

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Rafael dos Santos Pinto

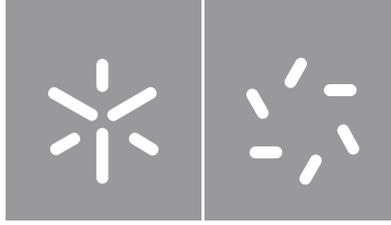
Desenvolvimento de baterias impressas

Desenvolvimento de baterias impressas

Rafael dos Santos Pinto

UMinho | 2019

outubro de 2019



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Rafael dos Santos Pinto

Desenvolvimento de baterias impressas

Dissertação de Mestrado
Ciências e Tecnologias do Ambiente
Energia

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor António Mário Almeida
e do
Doutor Carlos Miguel da Silva Costa

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Agradecimentos

Esta dissertação representa o trabalho realizado ao longo do último ano, onde coloquei à prova todos os conhecimentos adquiridos ao longo destes anos de estudo. Durante o desenvolvimento deste trabalho adquiri conhecimentos e melhorei as minhas competências a vários níveis. Fica aqui um agradecimento a todas as pessoas que tornaram isto possível.

Em primeiro lugar gostaria de fazer um agradecimento especial aos meus orientadores, Professor Doutor António Mário Almeida e Doutor Carlos Miguel da Silva Costa por terem acreditado no meu trabalho desde o início, por toda a experiência e conhecimentos transmitidos e por toda a paciência que tiveram ao longo deste ano.

Quero agradecer também a todo o grupo Electroactive Smart Materials, em especial aos membros que trabalham com baterias, e ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez pela forma como me recebeu, pela oportunidade e pela confiança que depositou em mim. Agradeço também a experiência que me foi proporcionada em Bilbao, no BCMaterials – Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse possível. A todos os que me acompanharam durante todo o percurso académico e a sua amizade permanece.

Por fim, queria exprimir a minha sincera gratidão aos meus pais, à minha irmã, ao meu cunhado, à minha afilhada, à minha sobrinha e à minha namorada por me incentivarem todos os dias a ser alguém melhor, por toda a felicidade que me transmitem e, simplesmente, por serem as melhores pessoas do mundo.

*“O riso é eterno, a imaginação não tem idade
e os sonhos são para sempre.”*

Walt Disney

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducentes à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

Título: Desenvolvimento de baterias impressas.

Atualmente, o mundo está a atingir níveis de desenvolvimento elevados, nomeadamente no âmbito da eletrónica. Este desenvolvimento tem como principais focos melhorar a eficiência, bem como avaliar novos materiais mais amigos do ambiente. Neste contexto, as energias renováveis contribuem para a descarbonização da economia, mas apresentam algumas limitações, tais como o facto de dependerem de fatores externos para funcionarem, como por exemplo o vento, sol, entre outros. Neste sentido, é necessário desenvolver sistemas de armazenamento de energia de modo a permitir armazenar a energia produzida quando esta não estivesse a ser utilizada. O mesmo se pode dizer para o desenvolvimento da eletrónica, que tornou os aparelhos cada vez mais pequenos e portáteis, necessitando assim de alguma forma de fornecer energia aos dispositivos para estes funcionarem.

O trabalho realizado focou-se principalmente no desenvolvimento de membranas/filmes à base de PVDF e PVDF/HFP e também cátodos impressos através de um processo de impressão 3D à base de extrusão de soluções. Esta técnica baseia-se num processo que permite obter qualquer padrão desejado para a amostra, tornando assim este tipo de baterias interessante devido à sua capacidade de adaptação a objetos cada vez mais pequenos e leves. As amostras foram avaliadas quanto às suas características morfológicas, mecânicas, térmicas e eletroquímicas de modo a concluir se estas poderiam ser aplicadas em baterias e quais as suas potencialidades quando utilizadas nas mesmas.

Concluiu-se que as amostras podem realmente ser aplicadas como separadores em baterias, confirmando que a amostra de PVDF/HFP com uma densidade de enchimento de 100% é a que apresenta maior desempenho cíclico, com uma capacidade de descarga de 46 mAh/g, a uma taxa de 2C.

A nível dos elétrodos impressos, concluiu-se que as amostras apresentam uma capacidade superior a 120 mAh/g, ao fim de 50 ciclos, à taxa de C.

Palavras-chave: baterias, cátodos, impressão, separadores.

Abstract

Title: Development of printed batteries.

Today the world is reaching high levels of development, in particular in the field of electronics, being increasingly taking into accounts environmental concerns, i.e., improving the efficiency of technology while using more environmentally friendly materials. In this context, renewable energies appear as a way to decarbonize the economy, but they show some limitations, such as the fact of depending on external factors, such as wind, sun, among others. In this sense, it is necessary to develop energy storage systems in order to store the energy produced. Similarly, the development of electronics, which increasingly small and portable devices, needs batteries to power the devices.

The present work is focused on the development of PVDF and PVDF/HFP based membranes /films as well as cathodes printed through a solution extrusion 3D printing process. This technique is based on a simple process that allows to obtain any desired pattern for the sample, thus making these batteries quite interesting due to their ability to adapt to smaller and lighter objects. The samples were evaluated for their morphological, mechanical, thermal and electrochemical characteristics for their possible application in batteries.

It is concluded that the samples can actually be applied as battery separators. It is also confirmed that the PVDF/HFP sample with a 100% filling density shows the highest cyclic performance with a discharge capacity of 46 mAh/g at a rate of 2C.

At the level of the printed electrodes, it is concluded that, the samples show a capacity exceeding 120 mAh/g, after 50 cycles, at the rate of C.

Keywords: batteries, cathodes, printing, separators.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de símbolos e abreviaturas	xii
1. Introdução	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Baterias de ião-lítio	3
1.2.1. Componentes e funcionamento de uma bateria de ião-lítio	4
1.3. Objetivos do trabalho	8
1.4. Estrutura da tese	8
2. Baterias impressas	10
2.1. Técnicas de impressão	11
2.2. Estado da arte	11
3. Técnicas de Caraterização	17
3.1. Microscopia eletrónica de Varrimento	17
3.2. Ângulo de contacto	19
3.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier	20
3.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento	22
3.5. Análise Termogravimétrica	24
3.6. Ensaios Mecânicos	25
3.7. Bend test	27
3.8. Uptake e porosidade	28

3.9.	Caraterização reológica	29
3.10.	Espectroscopia de Impedância	31
3.11.	Ciclos de carga e descarga	33
4.	Procedimentos experimentais	36
4.1.	Preparação dos separadores	36
4.2.	Preparação dos cátodos	37
5.	Resultados obtidos e discussão	40
5.1.	Caraterização reológica	40
5.2.	Propriedades morfológicas	41
5.3.	Fases Poliméricas	44
5.4.	Propriedades térmicas e mecânicas	46
5.5.	Hidrofobicidade	48
5.6.	Absorção, condutividade iónica e ensaios eletroquímicos	49
5.7.	Eléttodos impressos.	52
6.	Conclusão	55
6.1.	Trabalho futuro	57
7.	Bibliografia	58

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Estimativa do consumo energético nos últimos 70 anos.....	1
Figura 1.2 – A) Energia específica de vários tipos de baterias; B) Densidade energética de vários tipos de baterias.....	3
Figura 1.3 - Produção de baterias ao longo dos anos.....	4
Figura 1.4 - Principais características de um separador.....	5
Figura 1.5 - Constituintes de um elétrodo.....	6
Figura 1.6 - Principais características dos materiais ativos.	6
Figura 1.7 - Esquema de funcionamento de uma bateria de íão-lítio.....	7
Figura 2.1 - Principais características das baterias impressas.....	10
Figura 2.2 - Resumo das vantagens e desvantagens entre as baterias convencionais e as impressas.	13
Figura 3.1 - Equipamento de SEM.....	18
Figura 3.2 - Representação esquemática do ângulo de contacto de uma gota com uma superfície sólida.	19
Figura 3.3 - Representação real do ensaio de ângulo de contacto.	20
Figura 3.4 - Equipamento de FTIR.....	21
Figura 3.5 - Equipamento de DSC.....	23
Figura 3.6 - Equipamento de TGA.	25
Figura 3.7 - Medidor de espessuras (micrómetro).....	26
Figura 3.8 - Equipamento para ensaios de tensão/deformação.	26
Figura 3.9 - Curva típica de um ensaio de tensão/deformação.	27
Figura 3.10 - Equipamento caseiro utilizado para o ensaio de “Bend test”.....	28
Figura 3.11 - Viscosímetro Brookfield DV2T.....	30
Figura 3.12 - Equipamento de Buchi utilizado nos ensaios de impedância.	31
Figura 3.13 - Gráfico dos resultados dos ensaios de impedância (Curva de Nyquist).	32
Figura 3.14 - Caixa de luvas com atmosfera de Árgon.	33
Figura 3.15 - Representação da célula de Swagelok.	34
Figura 3.16 - Equipamento utilizado nos ensaios de carga e descarga.	34
Figura 4.1 - Impressora 3D de soluções.....	36
Figura 4.2 - Resultado final dos separadores impressos.....	37
Figura 4.3 - Resultado final da impressão 3D dos cátodos.....	39
Figura 5.1 - Curvas de fluxo para as soluções de a) PVDF e b) PVDF/HFP.....	40
Figura 5.2 - Imagens de SEM da superfície e secção transversão, respetivamente, para as amostras de PVDF evaporadas a 25°C (a -b) e 50°C (c -d).....	42
Figura 5.3 - Imagens de SEM da superfície e secção transversão, respetivamente, para as amostras de PVDF/HFP evaporadas a 25°C (a -b) e 50°C (c -d).	43
Figura 5.4 - Espectro de FTIR para as amostras obtidas através do PVDF/HFP para várias densidades de enchimento a temperatura de evaporação do solvente a 25°C (a) e 50°C (b).	44
Figura 5.5 - Espectro de FTIR para as amostras de PVDF com uma densidade de enchimento de 60% e evaporadas a 25°C e 50°C.	45
Figura 5.6 - Termogramas de DSC para as amostras produzidas com uma densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C, para PVDF/HFP a) e PVDF b).....	46

Figura 5.7 - Gráfico de TGA para as amostras produzidas com uma densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C para PVDF/HFP e PVDF.	47
Figura 5.8 - Curvas de tensão-deformação para as amostras com densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C para a matriz de PVDF/HFP a) e de PVDF b).	48
Figura 5.9 - Ângulo de contacto para as amostras com densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C para a matriz de PVDF/HFP e de PVDF.	49
Figura 5.10 - Valor da absorção das amostras porosas de PVDF/HFP produzidas para as várias densidades de enchimento em função do tempo.	50
Figura 5.11 - a) Curvas de Nyquist a 25°C e b) condutividade iónica para as várias densidades de enchimento da membrana de PVDF/HFP.	50
Figura 5.12 - a) Perfis de carga-descarga com uma taxa de C/5 e C para a amostra porosa de PVDF/HFP, com densidade de enchimento de 60% e b) Capacidade de descarga para todas as membranas porosas de PVDF/HFP.	51
Figura 5.13 - a) Imagem de SEM da morfologia do cátodo e b) Análise de EDS para os cátodos impressos.	52
Figura 5.14 - a) Capacidade de carga e eficiência colombiana para os cátodos impressos à taxa de C e 2C e b) Espetroscopia de impedância para a bateria com o cátodo impresso antes e depois de ciclar.	53

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Trabalhos realizados utilizando métodos de impressão 2D.	14
Tabela 2.2 - Trabalhos realizados utilizando métodos de impressão 3D.	15
Tabela 3.1- Bandas de absorção das fases α e β	21
Tabela 4.1- Proporções utilizadas nos cátodos.	38
Tabela 5.1 - Valores de tensão limite de escoamento, índice de consistência K e índice de comportamento do fluido n obtidos através do ajuste da equação de Herschel-Bulkley.....	41
Tabela 5.2 - Quantidade de fase β presente nas amostras de PVDF e PVDF/HFP.	45
Tabela 5.3 - Módulo de Young e tensão de cedência presente nas amostras de PVDF e PVDF/HFP.	48

Lista de símbolos e abreviaturas

C

CNF Nano fibras de carbono

D

DMC Carbonato de dimetil

DMF Dimetilformamida

DSC Differential Scanning Calorimetry; Calorimetria Diferencial de Varrimento

E

EC Etileno carbonato

EDS Energy-dispersive X-ray spectroscopy; Espetroscopia de Raio-X com dispersão de Energia

EIS Electrochemical impedance Spectroscopy; Espetroscopia de impedância eletroquímica

EMD Dióxido de Manganês Eletrolítico

F

FTIR Fourier Transformed Infrared Spectroscopy; Espetroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

L

LCO Óxido de Cobalto e lítio

Li Lítio

LMO Óxido de Lítio e Manganês

LFP Fosfato de ferro e lítio

N

Ni-Cd Níquel Cádmio

Ni-MH Níquel-Hidreto metálico

Ni-Zn Níquel-Zinco

NMP N- metil- 2- pirrolidona

P

Pb Chumbo

PVDF Polifluoreto de Vinilideno

PVDF/HFP Polifluoreto de Vinilideno- co- hexafluoropropileno

R	
RFID	Radio Frequency Identification; dispositivo de identificação por radiofrequência
S	
SEM	Scanning Electron Microscopy; Microscopia Eletrônica de Varrimento
T	
T _c	Temperatura de cristalização
TDD	Transdermal drug-delivery; dispositivo de liberação de um medicamento através da pele
T _g	Temperatura vítrea
TGA	Termogravimetric Analysis; Análise Termogravimétrica
T _m	Temperatura de fusão
Z	
Zn	Zinco
Zn-MOF	Metal Organic Framework of zinc; Estrutura Organometálica de zinco

1. Introdução

1.1. Contextualização

Ao longo dos anos, o Homem utilizou as mais diversas formas de energia. Nos primórdios, conseguiu o domínio do fogo, que permitiu cozinhar, aquecer-se e tornar os seus aposentos mais seguros, podendo assim tornar-se sedentário e conseguir o domínio da agricultura. Podemos caracterizar este tempo como sendo uma “economia de energia orgânica”. [1]

Algum tempo depois, com a revolução industrial, o Homem mudou o seu estilo de vida, conseguindo impor à sociedade um nível de conforto superior, devido a toda a tecnologia desenvolvida. Podemos descrever estes anos como sendo a transição para uma “economia de combustíveis fósseis”. [1]

No gráfico apresentado na figura 1.1, que nos mostra uma estimativa do consumo energético ao longo dos últimos setenta anos, pode-se observar que devido ao aumento populacional, desenvolvimento da economia e na tentativa de manter os níveis de conforto alcançados, a procura energética mundial tem vindo a aumentar de forma gradual. Este aumento está relacionado diretamente com a quantidade de energia disponível, criando assim uma pressão nos recursos naturais, principalmente no carvão, gás natural e petróleo, sendo estes os recursos onde se sustenta a sociedade hoje em dia. [2]

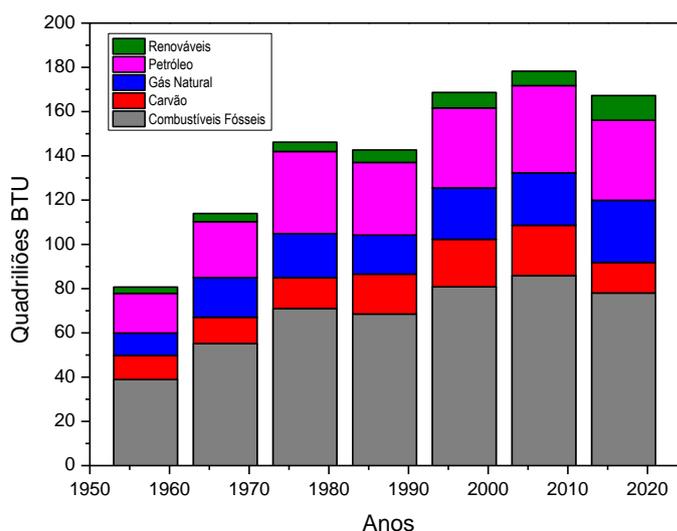


Figura 1.1 - Estimativa do consumo energético nos últimos 70 anos (adaptado de U.S. Energy Information Administration), EIA).

Com o aumento da utilização destes recursos começou-se a perceber que estes eram não renováveis e que, eventualmente, iriam esgotar-se um dia. Além disso, a utilização destes combustíveis promove a libertação de gases com efeito de estufa que farão com que a situação das alterações climáticas piore, nomeadamente o aquecimento global. A partir daí, o conceito de desenvolvimento deixou de estar relacionado somente com a tentativa de aumentar a performance de cada equipamento e passou a ser também considerado como a forma mais eficiente de utilizar os recursos.[2]

Seguindo esta linha de pensamento, surgiram algumas tentativas para tentar melhorar esta situação e evitar ao máximo a utilização dos denominados combustíveis fósseis. Para isso, houve esforços de alguns países para tentar descarbonizar a economia, tentando introduzir na sociedade os automóveis elétricos e alternativas mais limpas de produção de energia, tais como a energia fotovoltaica ou eólica.

