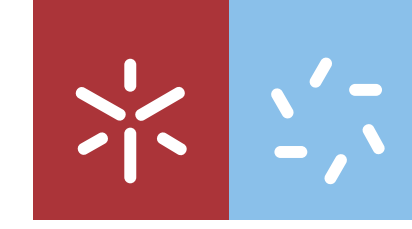


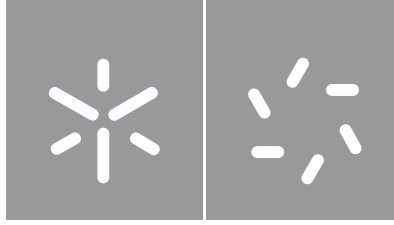


João Pedro Cruz Serra

Avaliação de polímeros fluorinados para o desenvolvimento de separadores de baterias de íão lítio

Universidade do Minho
Escola de Ciências





Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Pedro Cruz Serra

Avaliação de polímeros fluorinados para o
desenvolvimento de separadores de
baterias de íão lítio

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente
Área de especialização em Energia

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Maria Manuela da Silva Pires da
Silva E da Doutora Daniela Maria da Silva Correia

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 de tese é a conclusão de um longo trabalho realizado no último ano, em que os conhecimentos e competências adquiridas foram uma mais-valia e enriqueceram bastante o meu conhecimento. Fica aqui um agradecimento às pessoas que tornaram este trabalho possível.

Agradecer a todos de que alguma forma me transmitiram conhecimentos e fizeram evoluir a minha forma de pensar. A todos os meus professores um eterno obrigado e um agradecimento especial à minha professora da primária, Professora Ana Maria Conde.

Um agradecimento especial também às minhas orientadoras Professora Doutora Maria Manuela Silva e Doutora Daniela Correia por terem aceitado o desafio e por toda a dedicação, o apoio e disponibilidade transmitida ao longo do último ano.

Quero agradecer também a todo o grupo *Electroactive Smart Materials*, em especial ao grupo de investigação mais ligado às baterias. Agradeço ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez a forma como fui recebido neste grupo mas também a oportunidade e a receção em Bilbao no *BCMaterial- Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures*.

Agradeço também a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para que este percurso académico fosse possível. A todos aqueles que me acompanharam e me ajudaram nestes últimos anos e permanecem na minha amizade e que me motivaram a ser quem eu sou hoje. A todos os meus amigos especialmente os mais próximos um obrigado a eles.

Por fim um agradecimento especial à minha família, em especial à pessoa mais importante da minha vida e ao meu pilar, a minha mãe. Agradeço também a uma pessoa especial que me guia no dia-a-dia, ao meu pai.

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 conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

As energias renováveis apresentam algumas limitações como por exemplo, serem instáveis temporalmente e dependentes das condições atmosféricas. Deste modo, torna-se necessário desenvolver sistemas de armazenamento de energia integrados nas energias renováveis. Assim sendo, a aposta em baterias tem despertado especial atenção, não só para este tipo de aplicações mas também para outras como dispositivos eletrónicos e veículos elétricos. As baterias são constituídas por diferentes componentes, sendo um deles o separador. Este tem uma função importante na bateria, uma vez que separa os elétrodos positivo e negativo, fornece estabilidade mecânica e é permeável aos iões.

Na tentativa de melhorar este componente da bateria, no presente trabalho foram desenvolvidos filmes à base de diferentes polímeros fluorinados, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com diferentes funcionalizações, e o poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP). Foram igualmente desenvolvidos compósitos à base de PVDF e PVDF-HFP contendo diferentes líquidos iónicos (1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([EMIM][TFSI]) e 1-butil-3-metilimidazólio tiocianato) ([BMIM][SCN]) com diferentes concentrações de IL (10%,20% e 40% (p/p)). Todos os filmes foram avaliados a nível das suas propriedades morfológicas, físico-químicas, térmicas e elétricas por forma a estudar o efeito do tipo de matriz, tipo de IL e concentração de IL. Por último, foi avaliada a potencialidade dos materiais como separadores de baterias de ião-lítio.

Através dos resultados obtidos foi possível verificar que a introdução dos IL's induz alterações na morfologia dos filmes, sendo mais notória no caso dos compósitos de [BMIM][SCN]/PVDF e no caso do compósito PVDF-HFP com o mesmo IL. Independentemente do tipo de IL, a incorporação de IL na matriz de PVDF e PVDF-HFP induz uma diminuição no ângulo de contacto, a cristalização dos polímeros na fase polar β , aumenta a condutividade iónica, e induz um efeito plasticizante nos materiais. Por último, foi avaliada a performance dos filmes contendo o IL [BMIM][SCN] como separadores (eletrólitos sólidos) devido à sua maior condutividade iónica, tendo sido observada uma capacidade de descarga de 145 mAh.g⁻¹ para a bateria com o separador com 40% de [BMIM][SCN] e a matriz polimérica PVDF-1.

Palavras-chave: Compósitos, Líquidos iónicos, Polímeros, Separadores, Baterias.

Abstract

Renewable energies have some limitations, in particular in terms of instability over time and dependence on weather conditions. Therefore, it is necessary to develop energy storage systems integrated with the renewable energy generators. In this context, batteries have attracted increasing attention, not only for applications this but also for electronic devices and electric vehicles. The batteries consist of different components, one of them being the separator. The battery separator has a very important function in the battery, since it separates the positive and negative electrodes, provides mechanical stability to the battery and is permeable to ions.

Aiming to improve this battery component, this project was devoted to the developed of films based on different fluorinated polymers, polyvinylidene fluoride (PVDF) with different functionalization, and poly(vinylidene- co-hexafluoropropylene polyfluorene (PVDF-HFP). This study was conducted by also developing PVDF and PVDF-HFP based composites containing different ionic liquids (IL's) (1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide ([EMIM] [TFSI]) and 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate) ([BMIM] [SCN]) were also developed with different IL concentrations (10%, 20% and 40% (w / w)). All films were evaluated in terms of their morphological, physicochemical, thermal and electrical properties in order to study the effect of the matrix type, IL type and IL concentration. Finally, the potential of the materials as Li-ion battery separators was also evaluated.

The obtained results allowed to conclude that the introduction of IL's induces modifications in the morphology of the films. These modifications are more noticeable in the case of the composites based on [BMIM] [SCN] / PVDF and in the case of the PVDF-HFP composite with the same IL. Regardless of the IL type, the incorporation of the IL into the PVDF and PVDF-HFP matrix leads to a decrease in the contact angle, to the crystallization of polymers in the polar β phase, an increase of the ionic conductivity and induces a plasticizing effect on the materials. Finally, the performance of the IL [BMIM] [SCN] containing films as separators (solid electrolytes) was evaluated due to their higher ionic conductivity. A discharge capacity of 145 mAh.g⁻¹ was observed for the battery with 40% of [BMIM] [SCN] and PVDF1 polymer matrix.

Keywords: Composites; Ionic Liquids; Polymers; Separators; Batteries;

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vi
Índice.....	vii
Lista de acrónimos e abreviaturas	x
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1.Contexto.....	2
1.2. Objetivo do trabalho	3
1.3. Estrutura da tese	3
Capítulo 2-Estado de Arte	5
2.1. Energia.....	6
2.2. Sistemas de armazenamento de energia.....	11
2.2.1. Armazenamento por bombagem da água	12
2.2.2. Armazenamento de energia térmica	12
2.2.3. Armazenamento de energia por ar comprimido	12
2.2.4. Armazenamento de energia usando baterias de fluxo	13
2.2.5. Armazenamento de energia por hidrogénio – células de combustível	15
2.2.6. Condensadores.....	16
2.2.6.1. Condensador elétrico de dupla camada	17
2.2.6.2. Pseudocondensadores	17
2.2.6.3. Supercondensadores.....	18
2.3. Baterias.....	19
2.3.1. Classificação das baterias.....	20
2.3.1.1. Baterias Primárias	20
2.3.1.2. Baterias secundárias	23
2.4. Baterias de ião Lítio	26
2.4.1. Constituição de uma bateria de ião-lítio.....	27
2.4.1.1. Cátodos das baterias de ião-lítio.....	28
2.4.1.2. Ânodos das baterias de ião-lítio.....	30
2.4.1.3. Separadores das baterias de ião-lítio.....	31

2.5. Polifluoreto de vinilideno	32
2.5.1. Polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno	34
2.6. Líquidos iónicos	34
2.6.1. História dos IL's	35
2.6.2. Classe dos IL's	35
2.6.3. Aplicação em baterias de ião-lítio	36
2.7. Eletrólitos sólidos	36
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	39
3.1. Materiais	40
3.2. Procedimento experimental	40
3.2.1. Preparação de filmes	40
3.2.2. Preparação de filmes com IL	41
3.3. Técnicas de Caracterização	42
3.3.1. Microscopia eletrónica de varrimento	42
3.3.2. Ângulo de contacto	44
3.3.3. Espectroscopia de infravermelho	45
3.3.4. Calorimetria diferencial de varrimento	47
3.3.5. Espectroscopia de impedância	50
3.3.6. Testes mecânicos	52
3.4. Análise da performance das baterias	54
3.4.1. Montagem das baterias	54
3.4.2. Voltametria Cíclica	56
3.4.3. Ciclos de carga e descarga	57
Capítulo 4 -Resultados	57
4.1. Morfologia	60
4.2. Avaliação da hidrofiliçidade	63
4.3. Caracterização físico-química	64
4.3.1. Avaliação das fases cristalinas	64
4.3.2. Avaliação do ponto de fusão e do grau de cristalinidade	68
4.4. Propriedades Mecânicas	71
4.5. Condutividade iónica	73
4.6. Performance das Baterias	75
Capítulo 5 - Conclusão e Trabalho Futuro	75
5.1. Conclusões	79

