetivamente. As imagens 4.1 b), 4.1 d) e 4.1 f) correspondem ao corte da secção transversal das amostras AC75, AC80 e AC85, respetivamente. Pela avaliação dos resultados é possível inferir que quanto menor a quantidade de acetona utilizada na preparação da membrana, maior será o tamanho dos poros. Esta tendência é visível não

só pelas imagens de secção transversal como também pelas de superfície. Não são visíveis quaisquer presenças de aglomerados indicando uma boa dispersão do polímero no solvente. A estrutura porosa apresenta interconectividade entre os poros em todas as amostras, facto este que é imprescindível para a utilização como separador de baterias.

## 4.2 Caracterização Estrutural

A análise estrutural das ligações químicas do separador foi realizada pela espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier.

Os resultados obtidos para as amostras realizadas através do acetato de celulose deram origem ao gráfico da figura 4.2, onde são visíveis as bandas características das ligações associadas à sua composição química.



**Figura 4.2** - Espectro de infravermelho para os separadores preparados.

Em primeira análise do espectro de infravermelho é visível a presença das bandas de absorção características do acetato de celulose como a do C=O a  $1739\text{ cm}^{-1}$  e a do O-H a  $3480\text{ cm}^{-1}$ . Também estão representados os grupos funcionais C=C a  $1631\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  a  $1429\text{ cm}^{-1}$ , C-C-O a  $1227\text{ cm}^{-1}$ , C-O a  $1034\text{ cm}^{-1}$  e o grupo funcional O-C-C a  $903\text{ cm}^{-1}$ . Verifica-se que com a alteração das proporções de acetona/água não é visível qualquer

alteração nas bandas características do acetato de celulose e não se verifica qualquer formação de novas ligações.

### 4.3 Caracterização Térmica

A temperatura é também um fator influente no funcionamento de uma bateria de íão lítio e, deste modo, recorreu-se à análise termogravimétrica e à técnica de calorimetria diferencial de varrimento para avaliar características das amostras de separador.

A análise termogravimétrica foi utilizada para estimar a estabilidade térmica das amostras e determinar a que temperatura se inicia a sua degradação. O gráfico da figura 4.3 representa a variação da massa das amostras em função da temperatura.

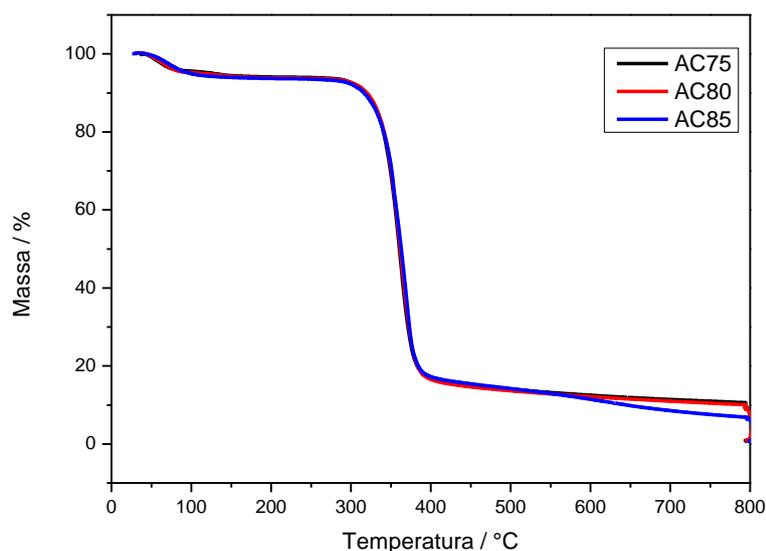
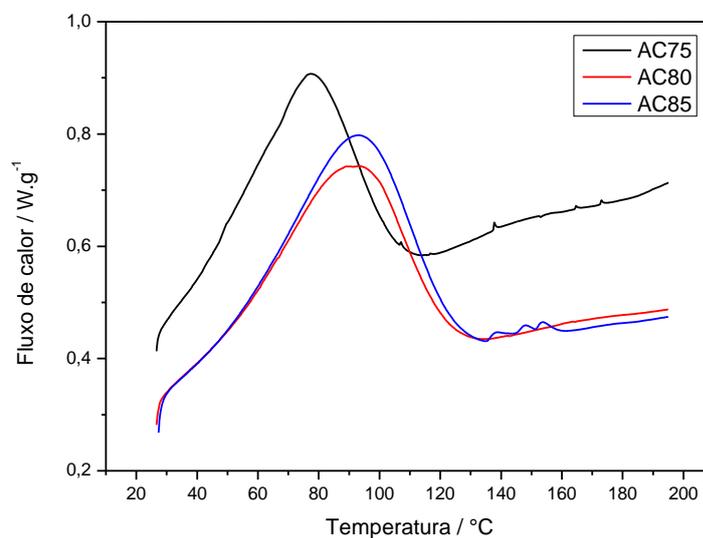


Figura 4.3 - Curva da análise termogravimétrica dos separadores preparados.

Pelos resultados é possível aferir que as amostras apresentam duas rampas de degradação. A primeira ocorre aproximadamente aos 100 °C, com uma variação de 5% de massa das amostras. Esta perda de massa é justificada pela evaporação da água contida nas amostras. A segunda ocorrência de degradação é a mais significativa e ocorre aos 339 °C, denominada de temperatura *on-set*, ou seja, temperatura de degradação das

amostras. A degradação do acetato de celulose é comprovada por outros autores como *Wypich G.* [25] indicando assim que o facto de utilizar-se estes solventes em nada altera a temperatura de degradação das amostras preparadas. A partir dos 450 °C estas estão completamente degradadas e a massa detetada pelo equipamento representa os resíduos do polímero. Comparando as diferentes amostras verifica-se que todas apresentam a mesma resposta e, como tal, a alteração dos diferentes rácios de acetona/água não influencia a degradação térmica do acetato de celulose.