Um dos problemas da energia originada a partir destas fontes é a sua irregularidade. Isto é, por exemplo, na energia eólica, apenas se consegue produzir energia elétrica quando está vento, ou seja, não se consegue produzir quando se necessita. Devido a este problema, o Homem tentou arranjar uma maneira de armazenar a energia que se produz em excesso em certas horas e utilizá-la quando a produção não for suficiente.[3]

Na tentativa de solucionar este problema e dar resposta às necessidades de armazenamento de energia dos aparelhos utilizados atualmente, surgem as baterias como uma forma de armazenar energia.[4]

1.2. Baterias de íão-lítio

As primeiras baterias de íão-lítio foram produzidas no ano de 1962. Eram consideradas baterias primárias, pois não podiam ser recarregadas e apenas foram colocadas no mercado dez anos depois, pela Sanyo. Na altura, foi utilizado lítio metálico para o elétrodo negativo e dióxido de manganês para o elétrodo positivo.[5]

Em 1985, a Moli Energy desenvolveu a primeira bateria secundária do mundo, que permitia aos utilizadores recarregá-la após a utilização e voltar a utilizá-la. Para o cátodo e para o ânodo utilizaram dissulfeto de molibdénio e lítio, respetivamente. Esta bateria nunca foi colocada à venda no mercado devido a problemas de segurança.[3]

Apenas em 1991, a Sony conseguiu desenvolver uma bateria de íão-lítio secundária, usando materiais nos elétrodos, tais que estes possuíssem uma diferença de potencial entre eles e permitissem que os íões de lítio se depositassem e se libertassem. A Sony utilizou carbono para o elétrodo negativo e dióxido de cobalto e lítio (LiCoO_2) para o elétrodo positivo.[5]

A partir desta data, devido às potencialidades apresentadas pelas baterias de íão-lítio, tais como, serem leves, finas, compactas e, como se pode observar pela figura 1.2, têm também uma grande capacidade de armazenamento relativamente aos outros tipos de baterias, houve um grande investimento no sentido de tentar aumentar a performance, segurança e tempo de vida das baterias e diminuir o volume e massa dos dispositivos.[6]

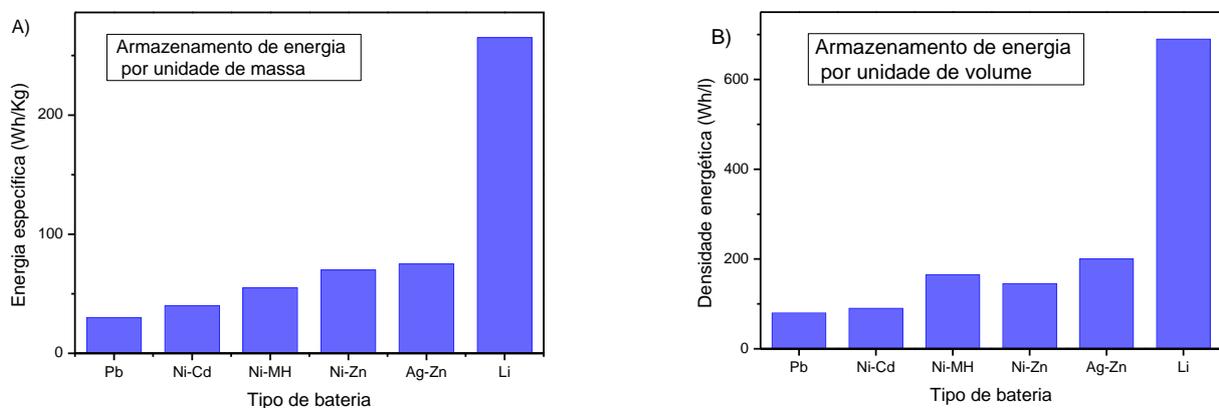


Figura 1.2 – A) Energia específica de vários tipos de baterias; B) Densidade energética de vários tipos de baterias.

Estes fatores levaram a que as baterias de íão-lítio se tornassem num dos dispositivos de armazenamento mais utilizados atualmente, como se pode observar pelos dados apresentados no gráfico da figura 1.3.[7]

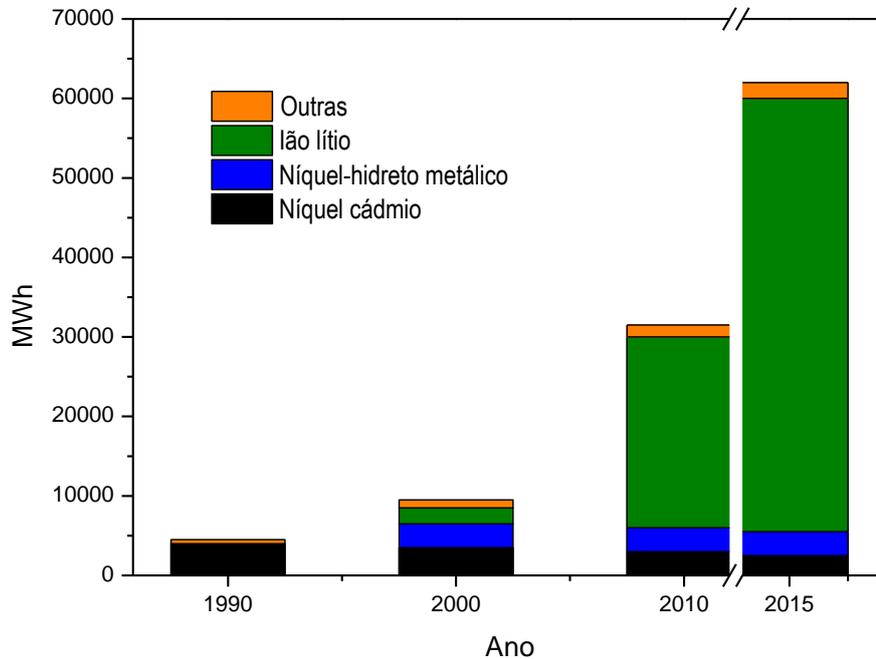


Figura 1.3 - Produção de baterias ao longo dos anos.[2]

1.2.1. Componentes e funcionamento de uma bateria de íão-lítio

Uma bateria de íão - lítio trata-se de uma fonte de energia eletroquímica, ou seja, é um dispositivo que armazena energia química e transforma-a em energia elétrica, quando ligada num circuito fechado.[8]

Os quatro principais componentes de uma bateria são o cátodo, o ânodo, o separador e o eletrólito. Os dois elétrodos (ânodo e cátodo) são ambos constituídos por um material ativo, um material condutor e um polímero cola (Binder). De forma a isolar eletricamente estes dois elétrodos, a bateria possui uma membrana porosa que permite a passagem de íões do elétrodo negativo para o positivo e vice-versa. Para melhorar este transporte de íões, envolve-se a membrana com um eletrólito que facilita a movimentação dos íões.[9]

Quanto ao separador, que é geralmente constituído por uma matriz polimérica embebida numa solução de eletrólito. Esta matriz é, normalmente, composta por uma membrana porosa de polifluoreto

de vinilideno (PVDF). A solução de eletrólito é composta por sais dissolvidos em solventes, água ou moléculas orgânicas.[10]

O separador tem como principais funções separar o cátodo do ânodo, de forma a evitar a ocorrência de curto de circuito e também controlar a mobilidade dos iões entre os elétrodos. A capacidade de um separador depende de vários fatores, tais como, a porosidade, estabilidade química e térmica, isolante térmico, resistência à degradação devido a reagentes químicos e eletrólito e estabilidade dimensional.[11] Na figura 1.4 apresentam-se os principais requisitos num separador.[12]

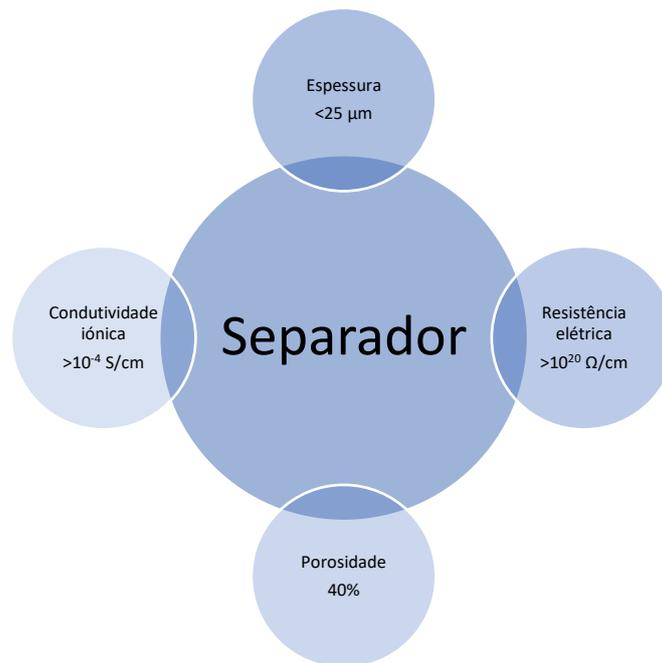


Figura 1.4 - Principais características de um separador.

Analisando pormenorizadamente cada componente do elétrodo (figura 1.5), pode-se observar que cada um tem uma função específica. O polímero "Binder", que, como o próprio nome indica, promove uma maior adesão do material e mantém a sua integridade física, o material ativo funciona como um dador e coletor de iões e o material condutor que, sob a forma de agente aditivo, melhora a condutividade elétrica do material ativo.[13]

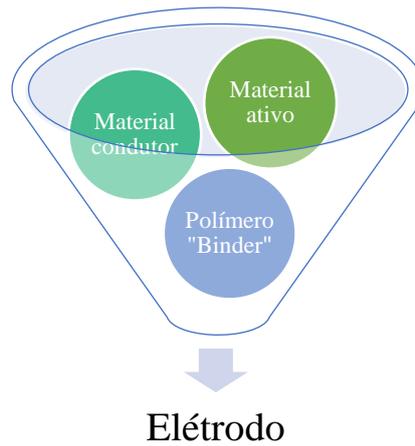


Figura 1.5 - Constituintes de um eléctrodo.

As características mais importantes de uma bateria são a energia específica, a potência, a durabilidade e a segurança. A energia específica da bateria depende do material ativo utilizado no cátodo, ânodo e as suas micro e nano-estruturas. Existem vários tipos de materiais ativos utilizados hoje em dia com capacidades diferentes, como se pode observar na figura 1.6.



Figura 1.6 - Principais características dos materiais ativos.[11]

A potência de uma bateria de ião-lítio depende da sua voltagem, da densidade de iões de lítio, interfase sólida do eletrólito, coeficiente de difusão dos eléctrodos e da sua condutividade. A potência

específica da bateria depende do rácio entre a potência e a energia. A equação 1.1 permite perceber a quantidade de energia que uma bateria consegue fornecer, em kW, para um determinado kWh de capacidade.[14]

$$\text{Potência específica} = \frac{P}{E} \quad (1.1)$$

Os dois principais processos de uma bateria recarregável são a carga e a descarga da bateria. Como se pode observar pela figura 1.7, quando a bateria se encontra carregada, os iões de lítio estão coletados pelo material ativo no elétrodo negativo.[15]

Na figura 1.7, a grafite representa o material ativo do ânodo e o LFP representa o material ativo do cátodo. Neste caso, a grafite possui ligações de Van Der Waals, que liga os átomos de carbono, formando hexágonos e entre estas estruturas encontram-se os iões de lítio depositados.[16]

Durante o processo de carga da bateria, os iões de lítio movem-se do elétrodo positivo, através do eletrólito, para o elétrodo negativo e fazem o percurso inverso durante o processo de descarga.[17]

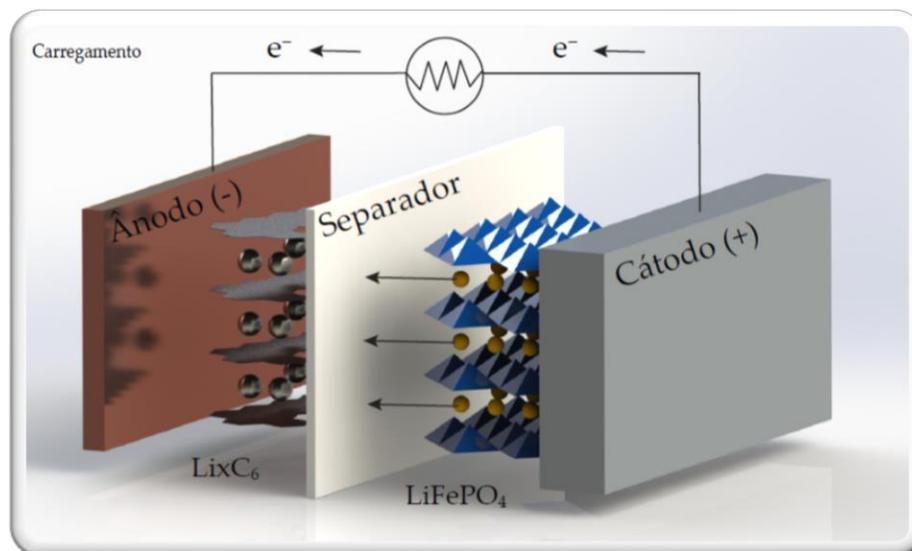


Figura 1.7 - Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-lítio.

1.3. Objetivos do trabalho

O trabalho realizado teve como principal objetivo o desenvolvimento de uma nova geração de baterias utilizando polímeros biodegradáveis e imprimíveis de forma a manter a capacidade das baterias comerciais, mas substituindo os materiais poliméricos provenientes de recursos não renováveis e abrindo portas a novas formas de utilização. Para desenvolver esta tecnologia, foram realizadas as seguintes tarefas:

- Preparação de soluções para separador de polifluoreto de vinilideno (PVDF) ou polifluoreto de vinilideno – co – hexafluoropropileno (PVDF/HFP) dissolvidos em dimetilformamida (DMF), numa proporção de 15/85, respetivamente. Posterior impressão na impressora 3D.
- Caracterização dos filmes/membranas preparados a nível térmico, elétrico e mecânico.
- Preparação de uma solução para cátodo, com quatro concentrações diferentes (80/10/10, 85/7.5/7.5, 90/5/5, 93/3.5/3.5), utilizando fosfato de ferro e lítio (C-LiFePO₄) como material ativo, PVDF como polímero ligante e carbono negro de fumo (C-45) como material condutor. Posterior impressão na impressora 3D e “*solvent casting*”.
- Extração da sericina e da fibroína, materiais provenientes do casulo do bicho da seda, para substituir o polímero atualmente utilizado nos cátodos das baterias. Preparação de uma solução de cátodo utilizando os polímeros de origem natural extraídos.
- Caracterização física e eletroquímica.

1.4. Estrutura da tese

Quanto à organização, esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos, onde se inclui desde já este primeiro capítulo onde se faz uma contextualização ao tema em foco, descreve-se com pormenor o funcionamento de uma bateria de ião-lítio, os seus principais componentes e as suas funções e também um breve resumo dos principais objetivos para este trabalho.

No segundo capítulo descreve-se um novo tipo de baterias de ião-lítio, que são as baterias impressas, tanto 2D como 3D. São apresentados os novos métodos de impressão de baterias e os mais utilizados atualmente e são igualmente descritos alguns trabalhos realizados de modo a tentar perceber como está desenvolvida esta tecnologia.

No terceiro capítulo são expostas todas as técnicas de caracterização utilizadas na avaliação das amostras criadas ao longo deste trabalho.

No quarto capítulo faz-se uma breve descrição dos métodos utilizados para a preparação das amostras, expondo também os materiais utilizados.

No quinto capítulo é feita a análise de resultados obtidos na caracterização das amostras.

No sexto capítulo tiram-se as principais conclusões. Faz-se ainda uma previsão de possíveis trabalhos que possam vir a ser realizados no âmbito desta temática.

2. Baterias impressas

As baterias impressas podem oferecer um custo de produção menor e um volume de produção maior, comparando com o método convencional de produção de baterias. Permite também obter dispositivos compactos, flexíveis e com as mais diversas formas. Isto levará a que este tipo de baterias seja facilmente integrado em qualquer tipo de dispositivo, devido às suas principais características, que estão descritas na figura 2.1.[18]

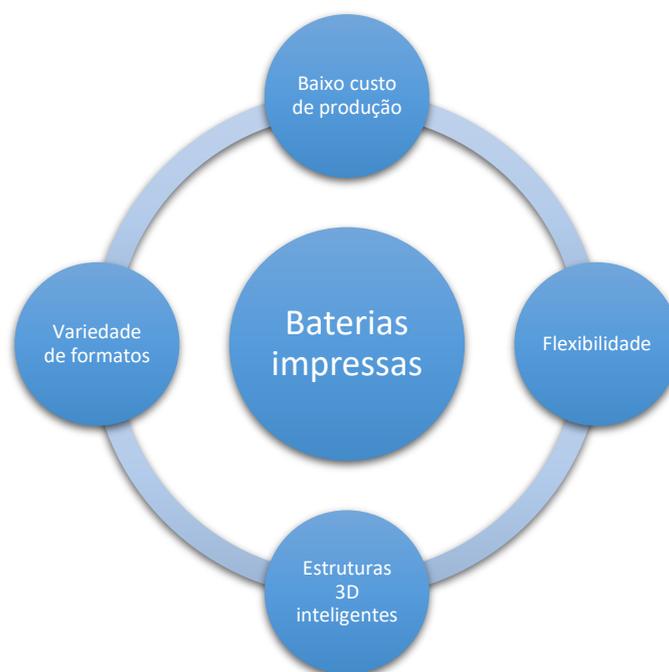


Figura 2.1 - Principais características das baterias impressas.[17]

Estas vantagens são conseguidas através do processo de impressão 3D à base de extrusão. Este método permite, através da utilização de um software de computador, obter qualquer formato desejado para um objeto, tornando assim as baterias construídas utilizando este processo interessantes, devido ao facto de se poderem adaptar a qualquer tipo de formato para serem colocadas num aparelho eletrónico, onde uma bateria convencional não poderia ser aplicada.[18]

2.1. Técnicas de impressão

A técnica de “Additive Manufacturing” (AM) é um processo de construção de objetos sólidos 3D, onde estes objetos são criados por camadas, ou seja, vão-se adicionando camadas de material até que o objeto esteja concluído. Os objetos são, anteriormente, desenhados em software de computador denominado CAD (Computer-Aided Design) e depois carregados no software da impressora.[19, 20]

Ao contrário das técnicas tradicionais de criação de objetos que utilizavam processos subtrativos, isto é, utilizavam métodos com corte ou perfuração para alcançar o objeto pretendido, na AM, ou como é mais vulgarmente designada impressão 3D, o processo aqui utilizado é aditivo, ou seja, vão-se adicionando camadas de material de diferentes formas até conseguir o objeto pretendido. Uma das vantagens que se pode reparar logo à primeira vista, comparativamente com as técnicas convencionais, é o facto de não haver desperdício de material, pois não se desgasta um certo objeto para conseguir um outro diferente.[21, 22]

Existem, atualmente, cinco métodos de impressão 3D diferentes. Podemos diferenciá-los em 3 grupos distintos, consoante a ordem dimensional com que trabalham. Consideramos então três ordens dimensionais diferentes, que são o ponto, onde se enquadra o processo de “inkjet”, a linha, onde se enquadram os processos de “selective laser sintering” e “Extrusion free forming” e por último, o plano, onde são considerados os processos de “Stereolithography” e “Laminated Object Manufacturing”. [23]

2.2. Estado da arte

A tecnologia ligada aos materiais eletrónicos envolve a impressão dos mesmos sobre um substrato, tal como papel, plástico, têxteis, entre outros, utilizando equipamentos e processos específicos e padronizados.