5.2. Trabalho futuro	81
6. Referências bibliográficas	82

Lista de acrónimos e abreviaturas

AFCs	Células de combustível alcalinas (do inglês " <i>Alkaline Fuel Cells</i> ")
AIL's	Líquidos iônicos apróticos (do inglês " <i>Aprotic Ionic Liquids</i> ")
ATR	Reflexão total atenuada (do inglês " <i>Attenuated Total Reflection</i> ")
[BMIM][SCN]	1-butil-3-metilimidazólio tiocianato
[BMIM][TFSI]	1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
CV	Voltometria cíclica (do inglês " <i>Cyclic Voltammetry</i> ")
C _p	Capacidade térmica
DMF	N,N- dimetilformamida (do inglês " <i>N,N-Dimethylformamide</i> ")
DMFCs	Células de combustível de metanol (do inglês " <i>Direct Metanol Fuel Cells</i> ")
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês " <i>Differential Scanning Calormetry</i> ")
EIA	Administração de informações energéticas (do inglês " <i>Energy Information Administration</i> ")
EIS	Espectrometria de impedância eletroquímica (do inglês " <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ")
[EMIM][TFSI]	1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
ESPs	Eletrólitos sólidos poliméricos
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (do inglês " <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflection</i> ")
IL's	Líquidos iônicos (do inglês " <i>Ionic Liquids</i> ")
LFP	Fosfato de ferro-lítio (do inglês " <i>Lithium Iron Phosphate</i> ")
LiBOB	Bis (oxalato) borato de lítio (do inglês " <i>Lithium bis(oxalato)borate</i> ")
LiCl	Cloreto de lítio (do inglês " <i>Lithium Chloride</i> ")
LiOH	Hidróxido de lítio (do inglês " <i>Lithium hydroxide</i> ")
LiTFSI	Lítio bis(trifluorometilsulfonil)imida
LMO	Óxido de manganês e lítio (do inglês " <i>Lithium Manganese Oxide</i> ")
LTO	Óxido de titânio e lítio (do inglês " <i>Lithium Titanate Oxide</i> ")
MCFCs	Células de combustível de carbono fundido (do inglês " <i>Molten Carbonate Fuel Cells</i> ")

NCA	Lítio-níquel-cobalto-alumínio (do inglês “ <i>Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide</i> ”)
NMC	Lítio-níquel-manganês-cobalto (do inglês “ <i>Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide</i> ”)
OMMT	Modificação organofílica da nano-montmorilonita (do inglês “ <i>Organophilic modification of nano-montmorillonite</i> ”)
PAFCs	Células de combustível de ácido fosfórico (do inglês “ <i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i> ”)
PAN	Poli(acrilonitrilo)
PANI	Poli(anilina)
PDLLA	Ácido poliático
PE	Poli(etileno)
PEC	Poli(etileno carbonato)
PEGM	Poli(etileno glicol) metil éter metacrilato
PEGMA	Poli(etileno glicol) metacrilato
PEMFCs	Células de combustível com membrana de troca de prótons (do inglês “ <i>Proton-Exchange Membrane Fuel Cells</i> ”)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PI	Poli(imida)
PIL's	Líquidos iônicos próticos (do inglês “ <i>Protic Ionic liquids</i> ”)
POSS	Silsesquioxano oligomérico poliédrico (do inglês “ <i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i> ”)
PP	Poli(propileno)
PVAC	Poli(acetato de vinilideno)
PVC	Poli(cloreto de vinilideno)
PVDF	Poli(flúoreto de vinilideno)
PVDF-CtFE	Poli(flúoreto de vinilideno- co-clorotrifluoroetileno)
PVDF-HFP	Poli(flúoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)
PVDF-TrFE	Poli(flúoreto de vinilideno-co-trifluoroetileno)
RFB	Baterias de oxidação-redução (do inglês “ <i>Redox Flow Batteries</i> ”)
RFCs	Células de combustível regenerativas (do inglês “ <i>Regenerative Fuel Cells</i> ”)

SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês, “ <i>Scanning Electron Microscope</i> ”)
Tc	Temperatura de cristalização
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão
VRB	Baterias de fluxo de vanádio (do inglês “ <i>Vanadium Redox Batteries</i> ”)

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Gráfico de produção de energia em milhares de toneladas equivalentes de petróleo (Ktep) ao longo dos últimos 20 anos. Fonte: Administração de informações energéticas (EIA)....	8
Figura 2.2 - Gráfico do consumo energético global nos últimos 20 anos. Fonte: EIA.	9
Figura 2.3 – Gráfico da procura energética diária. Adaptado de[14].....	11
Figura 2.4 – Imagem esquemática de uma bateria de fluxo. Adaptado de [19].	13
Figura 2.5 - Imagem esquemática de uma célula de combustível a hidrogénio. Adaptado de [19].	16
Figura 2.6 - Comparação da densidade energética e da densidade de potência das diferentes formas de armazenamento de energia. Adaptado de [31].....	19
Figura 2.7 - Avanços no desenvolvimento de baterias primárias no século XX. Adaptado de [32].	21
Figura 2.8 – Efeito da temperatura na energia específica das baterias secundárias a uma taxa de descarga de C/5. Adaptado de [32].	24
Figura 2.9 – Prémio Nobel da Química 2019. Fonte: Twitter do Prémio Nobel.	26
Figura 2.10 – Imagem esquemática de uma bateria de ião-lítio. Adaptado de [19].	28
Figura 2.11 – Representação esquemática do monómero e da estrutura de PVDF.	32
Figura 2.12 – Representação esquemática das diferentes fases do PVDF[48].	33
Figura 3.1 - Imagem esquemática do procedimento para a obtenção dos filmes.	40
Figura 3.2 - Imagem esquemática do procedimento de preparação de filmes com IL.	41
Figura 3.3– Imagem esquemática da coluna de SEM. Adaptado de [90].	43
Figura 3.4 – Equipamento utilizado para analisar a morfologia dos filmes: SEM (FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD)).	44
Figura 3.5 – Representação esquemática do ângulo de contacto de uma gota numa superfície sólida[91].	44
Figura 3.6 – Equipamento utilizado para o FTIR: Jasco FT/IR 6100 ATR.	47
Figura 3.7 - Curva típica de DSC com os picos de temperatura de transição vítrea (T _g), temperatura de cristalização (T _c) e temperatura de fusão (T _m). Adaptado de [99].	48
Figura 3.8 – Equipamento utilizado para o DSC: Mettler Toledo DSC 822.	49
Figura 3.9 - Gráfico de Nyquist obtido na medição de impedâncias [104].	51
Figura 3.10 - Equipamento utilizado para medir impedâncias: Autolab PGSTAT-12/30 electrometer amplifier e forno Büchi TO-51 onde foram colocados a amostra.	52
Figura 3.11 – Curvas de tensão-deformação para diferentes materiais[106].	53
Figura 3.12 - Equipamento utilizado para fazer os testes mecânicos: Shimadzu AG-IS Autograph.	54
Figura 3.13– Imagem esquemática da montagem de uma célula de Swagelok.	55
Figura 3.14– Caixa de luvas onde se montaram as baterias.	56
Figura 3.15 - Equipamento utilizado durante os ensaios de ciclos de carga-descarga: Landt CT2001A.	57
Figura 4.1 – Variação da morfologia do PVDF-1 com diferentes concentrações de IL: a)PVDF b)PVDF+10%[EMIM][TFSI] c)PVDF+20%[EMIM][TFSI] d) PVDF+40%[EMIM][TFSI].....	60

Figura 4.2 – Variação da morfologia dos diferentes filmes: a)PVDF b)PVDF+40%[EMIM][TFSI] c)PVDF+40%SCN d)PVDF-2 e)PVDF-2+40%[EMIM][TFSI] f)PVDF+40%SCN g)PVDF_HFP h)PVDF- HFP+40%[EMIM][TFSI] i)PVDF-HFP+40%SCN.....	61
Figura 4.3 – Ângulo de contacto das amostras de a) PVDF-1 a diferentes concentrações de [EMIM][TFSI] e b) diferentes matrizes contendo os IL's [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN].....	63
Figura 4.4 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI](0,10,20 e 40%) e dos diferentes compósitos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.	65
Figura 4.5 - Gráficos de DSC dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI](0,10,20 e 40%) e ainda de diferentes compostos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.	68
Figura 4.6 - Curvas de tensão-deformação dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI](0,10,20 e 40%) e ainda de diferentes compostos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.....	71
Figura 4.7 - Condutividade iónica dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI](0,10,20 e 40%) e ainda de diferentes compostos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.	74
Figura 4.8 – Performance das baterias a) Voltametria cíclica dos diferentes compostos. b) Curvas de Nyquist das baterias antes de iniciar os ciclos de carga-descarga. c) Perfil de um ciclo de carga-descarga para o 5º ciclo d) Desempenho cíclico das diferentes baterias.	75

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Características e aplicações das baterias primárias [32].	22
Tabela 2.2 - Características e aplicações das baterias secundárias [32].	25
Tabela 2.3 - Características específicas de diferentes cátodos das baterias de íão-lítio[33].	29
Tabela 2.4 - Características do separador de uma bateria de íão-lítio[42].	31
Tabela 2.5 – Trabalhos realizados com SPEs.	37
Tabela 3.1-- Principais propriedades dos IL's utilizados. Fonte:lolitec.	40
Tabela 3.2 – bandas de absorção das fases α e β do PVDF [48].	46
Tabela 4.1 – Espessuras médias dos filmes.	62
Tabela 4.2 - Fase beta dos diferentes polímeros com diferentes concentrações de IL	67
Tabela 4.3 – Temperatura de fusão, entalpia e grau de cristalinidade de cada amostra.	70
Tabela 4.4 - Valores do módulo de Young para cada amostra.	73

Capítulo 1 – Introdução

1.1.Contexto

O setor energético é um setor que nos últimos anos tem vindo a crescer cada vez mais, tanto na produção como no consumo. Este crescimento no consumo energético deve-se sobretudo ao aumento populacional, mas também ao aumento do conforto e da qualidade de vida, como por exemplo, o uso de aquecimento nas casas/locais de trabalho, uso de carros particulares e também o uso de muitos dispositivos eletrónicos.