Recorreu-se à calorimetria diferencial de varrimento (CDV) para avaliar as propriedades térmicas das amostras nomeadamente da existência de picos de fusão, transições vítreas ou mesmo de cristalização. Para esta técnica foram então depositadas as amostras em cadinhos previamente pesados e perfurados, para permitir a libertação de gases durante o aquecimento. Após isto, estes foram selados e através de uma nova pesagem, calculou-se a massa de cada uma das amostras. Em seguida colocou-se cada conjunto no equipamento especificado no capítulo 3, sujeitos sob um fluxo de atmosfera de Árgon, a uma velocidade de 10 °C/min, até os 200 °C. Os resultados estão apresentados num gráfico do fluxo de calor em função da temperatura, na figura 4.4.



**Figura 4.4** - Curvas da CDV dos separadores preparados.

No gráfico, o pico de fluxo de calor apresentado corresponde à libertação da água das membranas, como retrata em *Sousa, M. et al.* [79]. Segundo o autor, o pico é mais

intenso e mais largo quando há maior quantidade de água na membrana [79]. Nos resultados obtidos, embora a largura dos picos não apresente grandes diferenças entre eles, é perceptível que o separador com maior concentração de água, o AC75, apresenta um pico ligeiramente mais intenso.

## 4.4 Caracterização Física

As propriedades físicas do separador com relevância para o trabalho foram realizadas e baseiam-se na determinação da percentagem de poros das diferentes membranas e na quantidade de electrólito que estas efetivamente absorvem, ou seja, avaliou-se a porosidade e o *uptake*.

Tal como descrito no Capítulo 3, para cada uma das três amostras, iniciou-se a pesagem separada do picnómetro, dado como  $W_1$ , e da amostra, dada por  $W_A$ . Em seguida, pela ordem de tarefas, preencheu-se a maior parte do picnómetro com etanol onde foi submersa a amostra e preencheu-se com etanol até à marca de medição com o auxílio de um conta-gotas.

Os resultados desta etapa indicam, após a pesagem de todo o conjunto, o valor de  $W_2$  e, assim que deste é retirada a amostra, uma nova pesagem indica-nos o valor de  $W_3$ . Este processo é realizado de igual modo para as três amostras e os valores obtidos estão descritos na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Resultados das medições obtidas para o cálculo da porosidade das membranas.

<b>Massas das Amostras (g)</b>			
	AC75	AC80	AC85
$W_A$	0,00727	0,00489	0,00418
$W_1$	115,52	115,4882	115,5555
$W_2$	115,521	115,4839	115,5523
$W_3$	115,2564	115,3386	115,4286

Após o registo das massas torna-se possível, com recurso à equação 3.1, o cálculo da porosidade de cada uma das amostras. Na tabela 4.2 estão representados os valores da porosidade das amostras “POR” e o respetivo valor percentual da porosidade “POR %” de cada amostra.

**Tabela 4.2** - Resultados da porosidade para cada uma das amostras preparadas.

<b>Porosidade das Amostras</b>			
	AC75	AC80	AC85
<b>POR</b>	0,977	0,938	0,942
<b>POR %</b>	97,7 ± 5	93,8 ± 5	94,2 ± 5

Os valores obtidos neste parâmetro indicam uma elevada porosidade em todas as amostras, com valores entre os 94% e os 98%. É então verificado, pela análise dos resultados, que com a variação da proporção de acetona é possível controlar a porosidade da amostra. Os resultados indicam que uma menor proporção de acetona em água favorece uma maior percentagem de poros na amostra. Este facto explica também os resultados obtidos do CDV onde se verifica que a membrana AC75 apresentar maior quantidade de água face às restantes membranas. A maior porosidade por parte da amostra AC75 permite uma maior possibilidade de entrada da água no interior da sua estrutura.

A interação das moléculas do eletrólito e das cadeias do acetato de celulose resultam no aumento de volume do polímero e consequente dilatação da membrana [80]. Na adição da solução de eletrólito para realização da técnica de *uptake* as membranas aumentam o seu volume sem partir como seria esperado, uma vez que apresentaram estabilidade mecânica. A figura 4.5 representa o gráfico de absorção do eletrólito em função do tempo de imersão, para as membranas preparadas. Os resultados obtidos exibem a rápida absorção por parte de todas as membranas, sendo que grande parte desta ocorre nos primeiros 5 minutos de imersão.

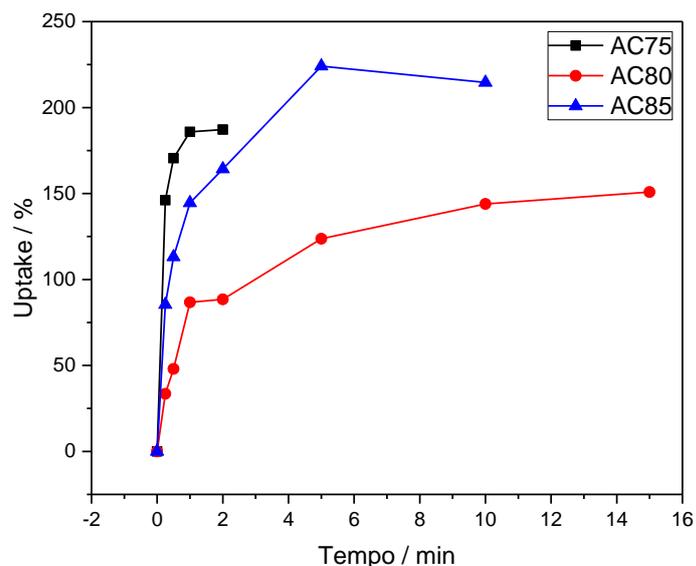


Figura 4.5 - Gráfico do *uptake* dos separadores preparados.

Ao comparar os resultados das diferentes amostras, percebe-se que a membrana AC75 tem um tempo de *uptake* mais curto que as restantes. Este processo ocorre ao fim de dois minutos de imersão no eletrólito devido ao facto de esta gelificar, porém, esta alteração morfológica não inviabiliza o seu uso como separador numa bateria. Verifica-se também que a amostra AC80 não absorve tanta quantidade de eletrólito, comparativamente à amostra AC85. É demonstrado que a amostra AC85 apresenta maior valor de *uptake*, cerca de 225 % o que, comparativamente às restantes amostras (190 % para a AC75 e 130 % para AC80), demonstra que esta consegue absorver maior quantidade de eletrólito.