Este tipo de tecnologia necessita de tintas isolantes, semicondutoras ou condutoras de base polimérica, nano partículas metálicas ou compósitos, que serão posteriormente impressos sobre um substrato. Existem duas classes distintas para as técnicas de impressão e podemos dividi-las em convencional ou digital. Respetivamente, numa é necessário a utilização de uma “forma”, como por exemplo, um objeto, imagem, texto, etc. de forma a conseguir padronizar a impressão e noutra esse padrão é criado e enviado digitalmente, com auxílio de um “software” de desenho, para a máquina de

impressão. Existem, atualmente, alguns processos de impressão que são mais utilizados, nomeadamente, a flexografia, a serigrafia e a impressão por máscara, como técnicas convencionais, e a impressão a jato como técnica digital.[24]

Em particular, com a utilização de novos processos, nomeadamente na área da impressão 3D, e com a utilização de substratos flexíveis podemos retirar algumas vantagens face às baterias convencionais e abrir novos mercados.[25] Devido à sua reduzida espessura, grande flexibilidade, baixo peso e custo, elas permitem serem introduzidas em aparelhos com “design” muito específico, onde uma bateria convencional não poderia ser aplicada.[26]

O mercado das baterias impressas está pensado de forma a atingir como principais produtos pequenos dispositivos eletrónicos, tais como etiquetas RFID (Radio frequency identification device), cartões eletrónicos, brinquedos inteligentes, dispositivos médicos e sensores remotos, onde são necessárias baterias flexíveis, finas e por vezes descartáveis. É nestes aspetos que as baterias impressas poderão tirar vantagem face às baterias convencionais. Num processo futuro, poderemos inserir a impressão das baterias durante o processo de fabrico do produto, de forma a implementar a bateria diretamente sobre o produto.[27]

Os cartões eletrónicos são um bom exemplo onde as baterias impressas podem tirar vantagem face às ditas convencionais, pois estes cartões possuem microprocessadores ou chips de memória e vão necessitar de uma bateria. Permitindo que estas sejam aplicadas em cartões de password única, cartões financeiros, cartões de acesso seguro e ainda cartões presente. As principais características necessárias são serem flexíveis, finas e leves e em alguns casos serem descartáveis, características essas que as baterias impressas podem alcançar e as baterias convencionais não.[28]

Este tipo de baterias pode também ser utilizado na medicina, devido a grandes avanços nesta área com a miniaturização da eletrónica e desenvolvimento de novos aparelhos, tais como o TDD (transdermal-drug-delivery). Este dispositivo permite libertar um medicamento através da pele. Neste caso, a bateria vai alimentar o circuito integrado e por sua vez este consegue controlar a dosagem correta.[29] Para além desta aplicação, as baterias também podem ser utilizadas noutros sistemas de monitorização, como por exemplo, adesivos wireless, de forma a monitorizar um eletrocardiograma, sinais vitais e pulseiras para pacientes.[30]

Além das várias vantagens referidas anteriormente das baterias impressas face às ditas convencionais, pode-se acrescentar ainda o facto de serem bastante mais amigas do ambiente, devido

à maior segurança que apresentam e também pelo facto de na sua construção não haver gasto excessivo de material, isto é, a bateria é construída com o aspeto desejado e não obtida através do corte de uma outra forma obtida até chegar à forma desejada, fazendo com que sobre uma parte do material que nunca vai ser utilizado.[24]

Apesar das suas grandes potencialidades, este tipo de baterias ainda necessita de um aperfeiçoamento das técnicas de produção de modo a reduzir ao máximo o seu custo e melhorar a sua performance como dispositivo de armazenamento. Mas pode-se observar que este tipo de baterias tem muito potencial para evitar certas barreiras impostas pelos produtos, devido às várias vantagens que foram descritas e que podem ser observadas em resumo na figura 2.2.[31]

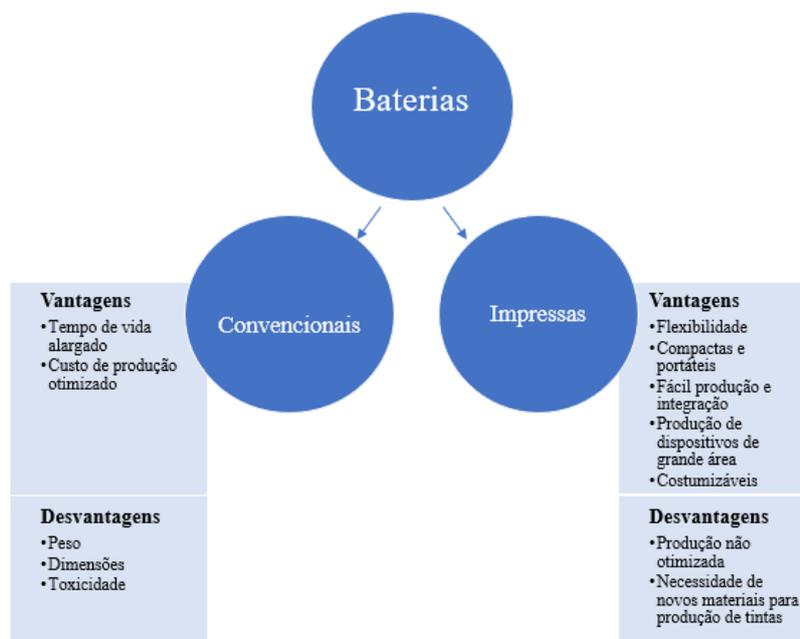


Figura 2.2 - Resumo das vantagens e desvantagens entre as baterias convencionais e as impressas.[22]

Através da figura 2.2 pode-se observar que as desvantagens das baterias impressas podem ser ultrapassadas conforme se vai otimizando a técnica, tornando assim este tipo de impressão muito competitivo a nível de mercado, nomeadamente pelo preço reduzido que apresenta e pela facilidade de processamento das amostras.

Existem, atualmente, alguns trabalhos realizados no âmbito das baterias impressas, quer por 2D, quer por 3D, de forma a tentar melhorar as capacidades da bateria e a segurança. Segundo a literatura, os dois tipos de baterias que são mais utilizados são as baterias de ião-lítio e as Zn-MnO₂.

Na tabela 2.1 pode-se observar alguns trabalhos realizados utilizando baterias de ião-lítio ou Zn-MnO₂ construídas através de processos de impressão 2D. Os processos aqui mencionados refletem os que são mais utilizados atualmente, nomeadamente a serigrafia, a impressão por máscara, a impressão a jato e impressão por pulverização.

Tabela 2.1 - Trabalhos realizados utilizando métodos de impressão 2D.

Materiais	Técnica	Tinta	Vantagens	Referência
LiMn ₂ O ₄ Grafeno/S PVDF	Impressão por pulverização	Grafeno+ NMP+ partículas de enxofre+ PVDF	Obtenção de um composto de grafeno/S com alta estabilidade e alta capacitância para utilizar como eletrodo em baterias flexíveis de ião-lítio	[32]
LiCoO ₂ Li	Serigrafia	LCO+ Etilcelulose e terpineol+ Emphos PS-21A+ Carbon Black	Melhorar a capacidade de descargas das microbaterias de ião-lítio	[33]
Li ₂ CO ₃ B ₂ O ₃	Serigrafia	LCO+ LBO LCO+ LBO+ etil celulose	Mostrar que uma bateria totalmente sólida e construída através de um processo de reação de fase sólida tem uma capacidade eletroquímica equivalente a uma bateria de ião lítio convencional.	[34]
LiMn ₂ O ₄ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Serigrafia	LMO/LTO + Carbon Black + Politetrafluoretileno	Melhorar o desempenho das baterias de lítio de estado sólido.	[35]
Zn Dióxido de Manganês eletrolítico (EMD)	Serigrafia	EMD+ Carbon Black+ Estireno butadieno+ Solução de aquosa de carboximetilcelulose Zn+ Carbon Black+ Estireno butadieno+ Solução de aquosa de carboximetilcelulose	Melhorar a durabilidade e segurança da bateria	[36]
Zn MnO ₂	Impressão por máscara	MnO ₂ +grafite+ KOH+ Butadieno estireno+ água desionizada Zn+ ZnO+Bi ₂ O ₃ + Butadieno estireno+ etilenoglicol	Apresenta a condução direta de um circuito impresso com uma bateria impressa.	[37]

Na tabela 2.2 podemos observar alguns dos trabalhos realizados no âmbito da impressão 3D,

Materiais	Técnica	Tinta	Vantagens	Referência
Zn-MOF LFP	DIP	Zn-MOF+ água desionizada+ Pluronic F127+ nanotubos de carbono LFP+ Pluronic F127	Construção de uma estrutura com micro, meso e macroporos que aumenta significativamente a superfície específica. Melhorando assim o comportamento do crescimento do lítio e o desempenho da bateria.	[38]
LiMn ₂ O ₄	DIP	LMO+ Carbon Black + PVDF + NMP	A estrutura 3D proposta permite obter uma área de superfície específica superior e também com uma taxa de resposta rápida.	[39]
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ LFP CNF PVDF	DIP	PVDF+NMP+Al ₂ O ₃ PVDF+NMP+CNF	Obtenção de uma estrutura uniforme e controlada a nível de poros.	[40]
LFP CNF	DIP	LFP+CNF	Supressão do crescimento das dendrites. Aumento da facilidade no transporte de iões e diminuição da densidade de corrente local do ânodo.	[41]
LFP Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	DIP	LTO/LFP+ água desionizada+ etilenoglicol	LTO/LFP+ água desionizada+ etilenoglicol+ hidroxipropilcelulose aquosa/hidroxietil celulose aquosa	[42]

mais focado na utilização do lítio.

Tabela 2.2 - Trabalhos realizados utilizando métodos de impressão 3D.

Atualmente, cada vez mais a tecnologia está a aparecer em todos os objetos, até mesmo nos mais comuns. Grande parte desses objetos têm a necessidade de ser portáteis e cada vez mais pequenos e compactos. Tendo em conta o rumo que a tecnologia está a tomar, as baterias têm que acompanhar esse avanço e tornar-se assim cada vez mais eficientes e mais compactas, para isso é necessário

conseguir uma maior capacidade num menor espaço. Sendo assim, é necessário potenciar a densidade energética da bateria, utilizando de forma eficiente o espaço limitado que estas vão possuir. Pode-se conseguir uma solução para este problema utilizando a impressão 3D, criando estruturas de elétrodos 3D inteligentes, por vezes com novos materiais, de forma a maximizar o espaço para depositar iões.[43]

Lyu *et al.* [38] criaram uma estrutura 3D de carbono dopada com azoto (3DP-NC) derivada de 3DP Zn-MOF, utilizando um modo de impressão 3D à base de extrusão. Com este método, foi possível conseguir uma estrutura com micro, meso e macroporos com uma grande área superficial específica de $869 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os macro canais formados entre os filamentos impressos são locais que permitem acomodar uma grande quantidade de iões. O ânodo 3DP-NC banhado a Li pode funcionar adequadamente sob uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e demonstrou um aumento de capacidade quando associado a baterias completas com um cátodo impresso de LFP.

Por seu turno, Li *et al.* [39] obtiveram uma estrutura 3D de um elétrodo de LMO como material ativo, negro de fumo como material condutor e PVDF como polímero ligante, que, mantendo a capacidade específica das baterias convencionais, permitiu obter valores superiores em termos da superfície específica e da taxa de resposta, isto é, foi possível aumentar a quantidade de iões depositados num certo volume e também alcançar um transporte mais eficaz dos mesmos entre os elétrodos.

A construção de uma bateria a partir da impressão 3D por extrusão de todos os seus componentes, objetivo desta dissertação, vem certamente dar um importante contributo ao estado da arte.

3. Técnicas de Caraterização

3.1. Microscopia eletrónica de Varrimento

Entre as décadas de 30 e 40, apareceram os primeiros trabalhos relacionados com o microscópio eletrónico de varrimento (Scanning electron microscope – SEM), nomeadamente, em 1935, com a descrição do conceito de SEM e, mais tarde, em 1938, temos a construção do primeiro microscópio eletrónico de varrimento e transmissão (STEM), realizada por Von Ardenne.[44]

Ao longo dos anos, a investigação à volta deste equipamento foi trazendo novas capacidades ao mesmo. Mais tarde, Zworykin e a sua equipa na “RCA Research Laboratories”, construiu um SEM com uma resolução de 50 nanómetros.[45]

Apenas em 1965 surge o primeiro instrumento comercial. Atualmente, já podemos observar um grande avanço em relação ao instrumento apresentado em 1965, nomeadamente devido à capacidade de armazenar temporariamente as imagens captadas e também enviá-las para outras partes do mundo.

O princípio de funcionamento de um SEM consiste no bombardeamento da superfície das amostras, ponto por ponto, utilizando um feixe de eletrões de pequeno diâmetro de modo a libertar eletrões secundários ou retro difundidos pela amostra. Estes eletrões vão ser recolhidos por um detetor, sendo posteriormente tratado o sinal de maneira a formar uma imagem pixel por pixel num ecrã.[46]

Um SEM é constituído por vários elementos que permitem o seu bom funcionamento. Um desses elementos é o canhão de eletrões, que permite a produção do feixe de eletrões que vai embater na superfície da amostra. Existem dois tipos de canhões de eletrões, o de termo emissão, que utiliza tungsténio ou hexaboreto de lantânio e o de emissão de campo. Para que o feixe percorra o caminho até à superfície da amostra sem que haja dispersão é necessário a formação de vácuo.

O vácuo formado, tanto na coluna, como na câmara é sustentado por uma bomba difusora, apoiada por uma bomba rotativa.

Outro elemento importante é o conjunto de lentes eletromagnéticas que permite a focagem do feixe de eletrões, diminuir o seu diâmetro e aumentar a resolução do equipamento. Para isso utiliza-se lentes condensadoras que permitem convergir o feixe e as lentes de objetivas que permitem dirigir o foco do feixe ao longo da superfície da amostra.[45]

A câmara é um local que se encontra imediatamente por baixo da lente objetiva e é onde se coloca a amostra e se pode movimentar a mesma para se obter vários ângulos de observação. É também neste local que se encontram todos os detetores do equipamento, tanto os detetores de eletrões, como os de raio-x.

Por fim, consegue-se obter uma imagem através do sistema de varrimento. Este sistema consiste no varrimento horizontal da amostra em direções perpendiculares (X e Y), de forma a criar vários pontos. Esses pontos vão ser posteriormente aplicados num equipamento, de modo a que cada ponto gerado coincida com um ponto no display da imagem.[46] Pode-se observar um equipamento de SEM atual na figura 3.1.

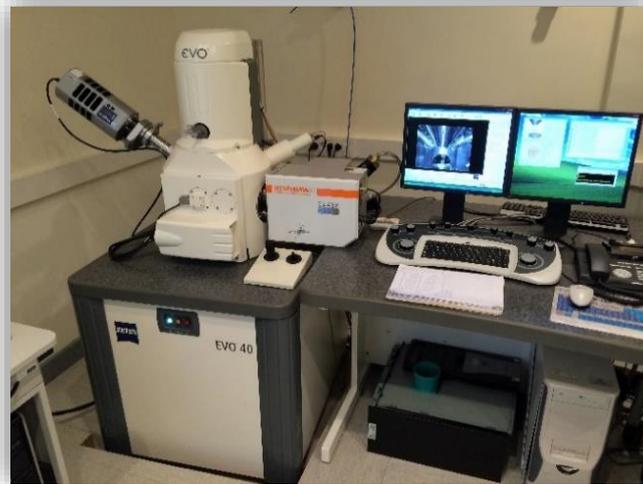


Figura 3.1 - Equipamento de SEM.

Especificamente no caso deste estudo concreto, verificou-se algumas imagens de superfície e da secção transversal da amostra, de modo a que fosse possível observar a estrutura a nível da superfície da amostra e também ao longo da sua estrutura interior. Acoplado a esta análise utilizou-se a espectroscopia de raio-x dispersiva em energia para conseguir observar todos os componentes presentes na amostra.

3.2. Ângulo de contacto

O ângulo de contacto é uma das formas mais comuns de estudar a molhabilidade de uma superfície ou de um material. Consiste na aplicação de gotas sobre a superfície do material, podendo assim medir o ângulo formado pela interseção da interface líquido-sólido e líquido-vapor. Observando a figura 3.2, pode-se perceber que, quando o líquido se espalha pela superfície da amostra, o ângulo de contacto é pequeno, provando que a amostra é hidrofílica, e quando o líquido forma uma gota quase perfeita, o ângulo de contacto é grande, provando assim que a amostra é hidrofóbica.

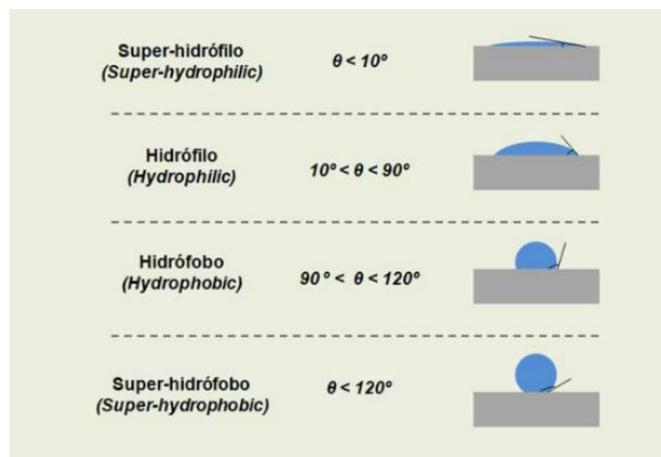


Figura 3.2 - Representação esquemática do ângulo de contacto de uma gota com uma superfície sólida.

(Retirado de Atria Innovation).

Os estudos de molhabilidade representam o grau de interação entre o líquido e o sólido, mostrando assim se uma amostra é ou não hidrofóbica. Ângulos de contacto pequenos (<90) representam alta molhabilidade, ou seja, a amostra é hidrofílica e ângulos de contacto grandes (>90) representam baixa molhabilidade, ou seja, a amostra é hidrofóbica. Para superfícies que apresentam ângulos de contacto acima dos 150° , dá-se o nome de super-hidrofóbicas. Nesta situação não existe grande contacto entre a gota e a superfície, podendo ser chamada de efeito de “lotus”. [47]

Para a medição do ângulo de contacto das amostras em estudo utilizou-se o equipamento *Dataphysics Contact Angle System OCA15*. Durante a realização do ensaio colocaram-se gotas de água destilada ($3 \mu\text{l}$) sobre a amostra (figura 3.3), sendo posteriormente analisado o ângulo de contacto com auxílio de software próprio para o efeito.

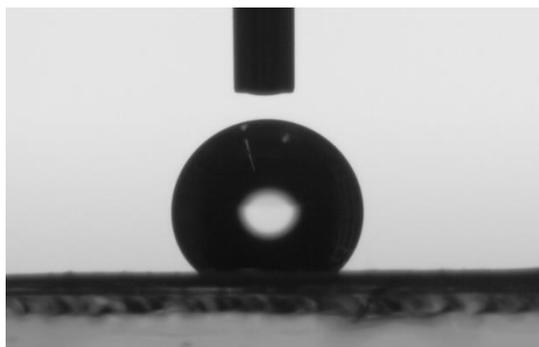


Figura 3.3 - Representação real do ensaio de ângulo de contacto.