O setor energético é excessivamente dependente dos combustíveis fósseis e é necessária uma mudança neste setor. O crescimento do uso de energias renováveis é visto como uma solução para a independência destes combustíveis poluentes. Contudo, estas formas de energia apresentam algumas limitações que podem pôr em risco o setor energético. O uso de sistemas que permitam o armazenamento de energia renovável é visto como a solução para as falhas que as energias renováveis podem apresentar.

São várias as formas de armazenamento de energia que podem ser usadas para complementar este sistema, mas de entre todas destacam-se as baterias de ião-lítio. Nos últimos anos são vários os estudos que têm vindo a ser realizados para o melhoramento da capacidade específica das baterias de ião lítio. As melhorias nestas baterias devem-se à síntese de novos materiais e ao uso de novas formas de processar os materiais. Neste campo, o separador desempenha um papel fundamental para o funcionamento correto das baterias.

Os eletrólitos sólidos poliméricos (SPEs) apresentam-se como o futuro na área dos separadores das baterias de ião de lítio e constituem um desafio pois existem um elevado número de possibilidades para a síntese destes eletrólitos sólidos. O uso de matrizes poliméricas com compósitos baseados em líquidos iónicos (IL's) pode ser uma solução usada no futuro.

Os líquidos iónicos (IL's) apresentam boa estabilidade térmica, química e eletroquímica e alta condutividade iónica, pelo que têm sido utilizados no desenvolvimento dos SPEs, uma vez que, a introdução de IL's em matrizes poliméricas pode fornecer a condutividade iónica necessária para este material desempenhar a função de separador.

1.2. Objetivo do trabalho

O principal objetivo deste trabalho consiste na avaliação do uso de polímeros fluorinados (PVDF e PVDF-HFP) para o desenvolvimento de separadores de baterias e assim avaliar qual pode ser usado na montagem de uma bateria. Além disso, também foram desenvolvidos compósitos à base de PVDF e PVDF-HFP contendo dois tipos de IL's dispersos na matriz polimérica, por forma a avaliar a performance do separador. É de referir que durante a atividade experimental foram utilizados os polímeros PVDF e PVDF-HFP desenvolvidos pela empresa Arkema. Relativamente ao polímero PVDF, a empresa forneceu dois tipos de PVDF's com pesos moleculares semelhantes e diferentes funcionalizações (PVDF-1 e PVDF- 2), sendo o tipo de funcionalização confidencial por parte da empresa.

Para obter este objetivo, foi seguida a seguinte metodologia:

- Processamento de filmes usando os polímeros PVDF-1, PVDF-2 e PVDF-HFP e avaliar as melhores condições de processamento.
- Processamento de materiais à base dos respetivos polímeros com IL's: estudo da concentração de IL a incorporar na matriz polimérica (10,20 e 40%).
- Caracterização dos materiais processados de forma a avaliar a influência de cada IL nas propriedades morfológicas, físico-químicas e térmicas por Microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), bem como no ângulo de contacto.
- Avaliar a condutividade iónica dos materiais processados.
- Testar os materiais desenvolvidos como separadores de baterias de ião de lítio.

1.3. Estrutura da tese

A presente tese está dividida em 5 capítulos: Introdução, Estado de Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Trabalho Futuro.

O primeiro capítulo apresenta a introdução, na qual é feita uma contextualização ao trabalho, bem como os principais objetivos do presente trabalho, e a respetiva estrutura da tese.

No segundo capítulo é apresentado o estado de arte onde de uma forma mais geral se aborda os principais temas desta tese, como a energia, as baterias, os SPEs e os IL's.

No terceiro capítulo, referentes aos materiais e métodos, são apresentados os materiais utilizados no presente trabalho e o respetivo método de processamento utilizado na obtenção dos filmes, sendo apresentada uma descrição pormenorizada das técnicas usadas para a caracterização dos materiais e da performance das baterias.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos da caracterização dos filmes compósitos desenvolvidos e reporta uma análise geral aos resultados obtidos fazendo a comparação com trabalhos anteriores.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões gerais e algum trabalho futuro.

Capítulo 2-Estado de Arte

2.1. Energia

A palavra energia deriva do grego "energeia" que significa trabalho, um conceito que Aristóteles usou para definir a ação em direção a um objeto[1]. Do ponto de vista da física, a energia pode ser descrita como a capacidade potencial de um sistema influenciar mudanças noutros sistemas. Nos sistemas, as duas formas de mudanças mais conhecidas são o trabalho e o calor. Para além disso, existem vários tipos de energia conhecidas como a energia mecânica, energia térmica, energia elétrica (eletromagnética), energia química e a energia nuclear atômica [1].

A energia é medida em joule (J) no Sistema Internacional de Unidades, mas também pode ser medida noutras unidades como a caloria ($1\text{cal} = 4.18\text{J}$) e o quilowatt-hora ($1\text{kWh} = 3.6 \times 10^6\text{J}$). A energia associa-se muitas vezes às partículas existentes no universo e à interação entre as mesmas[2].

A energia tem sido um dos elementos fundamentais para a sobrevivência, reprodução e evolução da sociedade humana. Durante o longo período da pré-história, a população humana dependia essencialmente daquilo que conseguia fazer com o seu corpo (energia somática) usando, assim, os músculos para a construção de abrigos e obtenção de alimentos. O primeiro marco do uso da energia pelo Homem foi o domínio do fogo. O uso do fogo para cozinhar e aquecer usando a madeira como combustível remonta à 400.000 anos atrás [3].

Para além das vantagens anteriormente referidas do uso do fogo, este também servia como iluminação e concedia segurança ao Homem, facto que permitiu a expansão humana. O uso do fogo também permitiu ao Homem elaborar as suas ferramentas, produzir objetos cerâmicos e refinar metais a partir do minério. O trabalhar do Homem com o fogo permitiu obter melhores ferramentas possibilitando uma revolução que permitiu ao Homem se desenvolver numa atividade essencial para a sua sobrevivência, a agricultura. O uso da energia vinda do vento e das águas foram também passos importantes para a evolução humana no uso de energia extra somática [4].

O uso destas duas formas de energia permitiu ao Homem, por exemplo, produzir farinha através da moagem de alguns cereais e a produção de azeite através do esmagar das azeitonas. Estas descobertas permitiram à espécie humana pensar a expansão. A revolução industrial foi responsável pelo grande "boom" no consumo de energia por parte do Homem. A

invenção da máquina a vapor convertendo energia química (calor) em energia mecânica (movimento) foi um processo que veio trazer mais conforto e mais industrialização à vida humana. Os recursos para estas máquinas eram ilimitados pois havia bastante carvão para poucas máquinas. Durante o século XVIII, muitas indústrias já tinham substituído as máquinas que usavam como combustível biomassa por máquinas a carvão, os sistemas de aquecimento também começaram a ser substituídos por carvão no início do século XIX. Entre 1650 e o 1740 o preço da lenha disparou e, assim levou a substituição progressiva dos sistemas para sistemas a carvão [5].

Em 1900, as máquinas a vapor eram responsáveis por dois terços do fornecimento de energia. A expansão da rede ferroviária também foi um marco para o desenvolvimento da economia e do mercado energético. No entanto, o aumento do uso do carvão instaurou algumas preocupações sobre a sua escassez e as consequências do processo de produção do mesmo. Desta forma, começou-se a pensar em outras alternativas energéticas, tais como, o petróleo e os seus derivados. A invenção de máquinas com motores de combustão interna foi a principal razão para o início da procura do “ouro negro” [6].

O pico de produção do petróleo deu-se nos Estados Unidos da América no final da década de 60, sendo que esta produção sofreu algumas quebras com as crises de 1973 e 1979, levando à procura de um novo recurso, o gás natural, que no início da década de 70 teve um aumento exponencial. O Homem para evitar que os recursos energéticos se esgotem começou a procurar novas formas de produzir energia com acesso a recursos “infinitos”. Começa-se assim a produzir energia através da energia hidroelétrica, nuclear e geotérmica, também no início do século XXI há novamente a procura por biocombustíveis[7].