## 4.5 Caracterização Eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica dos separadores realizaram-se ensaios de impedância e também ensaios de voltametria cíclica. Para avaliar a performance das baterias recorreu-se à medição dos ciclos de carga e descarga assim como à medição das impedâncias antes e depois destas ciclarem.

A técnica de voltametria cíclica (VC) foi utilizada para cada uma das amostras onde foi aplicado o potencial entre os elétrodos da bateria, com velocidade constante, que no caso dos separadores não deverá ocorrer uma variação na taxa de varrimento [81]. O gráfico obtido pela voltametria apresenta, como variáveis da curva, a corrente (eixo dos yy) e a tensão (eixo dos xx), denominando-se voltamograma.

A corrente é dependente de duas etapas no processo global: o movimento do material eletroativo (ião de lítio) e a reação de transferência de eletrões [82]. Assim sendo, quando se aplica o potencial num eléctrodo de referência espera-se que, graças às reações de oxidação-redução, o gráfico resultante apresente um pico de corrente e assim garanta a estabilidade eletroquímica do componente, dentro dos valores de tensão de operação de uma bateria. No entanto, no normal funcionamento de uma bateria, o separador não sofre estas reações de oxidação-redução pelo que o gráfico da voltametria não deverá indicar picos de corrente nos valores de tensão referidos. Sendo as amostras preparadas para serem aplicadas em separadores, estas deverão ser estáveis na gama de funcionamento da bateria – 2,5 e 4,2 V. Após a realização da técnica de VC (Figura 4.6) é possível aferir que as membranas preparadas não apresentam qualquer pico relativo a oxidação nem redução, demonstrando a sua aplicabilidade como separador de baterias.

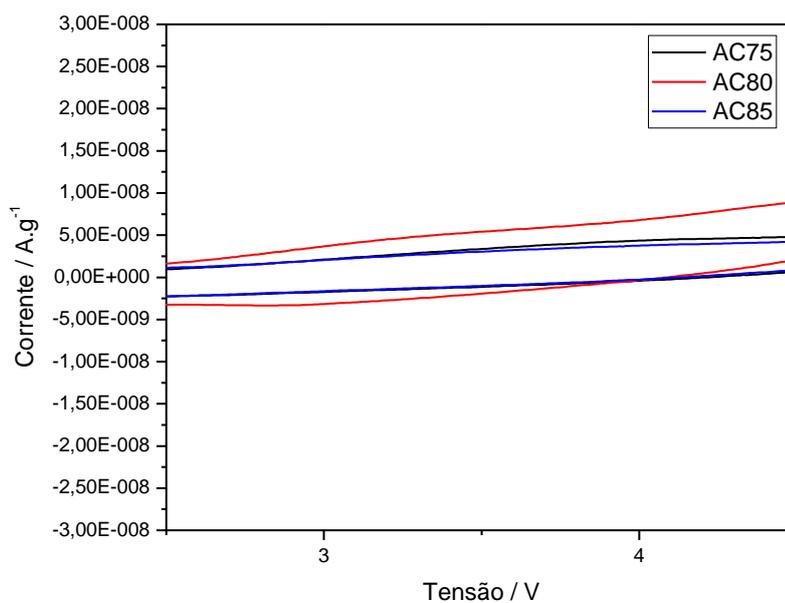
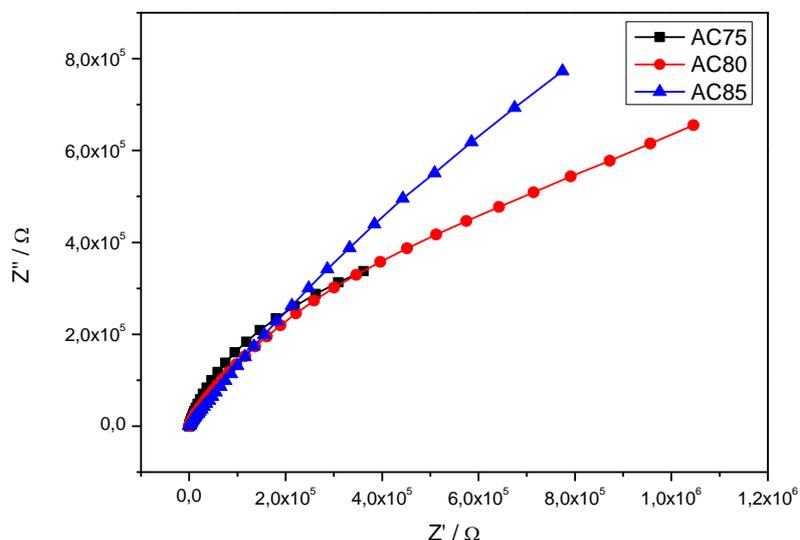


Figura 4.6 - Curvas da voltametria cíclica dos separadores preparados.

A curva de Nyquist da figura 4.7 apresenta os valores de impedância obtidos para os diferentes separadores (na presença do eletrólito) à temperatura ambiente.



**Figura 4.7** – Curvas de Nyquist dos separadores preparados.

Como é possível verificar pelos dados obtidos, as curvas de impedância não apresentam semicírculos o que indica a difusão de íons a todas as frequências, pelos três separadores estudados. Através dos resultados obtidos pela espectroscopia de impedância dos diferentes separadores, foi possível obter os valores da condutividade iônica dos mesmos (tabela 4.3).

**Tabela 4.3** - Condutividade iônica obtida para os separadores desenvolvidos.

Condutividade Iônica do Separador ( $s.cm^{-1}$ )	
AC75	$9,108 \times 10^{-8}$
AC80	$9,071 \times 10^{-8}$
AC85	$18,96 \times 10^{-8}$

Na análise dos resultados verifica-se de que o separador AC85 apresenta melhores valores de condutividade iônica quando comparado com os separadores AC75 e AC80.