3.3. Espetroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier é uma técnica utilizada, principalmente, em sínteses orgânicas, ciência de polímeros, engenharia petroquímica, indústria farmacêutica e análise de alimentos. Permite obter espectros de absorção, emissão, fotocondutividade ou de difração de Raman de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás.[48]

Existem três gerações de espectrómetros infravermelhos. As primeiras duas gerações, são conhecidas por utilizarem a técnica de espectroscopia dispersiva, onde se aplicava um feixe de luz monocromático sobre a amostra, media-se a absorção e repetia-se o procedimento para comprimentos de onda diferentes. A terceira geração aparece com a invenção do FTIR, que permitiu abdicar do monocromador e substituí-lo pelo interferómetro. Este aparelho permite medir comprimentos de onda com bastante precisão e aumentou muito o poder de análise da espectroscopia de infravermelho. Esta técnica aplica um feixe de luz composto sobre a amostra, com diversos comprimentos de onda e frequências, que vai fazer com que as moléculas que vibram com frequência igual à emitida pelo feixe de luz absorvam a radiação, originando picos de absorção no espectro. A seguir volta-se a aplicar um feixe de luz composto, mas com comprimentos de onda diferentes aos do anterior, obtendo-se assim outro conjunto de pontos. No fim, os dados são recolhidos por um computador, que, a partir dos dados referentes a cada comprimento de onda, vai inferir, através de processos matemáticos (transformadas de Fourier), a absorção para cada comprimento de onda.[49]

Algumas bandas de absorção são características de cada polímero, podendo assim saber as fases cristalinas do PVDF, através dos valores das fases de α e β do PVDF que estão representados na tabela 3.1.[50]

Tabela 3.1- Bandas de absorção das fases α e β . [50]

Fase	Banda (cm^{-1})
α	532; 615; 763; 796; 854; 870; 970
β	442; 468; 510; 839; 1279

Esta técnica permitiu identificar a fase cristalina do polímero de PVDF/HFP, sujeitando as amostras a um feixe de radiação infravermelha (figura 3.4), em 64 scans, através de um equipamento Jasco FT/IR-6100 no modo de refletância total atenuada (ATR) de 4000 a 600 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

A partir daqui, utilizando a equação 3.1, podemos calcular os valores de transmitância (T).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

onde o I representa a intensidade da radiação após passar pela membrana/filme e o I_0 representa a intensidade da radiação na superfície de referência.



Figura 3.4 - Equipamento de FTIR.

Após ter conseguido calcular os valores de transmitância, pode-se chegar aos valores da absorvância através da equação 3.2:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.2)$$

Após seguir-se o procedimento para todas as amostras, pode-se calcular a proporção de fase β para cada uma das amostras. Para isso utilizou-se a equação 3.3:

$$F_{(\beta)} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) (A_{\alpha} + A_{\beta})} \quad (3.3)$$

onde A_{α} e A_{β} são as absorvâncias dos picos característicos das fases α e β , respectivamente, e K_{α} e K_{β} são os coeficientes de absorção dos números de onda, sendo os seus valores constantes de 6.1×10^4 e 7.7×10^4 cm^2/mol , respectivamente.

3.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento

DSC, calorimetria diferencial de varrimento, é das técnicas térmicas disponíveis mais amplamente utilizada, pois proporciona rapidez e facilidade na obtenção de grande quantidade de informações sobre uma amostra.[51]

É uma técnica calorimétrica pura utilizada para determinar fluxos de calor, transições de fase e alterações na estrutura cristalina de uma amostra e são medidas em função da temperatura por meio de um calorímetro diferencial. Ou seja, mede diretamente a quantidade de energia térmica absorvida consoante o aumento ou a diminuição controlada de temperatura. Para além disso, podemos obter o valor da capacidade calorífica da amostra, mantendo a pressão constante e uma taxa de aquecimento lenta.[52]

Como resultado da medição da DSC obtém-se termogramas de fluxo de calor em função da temperatura com vários picos. Esses picos mostram-nos os fenómenos ocorridos na amostra analisada. Normalmente, a ordem dos picos mantém-se, podendo-se afirmar que o primeiro é o pico que representa a transição vítrea do material (T_g), que traduz a transição de uma fase. De seguida, surge um pico exotérmico, que caracteriza a temperatura cristalina (T_c) e, por fim, surge o pico com a temperatura mais elevada, sendo este o de fusão (T_m).[53]

Quando se trata de amostras com vários componentes na sua composição, é possível observar picos referentes a cada um desses componentes num mesmo gráfico.

Especificamente no caso do trabalho realizado, as amostras foram preparadas e previamente pesadas, de modo a conhecer-se a massa de cada amostra. De seguida, estas foram colocadas num equipamento Mettler Toledo DSC 822^e (Figura 3.5). As amostras foram sujeitas a um gradiente de temperatura, a uma taxa de velocidade de 10°C/min. Foram realizados três termogramas para cada amostra, dois de aquecimento e um de arrefecimento. Primeiro elevou-se a temperatura desde os 25°C até aos 200°C, depois diminui-se a partir dessa temperatura até atingir novamente os 25°C e voltou-se a repetir o procedimento novamente até aos 200°C.



Figura 3.5 - Equipamento de DSC.

Através dos resultados obtidos pode-se determinar as temperaturas de fusão e de cristalização dos componentes da amostra, a temperatura de transição vítrea do polímero e o grau de cristalinidade da amostra.

O grau de cristalinidade de uma amostra é bastante importante pois relaciona-se com as características que o material vai possuir, nomeadamente, características térmicas, mecânicas e condutoras. Quanto maior o seu grau de cristalinidade, maior a sua rigidez, ou seja, a amostra torna-se menos elástica e rompe com mais facilidade, mas por outro lado, possuir um elevado grau de cristalinidade pode ser algo positivo, pois permite que a amostra possua uma elevada estabilidade térmica.

O nível de cristalinidade pode ser calculado através da equação 3.4, onde ΔH representa a entalpia de fusão do polímero, calculada através do integral do pico de fusão do gráfico de DSC, ΔH_α e ΔH_β são as entalpias de fusão das fases α e β do PVDF (93.07J/g e 103.4 J/g, respetivamente) e x e y são as proporções de fase α e β obtidas nos ensaios de FTIR.[54]

$$\chi = \frac{\Delta H}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_\beta} \quad (3.4)$$

3.5. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é um método de análise térmica onde se analisa as propriedades físicas e químicas dos materiais em função do aumento da temperatura, utilizando para isso o equipamento apresentado na figura 3.6[55]



Figura 3.6 - Equipamento de TGA.

É um processo realizado numa atmosfera controlada onde a massa da amostra é registada de forma contínua em função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura aumenta. Deste modo podemos observar a estabilidade térmica do material, em função da temperatura.[2]

Esta técnica permite construir um termograma, onde se relaciona a temperatura e a perda de massa. Um material diz-se termicamente estável quando este mantém a sua massa praticamente inalterada quando submetido a altas temperaturas. Um material é termicamente instável quando apresenta uma grande perda de massa quando exposto a altas temperaturas. O termograma pode por vezes apresentar vários patamares, o que indica que a amostra possui vários materiais que não são iguais, quanto à sua estabilidade térmica. Observando a zona de declive máximo da função, nomeadamente onde este declive termina, podemos retirar a temperatura de decomposição do material.[55]

3.6. Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos, ou de tensão/deformação, permitem avaliar a elasticidade e a plasticidade de uma amostra. Antes de passar para a utilização do equipamento, mediu-se a espessura das amostras, utilizando um micrómetro digital eletrónico (Electronic Digital Micrometer ($\pm 1\mu\text{m}$)), que se pode ver na figura 3.7. Para cada amostra foram medidos cinco valores de espessura, utilizando-se depois a média dos valores. Estes valores foram colocados no instrumento que irá realizar o ensaio de

tensão. Este instrumento permite realizar uma força axial constante sobre a amostra, até à sua rutura. Foram realizados no mínimo dois ensaios para cada amostra.



Figura 3.7 - Medidor de espessuras (micrómetro).

A partir do equipamento apresentado na figura 3.8 obtém-se a tensão nominal, σ , em função da extensão nominal, ϵ .



Figura 3.8 - Equipamento para ensaios de tensão/deformação.

As duas grandezas são calculadas a partir das equações 3.5 e 3.6:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.5) \text{ e } (3.6)$$

onde F é a força aplicada, A_0 a área inicial da amostra, Δl a variação do comprimento da amostra após o ensaio e l_0 o comprimento inicial da amostra.

A partir das duas grandezas anteriores constrói-se um gráfico de tensão/deformação que geralmente apresenta o formato da curva representada na figura 3.9. Pode-se observar que a curva apresenta duas regiões bem distintas.[56]

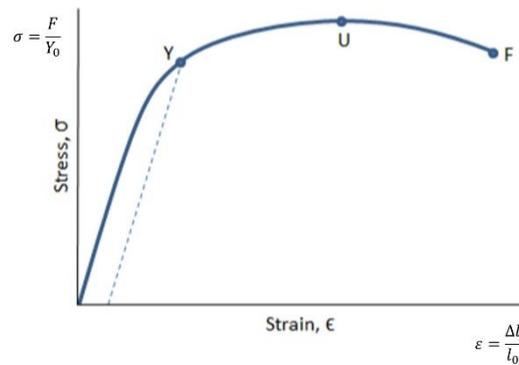


Figura 3.9 - Curva típica de um ensaio de tensão/deformação.

A primeira região apresenta um formato linear, que vai de 0 a A, representa a deformação da amostra em regime elástico, ou seja, quando a amostra deixar de estar sujeita a uma tensão e se encontrar nesta região do gráfico, significa que esta consegue voltar ao seu formato original. A segunda região, com um formato de semicírculo, representa a fase plástica, isto é, a amostra fica deformada permanentemente e já não consegue voltar ao seu formato original.

3.7. Bend test

O Bend test é um ensaio que permite perceber a flexibilidade do filme, a adesão do elétrodo à folha de metal que é utilizada como substrato e também se foi utilizada uma quantidade de polímero suficiente para que haja uma boa coesão entre as partículas que constituem o filme.[52]

Este ensaio pode ser realizado num equipamento denominado “estendal” e consiste em sujeitar um ânodo ou cátodo de uma bateria a movimentos ao longo do equipamento, como se pode constatar na figura 3.10, e observar como reage a amostra.



Figura 3.10 - Equipamento caseiro utilizado para o ensaio de "Bend test".

O equipamento é composto por uma estrutura em madeira e barras de ferro de diferentes diâmetros, que variam entre 10 mm e 1.5 mm. Assim pode-se dobrar os elétrodos sobre as barras de diferentes diâmetros e verificar se este se descola do substrato ou se ganha algum tipo de fissuras no próprio filme.

3.8. Uptake e porosidade

A técnica de Uptake permite perceber a quantidade de eletrólito que a amostra consegue absorver.

Para a realização da técnica, primeiro pesou-se a amostra sem estar em contacto com o eletrólito e registou-se a massa. De seguida mergulhou-se a amostra no eletrólito durante 15 segundos e retirou-se o excesso de eletrólito da amostra encostando a amostra a um papel e pesou-se. Repetiu-se este procedimento para 30, 60 e 120 segundos e registou-se todas as massas.

Para calcular a quantidade de eletrólito que a amostra absorveu utilizou-se a equação 3.7:

$$Uptake = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 \quad (3.7)$$

onde m representa a massa total da amostra embebida pelo eletrólito e m_0 a massa da amostra antes de ser embebida pelo eletrólito.

A porosidade é uma característica que está diretamente relacionada com a quantidade de eletrólito que a amostra absorve.

O valor de porosidade foi calculado pelo método do picnómetro, utilizando a equação 3.8:[57]

$$Porosidade = \frac{W_2 - W_3 - W_s}{W_1 - W_3} \quad (3.8)$$

onde o W_1 representa o peso do picnómetro quando se encontra cheio de etanol, W_s a massa da amostra seca, W_2 o peso do picnómetro com o etanol e com a amostra e W_3 o peso do picnómetro com o etanol residual, sem a presença da amostra.[58]

3.9. Caracterização reológica

A caracterização reológica tem como principal objetivo qualificar e quantificar a fluidez e deformação dos materiais. A fluidez é determinada pelo movimento das partículas da matéria, sendo que, quando se aplica uma força perpendicular ao fluxo da matéria, esta vai formar um fluxo com um gradiente de velocidade designado de taxa de corte ou deformação, representada pelo símbolo $\dot{\gamma}$ e quantificado em s^{-1} . A força produzida por esse fluxo, por unidade de área, denomina-se tensão de corte e é representada por σ e quantificada como N/m^2 ou Pa.[59]

A viscosidade é uma medida quantificada por centipoise (cP) e representa a resistência à deformação do fluido, isto é, a viscosidade é inversamente proporcional à velocidade do fluxo. Assim, podemos considerar a viscosidade como sendo o rácio entre a tensão e a taxa de corte (Equação 3.9).[60]

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (3.9)$$

Pode-se considerar dois tipos de fluidos distintos, os Newtonianos e os não-Newtonianos. Quanto aos fluidos Newtonianos considera-se todos aqueles em que a viscosidade é independente da taxa de deformação a que o fluido é submetido, mas é dependente da temperatura e da pressão. Bons exemplos deste tipo de fluidos são a água e os óleos lubrificantes. Os fluidos não-Newtonianos são aqueles em que a tensão de corte varia consoante a taxa de deformação, sendo as tintas e os shampoos bons exemplos.

De modo a organizar os dados em gráficos, por meio de curvas de fluxo, que permitem correlacionar as três variáveis: viscosidade, taxa de deformação e tensão de corte, as medições são recolhidas por viscosímetros ou reómetros. Os dados podem ser descritos pela lei de Herschel-Bulkley. Esta lei descreve os materiais com tensão limite de escoamento e é representada pela equação 3.10:

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n \quad (3.10)$$

em que, τ_y é a tensão limite mínima de escoamento, através do qual o material inicia o escoamento com uma dada taxa de corte $\dot{\gamma}$, com um comportamento não-Newtoniano, caracterizado por um índice de comportamento do fluido n e um índice de consistência K .

Especificamente neste trabalho, os dados foram recolhidos com o viscosímetro Brookfield DV2T representado na figura 3.11.



Figura 3.11 - Viscosímetro Brookfield DV2T.

3.10. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância, também conhecida como EIS (*Electronic Impedance spectroscopy*) tem como objetivo medir a condutividade iônica e a resistividade das amostras.

Para a realização desta técnica fez-se uma preparação prévia da amostra e para isso colocou-se a amostra entre dois elétrodos de ouro com uma espessura conhecida e inserida numa célula dentro de um Buchi (Figura 3.12).[2] A amostra foi aquecida até atingir a temperatura de 60°C durante duas horas, de forma a garantir uma adesão entre a amostra e os elétrodos. Nesta fase é expressamente proibido que os elétrodos se toquem, de modo a garantir que não ocorra curto-circuito e para isso é necessário que a amostra cubra na totalidade os dois elétrodos. Após isto, a amostra foi submetida a correntes elétricas entre os 65 KHz e os 0.5 Hz, com um volt (V) de amplitude e um gradiente de temperatura que percorreu desde a temperatura ambiente e os 100°C. Nestas condições é possível observar todos os fenómenos que ocorrem no filme.[61]



Figura 3.12 - Equipamento de Buchi utilizado nos ensaios de impedância.

Destes ensaios obtém-se uma curva que representa as componentes real e imaginária da impedância da amostra e normalmente pode ser dividida em duas regiões (Figura 3.13). A primeira região pode ser destacada devido às suas parencças com um semicírculo e é onde estão representados os fenómenos de transferência de carga na amostra, geralmente associados a correntes de alta frequência. A segunda região possui um formato linear, aproximadamente logarítmico, e representa os

fenómenos de difusão de íons. Estas regiões podem ou não estar bem definidas, consoante o material que está a ser avaliado.[62]

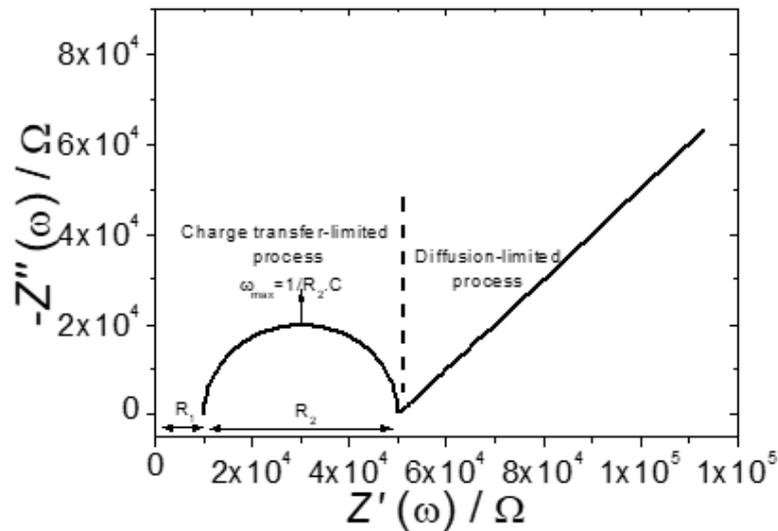


Figura 3.13 - Gráfico dos resultados dos ensaios de impedância (Curva de Nyquist).

A partir dos ensaios pode-se calcular os valores de impedância para a amostra em questão. Sabendo o potencial elétrico que está a ser aplicado, $V(t)$, e a intensidade elétrica, $I(t)$, que é dada pelo equipamento, basta efetuar a razão entre eles, como indica a equação 3.11[63]:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (3.11)$$

Para calcular a condutividade iónica utilizou-se a equação 3.12:

$$\sigma_i = \frac{d}{R_b * A} \quad (3.12)$$

onde d representa a espessura da amostra analisada, A a área dos elétrodos e R_b a resistência iónica. A resistência é obtida pela interseção do semicírculo no eixo dos xx .

3.11. Ciclos de carga e descarga

Para a montagem das baterias, colocaram-se as amostras de separadores e cátodos numa caixa de luvas, com uma atmosfera inerte de Árgon, como representado na figura 3.14, devido à elevada capacidade de reação do lítio com o oxigénio.



Figura 3.14 - Caixa de luvas com atmosfera de Árgon.