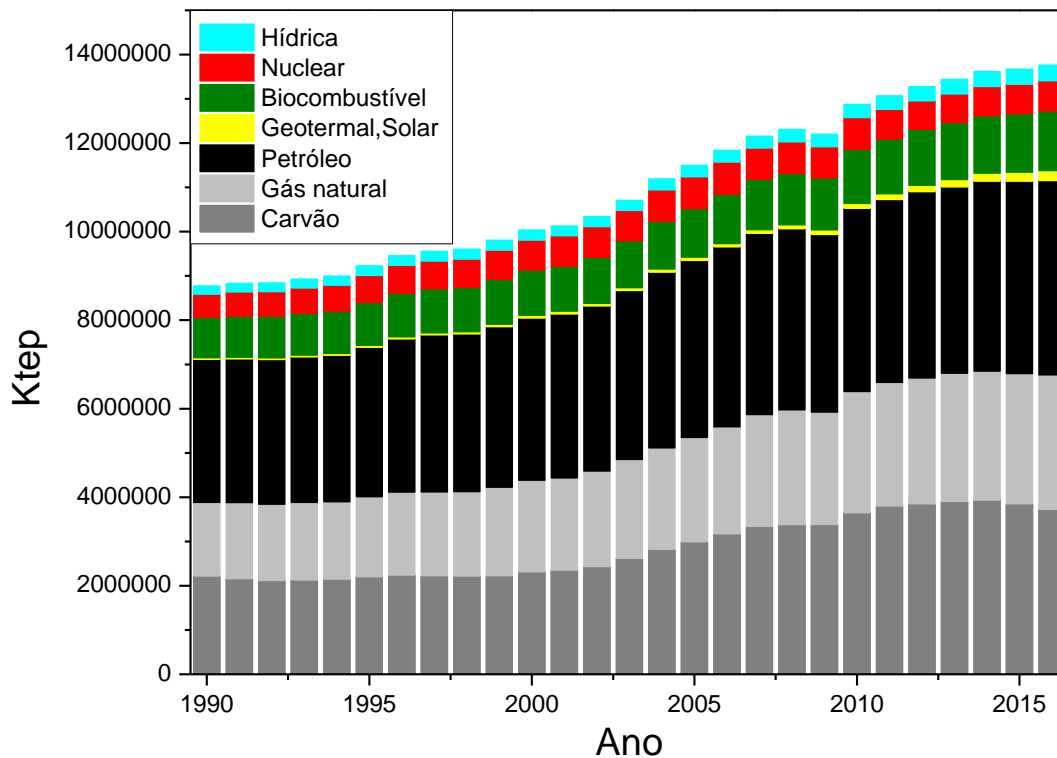


Figura 2.1 - Gráfico de produção de energia em milhares de toneladas equivalentes de petróleo (Ktep) ao longo dos últimos 20 anos. Fonte: Administração de informações energéticas (EIA).

Com base no gráfico da figura 2.1, é possível aferir que ainda estamos bastante dependentes dos combustíveis fósseis, sendo que, atualmente representam cerca de oitenta por cento da oferta energética no mundo. As energias renováveis, em especial a energia hidrica, tem vindo a aumentar ao longo dos anos. De destacar, que ao longo dos anos, a oferta energética tem vindo a expandir-se, estando neste momento, perto dos 14 mil milhões de toneladas equivalentes de petróleo (1 tep= 14GJ).

A população mundial está a crescer a uma taxa bastante rápida, tanto é que neste momento somos o dobro (7,7 mil milhões de pessoas) dos que eramos em 1971 (3,7 mil milhões de pessoas), sendo que a China e a Índia juntas representam quase 35% da população (2,7 mil milhões de pessoas) e prevê-se que em 2050 a população mundial atinja os 9 mil milhões de pessoas [8]. Antevê-se também, que este aumento se deverá essencialmente aos países em desenvolvimento (99%) e que em 2050 irá também haver um crescimento de 50% das populações nas áreas urbanas. Assim a percentagem de energia usada nas cidades

aumentará consideravelmente. Em 1990, as cidades consumiam menos de metade da energia total produzida, enquanto hoje em dia utilizam dois terços da energia [9].

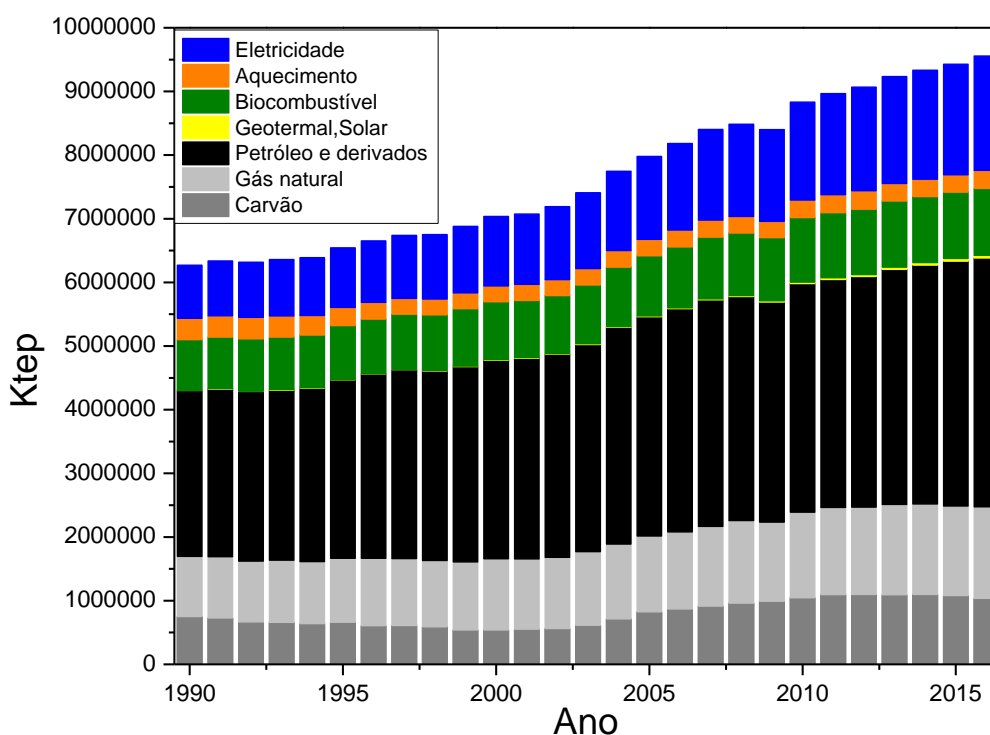


Figura 2.2 - Gráfico do consumo energético global nos últimos 20 anos. Fonte: EIA.

Tal como na figura 2.1, a figura 2.2 mostra um aumento do consumo energético ao longo dos anos, sendo que o consumo de combustíveis fósseis corresponde à grande maioria.

O aumento da qualidade de vida humana tem vindo a ser notório e isso deve-se ao maior uso de energia, o que permitiu vivermos num mundo mais industrializado e tecnológico em que não nos falta alimento, objetos pessoais (como telemóveis, computadores, etc.), oportunidades educativas e de lazer e, também, permite a mobilidade (carro, transportes públicos, etc.). O crescimento da população mundial, o crescimento económico e a expansão humana são as principais causas pela crescente procura de energia[10].

Em 2013, a energia final consumida vinda de energias renováveis foi de 19.1%. O recente crescimento da energia renovável deve-se à energia eólica, solar fotovoltaico e hídrica. O desenvolvimento da capacidade de gerar calor dos biocombustíveis fez crescer este tipo de energia nos transportes. O cenário mais otimista da agência internacional de energia (IEA) prevê

que, em 2050, a geração de energia por parte de fontes de energia de renováveis seja 39% do total de energia gerada. Este cenário ajudaria a reduzir as emissões de CO₂ em 50%.

Nos últimos anos, o aumento das energias renováveis deve-se às ajudas de custo dos governos de todo o mundo, que permite aos privados investir e obter subsídios, reduzindo-lhes os impostos e fornecendo-lhes outros incentivos. Isso faz com que o custo seja mais competitivo em comparação com a energia produzida a partir de combustíveis fósseis[11].

A utilização de energias renováveis ainda não pode ser uma alternativa aos combustíveis fósseis, uma vez que existem várias variáveis que afetam a produção deste tipo de energia como o tempo ou clima[12].

O setor energético tem que apresentar uma resposta contante de energia conforme a procura, para assim, assegurar que não haja falhas energéticas, uma vez que só nos Estado Unidos da América as falhas energéticas são responsáveis por prejuízos de 80 mil milhões de dólares por ano na indústria[13].

O consumo de energia varia significativamente, isto é, modifica com as alturas do dia e com as alturas do ano e, também, varia de país para país, dependendo da procura industrial, comercial e doméstica. Assim, é assegurada uma linha de base ao longo do dia, em que a energia produzida é quase sempre superior à consumida, exceto hora de maior procura de energia, que acontece entre as 16h e as 22h, no qual, a energia consumida é superior à definida pela linha de base, havendo assim, a necessidade de aumentar os níveis de produção de energia[12].

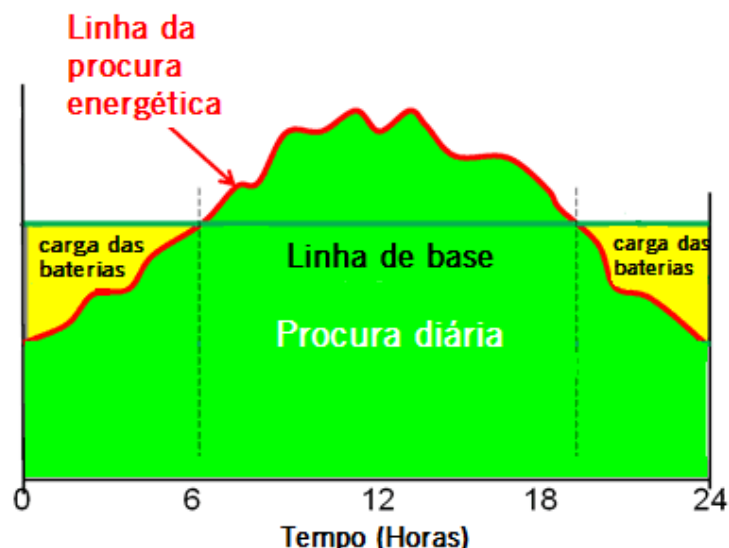


Figura 2.3 – Gráfico da procura energética diária. Adaptado de [14].

A introdução de baterias no sistema energético permitiria que nas horas em que a produção é muito maior que a procura, se armazena-se essa energia e, nas horas de maior procura energética se recorre-se à energia armazenada evitando ter assim de subir a produção de energia.

2.2. Sistemas de armazenamento de energia

O armazenamento de energia pode ser alcançado de forma eficiente. Existem muitas técnicas para o armazenamento de energia em praticamente todas as formas de energia possíveis: química, mecânica e térmica.