Este facto é devido à elevada capacidade de o separador AC85 absorver o eletrólito, como verificado anteriormente na análise dos resultados de *uptake*.

Após a montagem dos vários separadores em estudo nas baterias de ião lítio, foram realizados ensaios de impedância antes e depois das baterias serem sujeitas aos ciclos de carga e descarga.

Os resultados de impedância obtidos estão representados no gráfico de Nyquist da Figura 4.8.

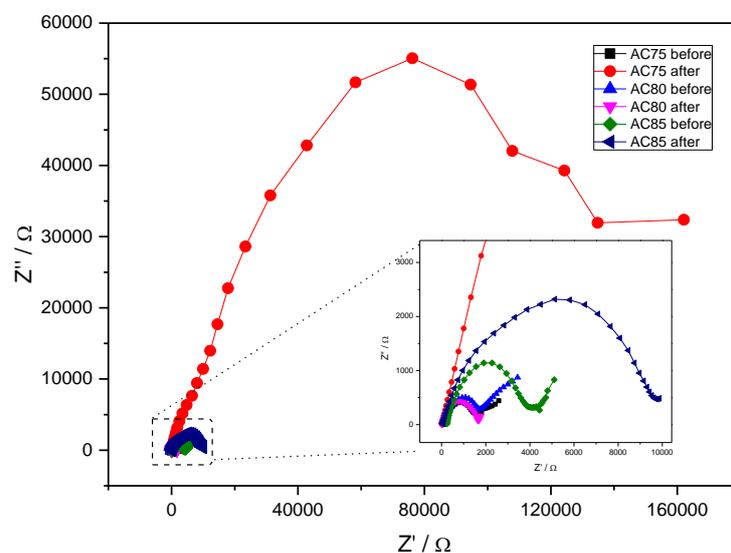


Figura 4.8 – Curvas de Nyquist das baterias montadas.

Na análise do gráfico Nyquist é possível verificar a presença de um semicírculo para a zona das altas frequências, seguido de uma variação linear no intervalo de baixas frequências, para todas as baterias com os diferentes separadores. Na comparação dos resultados de impedância para as baterias antes e depois de realizarem os ciclos de carga e descarga é possível aferir que o facto de as baterias realizarem os ciclos aumenta o valor de impedância. Esta impedância é verificada na interceção do semicírculo com o eixo da origem. Este facto tem origem na formação de uma interface eletrólito-sólido (SEI - *Solid-Electrolyte Interface*), formada na superfície do cátodo, que corresponde à resistência de migração dos iões de lítio através da interface eletrólito-sólido [83, 84]. Para cada uma das baterias com os diferentes separadores foi registado o valor da

resistência SEI e apresentado na Tabela 4.4. No caso da variação linear pode ser considerada como impedância de Warburg e está associada à difusão de íons de lítio na maior parte do material ativo [83].

**Tabela 4.4** - Resistência SEI obtida para as baterias preparadas.

Resistência SEI Bateria (ohm)		
	Antes dos Ciclos	Depois dos Ciclos
<b>AC75</b>	$1,5625 \times 10^3$	$1,54631 \times 10^5$
<b>AC80</b>	$1,5911 \times 10^3$	$1,81371 \times 10^3$
<b>AC85</b>	$3,7778 \times 10^3$	$1,02104 \times 10^4$

Verifica-se que as resistências das baterias são próximas antes destas passarem pelos processos sucessivos de carga e descarga. Contudo, a ocorrência da ciclagem resultou num incremento dos valores das resistências, sobretudo na bateria que utiliza o separador AC75 onde o aumento foi mais significativo.

Os ensaios de ciclos de carga e descarga foram realizados para que se pudesse avaliar a performance dos separadores nas baterias de íon lítio. Pretende-se, então, verificar se os separadores em estudo influenciam os ciclos de carga e descarga das respetivas baterias, nomeadamente se podem ser aplicados às diferentes taxas selecionadas, assim como a sua influenciam na capacidade total da bateria.

Nos gráficos da figura 4.9 estão apresentados três ciclos dos perfis de carga e descarga de cada um dos separadores estudados, realizados à taxa de C30 e com tensões inseridas num intervalo de 2,5 e 4,2V.