Nas baterias onde se colocaram as amostras dos separadores impressos, utilizou-se um cátodo padrão de LFP e um ânodo de lítio metálico. Nas baterias onde se implementaram as amostras de cátodos impressos utilizou-se um separador padrão composto por fibras de vidro e um ânodo de lítio metálico. Estes componentes foram colocados em estruturas de plástico isoladas, denominadas células de “Swagelok”, que estão representadas na figura 3.15. Os ensaios procederam-se a temperatura ambiente com uma tensão aplicada de 2.5 V a 4.2 V.[64]

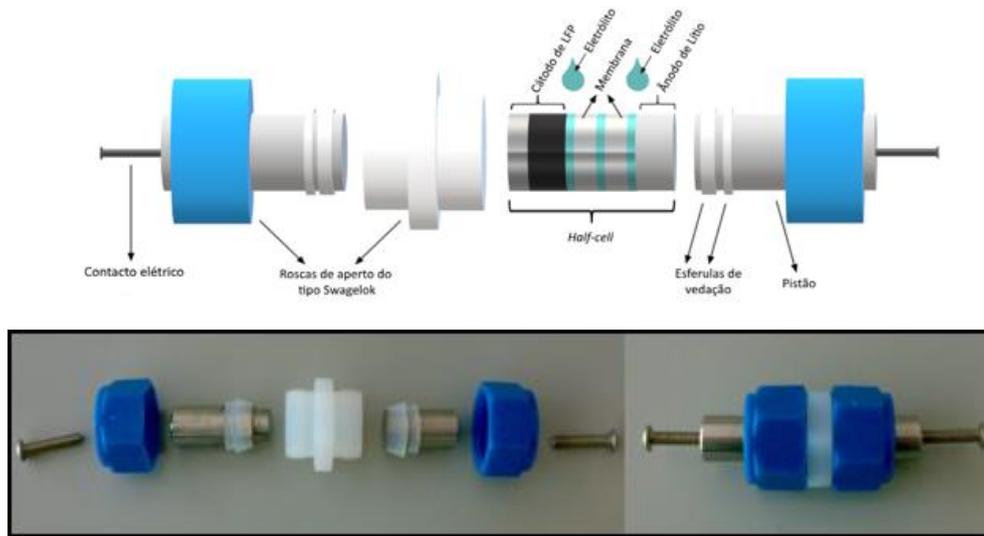


Figura 3.15 - Representação da célula de Swagelok.

Colocar a bateria a fazer ciclos de carga e descarga tem como objetivo perceber a sua estabilidade e a sua capacidade de armazenamento. Ao longo dos ciclos alterou-se a taxa de carga e descarga, tendo em conta o tipo de cátodos utilizados. Tendo em conta a variação da tensão elétrica, conforme a bateria está carregada ou não, é possível determinar a capacidade efetiva de armazenamento. Estes ensaios foram realizados num equipamento Landt CT2001A (Figura 3.16).

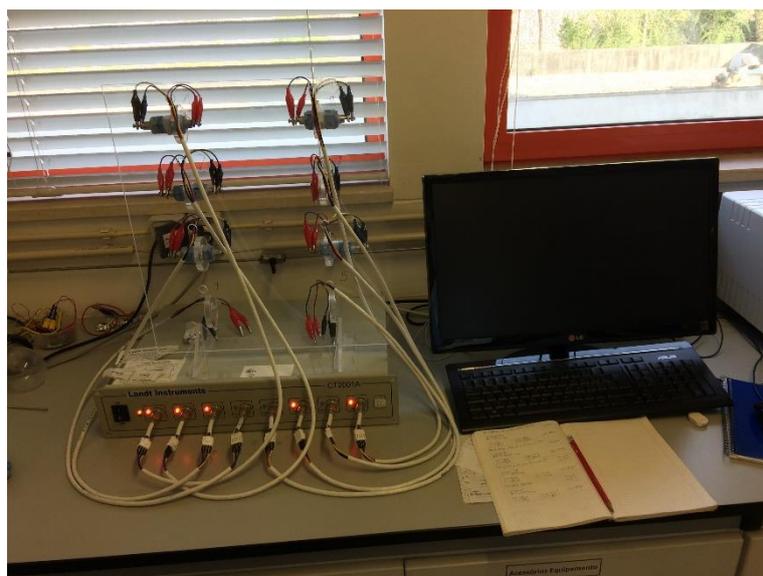


Figura 3.16 - Equipamento utilizado nos ensaios de carga e descarga.

Estes ensaios foram realizados a diferentes taxas, designadas nC e C/n , que representam, respetivamente, a taxa de carga e descarga a que a bateria está sujeita, no qual o n simboliza uma variável de tempo para uma operação completa de carga ou descarga à capacidade nominal e o C simboliza a capacidade teórica de armazenamento do material ativo associado ao cátodo, sendo este valor obtido em mAh/g. No caso do específico do LFP, o valor da capacidade teórica é 170 mAh/g.[64]

Com este tipo de ensaios pode-se fazer dois estudos diferenciados. Num deles, que se pode chamar de *Cycle Life*, que consiste na aplicação de uma corrente constante durante um número de ciclos considerado previamente, onde se vai registar os valores de tensão elétrica consoante o tempo. Daqui pode-se retirar um valor de tensão máxima e um valor de tensão mínima, que está relacionada com as características do material ativo. O outro, pode-se designar por *Rate Performance*, onde é aplicada uma corrente variável para um determinado nível de tensão elétrica, ao longo de ciclos previamente definidos. Isto permite medir a capacidade de carga e descarga da bateria.[60]

4. Procedimentos experimentais

4.1. Preparação dos separadores

O trabalho consistiu na preparação de filmes e membranas constituídos por um polímero (PVDF ou PVDF/HFP) dissolvido num solvente (DMF).

Para preparar as amostras de separadores, primeiro deve-se confirmar se todos os recipientes onde se vão colocar o polímero e o solvente estão totalmente secos, com a consequência de o PVDF, devido ao facto de ser hidrofóbico, formar aglomerados sólidos e não se dissolver convenientemente. De seguida, teve que se pesar 1g de polímero e dissolvê-lo em 6ml de DMF com agitação, até que a solução esteja homogénea.

Após a solução estar pronta, tem que se vertê-la para uma seringa própria para ser colocada na impressora de soluções, como se pode observar pela figura 4.1.



Figura 4.1 - Impressora 3D de soluções (adaptado de 3d cultures).

De seguida imprime-se a solução sobre uma placa de vidro e deixa-se evaporar o solvente à temperatura ambiente, dentro da hotte, com o objetivo de formar uma membrana porosa (Figura 4.2),

ou então colocá-la no forno a 50°C, até que o solvente se evapore na totalidade, para obter um filme denso. Após o arrefecimento das amostras, no caso dos filmes estas foram separadas dos vidros.



Figura 4.2 - Resultado final dos separadores impressos.

Este tipo de impressão 3D é considerado digital e para isso utilizou-se um software de desenho 3D denominado “Free CAD” para obter a forma desejada para os separadores. De seguida foi criado um ficheiro STL. com o formato desejado e colocado no CURA, que é o software geral utilizado na impressora em questão.

4.2. Preparação dos cátodos

A preparação de uma solução de cátodo depende da interação entre o polímero, o material ativo, o material condutor e o solvente. Sendo assim, a solução necessita de ser preparada de forma sequencial e com uma determinada ordem de procedimentos.

Como foi dito anteriormente, cada componente do eletrodo tem uma função específica, então, a percentagem final de cada componente utilizado na bateria vai ter influência no seu desempenho. Por exemplo, no caso do polímero, que permite manter a estabilidade mecânica da bateria, se colocarmos pouca percentagem de polímero na solução, o que pode acontecer é que as partículas não se vão agregar devidamente e a bateria não vai obter a estrutura pretendida. Por outro lado, é importante conseguir uma grande concentração de material ativo e condutor para conseguir que a bateria tenha uma grande

capacidade eletroquímica. Assim, é bastante importante jogar com as concentrações das componentes dos elétrodos.[60]

Utilizaram-se duas concentrações diferentes de cátodos. Uma das concentrações utilizada foi 80/10/10, que como a literatura indica, é uma concentração bastante utilizada nestes trabalhos pelo simples facto de ser uma concentração que não compromete a integridade física e funcional do cátodo e permite, simultaneamente, a obtenção de bons resultados experimentais. A outra foi 90/5/5, na medida em que permite aumentar a concentração de material ativo na tentativa de melhorar a condição eletroquímica da bateria sem prejudicar a integridade física da bateria.

Na tabela 4.1 pode-se observar as percentagens utilizadas para cada umas das concentrações mencionadas.

Tabela 4.1- Proporções utilizadas nos cátodos.

Cátodo	Solvente (NMP) (ml)	Material ativo (LFP) (g)	Material condutor (C-45) (g)	Polímero (PVDF) (g)
80/ 10/ 10	6.6	1.92	0.24	0.24
90/ 5/ 5	6.6	2.16	0.12	0.12

O modo de preparação das soluções é igual nas duas concentrações, apenas se alteram as percentagens utilizadas.

Em primeiro lugar é necessário pesar a quantidade de polímero necessária para a concentração de cátodo desejada e colocá-la em 6.6 ml de solvente e agitar, com a ajuda de uma placa de agitação, até que este esteja completamente dissolvido. De seguida pesa-se a quantidade de material condutor e juntou-se aos poucos à solução que contém o polímero, sem nunca deixar de agitar. Esperar um pouco até que as partículas estejam totalmente dispersas. Depois, foi feito o mesmo procedimento para as partículas de material ativo. Após ter colocado todas as partículas, deixou se a solução a agitar durante 1 hora e 30 minutos. A seguir colocou-se a ultrassom durante 1 hora mantendo a temperatura da água abaixo dos 28°C. Finalmente, voltou-se a colocar a solução a agitar durante 30 minutos.

Após a solução estar pronta utilizou-se dois processos para obter o filme de cátodo. Um deles foi o método convencional, denominado “*Solvent Casting*” e o outro, que se trata de uma impressão 3D à base de extrusão, a que se dá o nome de DIP. Para a impressão de soluções, utilizou-se o Cura para

gerar “gcodes” e criar padrões. Na figura 4.3, pode-se observar o resultado final dos cátodos. Nas letras A, B e D estão representados os resultados obtidos através do método de impressão 3D à base de extrusão e pela letra C o resultado da aplicação do método mais convencional de “Doctor Blade”. Pode-se observar e confirmar nesta imagem que através do método convencional obtemos uma forma onde a partir dela iriam fazer-se cortes de modo a obter a forma pretendida. Quanto às amostras obtidas através do processo DIP, nota-se que se pode obter logo o formato desejado, com o tamanho desejado, evitando assim perdas de material devido a um excesso depois do processo de construção do filme de cátodo.

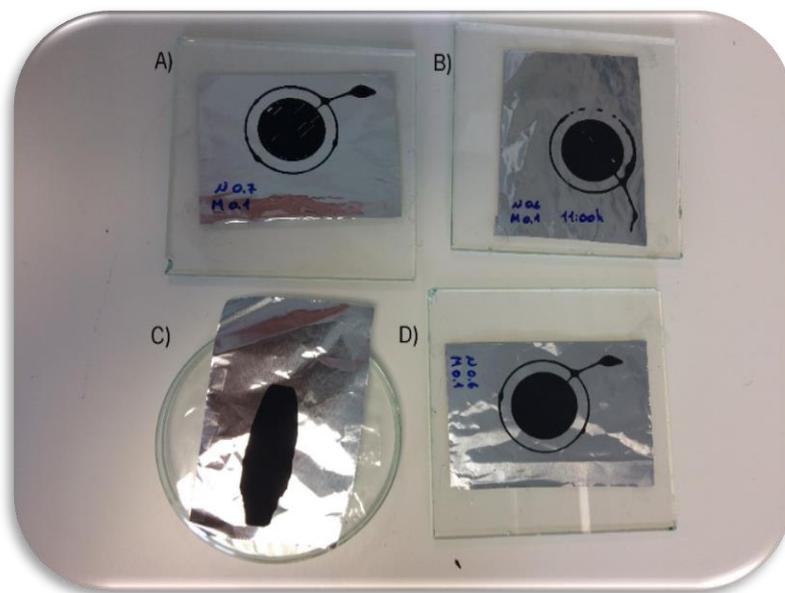


Figura 4.3 - Resultado final da impressão 3D dos cátodos.

5. Resultados obtidos e discussão

Neste capítulo é analisada e discutida a morfologia, a fase do polímero, as propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e eletroquímicas dos filmes e membranas obtidos para os polímeros de PVDF e PVDF/HFP e elétrodos impressos através da técnica de impressão 3D de soluções com recurso às técnicas de caracterização apresentadas no capítulo 3.

5.1. Caraterização reológica

A figura 5.1 apresenta as curvas de fluxo para as soluções de PVDF (Figura 5.1 a)) e PVDF/HFP (Figura 5.1 b)), respetivamente com a mesma formulação e produzidas no mesmo dia.

De referir que a taxa de corte, para ambas as soluções, é diferente, uma vez que foi verificado que ambas apresentavam viscosidades diferentes e teve que se ajustar o torque adequado de modo a proceder a uma medição correta.

Independentemente da solução analisada, a figura 5.1 mostra que os valores de tensão obtidos, através de uma variação de forma crescente e decrescente das taxas de corte, sobrepõem-se para ambos os regimes de taxas de corte.

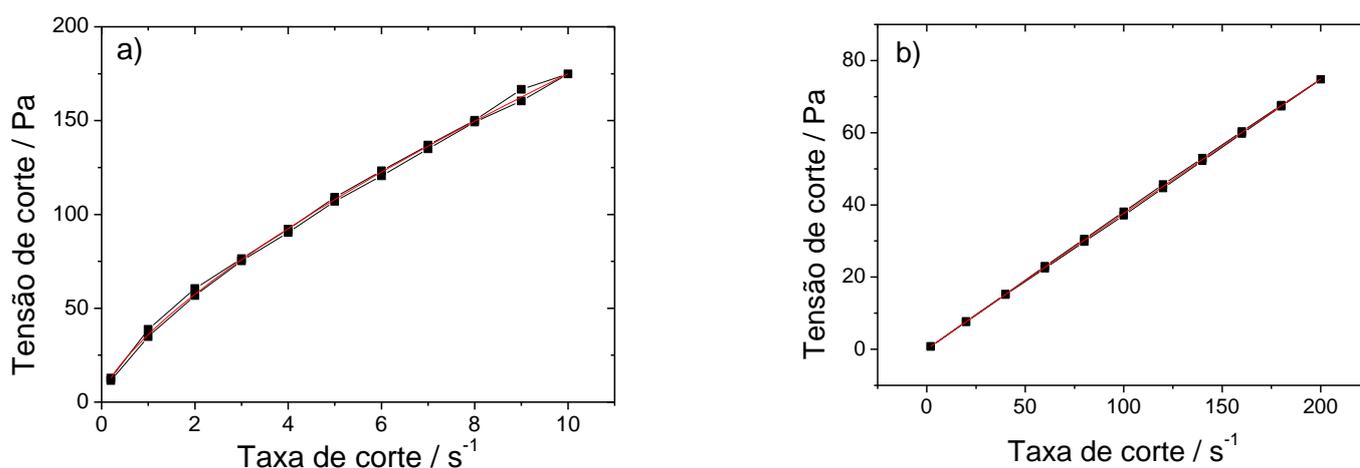


Figura 5.1 - Curvas de fluxo para as soluções de a) PVDF e b) PVDF/HFP.

A linha vermelha representa a linha de tendência resultante do ajuste através da equação de Herschel-Bulkley para os dados experimentais. De referir ainda que ambas as soluções apresentam um comportamento não tixotrópico.

Os dados experimentais podem ser descritos pela lei de Herschel-Bulkley, (equação 3.10, apresentada no capítulo 3) que descreve os materiais com tensão limite de escoamento.

A tabela 5.1. apresenta os valores de tensão limite mínima de escoamento, índice de consistência e índice de comportamento de fluido obtidos através da lei de Herschel-Bulkley.

Tabela 5.1 - Valores de tensão limite de escoamento, índice de consistência K e índice de comportamento do fluido n obtidos através do ajuste da equação de Herschel-Bulkley.

	τ_y (Pa)	K	n
PVDF	2,01 ± 0,39	33,9 ± 1,7	0,71 ± 0,02
PVDF/HFP	0,01 ± 0,20	0,39 ± 0,02	0,99 ± 0,01

Para ambas as soluções, observa-se que o valor do índice de comportamento do fluido é menor que 1 o que permite classifica-los como não newtonianos e pseudoplásticos.[65]

De referir que a tensão mínima de escoamento é diferente em ambas as soluções, sendo menor para a solução com o polímero PVDF/HFP, uma vez que esse polímero apresenta um peso molecular menor relativamente ao polímero de PVDF. O comportamento reológico apresentado, para ambas as soluções é ligeiramente diferente, mas sendo processáveis através do método de impressão 3D de soluções.[66]

5.2. Propriedades morfológicas

Previamente foi otimizado o método de impressão das amostras tendo em conta o seu comportamento reológico. As melhores condições de impressão são uma temperatura da base e da seringa a 30°C e uma velocidade de impressão de 2 mm³/s. Tendo em conta estas condições, para ambas as soluções, variou-se a temperatura de evaporação do solvente e a densidade de enchimento “Fill density”. Para esta técnica de impressão a densidade de enchimento é um parâmetro muito importante porque permite controlar a espessura da amostra.

A análise da morfologia das amostras foi feita através de imagens de SEM da superfície e secção transversal.

A Figura 5.2 apresenta as imagens de SEM produzidas a partir da solução de PVDF para uma densidade de enchimento de 60% e posterior evaporação de solvente a 25°C (figura 5.2 a) -b) e 50°C (figura 5.2 c) -d). Apenas se apresenta para esta densidade de enchimento porque para as outras densidades (80% e 100%), a morfologia é semelhante à apresentada na figura 5.2.

Analisando a figura 5.2, observa-se que independentemente da temperatura de evaporação do solvente, as amostras obtidas através do polímero de PVDF apresentam uma microestrutura compacta sem a presença de poros.