Os sistemas de armazenamento de energia podem ser divididos em 4 diferentes categorias conforme a sua aplicação:

- Aplicação de potência baixa em áreas isoladas, usado para alimentar terminais de emergência;
- Aplicação de potência média em áreas isoladas, usado em sistemas elétricos individuais e no abastecimento da cidade;
- Aplicação de rede de conexão com o nível do pico;
- Aplicações de controlo da qualidade de energia.

As duas primeiras categorias são sistemas de pequena escala em que a energia pode ser armazenada como energia cinética, energia química, ar comprimido, hidrogénio (células de

combustível) ou supercondensadores. As outras duas categorias são para sistemas de grande escala, onde a energia pode ser armazenada por energia gravítica (sistemas hidráulicos), energia térmica, energia química (acumuladores, baterias de fluxo) ou ar comprimido[15].

2.2.1. Armazenamento por bombagem da água

A vantagem desta tecnologia prende-se pela água ser uma fonte de energia renovável prontamente disponível e altamente concentrada. É a tecnologia mais usada em sistemas de alta potência. O princípio desta tecnologia recomenda que durante as alturas em que o consumo de energia é baixo (noite/madrugada), as estações elétricas usem a energia produzida em excesso para bombear a água da parte mais a jusante de uma barragem para a parte mais a montante, onde está localizado o grande reservatório da barragem. Quando a procura de energia é maior (entre as 10 e as 20 horas) o sistema normal da barragem é ativado e as turbinas presentes na barragem geram energia. Estes sistemas têm uma eficiência entre os 65 e os 80 por cento. A capacidade de armazenamento depende da altura da barragem e o do volume de água que passa pela turbina[16].

2.2.2. Armazenamento de energia térmica

Os sistemas de armazenamento de energia térmica usam o calor sensível e o calor latente. O armazenamento de energia térmica no processo de fusão dá-se durante as transições de estado físico do material, um fluido aproveita a energia usada através das transferências de calor. Quanto maior for o calor maior a concentração de energia armazenada. Um bom fluido de armazenamento, tem que ter como características: uma alta temperatura de fusão, boa condutividade e estabilidade térmica e a pressão do seu vapor ser baixa[17].

2.2.3. Armazenamento de energia por ar comprimido

Este tipo de armazenamento de energia conta já com vários projetos instalados ao longo do mundo. Este sistema é uma modificação básica das turbinas a gás, na qual é aproveitado o armazenamento de ar proveniente da turbina. A compressão do ar gera calor devido a um maior número de colisões nas partículas que constituem esse ar e, assim, o ar torna-se mais quente. O calor resultante da compressão do ar pode ser armazenado e utilizado durante os períodos de menor procura do uso de energia[18].

2.2.4. Armazenamento de energia usando baterias de fluxo

Uma bateria de fluxo diferencia-se de uma bateria convencional, visto que o seu material ativo é composto por dois pares de soluções redox que estão armazenados em tanques externos. Estas soluções são bombeadas através de uma pilha de células eletroquímicas. As soluções estão separadas por uma membrana permeável à troca de iões que previne a mistura das duas soluções.

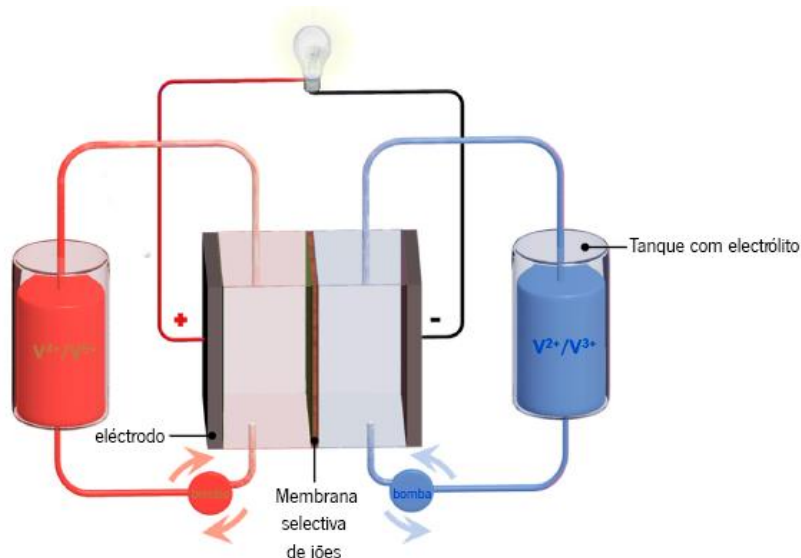


Figura 2.4 – Imagem esquemática de uma bateria de fluxo. Adaptado de [19].

As baterias de fluxo têm um grande número de características atrativas, como por exemplo, o facto de a energia ser armazenada no eletrólito, a capacidade de armazenamento destas baterias poder ser dimensionada independentemente da sua energia, os elétrodos são quimicamente estáveis durante a operação e os componentes da bateria podem ser substituídos no seu fim de vida estendendo o tempo de vida operacional destas baterias[20].

As baterias de fluxo são assim livres de processos que danificam o material ativo e por isso oferecem um tempo de vida útil elevado, mesmo ocorrendo grandes descargas. Também apresenta grande flexibilidade na potência, uma vez que a sua capacidade é determinada pelo volume de eletrólito armazenado nos tanques externos. A potência da bateria depende da forma como esta empilhada e a forma como esta ligada (em paralelo/série). Como resultado disso, o custo das baterias de fluxo são relativamente mais barato em comparação com as outras baterias.

As baterias de fluxo estão divididas em duas categorias[21]:

- Baterias de fluxo com sistema híbrido: neste sistema ocorre a deposição do metal durante a carga no eletrodo negativo. São exemplos deste tipo de baterias: as baterias de brometo de zinco (Zn/Br₂) e as baterias de cloreto de zinco (Zn/Cl₂).
- Baterias de oxidação-redução (RFB): neste sistema existe duas soluções redox em cada célula.

Nas baterias de fluxo com sistema híbrido, a capacidade é determinada pela quantidade de Zn metálico depositado no eletrodo negativo. Nas RFB todos os reagentes e produtos estão na solução e não existem metais nos eletrodos durante a carga. A capacidade do sistema é determinada pelo tamanho dos tanques de eletrólito, enquanto a energia do sistema é determinado pelo tamanho das pilhas das células.

A bateria de fluxo Zn/Cl₂ tem as seguintes semi-equações:



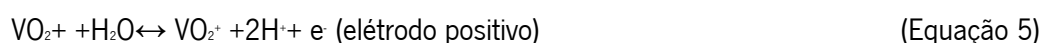
A bateria de fluxo de Zn/Br₂ apresenta problemas de corrosão, alta taxa de auto-descarga e formação de dendritos, o que não permite a comercialização deste tipo de baterias.

A bateria de fluxo Zn/Br₂ tem as seguintes semi-equações:



De todos os sistemas de baterias de fluxo desenvolvidos nos últimos 30 anos, apenas é comercializado até a data a bateria redox de vanádio (VRB). As VRB de primeira geração são uma solução de vanádio em ácido sulfúrico com o par redox V²⁺/V³⁺ e VO₂⁺/VO₂⁺ operando nas células negativas e positivas respectivamente[21].

As VRB têm as seguintes semi-equações:





Equação global:



As VRB de primeira geração têm uma energia específica entre 15-30 Wh Kg⁻¹

2.2.5. Armazenamento de energia por hidrogénio – células de combustível

As células de combustível geram energia através da reação do combustível presente no ânodo e com o oxidante presente no cátodo e reagindo no eletrólito. Durante o processo de geração de energia, os reagentes fluem na célula, enquanto os produtos da reação fluem por fora. As células de combustível estão aptas para gerar energia enquanto os fluxos dos reagentes são mantidos. São várias as vantagens das células de combustível, incluindo: a alta eficiência na conversão do combustível para energia elétrica; ser uma operação silenciosa; ter muito poucas emissões; ter capacidade de recuperação do calor residual; flexibilidade de combustível; durabilidade e confiabilidade[22].

São vários os combustíveis que se podem usar nestas células de combustível, desde hidrocarbonetos e álcoois e outros oxidantes como o cloro e o dióxido de cloro. O hidrogénio é um combustível não poluente ideal para as células de combustível, pela sua alta densidade energética e pelo produto da reação ser só água.

De forma diferente das baterias eletroquímicas, os reagentes das células de combustível devem ser recarregados antes de serem usados. A eficiência das células de combustível depende da energia extraída dela, contudo, células com maior energia são menos eficientes. O tempo de resposta destas baterias é maior do que as baterias convencionais mas, é mais caro. Existem vários tipos de células de combustível de hidrogénio, entre elas, as células de combustível com membrana de troca de prótons (PEMFCs); células de combustível de carbono fundido (MCFCs); células de combustível de óxido sólido (SOFCs); células de combustível de metanol (DMFCs); células de combustível alcalina (ACFs); células de combustível de ácido fosfórico (PAFCs) e células de combustível regenerativas (RFCs)[23].

Uma célula de combustível de hidrogénio é um sistema de conversão de energia eletroquímica, que converte a energia química (do combustível) em eletricidade através das reações eletroquímicas de redução nos elétrodos que estão separados por uma membrana de troca de prótons. As células de combustível de hidrogénio diferenciam-se das outras baterias, porque consomem o combustível (hidrogénio), no qual, precisa de ser trocado temporariamente para manter a célula operacional. O custo destas células é uma desvantagem, assim como, a sua eficiência que ainda é baixa (20-35%)[24].