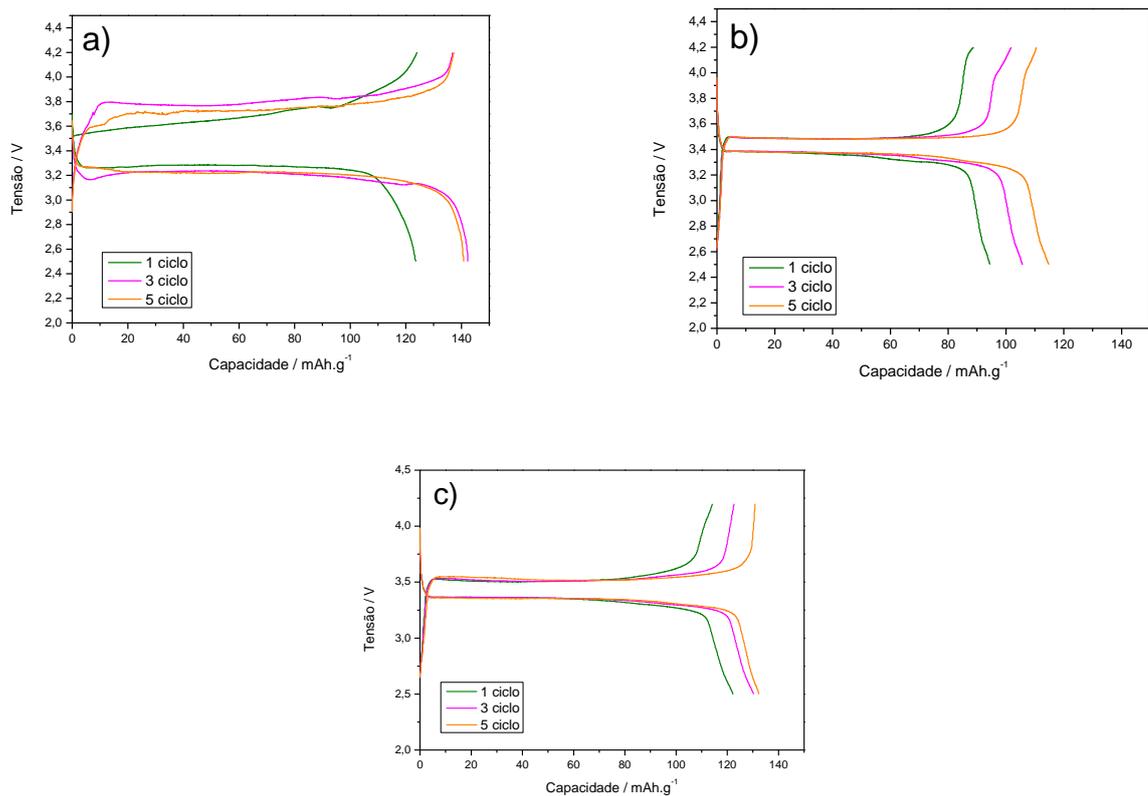


Figura 4.9 - Perfis de carga e descarga das baterias montadas.

Analisando os perfis de carga e descarga, todos são caracterizados pela existência de dois *plateaus* que variam entre tensões de 3,1 e 3,8 V, representando o comportamento eletroquímico típico do  $\text{LiFePO}_4$ , ou seja, o processo cíclico reversível de carga e descarga [85]. Estes perfis correspondem ao primeiro, terceiro e quinto ciclos da taxa C30. Prevendo um uso e bateria regular, espera-se que a zona de *plateaus* seja bem definida o que, ao contrário das baterias com os separadores AC80 e AC85 (figura 4.9 b e c), não acontece na bateria com o separador AC75 (figura 4.9 a). Esta característica representa, então, uma maior estabilidade das baterias que usam os separadores AC80 e AC85.

É possível também observar uma maior simetria dos picos de carga e descarga, nos três ciclos representados nos respectivos gráficos, nas baterias com os separadores AC80 e AC85. O mesmo não acontece para a bateria com o separador AC75, onde se verifica uma assimetria nos perfis de carga e descarga.

Verifica-se uma tendência de aumento da capacidade da bateria, à medida que são realizados os ciclos. No quinto ciclo da taxa C30, as capacidades de descarga da bateria

são de  $142 \text{ mAh.g}^{-1}$ ,  $115 \text{ mAh.g}^{-1}$  e  $132 \text{ mAh.g}^{-1}$  para as baterias com os separadores AC75, AC80 e AC85, respetivamente.

Nos gráficos da figura 4.10 estão representadas a capacidade de descarga de cada uma das baterias estudadas, para taxas entre C30 e C8.

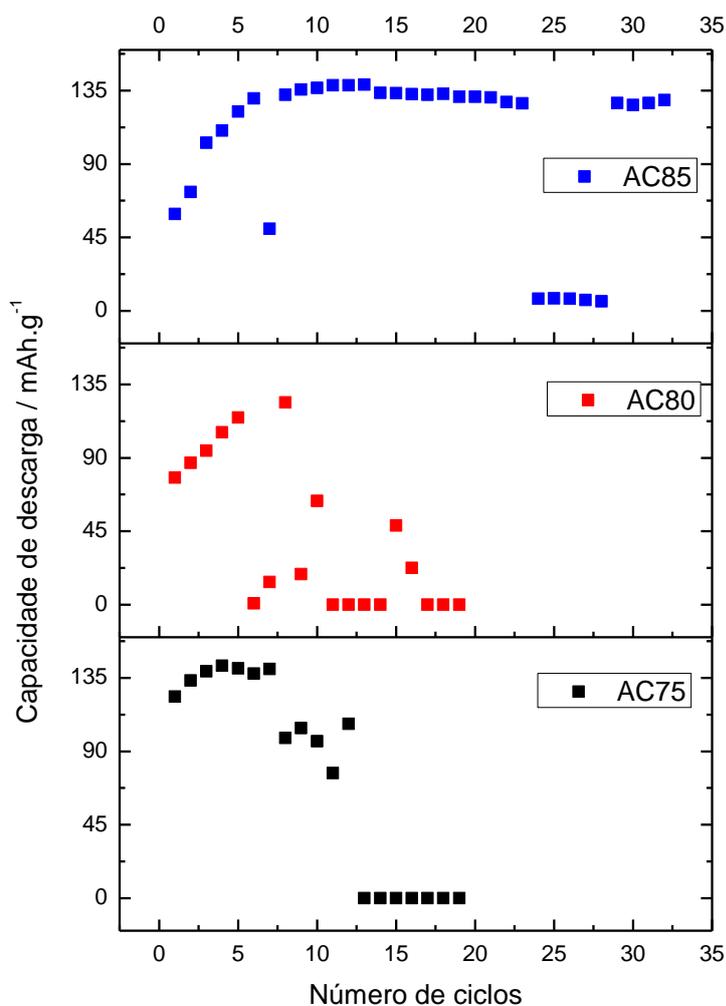


Figura 4.10 - Gráfico da capacidade de descarga das baterias montadas.

Comparando a capacidade de descarga das três baterias, a bateria com o separador AC75, ao contrário das restantes, apresenta valores elevados desde o primeiro ciclo de carga e descarga. Isto acontece porque o separador desta bateria absorve o eletrólito em menos tempo que as restantes, como visto na técnica de *uptake*, ou seja, a difusão dos iões nas reações adjacentes aos processos de carga e descarga é bastante maior.

Contudo, embora a capacidade de descarga atingisse valores mais altos logo desde o primeiro ciclo para a bateria com o separador AC75, à taxa C25 ocorreu a perda drástica da sua capacidade de descarga, sendo que para as taxas seguintes o seu valor foi sempre igual a zero. O mesmo sucedeu na bateria com o separador AC80. Este facto deve-se tanto à elevada resistência da bateria com o separador AC75 ( $1,54 \times 10^5 \Omega$ ) e no caso da bateria com o separador AC80, é devido à pouca capacidade de *uptake* face às restantes.