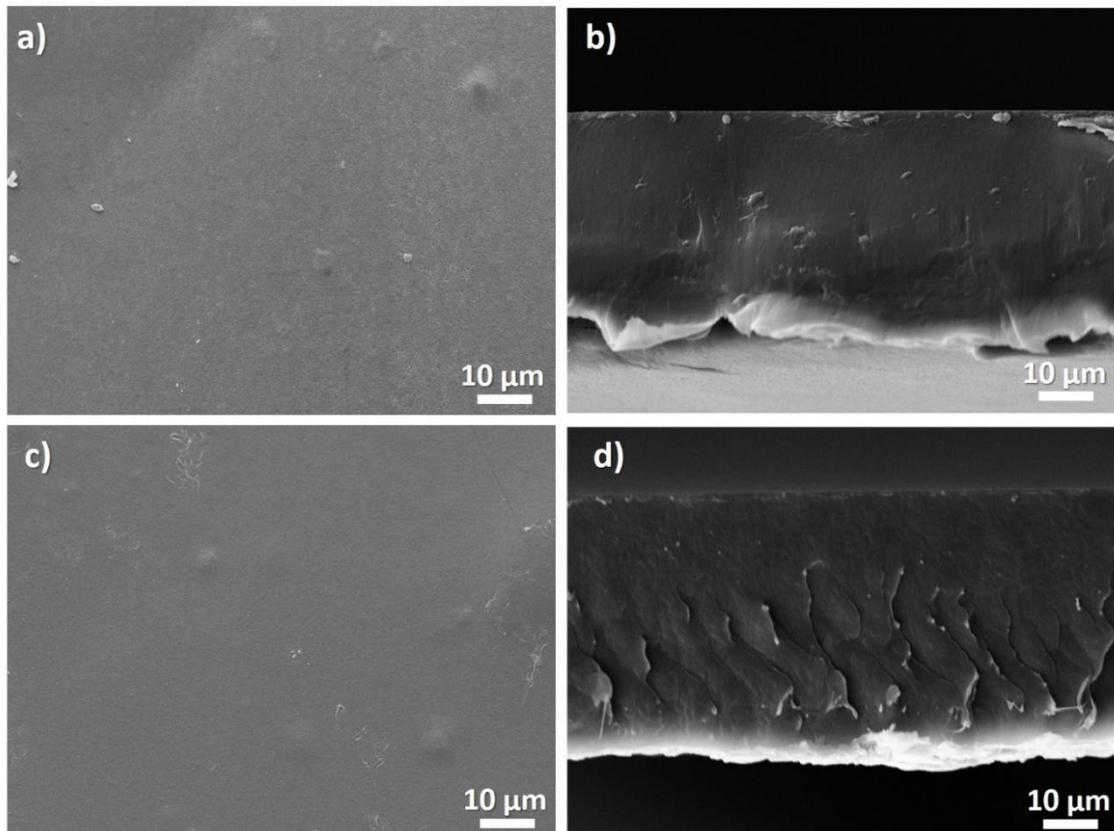


Figura 5.2 - Imagens de SEM da superfície e secção transversão, respetivamente, para as amostras de PVDF evaporadas a 25°C (a -b) e 50°C (c -d).

Este comportamento está correlacionado com o seu peso molecular. Uma vez que o PVDF apresenta alto peso molecular, isso traduz-se num aumento da viscosidade e num aumento do impedimento cinético no processo da obtenção da microestrutura.

A Figura 5.3 apresenta as imagens de SEM produzidas a partir da solução de PVDF/HFP para uma densidade de enchimento 60% e posterior evaporação de solvente a 25°C (figura 5.3 a) -b) e 50°C (figura 5.3 c) -d).

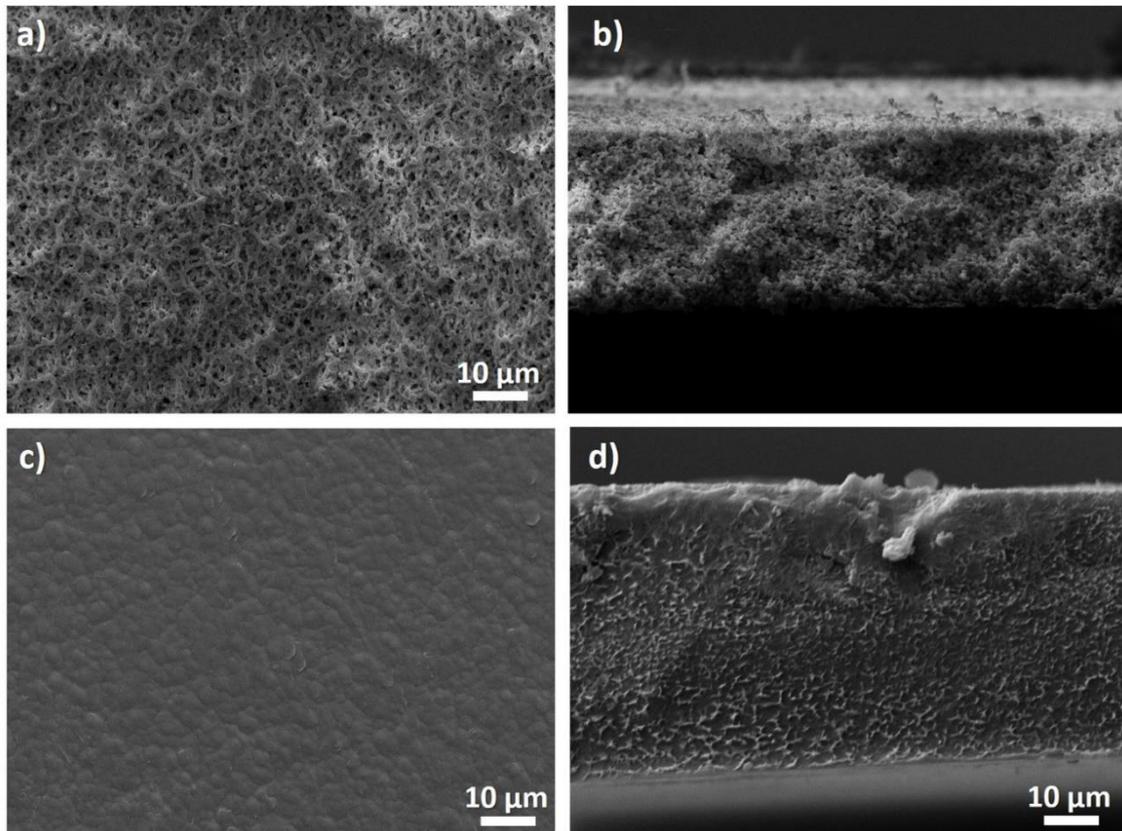


Figura 5.3 - Imagens de SEM da superfície e secção transversal, respetivamente, para as amostras de PVDF/HFP evaporadas a 25°C (a -b) e 50°C (c -d).

Para a evaporação do solvente a 25°C (Figura 5.3 a) -b)), observa-se uma estrutura com elevada porosidade e poros interconectados entre 1µm e 5 µm, quer na superfície, quer na secção transversal. Neste caso, como a evaporação do solvente é lenta os poros são resultantes dessa evaporação.[67] Esta morfologia também é apresentada para as outras densidades de enchimento.

Para a temperatura de 50°C (figura 5.3 c) -d)), observa-se uma microestrutura densa com a presença de esferulitas onde, para essa temperatura, as cadeias poliméricas possuem mobilidade e ocupam o espaço livre deixado pelo solvente. Este facto foi observado para as outras densidades de enchimento usadas no trabalho.

5.3. Fases Poliméricas

O espectro vibracional das amostras permite identificar e quantificar as fases poliméricas presentes nas amostras e foi obtido através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR). Para ambos os polímeros, os espectros de FTIR são apresentados em função da temperatura de evaporação do solvente e da densidade de enchimento.

Na figura 5.4 é apresentado o espectro de cada amostra obtida através do polímero PVDF/HFP, variando a densidade de enchimento e a temperatura de evaporação do solvente. Para todas as amostras, os espectros de infravermelho mostram uma estrutura de bandas similar com picos característicos da fase α (766 e 796 cm^{-1}) e fase β (840 cm^{-1}).

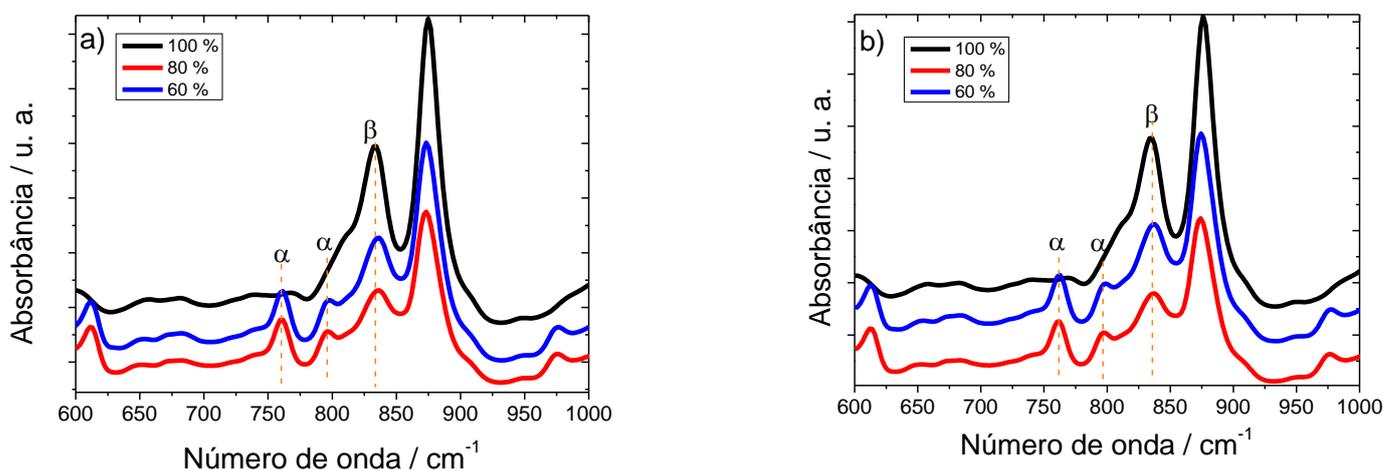


Figura 5.4 - Espectro de FTIR para as amostras obtidas através do PVDF/HFP para várias densidades de enchimento a temperatura de evaporação do solvente a 25°C (a) e 50°C (b).

Independentemente da evaporação do solvente, observa-se uma diminuição do pico característico da fase α para a densidade de enchimento de 100%.

Na figura 5.5 apresenta-se apenas o espectro de infravermelho para as amostras obtidas com o PVDF para a densidade de enchimento de 60% com a evaporação do solvente a 25°C e 50°C. O espectro de infravermelho para as restantes amostras é igual ao apresentado na figura 5.4, ou seja, a densidade de enchimento não afeta as fases poliméricas presentes nas amostras.

Tal como observado para a figura 5.4, a figura 5.5 apresenta os picos de vibração característicos da fase α e β para as diferentes temperaturas de evaporação do solvente, no qual o pico de vibração da fase β é mais intenso do que o da fase α .

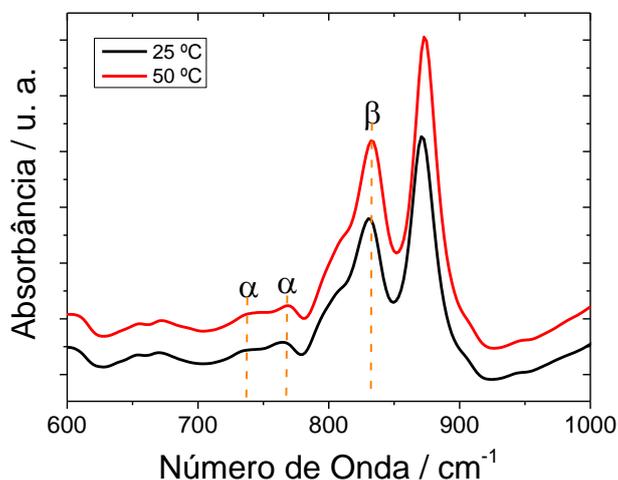


Figura 5.5 - Espectro de FTIR para as amostras de PVDF com uma densidade de enchimento de 60% e evaporadas a 25°C e 50°C.

A quantificação da fase β das amostras foi calculada através da equação 3.7, mencionada no capítulo 3.

Analisando a tabela 5.2 observa-se que, para o PVDF/HFP, a temperatura de evaporação influencia a fase β e é independente da densidade de enchimento. Para a temperatura de 50°C, a fase β aumenta com a densidade de enchimento devido ao aumento da mobilidade das cadeias e sua quantidade.

Em relação ao PVDF, a densidade de enchimento e a temperatura de evaporação do solvente não afetam a quantidade de fase β .

Tabela 5.2 - Quantidade de fase β presente nas amostras de PVDF e PVDF/HFP.

Amostra	% fase $\beta \pm 2\%$
PVDF/HFP 60% - T=25°C	66
PVDF/HFP 80% - T=25°C	66
PVDF/HFP 100% - T=25°C	70
PVDF/HFP 60% - T=50°C	52
PVDF/HFP 80% - T=50°C	48
PVDF/HFP 100% - T=50°C	69
PVDF 60% - T=25°C	67
PVDF 60% - T=50°C	67

5.4. Propriedades térmicas e mecânicas

As diversas amostras processadas com diferentes densidades de enchimento e temperaturas de evaporação do solvente nas matrizes poliméricas de PVDF/HFP e PVDF foram sujeitas a ensaios de DSC, com um varrimento de aquecimento e arrefecimento a uma velocidade de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A figura 5.6 mostra os termogramas obtidos para as amostras de PVDF/HFP e PVDF com uma densidade de enchimento de 60% para a temperatura de 25°C e 50°C , respetivamente. Apenas se apresenta para a densidade de enchimento de 60%, porque para as restantes densidades de enchimento o comportamento térmico é semelhante.

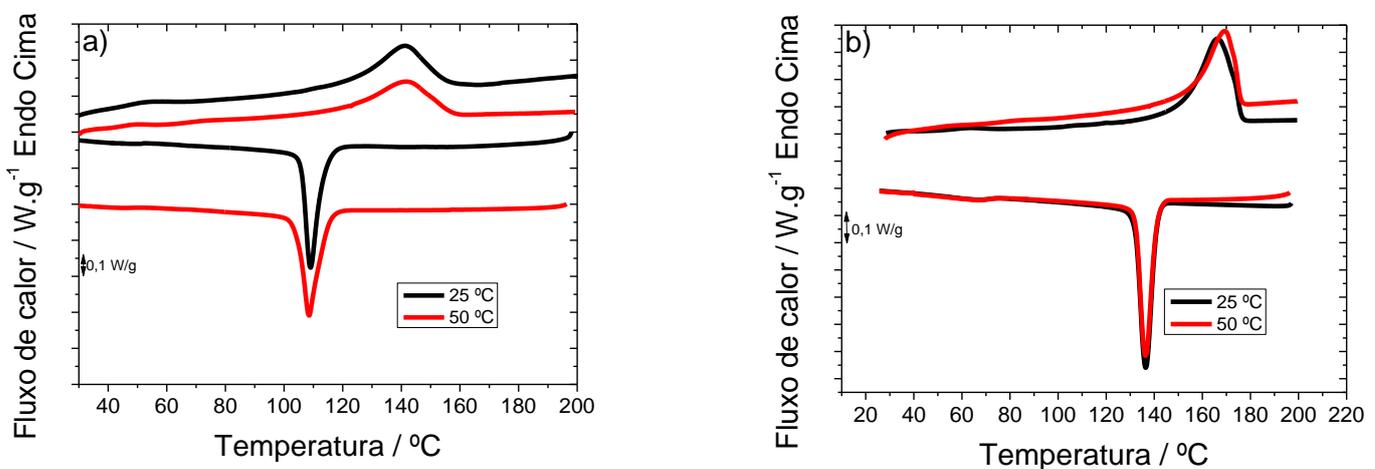


Figura 5.6 - Termogramas de DSC para as amostras produzidas com uma densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C , para PVDF/HFP a) e PVDF b).

Para ambas matrizes poliméricas e independentemente da temperatura de evaporação do solvente, durante o período de aquecimento entre os 40 e os 200°C , foi observado um pico endotérmico referente à fusão da parte cristalina do polímero, que no caso do PVDF/HFP a temperatura de fusão é 140°C e para o PVDF esse valor é 167°C . Através da área do pico de fusão é possível determinar o grau de cristalinidade ΔX , calculado a partir da equação 3.8.

O grau de cristalinidade é de 25% e 50% para PVDF/HFP e PVDF, respetivamente, e é independente da densidade de enchimento e da temperatura de evaporação do solvente.

Ainda na figura 5.6 é apresentado um varrimento de arrefecimento onde é detetado um pico exotérmico relativo à temperatura de cristalização da matriz polimérica. O valor da temperatura de cristalização é de 108°C , para PVDF/HFP e de 140°C para PVDF.

A estabilidade térmica foi avaliada pela técnica de TGA e na figura 5.7 pode-se observar o termograma obtido para as duas matrizes poliméricas com as amostras obtidas a uma densidade de enchimento de 60% e o solvente evaporado a diferentes temperaturas (25°C e 50°C). Para as restantes amostras produzidas com densidades de enchimento diferentes, a sua estabilidade térmica é semelhante.

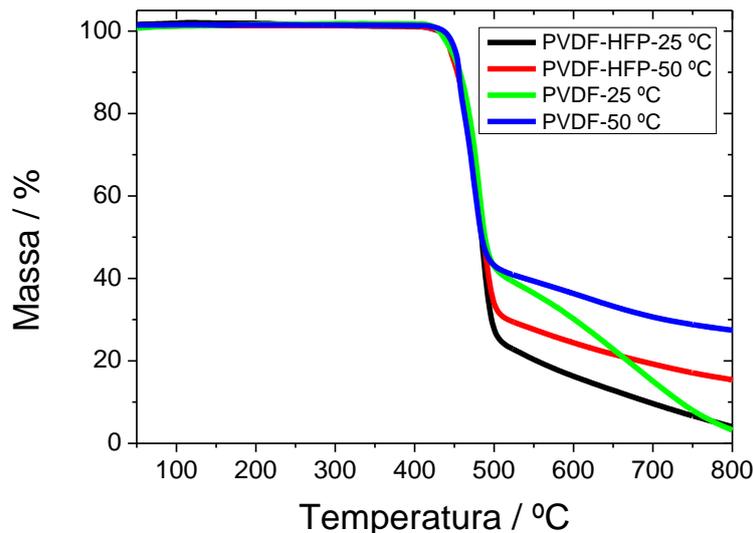


Figura 5.7 - Gráfico de TGA para as amostras produzidas com uma densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C para PVDF/HFP e PVDF.

Independentemente da matriz polimérica e da temperatura de evaporação do solvente, analisando a figura 5.7, observa-se que as amostras são estáveis até aos 400°C. A partir dessa temperatura, verifica-se um patamar de degradação entre os 400°C e os 500°C associado à degradação da matriz polimérica. Essa degradação está relacionada com a cisão da ligação entre o carbono e o hidrogénio presentes na matriz polimérica.[68]

A figura 5.8 apresenta a curva de tensão-deformação para as amostras obtidas com as duas matrizes poliméricas, densidade de enchimento de 60% e evaporadas a 25°C e 50°C. Para ambas matrizes poliméricas e temperaturas de evaporação do solvente, observa-se o comportamento típico de um polímero termoplástico, em que se deteta duas regiões bem definidas, o regime elástico e plástico.