A célula de combustível de hidrogénio apresenta inúmeras vantagens, incluindo a alta densidade energética (0.6-1.2 kWh.kg⁻¹). Esta possibilita a implementação de sistemas desde pequenas escalas até grandes empreendimentos no ordem dos mW de capacidade, sendo possível ainda, acrescentar mais células de combustível posteriormente. A grande desvantagem de células de combustível de hidrogénio é o preço do hidrogénio neste momento. O hidrogénio pode ser armazenado em vários modos, como: comprimido, liquefeito, híbrido metálico entre outros. Os tanques de armazenamento de hidrogénio podem ir desde os 10⁻² até 10000 m³ e as pressões entre os 10 e os 700 bars[24].

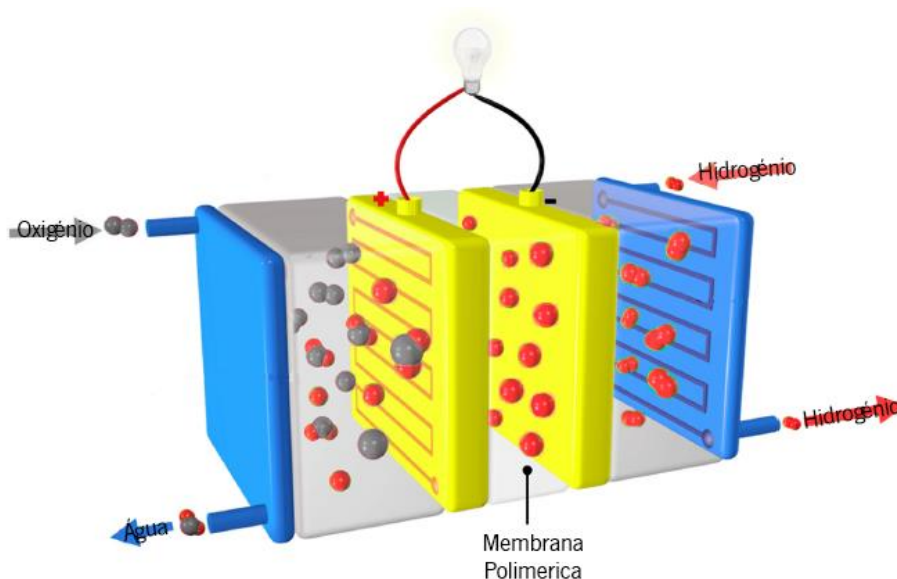


Figura 2.5 - Imagem esquemática de uma célula de combustível a hidrogénio. Adaptado de [19].

2.2.6. Condensadores

Os condensadores eletroquímicos têm características atrativas, tais como: uma gama operacional bastante ampla de densidades de energia e potência, carregamento rápido, grande número de ciclos de carga-descarga e ampla temperatura de operação. Quer baterias quer

condensadores eletroquímicos são baseados na eletroquímica e a diferença básica entre eles é que os condensadores armazenam de forma direta a energia durante a carga, enquanto as baterias armazenam a energia em reagentes químicos capazes de gerar carga. Os materiais do eletrodo são a parte mais importante na determinação das propriedades dos condensadores. Os condensadores podem estar classificados em condensadores elétricos de dupla camada, pseudocondensadores e condensadores híbridos[12].

2.2.6.1. Condensador elétrico de dupla camada

A energia é armazenada na zona microporosa das partículas que constituem os eletrodos da dupla camada. A quantidade de energia armazenada deve-se as forças eletrostáticas dos poros, que são típicas neste tipo de condensador e, depende da interface eletrodo-eletrólito e da facilidade de entrada dos portadores de carga a esta interface.

A capacidade de cada interface é dada por:

$$C = \frac{\epsilon_r A}{d} \quad \text{(Equação 8)}$$

Em que, ϵ_r é a permeabilidade relativa da solução, A é a área da superfície do material do eletrodo e d é a espessura da dupla camada [25].

2.2.6.2. Pseudocondensadores

Os pseudocondensadores são uma classe de condensadores eletroquímicos que consiste em dois eletrodos porosos com um separador no meio deles cheios com eletrólito. Neste tipo de condensadores, ocorrem reações redox reversíveis na superfície e, pensa-se que, os pseudocondensadores podem ter aplicações no futuro para substituir alguns sistemas com baterias, uma vez que estes condensadores apresentam uma densidade energética e de potência elevada[26].

Os condensadores eletroquímicos caracterizam-se pela pouca energia específica ou densidade energética, mas podem ter altas densidades de potência (realiza descargas a altas densidades de corrente), apresenta altas taxas de carga-descarga, número de ciclos de vida ilimitado, alta tolerância a descargas profundas, “amigos do ambiente” e sem necessidade de manutenção[12].

2.2.6.3. Supercondensadores

Supercondensadores são dispositivos capazes de gerar altas taxas de energia em comparação com as baterias, isto faz com que, estes sistemas sejam usados em aparelhos em que é necessário uma descarga rápida e elevada energia e não em aparelhos que a armazenam para ser libertada lentamente. Um supercondensador pode ter centenas a milhares de vezes mais de potência do que as baterias convencionais, mas apresentam 3 a 30 vezes menos capacidade de armazenar energia[27].

Os supercondensadores podem estar acoplados a sistemas de armazenamento de energia e assim dar a resposta em função da necessidade de energia e da potência para alimentar o sistema. A potência de um supercondensador é menor que os condensadores eletroquímicos mas a energia específica é bastante maior que a do condensador. Os supercondensadores são capazes de descarregar numa questão de segundos, mas também conseguem ser carregados nesse período de tempo. Os elétrodos do supercondensador não possuem limitações de taxas como os elétrodos das baterias convencionais devido a cinética eletroquímica através de uma resistência de polarização[28].

A desvantagem deste sistema de armazenamento de energia é a tensão de operação, que deve ser pequena para evitar a decomposição química dos elétrodos. A temperatura a que o sistema trabalha também é importante. Os supercondensadores conseguem trabalhar a -40°C , temperatura impossível para o funcionamento das baterias[29].

Uma célula de um supercondensador consiste em 2 elétrodos com um separador mergulhado em eletrólito no meio deles. O material que constitui o separador tem que ser permeável a iões para garantir a troca iónica e, ao mesmo tempo, apresentar alta resistência elétrica. Normalmente, são usados como separadores polímeros ou papel com eletrólitos orgânicos, enquanto separadores de cerâmica e de fibras de vidro são usados com eletrólitos aquosos[30].

Na figura 2.6 estão apresentados alguns tipos de armazenamentos de energia e os seus valores de densidade energética e densidade de potência.

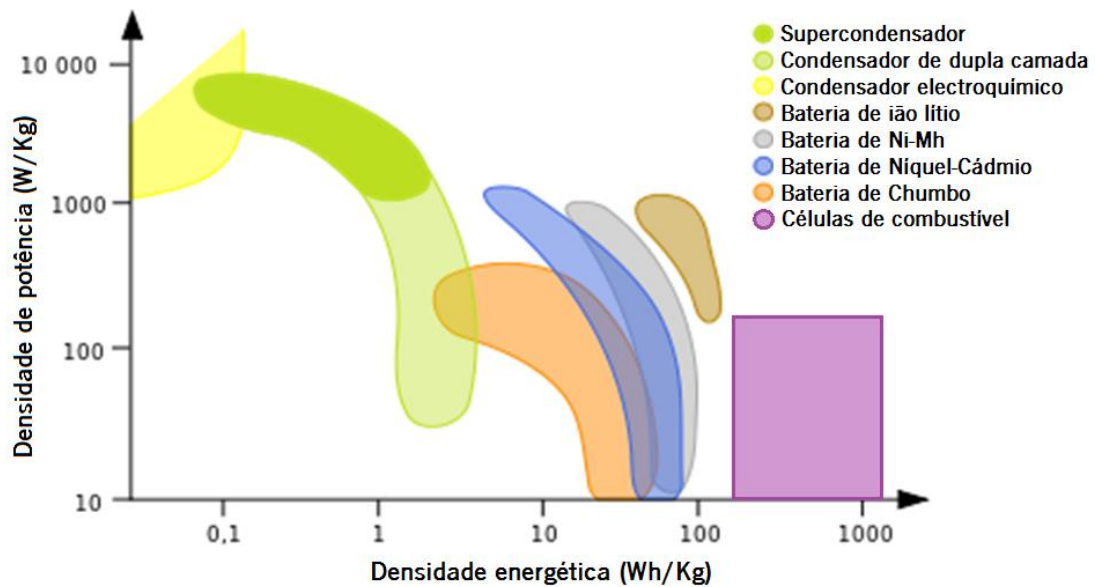


Figura 2.6 - Comparação da densidade energética e da densidade de potência das diferentes formas de armazenamento de energia. Adaptado de [31].

2.3. Baterias

Uma bateria converte a energia química contida no material ativo diretamente em energia elétrica por intermédio de reações eletroquímicas de oxidação-redução (redox). O termo bateria é bastante usado contudo a unidade eletroquímica básica de armazenamento de energia é a célula. Uma bateria é um conjunto de células conectadas em série e/ou paralelo, dependendo da tensão de saída desejada e da sua capacidade[32].

Os elementos que constituem a célula são 3 componentes essenciais[32]:

- O ânodo ou eléctrodo negativo, que cede os electrões para o circuito externo e é oxidado durante a reacção;
- O cátodo ou eléctrodo positivo, que recebe os electrões do circuito externo e é reduzido durante a reacção;
- O separador com electrólito, o condutor iónico, que fornece o meio de transferência de carga de iões, dentro da célula entre o ânodo e o cátodo.

2.3.1. Classificação das baterias

As células eletroquímicas ou baterias podem ser identificadas como primárias (não recarregáveis) ou secundárias (recarregáveis), dependendo da sua capacidade de ser eletricamente recarregável.