A bateria com o separador AC85 demonstrou ser a bateria mais eficiente, uma vez que manteve os valores máximos da sua capacidade de descarga às diferentes taxas. Isto apenas não foi verificado para a taxa C8 onde o valor é de  $7 \text{ mAh.g}^{-1}$ . No entanto, após a taxa C8, foi executado um ponto de recuperação durante 4 ciclos a uma taxa C30 e à qual a bateria recuperou o valor inicial. Estes resultados são apoiados pela boa condutividade iónica deste separador em comparação com os restantes e a grande capacidade de *uptake*.

# Capítulo 5

Conclusão e Trabalho Futuro



## 5.1 Conclusão

O armazenamento de energia elétrica é uma temática abrangente, recente e em expansão. O presente trabalho pretende fornecer o seu contributo para essa temática uma vez que é desenvolvido o estudo de um constituinte fundamental da bateria – o separador.

O principal objetivo passou por demonstrar a viabilidade do uso de um polímero natural, mais amigo do ambiente, como separador de uma bateria de íão lítio. Deste modo, foram preparados novos separadores de baterias baseados no acetato de celulose e realizou-se a respetiva caracterização morfológica, estrutural, térmica, física e eletroquímica.

A análise da morfologia dos separadores foi feita através da microscopia eletrónica de varrimento onde, através de emissão de um feixe de eletrões, foram obtidas imagens de alta resolução da superfície e da secção transversal dos separadores. Estas permitiram concluir que os separadores apresentam poros, o que favorece a ocorrência de reações eletroquímicas, e concluiu-se também que quanto menor for a razão acetona-água como solventes do acetato de celulose, maior será o tamanho destes poros.

Pela espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier foi possível estudar a estrutura química dos separadores nomeadamente a informação acerca das ligações químicas presentes na estrutura. Confirmou-se que a estrutura do acetato de celulose não se altera entre os três separadores fabricados, através da identificação das suas bandas características

A caracterização térmica baseou-se na análise termogravimétrica e na calorimetria diferencial de varrimento. A primeira permitiu concluir que a temperatura de decomposição dos separadores ocorre aos 339 °C e que a sua degradação total acontece aos 450 °C. A calorimetria diferencial de varrimento demonstrou a existência de um pico no fluxo de calor explicado pela presença de água nos separadores, tendo este sido mais intenso no separador que utilizou maior proporção de água – o AC75.

A análise física consistiu na determinação da porosidade e *uptake*. Os separadores apresentaram elevada porosidade sendo o AC75 a amostra que apresenta maior

porosidade dos três separadores estudados, com aproximadamente 98%. Conclui-se também que o separador AC85 apresenta os melhores resultados de absorção do eletrólito – 225 %, comparativamente aos restantes separadores (190 % para o separador AC75 e 130 % para o separador AC80).

Em termos eletroquímicos, o voltamograma dos separadores não apresentou qualquer pico relativo a oxidação nem redução, comprovando a sua aplicabilidade como separador de baterias. Os ensaios de espectroscopia de impedância, do separador e da bateria, juntamente com os ciclos de carga e descarga, demonstraram que o separador AC85 apresentou-se como o mais eficiente, estável e indicado para uso em baterias de ião lítio, com uma capacidade de descarga de 138,7 mAh.g<sup>-1</sup> à taxa C25.

Em suma, os resultados obtidos neste trabalho possibilitam dar um contributo à implementação ao uso do acetato de celulose em separadores de baterias de ião lítio, permitindo valorizar o uso de materiais mais amigos do ambiente no setor energético.

## 5.2 Trabalho Futuro

O facto de se tratar de uma temática relativamente recente permite que haja espaço para melhorias quantitativas e qualitativas tanto nos dispositivos de armazenamentos, como nos seus constituintes.

No que concerne ao separador baseado em acetato de celulose, estas melhorias podem passar, por exemplo, pela pesquisa de novos solventes. Seguindo a linha de pensamento deste trabalho, uma excelente opção seria a aposta em solventes “verdes” ou “mais amigos do ambiente”. Aliado a isto, estaria a possibilidade de os separadores preparados com este tipo de solventes apresentarem ainda melhores resultados de *performance*.

Surge também a possibilidade de prosseguir a pesquisa com o acetato de celulose dissolvido numa solução de acetona e água, modificando as proporções utilizadas e os métodos de preparação, de modo a encontrar uma combinação que garanta melhorias na *performance* de uma potencial bateria. Uma outra abordagem poderia ser a utilização de líquidos iónicos às membranas de forma a aumentar a sua condutividade iónica. A

caracterização e avaliação da condutividade iônicas destas amostras em temperatura poderia ser também realizada de forma a entender melhor os processos de difusão do íon lítio.