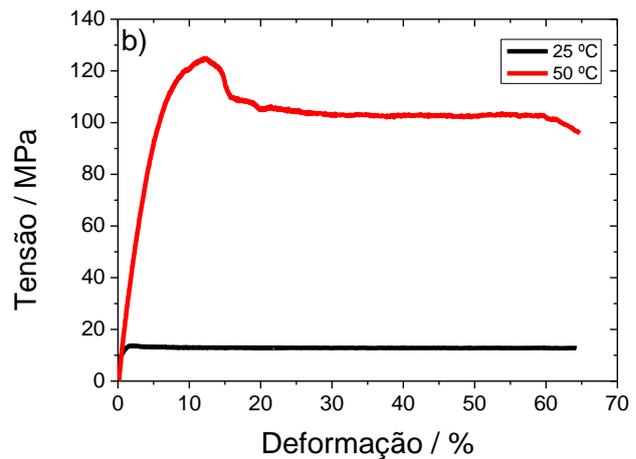
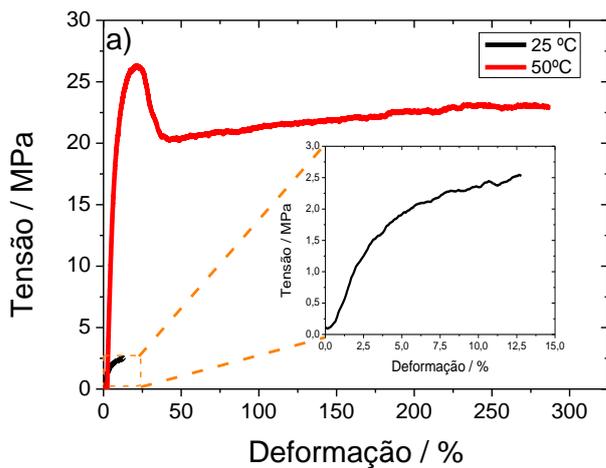


Figura 5.8 - Curvas de tensão-deformação para as amostras com densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C para a matriz de PVDF/HFP a) e de PVDF b).

Observa-se que a evaporação do solvente afeta as propriedades mecânicas devido a apresentarem diferentes microestruturas. Também comparando as matrizes poliméricas, observa-se que o PVDF possui uma maior rigidez, uma vez que apresenta maior grau de cristalinidade. A adição do monómero de HFP ao monómero de PVDF diminui as suas propriedades mecânicas.

Da curva de tensão-deformação pode-se determinar os valores do Módulo de Young e da tensão de cedência, encontrando-se estes valores apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Módulo de Young e tensão de cedência presente nas amostras de PVDF e PVDF/HFP.

Amostra	Módulo de Young / MPa \pm 5%	Tensão de cedência / MPa \pm 5%
PVDF/HFP - T=25°C	41	2,5
PVDF/HFP - T=50°C	218	26
PVDF - T=25°C	672	14
PVDF - T=50°C	1840	125

A estrutura porosa da amostra de PVDF/HFP evaporada a 25°C faz diminuir o módulo de Young e a tensão de cedência em comparação com a amostra evaporada a 50°C. Este facto também é verificado para a matriz de PVDF.

5.5. Hidrofobicidade

Para avaliar o carácter hidrofóbico das amostras produzidas pelas duas matrizes poliméricas, realizou-se a medição do ângulo de contacto.

A figura 5.9 apresenta o valor do ângulo de contacto para as amostras produzidas pelas duas matrizes poliméricas evaporadas a 25°C e 50°C e densidade de enchimento de 60%.

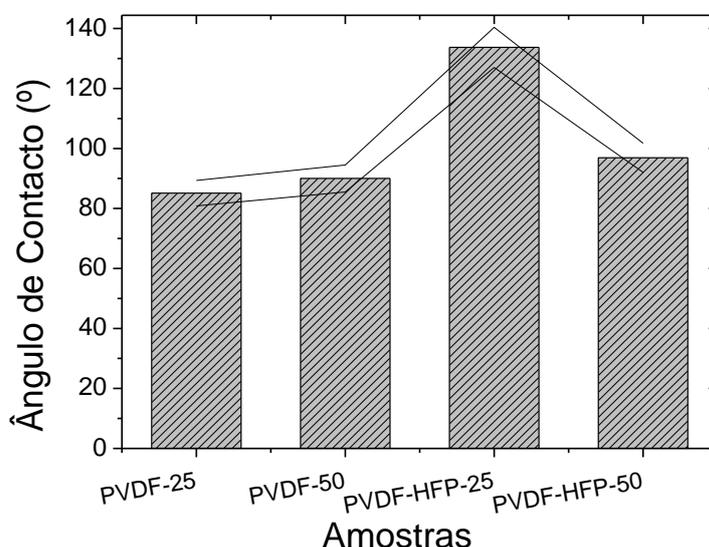


Figura 5.9 - Ângulo de contacto para as amostras com densidade de enchimento de 60%, evaporadas a 25°C e 50°C para a matriz de PVDF/HFP e de PVDF.

Para a amostra de PVDF/HFP evaporada a 25°C, o ângulo de contacto é, aproximadamente, 130 devido à sua morfologia porosa, i.e., distribuição de tamanho de poros e superfície irregular demonstram o seu carácter superhidrofóbico.[69] Para as restantes amostras, o seu ângulo de contacto é aproximadamente 90° associado à sua morfologia plana e verificando que é hidrofóbico.

5.6. Absorção, condutividade iónica e ensaios eletroquímicos

Considerando que as amostras de PVDF/HFP evaporadas a 25°C apresentam uma morfologia porosa, estas serão utilizadas nas baterias como separadores, de modo a verificar o efeito da densidade de enchimento no processo de absorção de eletrólito, condutividade iónica e ciclos de carga-descarga. A Figura 5.10 apresenta a absorção do eletrólito através da membrana porosa de PVDF/HFP para as várias densidades de enchimento em função do tempo. Independentemente da densidade de enchimento, observa-se que esse processo é muito rápido, pois ao fim de 15 segundos já se observa um aumento de peso em mais de 300 %, resultante da interação entre os solventes orgânicos (EC e DMC) e os grupos funcionais polares do polímero de PVDF/HFP.[70]

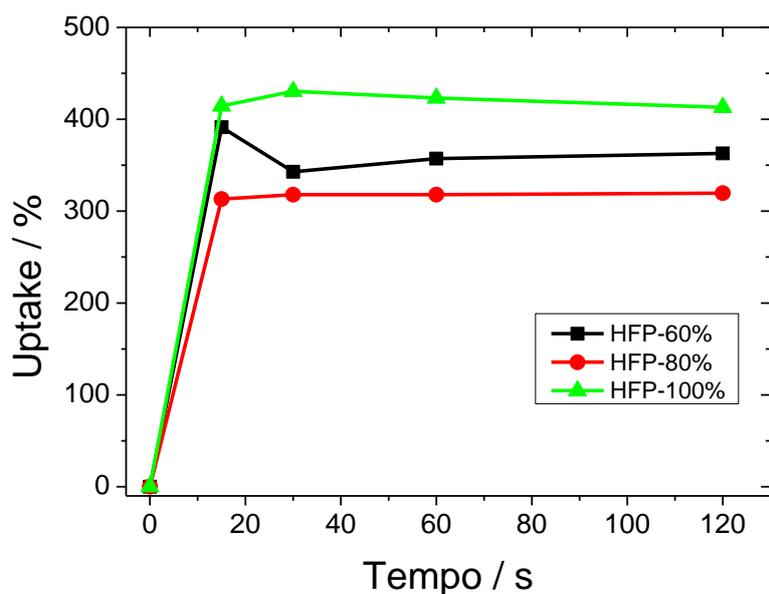


Figura 5.10 - Valor da absorção das amostras porosas de PVDF/HFP produzidas para as várias densidades de enchimento em função do tempo.

O eletrólito, ao preencher a estrutura porosa, fica alojado na fase amorfa e as diferenças observadas para as amostras com diferentes densidades de enchimento, deve-se ao facto das amostras apresentarem diferentes espessuras.

A condutividade iónica das amostras de PVDF/HFP foi determinada através dos ensaios de espectroscopia de impedância nos quais as amostras foram colocadas entre dois elétrodos de ouro. Na figura 5.11a) pode-se observar a curva de Nyquist para cada uma das amostras. Este caso é caracterizado por possuir uma linha reta em toda a gama de frequências resultante da condução iónica.[71]

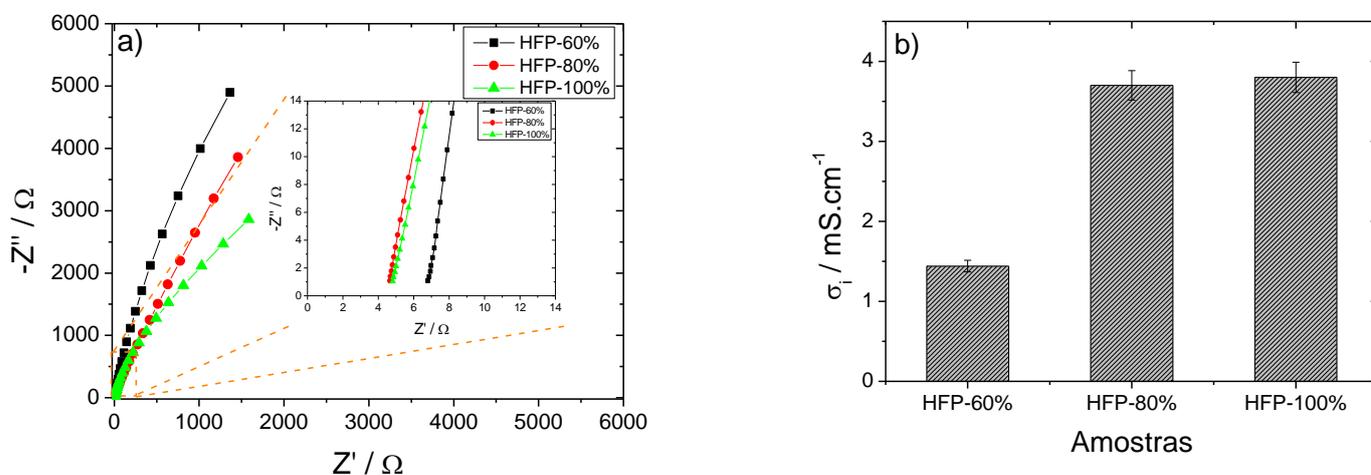


Figura 5.11 - a) Curvas de Nyquist a 25°C e b) condutividade iónica para as várias densidades de enchimento da membrana de PVDF/HFP.

Da curva de Nyquist é possível calcular a condutividade iônica das amostras, através da equação 3.12, sendo o seu valor apresentado na figura 5.11b). Analisando os valores obtidos verifica-se que independentemente da densidade de enchimento, o valor da condutividade iônica encontra-se acima de 10^{-4} S/cm, confirmando-se assim a possibilidade de serem aplicadas como separador em baterias. As diferenças observadas entre as amostras podem ser correlacionadas com as espessuras e morfologias que as amostras apresentam.

Para avaliar o efeito das membranas porosas de PVDF/HFP com diferentes densidades de enchimento como separadores de baterias, foram construídas meias-células catódicas de C-LiFePO₄ onde foi possível avaliar o desempenho cíclico entre taxas aplicadas de C/8 a 2C.

A figura 5.12a) mostra o perfil típico das curvas de carga-descarga para a taxa de C/5 e C, e para o quinto ciclo de cada taxa para a amostra porosa de PVDF/HFP com densidade de enchimento de 60%. Apenas se apresenta para esta amostra porque para as restantes amostras o perfil das curvas é semelhante. Independentemente da taxa aplicada, a figura 5.12 apresenta o típico patamar dos cátodos C-LiFePO₄ que reflete a desinserção do lítio no processo de carga e a inserção do lítio no processo de descarga correspondente ao processo Fe²⁺/Fe³⁺. Este comportamento é independente da amostra, da taxa de corrente aplicada e do número de ciclos. Observa-se também que os perfis de carga-descarga diminuem para grandes taxas de corrente aplicadas, por exemplo C, resultado da influência do transporte iônico na polarização ohmica.[72]

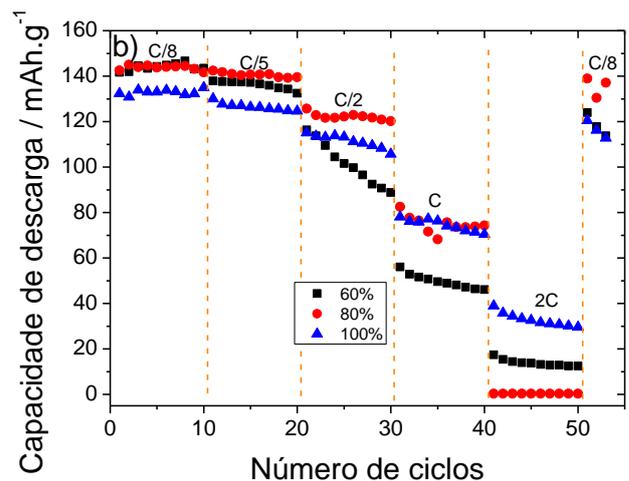
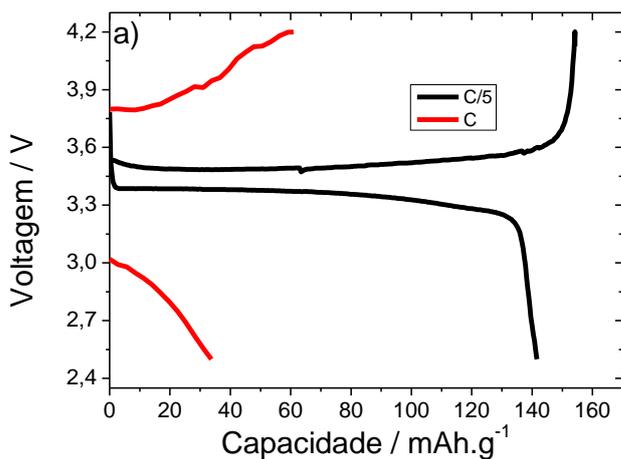


Figura 5.12 - a) Perfis de carga-descarga com uma taxa de C/5 e C para a amostra porosa de PVDF/HFP, com densidade de enchimento de 60% e b) Capacidade de descarga para todas as membranas porosas de PVDF/HFP.

A Figura 5.12 b) apresenta os valores de capacidade de descarga para todas as taxas em função do número de ciclos, para todas as amostras de PVDF/HFP. Observa-se que, para baixas taxas de corrente aplicadas, o valor da capacidade entre as várias amostras é semelhante. Quando se aumenta a taxa de corrente aplicada acima de $C/5$, observam-se diferenças no valor da capacidade, resultante de diferentes valores de condutividade iônica presentes nas amostras. A amostra com melhor desempenho cíclico é a amostra com densidade de enchimento de 100% devido ao seu elevado valor de condutividade iônica e também da sua morfologia. Para essa amostra, a carregar e descarregar a bateria em 30 minutos, o seu valor é de 46 mAh/g, o que demonstra o seu desempenho cíclico excelente. Globalmente, observa-se que as amostras porosas obtidas por técnicas de impressão 3D apresentam um bom desempenho eletroquímico e que podem ser utilizadas como separadores de baterias na próxima geração de baterias de íão-lítio.

5.7. Eléttodos impressos.

A morfologia dos cátodos impressos foi analisada com recurso às imagens de SEM.

A figura 5.13 mostra uma distribuição homogênea de todos os componentes do cátodo sem grande agregação. Além disso, as imagens mostram a existência de microporos de tamanhos diferentes, que permitem que, quando aplicados em baterias, o eletrólito penetre nas amostras melhorando as suas propriedades de transporte de massa do C-LiFePO₄.

Observa-se também que as partículas de C-LiFePO₄ têm a forma de bastão com tamanhos entre 0,2 μm e 1,9 μm .

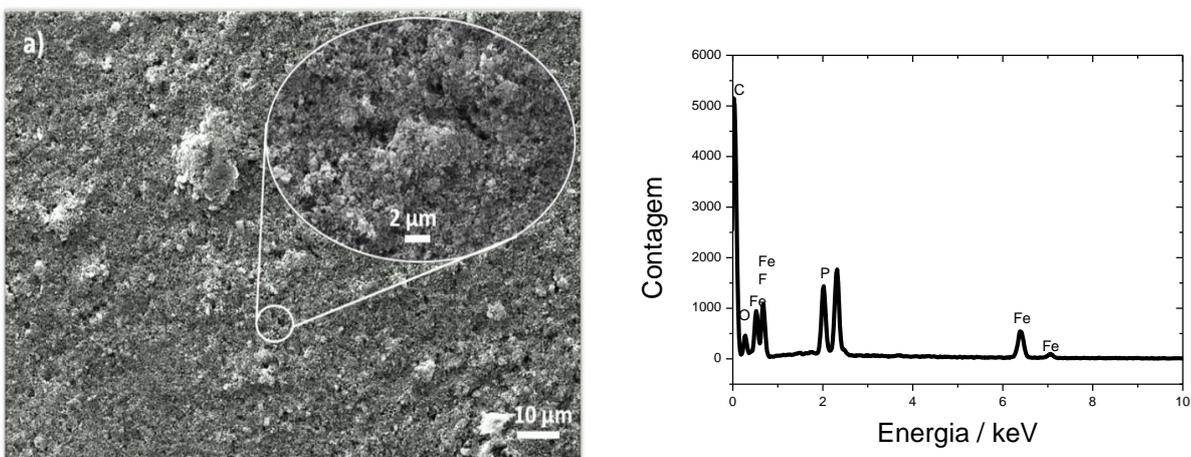


Figura 5.13 - a) Imagem de SEM da morfologia do cátodo e b) Análise de EDS para os cátodos impressos.

A análise química elementar da amostra de cátodo foi avaliada por *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* EDS em diferentes zonas da amostra e o resultado é apresentado na figura 5.13 b).

Os picos característicos que identificam O, P e Fe estão presentes e estão relacionados com as partículas de C-LiFePO_4 e os picos correspondentes aos elementos C e F correspondem às partículas condutoras e ao polímero de PVDF usado como “cola”.

Tendo em conta a excelente morfologia apresentada pelos cátodos impressos, a figura 5.14 a) mostra a estabilidade eletroquímica para a taxa C e 2C ao fim de 50 ciclos.

Para a taxa C, observa-se uma boa estabilidade eletroquímica com um alto valor de capacidade, acima dos 120 mAh.g^{-1} , ao longo de mais de 50 ciclos. Para a taxa 2C, observa-se uma diminuição do valor da capacidade, resultado do efeito de polarização, que dificulta o transporte de massa nos elétrodos.

A eficiência colombiana apresentada na figura 5.14 a) está relacionada com a reversibilidade do processo e é de, aproximadamente, 100%, independentemente do número de ciclos e da taxa de corrente aplicada.