Células ou baterias primárias: estas baterias não têm a capacidade de voltar a ser recarregadas ou seja são descarregadas e descartadas. As baterias primárias caracterizam-se por serem fontes leves e baratas usadas em dispositivos portáteis, brinquedos, máquinas fotográficas antigas, pequenos GPS's, entre outras aplicações. Estas baterias definem-se por terem bons tempos de vida útil, alta densidade energética com taxas de descarga baixas ou moderadas, não necessitar de manutenção e ter um uso fácil[32].

Células ou baterias secundárias: estas baterias conseguem ser recarregadas, após descarga, até a condição original, passando a corrente através dela na direção oposta à corrente de descarga. São geralmente reconhecidas como baterias de armazenamento ou acumuladores. As baterias secundárias são caracterizadas por terem altas densidades de potência, altas taxas de descarga e boas performances a baixas temperaturas[32].

2.3.1.1. Baterias Primárias

As baterias primárias têm mais de 100 anos, mas em 1940 apenas as baterias de zinco-carbono eram as mais usadas. Durante a segunda guerra mundial e o período pós-guerra, grandes avanços foram dados com outros tipos de baterias com melhor desempenho do que as de zinco-carbono. A capacidade das novas baterias eram dez vezes superiores às anteriores. O tempo de vida dessas baterias estava limitado a um ano quando guardada em locais com temperaturas moderadas[32].

Atualmente, o período de vida destas baterias está em dois a cinco anos. Os grandes avanços nas baterias primárias foram dados entre as décadas de 70-90 e acompanha o avanço tecnológico e eletrônico. Nessa altura, estas baterias eram procuradas para aplicações na área espacial, militar e ambiental. Nesse período, também a bateria de zinco/dióxido de manganês alcalino substituiu a bateria de zinco-carbono[32].

Nos anos 90, começou-se a desenvolver baterias de zinco-ar e de lítio. Nas baterias de lítio é usado o lítio sólido como material ativo do ânodo. A alta energia específica das baterias de lítio e o seu alto tempo de vida tornam esta bateria bastante atrativa.

Na figura 2.7 está representada a evolução das baterias primárias ao longo dos últimos anos.

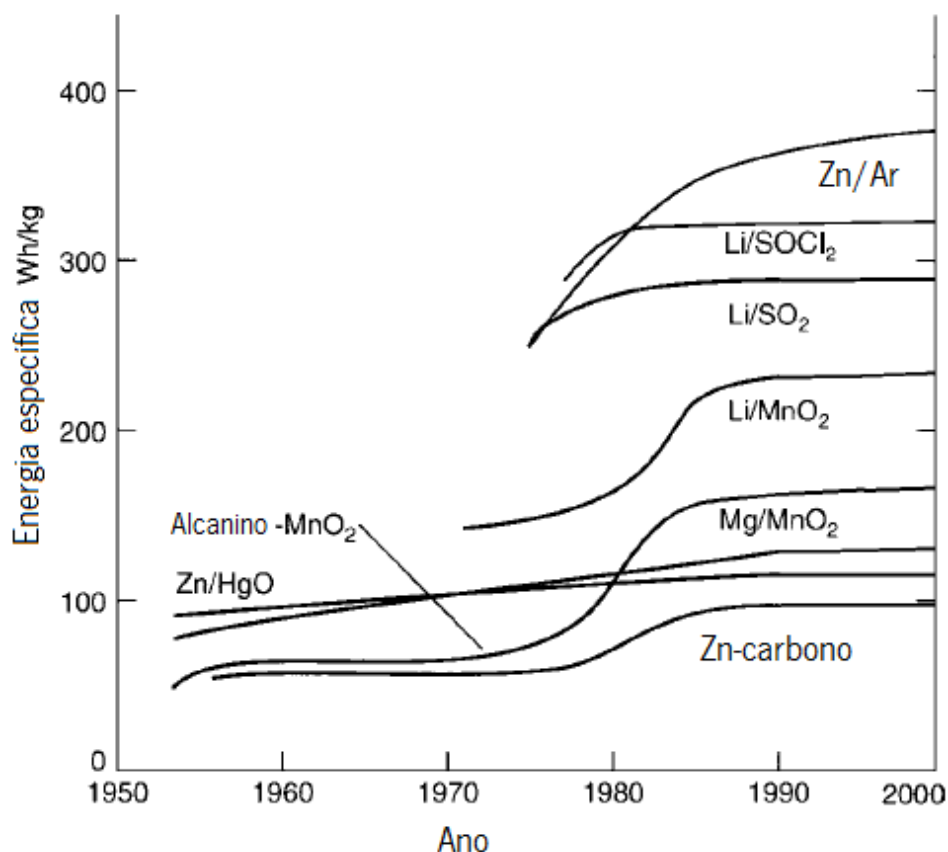


Figura 2.7 - Avanços no desenvolvimento de baterias primárias no século XX. Adaptado de [32].

O aumento na densidade energética das baterias primárias deve-se aos avanços na investigação e no desenvolvimento de baterias com novos materiais. Estes avanços permitiram um impulso a estas baterias, pois estas aumentaram a sua densidade energética e tornaram-se mais leves e mais pequenas. O desenvolvimento de novas baterias também permitiu aumentar o tempo de vida destas baterias primárias[32].

A tabela 2.1 apresenta as principais características e aplicações das baterias primárias.

Tabela 2.1- Características e aplicações das baterias primárias [32].

Bateria	Caraterísticas	Aplicações
Zinco-carbono (Zinco/MnO ₂)	Bastante comum, baixo custo, disponível em vários tamanhos.	Flashes, rádios portáteis, brinquedos, instrumentos
Magnésio (Mg/MnO ₂)	Longo tempo de vida e alta capacidade.	Transmissores militares e de aeronaves
Mercúrio (Zn/HgO)	Longo tempo de vida e alta capacidade por volume.	Aparelhos auditivos, dispositivos médicos e uso militar
Mercúrio-Cádmio (Cd/HgO)	Longo tempo de vida e boa performance a baixas e altas temperaturas baixa densidade energética.	Aplicações especiais sobre elevadas temperaturas e de longo tempo de vida.
Alcalina (Zn/alcalina/MnO ₂)	Baixo custo, bastante comum e usada e alta performance a baixas temperaturas.	Usado na maioria dos equipamentos portáteis a bateria
Prata/Ar (Zn/AgO ₂)	Alta capacidade (por peso), cara e longo tempo de vida.	Aparelhos auditivos, relógios, aplicações espaciais e subaquáticas
Zinco/Ar (Zn/O ₂)	Alta densidade energética; longo tempo de vida e não está dependente das condições ambientais.	Aparelhos militares, aparelhos auditivos, aparelhos médicos e aplicações especiais
Lítio/cátodo solúvel	Alta densidade energética; longo tempo de vida e boa performance para uma ampla gama de temperaturas.	Usado em aparelhos que exijam altas densidades energéticas e tempo de vida longos
Lítio/cátodo sólido	Alta densidade energética; longo tempo de vida, custo competitivo e boa performance a baixas temperaturas.	Máquinas fotográficas digitais
Lítio/eletrólito sólido	Tempo de vida extremamente longo e bateria de baixa potência.	Aparelhos médicos

2.3.1.2. Baterias secundárias

As baterias secundárias são usadas em muitas aplicações, entre elas: sistemas de emergência e de espera, equipamentos industriais, dispositivos portáteis, como ferramentas, brinquedos entre outros dispositivos eletrônicos. Recentemente, estes tipos de baterias têm sido desenvolvidas para veículos elétricos e híbridos. As características principais deste tipo de baterias são o facto de poderem ser recarregáveis, a sua densidade de potência ser maior, os seus perfis de descarga e a performance elevada mesmo a baixas temperaturas. A densidade energética e a energia específica das baterias secundárias são mais baixas que as baterias primárias. As baterias de íão-lítio recarregáveis possuem altas densidades energéticas. As baterias secundárias existem há mais de 150 anos[32]. As baterias de ácido-chumbo foram criadas em 1859 por Planté. As baterias de níquel-ferro foram criadas em 1908 por Edison, estas baterias caracterizavam-se pelo seu longo tempo de vida, contudo, foi perdendo compradores devido ao seu alto custo e de necessitar manutenção[32].

As baterias de níquel-cádmio pequenas foram criadas em 1909 e eram usadas, inicialmente, para processos industriais. Algumas mudanças no design desta bateria nos anos 50 levou a um aumento da capacidade e da densidade energética. Mais tarde, desenvolveu-se uma proteção para selar a bateria para ser usada em dispositivos portáteis[32].

Assim como as baterias primárias, estas baterias secundárias sofreram várias melhorias significativas ao longo do tempo, grande parte desse desenvolvimento deve-se à necessidade de baterias de alto desempenho para aparelhos portáteis e veículos elétricos. A energia específica e a densidade energética das baterias de níquel-cádmio são de 35Wh.Kg^{-1} e 100Wh.L^{-1} respetivamente. Com o uso de ligas de hidrogénio em vez de cádmio nesta bateria o sistema passou para 70 a 100Wh.Kg^{-1} até 430Wh.L^{-1} . O grande aumento nas baterias de íão lítio que se dá nos últimos anos deve-se ao uso de grafite no ânodo com muito maior capacidade específica. Baterias cilíndricas de íão lítio tem energia específica de 200Wh.Kg^{-1} e uma densidade energética de 570Wh.L^{-1} , enquanto as baterias avançadas de íão lítio podem chegar a 240Wh.Kg^{-1} e 640Wh.L^{-1} [32].

O mercado mundial de baterias secundárias em 2009 era aproximadamente 47,5 mil milhões de dólares. Em 2008, foram produzidas 3.163 mil milhões de baterias de íão de lítio.

Na figura 2.8 estão representados os vários tipos de baterias secundárias e a sua energia específica em função da temperatura.