# Capítulo 6

Referências Bibliográficas



1. Daniel, C. and J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*. 2012: Wiley.
2. Julien, C., et al., *Lithium Batteries*, in *Lithium Batteries: Science and Technology*. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 29-68.
3. Vincent, C.A., *Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959–2009*. *Solid State Ionics*, 2000. **134**(1): p. 159-167.
4. Molenda, J., *Li-ion batteries for electric vehicles*. 2011. **66**(1): p. 23.
5. Winslow, K.M., S.J. Laux, and T.G. Townsend, *A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries*. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018. **129**: p. 263-277.
6. Zubi, G., et al., *The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **89**: p. 292-308.
7. May, G.J., A. Davidson, and B. Monahov, *Lead batteries for utility energy storage: A review*. *Journal of Energy Storage*, 2018. **15**: p. 145-157.
8. Shen, X., et al., *Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes*. *Energy Storage Materials*, 2018. **12**: p. 161-175.
9. Väyrynen, A. and J. Salminen, *Lithium ion battery production*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012. **46**: p. 80-85.
10. Gören, A., et al., *State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate*. *Composites Part B: Engineering*, 2015. **83**: p. 333-345.
11. Sousa, R.E., et al., *Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) (PVDF-CTFE) lithium-ion battery separator membranes prepared by phase inversion*. *RSC Advances*, 2015. **5**(110): p. 90428-90436.
12. Arora, P. and Z. Zhang, *Battery Separators*. *Chemical Reviews*, 2004. **104**(10): p. 4419-4462.
13. Zhang, S.S., *A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2007. **164**(1): p. 351-364.
14. Vandepaer, L., J. Cloutier, and B. Amor, *Environmental impacts of Lithium Metal Polymer and Lithium-ion stationary batteries*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **78**: p. 46-60.
15. Li, B., et al., *Life Cycle Environmental Impact of High-Capacity Lithium Ion Battery with Silicon Nanowires Anode for Electric Vehicles*. Vol. 48. 2014.
16. Zhang, J., et al., *Sustainable, heat-resistant and flame-retardant cellulose-based composite separator for high-performance lithium ion battery*. *Scientific Reports*, 2014. **4**: p. 3935.
17. Volta, A., XVII. *On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R. S.* *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1800. **90**: p. 403-431.
18. Huang, X., *Separator technologies for lithium-ion batteries*. *JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY*, 2011. **15**(4): p. 649-662.
19. Nestler, T., et al., *Separators - Technology review: Ceramic based separators for secondary batteries*. *AIP Conference Proceedings*, 2014. **1597**(1): p. 155-184.
20. Peabody, C. and C.B. Arnold, *The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(19): p. 8147-8153.
21. Cannarella, J. and C.B. Arnold, *Ion transport restriction in mechanically strained separator membranes*. *Journal of Power Sources*, 2013. **226**: p. 149-155.
22. Weber, C.J., et al., *Material review of Li ion battery separators*. *AIP Conference Proceedings*, 2014. **1597**(1): p. 66-81.
23. Wisniak, J., *Paul Schützenberger*. *Educación Química*, 2015. **26**(1): p. 57-65.
24. Lewin, M., *Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition*. 2006: CRC Press.

25. Wypych, G., *CA cellulose acetate*, in *Handbook of Polymers (Second Edition)*, G. Wypych, Editor. 2016, ChemTec Publishing. p. 33-38.
26. Steinmeier, H., 3. *Acetate manufacturing, process and technology 3.1 Chemistry of cellulose acetylation*. Macromolecular Symposia, 2004. **208**(1): p. 49-60.
27. Sassi, J.-F. and H. Chanzy, *Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose*. Cellulose, 1995. **2**(2): p. 111-127.
28. Cerqueira, D.A., et al., *Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por <sup>1</sup>H-RMN*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2010. **20**(2): p. 85-91.
29. Barud, H.S., et al., *Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose*. Thermochemica Acta, 2008. **471**(1): p. 61-69.
30. Maha M., I., et al., *Role of Tosyl Cellulose Acetate as Potential Carrier for Controlled Drug Release*. 2017.
31. Liu, H. and Y.-L. Hsieh, *Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(18): p. 2119-2129.
32. Lewis, M.D.L.R.J. and R.A. Lewis, C, in *Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Sixteenth Edition*. 2016.
33. Puls, J., S.A. Wilson, and D. Höltel, *Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review*. Journal of Polymers and the Environment, 2011. **19**(1): p. 152-165.
34. Strathmann, H., *MEMBRANE SEPARATION PROCESSES IN ADVANCED WASTE WATER TREATMENT*, in *Macromolecular Chemistry-11*, H. Eisenberg, Editor. 1977, Pergamon. p. 213-220.
35. Edgar, K.J., *Cellulose esters in drug delivery*. Cellulose, 2007. **14**(1): p. 49-64.
36. Liao, Z., et al., *Measurement of hollow fiber membrane transport properties in hemodialyzers*. Journal of Membrane Science, 2005. **256**(1): p. 176-183.
37. Sridhar, S., B. Smitha, and T.M. Aminabhavi, *Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review*. Separation & Purification Reviews, 2007. **36**(2): p. 113-174.
38. Kobayashi, Y., T. Ishizaka, and Y. Kurokawa, *Preparation of alumina films by the sol-gel method*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(2): p. 263-283.
39. Sossna, M., et al., *Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method*. Journal of Membrane Science, 2007. **289**(1): p. 7-14.
40. Fischer, S., et al., *Properties and Applications of Cellulose Acetate*. Macromolecular Symposia, 2008. **262**(1): p. 89-96.
41. Konwarh, R., N. Karak, and M. Misra, *Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications*. Biotechnology Advances, 2013. **31**(4): p. 421-437.
42. Cui, J., et al., *Composite of polyvinylidene fluoride–cellulose acetate with Al(OH)<sub>3</sub> as a separator for high-performance lithium ion battery*. Journal of Membrane Science, 2017. **541**: p. 661-667.
43. Mouthuy, P.A. and H. Ye, 5.04 - *Biomaterials: Electrospinning*, in *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, M. Moo-Young, Editor. 2011, Academic Press: Burlington. p. 23-36.
44. Baptista, A.C., J.P. Borges, and I. Ferreira, *Produção de Biobaterias a partir de Membranas obtidas pela Técnica de Electrofiação*. Ciência & Tecnologia dos Materiais, 2010. **22**: p. 2-13.
45. Zhang, J., et al., *Renewable and Superior Thermal-Resistant Cellulose-Based Composite Nonwoven as Lithium-Ion Battery Separator*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(1): p. 128-134.