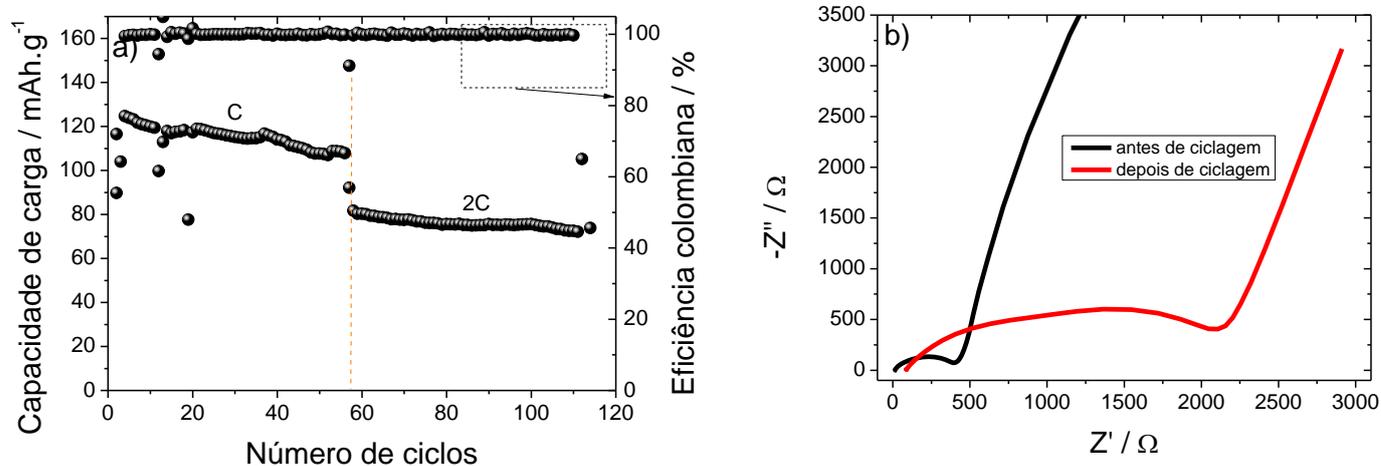


Figura 5.14 - a) Capacidade de carga e eficiência colombiana para os cátodos impressos à taxa de C e 2C e b) Espectroscopia de impedância para a bateria com o cátodo impresso antes e depois de ciclar.

De modo a compreender melhor o desempenho eletroquímico das meias-células catódicas fabricadas com o cátodo impresso, foram realizados espectros de impedância dessas baterias antes e após ciclar. Os gráficos de Nyquist apresentados na figura 5.14 b) obtidos antes e depois de ciclagem são caracterizadas por um semicírculo (resistência total, que é a soma da resistência ohmica, resistência

do filme de contacto e a resistência da transferência de carga) a altas e médias frequências e uma linha reta que está associada ao processo de difusão de Li^+ nas baixas frequências. A figura 5.14 b) mostra que a resistência total antes e depois de ciclagem é de 396Ω e 2089Ω , respetivamente, sendo que o aumento acontece devido à formação da camada sólido-eletrólito durante a ciclagem das baterias.

6. Conclusão

Devido ao rumo que os avanços tecnológicos estão a tomar atualmente, os dispositivos de armazenamento de energia tornaram-se cada vez mais um ponto fulcral no desenvolvimento dessa tecnologia. O desenvolvimento da eletrónica nos equipamentos, tornando-os cada vez mais pequenos e portáteis levou à necessidade de melhorar as capacidades das baterias de forma a conseguir fornecer energia a esses equipamentos. O trabalho realizado no âmbito das baterias foca-se principalmente nos três componentes da bateria (elétrodos, separador e eletrólito), em busca de soluções que permitam potenciar as características mecânicas, térmicas e eletroquímicas dos dispositivos e tentando reduzir o seu tamanho.

O trabalho realizado teve como objetivo desenvolver baterias utilizando um método de impressão 3D à base de extrusão, na tentativa de utilizar materiais menos nocivos para o ambiente e também desenvolver um novo formato de baterias que possibilitem a sua colocação em objetos onde as convencionais não poderiam ser aplicadas.

Quanto aos ensaios e às análises submetidas nas amostras de PVDF e PVDF/HFP, pode-se afirmar que, tendo em conta os ensaios de DSC e as imagens de SEM, tanto a microestrutura, como o grau de cristalinidade não dependem, nem da técnica de impressão, nem da temperatura utilizada na evaporação do solvente, apenas está dependente da matriz polimérica utilizada.

Os ensaios de TGA permitiram perceber que a degradação das amostras se mantém equivalente, mesmo variando a técnica utilizada e/ou o tipo de matriz polimérica.

Quanto aos ensaios de FTIR, pode-se perceber que existe um padrão quanto à percentagem de fase β , que se altera conforme se varia a temperatura de evaporação do solvente e a densidade de enchimento.

Observando os ensaios de tensão/deformação, pode-se concluir que a estabilidade mecânica das amostras está dependente da matriz polimérica utilizada e da temperatura utilizada para a evaporação do solvente. Ainda de referir que o PVDF é o polímero que apresenta melhor estabilidade mecânica, principalmente a altas temperaturas.

Através dos ensaios do ângulo de contacto pode-se concluir que a hidrofobicidade das amostras altera-se conforme se varia a matriz polimérica utilizada e/ou a temperatura da evaporação do solvente.

Concluiu-se ainda que a amostra que apresenta um comportamento mais hidrofóbico é o PVDF/HFP, com o solvente evaporado a 25°C.

Apenas as amostras de PVDF/HFP foram sujeitas a ensaios de Uptake. As amostras de PVDF não possuíam poros na sua estrutura, o que levou a concluir que a sua capacidade de absorção seria praticamente nula. Quanto às amostras que foram sujeitas aos ensaios, conclui-se que, quanto maior for a densidade de enchimento, maior será a capacidade para absorver o eletrólito.

Observando os ensaios de impedância pode-se concluir que, utilizando qualquer um dos valores de densidade de enchimento testados, o valor da condutividade iônica mantém-se acima dos 10^{-4} S/cm, o que confirma a possibilidade de estas amostras poderem ser utilizadas como separadores em baterias. A amostra que apresentou o melhor desempenho cíclico é a amostra de PVDF/HFP com a densidade de enchimento de 100%, com uma capacidade de descarga de 46 mAh/g, a uma taxa de descarga de 2C.

Quanto ao estudo realizado aos elétrodos impressos, pode-se referir que, através das imagens de SEM, os elétrodos impressos aplicados em baterias permitem uma maior absorção do eletrólito, melhorando assim a capacidade de transporte de massa do C-LFP. Juntamente com a análise de EDS, verifica-se que as amostras possuem uma morfologia adequada para a sua aplicação, o que é comprovado pelos ensaios eletroquímicos, onde se obteve uma capacidade superior a 120mAh/g, ao fim de mais de 50 ciclos, à taxa de C. As eficiências colombianas são de, aproximadamente, 100%, independentemente dos ciclos e das taxas de corrente aplicadas.

Dos ensaios de impedância antes e depois da bateria ciclar pode concluir-se que a resistência total aumenta significativamente depois da bateria ciclar, resultado da formação da camada sólido-eletrólito durante o processo de ciclagem.

Através deste trabalho pode-se concluir que é possível desenvolver materiais à base de PVDF e PVDF/HFP utilizando um método de impressão 3D à base de extrusão de soluções que permite obter facilmente diferentes geometrias de modo a serem aplicadas na próxima geração de baterias impressas na obtenção de dispositivos cada vez mais pequenos, leves e fáceis de se integrar.

6.1. Trabalho futuro

O trabalho desenvolvido nesta dissertação veio provar que é possível utilizar impressoras 3D, nomeadamente impressoras à base de extrusão de soluções, para imprimir os componentes de uma bateria.

Um dos trabalhos futuros poderá passar pelo desenvolvimento de estruturas 3D, com base em materiais poliméricos impressos, de forma a potenciar assim as suas capacidades como separadores em baterias.

Outro possível trabalho futuro passa por desenvolver uma bateria totalmente impressa, ou seja, seria uma bateria totalmente sólida. Ainda na continuação desta perspetiva, pode-se ainda referir que foram desenvolvidos cátodos à base de polímeros naturais, nomeadamente, utilizando os componentes do casulo do bicho da seda (Fibroina e Sericina). Estes ainda carecem de toda a análise mecânica, térmica e eletroquímica, mas é mais uma possibilidade para a construção de cátodos impressos utilizando polímeros naturais.

7. Bibliografia

1. Bithas K., K.P., *A Brief History of Energy Use in Human Societies*. In: *Revisiting the Energy-Development Link*. SpringerBriefs in Economics. Springer, Cham. **2016**.
2. Barbosa, J.C.P., *Aplicação de Líquidos Iônicos em Separadores de Bateria*. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, **2017**.
3. Korthauer, R., *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. 2018: Springer Berlin Heidelberg.
4. Wang, F., et al., *Nanostructured positive electrode materials for post-lithium ion batteries*. Energy & Environmental Science, **2016**. 9(12): p. 3570-3611.
5. Nowak, S. and M. Winter, *Elemental analysis of lithium ion batteries*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **2017**. 32(10): p. 1833-1847.
6. Kim, T., et al., *Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies*. Journal of Materials Chemistry A, **2019**. 7(7): p. 2942-2964.
7. Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources, **2010**. 195(9): p. 2419-2430.
8. Yang, J., et al., *In situ analyses for ion storage materials*. Chemical Society Reviews, **2016**. 45(20): p. 5717-5770.
9. Haregewoin, A.M., A.S. Wotango, and B.-J. Hwang, *Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives*. Energy & Environmental Science, **2016**. 9(6): p. 1955-1988.
10. Sousa, R.J.E.M.G.d., *Polymer based materials for printed batteries*. Tese de doutoramento, Universidade do Minho, **2017**.
11. Barbosa, J.C.D., J.P.; Lanceros-Méndez, S.; Costa, C.M., *Recent Advances in Poly(vinylidene fluoride) and Its Copolymers for Lithium-Ion Battery Separators*. Membranes, **2018**.
12. Costa, C.M., M.M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, *Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications*. RSC Advances, **2013**. 3(29): p. 11404-11417.
13. Schon, T.B., et al., *The rise of organic electrode materials for energy storage*. Chemical Society Reviews, **2016**. 45(22): p. 6345-6404.
14. 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.
15. Tripathi, A.M., W.-N. Su, and B.J. Hwang, *Analytical techniques for battery interface analysis*. Chemical Society Reviews, **2018**. 47(3): p. 736-851.
16. Mishra, A., et al., *Electrode materials for lithium-ion batteries*. Materials Science for Energy Technologies, **2018**. 1(2): p. 182-187.
17. Lee, H., et al., *A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, **2014**. 7(12): p. 3857-3886.
18. Sousa, R.E., C.M. Costa, and S. Lanceros-Mendez, *Advances and Future Challenges in Printed Batteries*. ChemSusChem, **2015**. 8(21): p. 3539-55.
19. Gao, X., et al., *Toward a remarkable Li-S battery via 3D printing*. Nano Energy, **2019**. 56: p. 595-603.
20. Liu, Y., et al., *3D printed separator for the thermal management of high-performance Li metal anodes*. Energy Storage Materials, **2018**. 12: p. 197-203.
21. Ruiz-Morales, J.C., et al., *Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications*. Energy & Environmental Science, **2017**. 10(4): p. 846-859.
22. Wei, D., et al., *Flexible solid state lithium batteries based on graphene inks*. Journal of Materials Chemistry, **2011**. 21(26): p. 9762-9767.
23. Wei, T.-S., et al., *3D Printing of Customized Li-Ion Batteries with Thick Electrodes*. Advanced Materials, **2018**. 30(16): p. 1703027.

24. Sousa, R.E., C.M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, *Advances and Future Challenges in Printed Batteries*. ChemSusChem, **2015**. 8(21): p. 3539-3555.
25. Mendes, J.H.d.C.V.P., *Desenvolvimento de cátodos para baterias de lítio impressas*. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, **2017**.
26. Du, C.-F., et al., *Recent advances in printable secondary batteries*. Journal of Materials Chemistry A, **2017**. 5(43): p. 22442-22458.
27. Gaikwad, A.M., A.C. Arias, and D.A. Steingart, *Recent Progress on Printed Flexible Batteries: Mechanical Challenges, Printing Technologies, and Future Prospects*. Energy Technology, **2015**. 3(4): p. 305-328.
28. Lanceros-Méndez, S. and C.M. Costa, *Printed Batteries: Materials, Technologies and Applications*. 2018: Wiley.
29. Larrañeta, E., et al., *A facile system to evaluate in vitro drug release from dissolving microneedle arrays*. International journal of pharmaceutics, **2016**. 497(1-2): p. 62-69.
30. Poeggel, S., et al., *Optical Fibre Pressure Sensors in Medical Applications*. Sensors, **2015**. 15(7): p. 17115-17148.
31. Kohlmeyer, R.R., et al., *Composite batteries: a simple yet universal approach to 3D printable lithium-ion battery electrodes*. Journal of Materials Chemistry A, **2016**. 4(43): p. 16856-16864.
32. Kumar, P., et al., *High-performance graphene/sulphur electrodes for flexible Li-ion batteries using the low-temperature spraying method*. Nanoscale, **2015**. 7(17): p. 8093-8100.
33. Park, M.S., S.H. Hyun, and S.C. Nam, *Preparation and characteristics of LiCoO₂ paste electrodes for lithium ion micro-batteries*. Journal of Electroceramics, **2006**. 17(2): p. 651-655.
34. Ohta, S., et al., *All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li₃BO₃ solid electrolytes fabricated by screen-printing*. Journal of Power Sources, **2013**. 238: p. 53-56.
35. Prosini, P.P., et al., *Li₄Ti₅O₁₂ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications*. Solid State Ionics, **2001**. 144(1): p. 185-192.
36. Choi, M.G., K.M. Kim, and Y.-G. Lee, *Design of 1.5 V thin and flexible primary batteries for battery-assisted passive (BAP) radio frequency identification (RFID) tag*. Current Applied Physics, **2010**. 10(4, Supplement): p. e92-e96.
37. Gaikwad, A.M., et al., *A flexible high potential printed battery for powering printed electronics*. Applied Physics Letters, **2013**. 102(23): p. 233302.
38. Lyu, Z., et al., *3D-printed electrodes for lithium metal batteries with high areal capacity and high-rate capability*. Energy Storage Materials, **2019**.
39. Li, J., et al., *A hybrid three-dimensionally structured electrode for lithium-ion batteries via 3D printing*. Materials & Design, **2017**. 119: p. 417-424.
40. Blake, A.J., et al., *3D Printable Ceramic–Polymer Electrolytes for Flexible High-Performance Li-Ion Batteries with Enhanced Thermal Stability*. Advanced Energy Materials, **2017**. 7(14): p. 1602920.
41. Cao, D., et al., *3D Printed High-Performance Lithium Metal Microbatteries Enabled by Nanocellulose*. Advanced Materials, **2019**. 31(14): p. 1807313.
42. Sun, K., et al., *3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures*. Advanced Materials, **2013**. 25(33): p. 4539-4543.
43. Ferrari, S., et al., *Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries*. Journal of Power Sources, **2015**. 286: p. 25-46.
44. von Ardenne, M., *Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen*. Zeitschrift für Physik **1938**. 109: p. 553-572.
45. Seyforth, J., *Scanning Electron Microscopy (SEM): An Introduction to the use of SEM for character-ising the Surface Topology and Composition of Matter with Further Applications*. 2015.
46. Vernon-Parry, K., *Scanning electron microscopy: An introduction*. Vol. 13. 2000. 40–44.
47. Dias, V.M., et al., *Silica-Based Nanocoating Doped by Layered Double Hydroxides to Enhance the Paperboard Barrier Properties*. World Journal of Nano Science and Engineering, **2015**. Vol.05No.04: p. 14.

48. Lindon, J.C., *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 2010: Elsevier Science.
49. Escobar-Barrios, V., et al., *FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials*. 2012.
50. Martins, P.L., A. C. Lancers-Méndez, S., *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride) : determination, processing and applications*. Progress in Polymer Science, **2014**.
51. Ferreira, C.S.T., *Preparation and characterization of biodegradable blends of Poly(L-lactic) acid and Chitosan*. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, **2012**.
52. Rodrigues, H.M.R., *Baterias de Ião-Lítio mais amigas do ambiente*. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, **2017**.
53. Costa, C.M.d.S., *Influência da percentagem de cerâmico, tamanho de grão e matriz polimérica nas Propriedades Dielétricas e Mecânicas de compósitos PZT-PVDF* Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, **2007**.
54. Correia, D., et al., *Electrosprayed poly(vinylidene fluoride) microspheres for tissue engineering applications*. RSC Adv., **2014**. 4.
55. Moraes, M.R., *Desenvolvimento de tecidos revestidos com o poli (3,4- Etilenodioxifeno) dopado com poli (Sulfonato de Estireno) (PEDOT:PSS) para o autoaquecimento resistivo de têxteis*. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, **2017**.
56. K. P. Menard, *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*. **1999**.
57. California, A., et al., *Tailoring porous structure of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) by controlling solvent/polymer ratio and solvent evaporation rate*. European Polymer Journal, **2011**. 47(12): p. 2442-2450.
58. 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**.
59. Barnes, H.A., *A Handbook of Elementary Rheolo*. The University of Wales - Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **2000**.
60. Dias, J.P.M., *Desenvolvimento de cátodos mais eficientes e sustentáveis para baterias de ião-lítio*. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, **2017**.
61. Ratnakumar, B.V., M.C. Smart, and S. Surampudi, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications to Lithium Ion Cells*. Vol. 33. 2002. 273-277.
62. Gören, A., et al., *Influence of Solvent Evaporation Rate in the Preparation of Carbon-Coated Lithium Iron Phosphate Cathode Films on Battery Performance*. Energy Technology, **2016**. 4(5): p. 573-582.
63. Chang, B.-Y. and S.-M. Park, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Annual Review of Analytical Chemistry, **2010**. 3(1): p. 207-229.
64. 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.
65. Adegbe, K.S., et al., *Heat and Mass Transfer of Upper Convected Maxwell Fluid Flow with Variable Thermo-Physical Properties over a Horizontal Melting Surface*. Applied Mathematics, **2015**. Vol.06No.08: p. 18.
66. Eom, Y., et al., *Rheological design of 3D printable all-inorganic inks using BiSbTe-based thermoelectric materials*. Journal of Rheology, **2019**. 63(2): p. 291-304.
67. Uragami, T., *Science and Technology of Separation Membranes*. 2017: Wiley.
68. Marinho, T., et al., *Ceramic nanoparticles and carbon nanotubes reinforced thermoplastic materials for piezocapacitive sensing applications*. Composites Science and Technology, **2019**. 183: p. 107804.
69. Grellmann, W. and S. Seidler, *Fracture Toughness Measurements in Engineering Plastics*, in *Polymer Testing (Second Edition)*, W. Grellmann and S. Seidler, Editors. 2013, Hanser. p. 233-286.
70. 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.

71. Zhu, Y., et al., *A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**. 1(26): p. 7790-7797.
72. Xiao, W., et al., *Preparation of high performance lithium-ion batteries with a separator-cathode assembly*. *RSC Advances*, **2015**. 5(43): p. 34184-34190.