46. Chen, W., et al., *Electrospun Flexible Cellulose Acetate-Based Separators for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Stability and Excellent Wettability: The Role of Interface Chemical Groups*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. **10**(28): p. 23883-23890.
47. Zhang, J., et al., *Chapter 12 - Electrochemical Half-Cells for Evaluating PEM Fuel Cell Catalysts and Catalyst Layers*, in *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis*, J. Zhang, et al., Editors. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 337-361.
48. Mazumder, M., et al., *SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review*. Construction and Building Materials, 2018. **186**: p. 313-329.
49. Goldstein, J.I., et al., *The SEM and Its Modes of Operation*, in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. 2003, Springer US: Boston, MA. p. 21-60.
50. Schatten, H., *Low voltage high-resolution SEM (LVHRSEM) for biological structural and molecular analysis*. Micron, 2011. **42**(2): p. 175-185.
51. Barrios, V.A.E., et al., *FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials*. 2012: INTECH Open Access Publisher.
52. Vinodhini, A., et al., *FTIR, XRD and DSC Studies of Nanochitosan, Cellulose acetate and Polyethylene glycol Blend Ultrafiltration Membranes*. Vol. 104. 2017.
53. Kaufmann, E.N., *Characterization of materials*. 2003: Wiley-Interscience.
54. Kök, M.V., M.A. Varfolomeev, and D.K. Nurgaliev, *Crude oil characterization using TGA-DTA, TGA-FTIR and TGA-MS techniques*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. **154**: p. 537-542.
55. Skreiberg, A., et al., *TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures*. Fuel, 2011. **90**(6): p. 2182-2197.
56. Earnest, C., *Compositional Analysis by Thermogravimetry*. 1988.
57. Prime, R.B., H.E. Bair, and S.V.P.K.G.A. Rig, *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, in *Thermal Analysis of Polymers*. 2008.
58. Gallagher, P.K., *Chapter 4 - Thermogravimetry and Thermomagnetometry*, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, M.E. Brown, Editor. 1998, Elsevier Science B.V. p. 225-278.
59. Farah, J.S., et al., *Differential calorimetry scanning: current background and application in authenticity of dairy products*. Current Opinion in Food Science, 2018. **22**: p. 88-94.
60. H Spink, C., *Differential Scanning Calorimetry*. Vol. 84. 2008. 115-41.
61. Ferreira, J.C.C., et al., *Variation of the physicochemical and morphological characteristics of solvent casted poly(vinylidene fluoride) along its binary phase diagram with dimethylformamide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015. **412**: p. 16-23.
62. Sacco, A., *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: A short review*. Journal of CO2 Utilization, 2018. **27**: p. 22-31.
63. Ratnakumar, B.V., M.C. Smart, and S. Surampudi. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications to lithium ion cells*. in *Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of Conference (Cat. No.02TH8576)*. 2002.
64. Jiang, J., et al., *Electrochemical Impedance Spectra for Lithium-ion Battery Ageing Considering the Rate of Discharge Ability*. Energy Procedia, 2017. **105**: p. 844-849.
65. Braun, R.P., et al., *Electrical Impedance Spectroscopy in Skin Cancer Diagnosis*. Dermatologic Clinics, 2017. **35**(4): p. 489-493.
66. Heinrich, F., M. Riedel, and F. Lisdat, *Detection of abasic DNA by means of impedance spectroscopy*. Electrochemistry Communications, 2018. **90**: p. 65-68.
67. Zhang, Y. and C.-Y. Wang, *Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO<sub>2</sub> Cathode*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(7): p. A527-A535.

68. Rahn, C.D. and C.Y. Wang, *Battery Systems Engineering*. 2013: Wiley.
69. Hameed, A.S., *Physicochemical and Electrochemical Characterization*, in *Phosphate Based Cathodes and Reduced Graphene Oxide Composite Anodes for Energy Storage Applications*, A.S. Hameed, Editor. 2016, Springer Singapore: Singapore. p. 31-45.
70. Plett, G.L., *Battery Management Systems: Equivalent-circuit Methods*. 2016: Artech House.
71. Lundgren, C.A., et al., *Lithium-Ion Batteries and Materials*, in *Springer Handbook of Electrochemical Energy*, C. Breitkopf and K. Swider-Lyons, Editors. 2017, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 449-494.
72. Kumaresan, K., et al., *Cycle life performance of lithium-ion pouch cells*. *Journal of Power Sources*, 2006. **158**(1): p. 679-688.
73. Park, J.K., *Electrochemical Analysis*, in *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. 2012.
74. Chan, H.T.H., E. Kätelhön, and R.G. Compton, *Voltammetry using multiple cycles: Porous electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017. **799**: p. 126-133.
75. Skoog, D.A., *Principles of instrumental analysis*. 1992: Fourth edition. Fort Worth : Saunders College Pub., [1992] ©1992.
76. Dick, J.G., *Chapter 8 Electroanalytical techniques: Principles and applications*, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, J.R.J. Paré and J.M.R. Bélanger, Editors. 1997, Elsevier. p. 267-365.
77. Forster, R.J. and D.A. Walsh, *VOLTAMMETRY | Overview*, in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, Editors. 2005, Elsevier: Oxford. p. 181-188.
78. Brajter-Toth, A., *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications Edited by Fritz Scholz (E.-M.-Arndt-Universität Greifswald)*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York. 2002. xxii + 332 pp. \$69.95. ISBN 3-540-42229-3. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(11): p. 3398-3398.
79. Sousa, M., et al., *Dynamical Characterization of a Cellulose Acetate Polysaccharide*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. **114**(34): p. 10939-10953.
80. Gor, G.Y., et al., *Swelling and softening of lithium-ion battery separators in electrolyte solvents*. *Journal of Power Sources*, 2015. **294**: p. 167-172.
81. Aleixo, L.M., *Voltametria: Conceitos e Técnicas*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2003.
82. Sabrina, Q., N. Majid, and B. Prihandoko, *Application of PVDF composite for lithium-ion battery separator*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016. **776**(1): p. 012062.
83. Gören, A., et al., *High performance screen-printed electrodes prepared by a green solvent approach for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2016. **334**: p. 65-77.
84. Sousa, R.E., et al., *High performance screen printable lithium-ion battery cathode ink based on C-LiFePO<sub>4</sub>*. *Electrochimica Acta*, 2016. **196**: p. 92-100.
85. Kundu, M., et al., *On the Relevance of the Polar  $\beta$ -Phase of Poly(vinylidene fluoride) for High Performance Lithium-Ion Battery Separators*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017. **121**(47): p. 26216-26225.