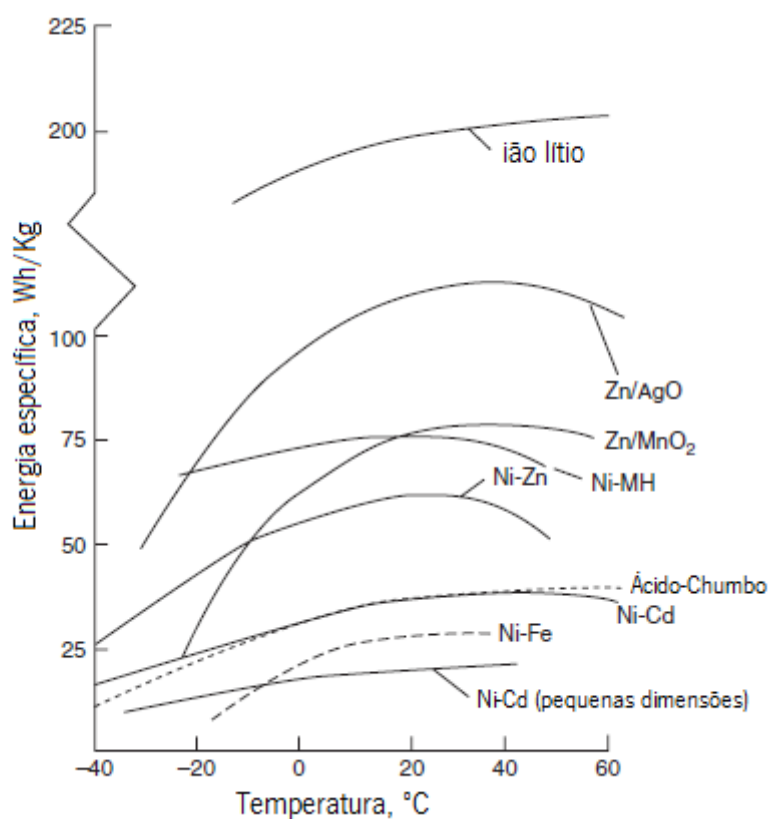


Figura 2.8 – Efeito da temperatura na energia específica das baterias secundárias a uma taxa de descarga de C/5. Adaptado de [32].

Na figura 2.8 podemos ver que as baterias de ião-lítio se destacam das restantes, seguidas das baterias de zinco/óxido de prata, quanto a energia específica, isto é conseguem armazenar mais energia e serem mais pequenas em tamanho.

A tabela 2.2 apresenta as principais características das baterias referenciadas na figura 2.8.

Tabela 2.2 - Características e aplicações das baterias secundárias [32].

Bateria	Caraterísticas	Aplicações
Ácido- Chumbo		
Automóvel	Popular, baixo custo, baixa energia específica, altas taxas a baixas temperaturas.	Carros de golf, tratores, micro veículos elétricos.
Tração (energia de movimento)	Desenhadas para funcionarem de 6 a 9 horas.	Camiões, carros elétricos e híbridos.
Estacionário	Desenhadas para tempos de vida.	Energia de emergência, UPS, luzes de emergência.
Portátil	Selado, fácil manutenção, baixo custo, ciclos de vida moderados.	Ferramentas portáteis, pequenos aparelhos e dispositivos eletrônicos portáteis
Níquel-Cádmio		
Industrial	Excelentes ciclos de vida, boa performance com altas taxas.	Aplicações industriais e de emergência, equipamentos de comunicação.
Portátil	Selado, boa performance a baixas temperaturas, bom ciclo de vida.	Ferramentas portáteis, pequenos eletrodomésticos, equipamento de fotografia.
Níquel-hidreto metálico	Selado, não necessita de manutenção, altas capacidades, alta densidade energética e de potência.	Dispositivos portáteis, veículos híbridos.
Níquel-Ferro	Durável (longa vida), baixa energia específica.	Materiais de mão, aplicações estacionárias, veículos híbridos.
Níquel-Zinco	Alta energia específica, ciclo de vida elevado, alta capacidade.	Bicicletas, scooters.
Prata-Zinco	Alta energia específica, ciclo de vida baixo, alta capacidade, alto custo.	Drones, submarinos, equipamentos militares e espaciais.
Prata-Cádmio	Alta energia específica, boa retenção de carga, alto custo, ciclo de vida moderado.	Aparelhos portáteis leves e com necessidade de baterias de alta capacidade, satélites.
Níquel-hidrogénio	Longo ciclo de vida.	Aplicações aeroespaciais.
Baterias “primárias” recarregáveis à temperatura ambiente	Baixo custo, boa capacidade de retenção, ciclo de vida limitado.	Aplicação em células cilíndricas, aparelhos eletrônicos de consumo a baixas temperaturas.
lão lítio	Alta densidade energética e energia específica, longo ciclo de vida, capacidade alta.	Dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e híbridos, aplicações espaciais, armazenamento de energia elétrica.

2.4. Baterias de íão Lítio

As baterias secundárias de íão-lítio têm recebido nas últimas 3 décadas um desenvolvimento notável e a sua procura é cada vez maior, por ser um sistema seguro, confiável e com altas densidades energéticas.

O Comité do Nobel da Real Academia Sueca da Ciências de Estocolmo atribuiu o Prémio Nobel da Química de 2019 a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino pelo trabalho prestado no desenvolvimento das baterias de íão de lítio.

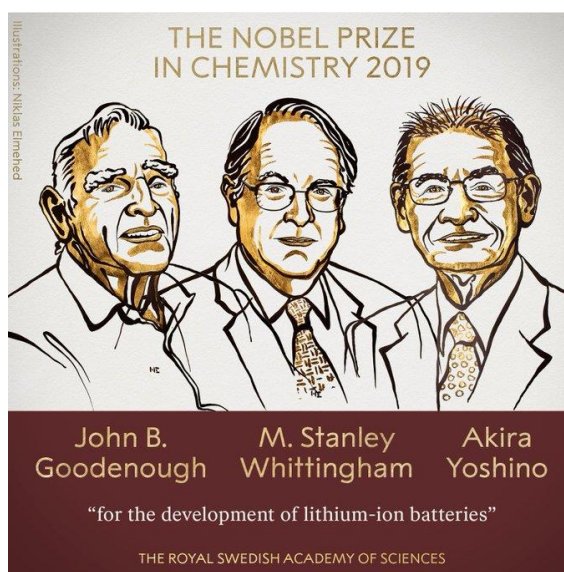


Figura 2.9 – Prémio Nobel da Química 2019. Fonte: Twitter do Prémio Nobel.

A primeira bateria apareceu no mercado em 1991 pela Sony. Nessa bateria era usado como cátodo LiCoO_2 , o ânodo era feito de grafite e a troca de íões dava-se entre estes dois materiais. A densidade energética desta bateria rondava os 200 Wh.L^{-1} , duas vezes mais que as baterias anteriores de níquel-hidreto metálico. Por este motivo, este tipo de baterias começou a ser implementado em computadores, telemóveis, máquinas fotográficas. Hoje em dia, as baterias de íão-lítio apresentam densidades energéticas superiores a 400 Wh.L^{-1} e tem uma densidade de 2.5 g.cm^{-3} [33].

Estas baterias caracterizam-se por serem leves e terem um armazenamento elevado de energia. Este tipo de baterias corresponde, hoje em dia, a sessenta por cento do mercado mundial de baterias e, representa vários milhares de milhões de dólares anuais.

Ao longo dos anos estas baterias têm sido melhoradas para obter maior capacidade. Deste modo, as baterias de íão-lítio estão a ser estudadas para melhorar a sua performance e autonomia em veículos elétricos. Atualmente, uma das limitações dos carros elétricos é a sua autonomia, sendo as baterias “o calcanhar de Aquiles” no desenvolvimento e implementação destes carros no mercado para que possa ganhar maior quota[34].

O fluxo energético na bateria de íão-lítio é criado através de reações de oxidação-redução entre os eletrodos. No processo de carga, os íões de lítio deslocam-se do cátodo para o ânodo. Já no processo de descarga destas baterias, os íões de lítio seguem o caminho contrário, isto é, são enviados do ânodo para o cátodo. Este processo também é responsável pelo fluxo de eletrões pelo circuito externo fechado[35].

A grande vantagem das baterias de íão-lítio advém do facto de apresentarem uma tensão bastante maior do que as restantes baterias. Enquanto as baterias de Ni-Cd ou Ni-MH apresentam tensões de 1,2-1,5V, normalmente, as baterias de íão-lítio operam a 3,2-3,8V. A grande vantagem de uma maior tensão é que não é necessário ligar tantas células em série e assim consegue-se fazer uma bateria mais compactada. Além da densidade energética, as baterias de íão-lítio caracterizam-se por terem uma baixa taxa de descarga. Outra vantagem é o número de ciclos que podem realizar, podendo realizar o dobro ou o triplo de ciclos em relação as outras baterias[33].

2.4.1. Constituição de uma bateria de íão-lítio

As baterias de íão-lítio são constituídas por três elementos principais: dois elétrodos (positivo e negativo) e o separador.

Ao elétrodo positivo chamamos de cátodo e é constituído pelo material condutor, o material ativo e um polímero (binder). O material condutor é responsável pela condução iónica, o material ativo é constituído por lítio e outros elementos químicos e é responsável por receber e libertar os íões de lítio durante as reações de oxidação-redução, o elemento de ligação dos materiais que constituem o cátodo é um polímero que funciona como cola. Habitualmente ao cátodo está associado um coletor metálico de alumínio. Ao elétrodo negativo chamamos ânodo, e geralmente o material ativo do ânodo é a grafite, que consegue armazenar bem os íões de lítio. Ao ânodo está associado um coletor metálico de cobre. No meio destes dois elétrodos existe o separador que geralmente é constituído por um material polimérico[36].

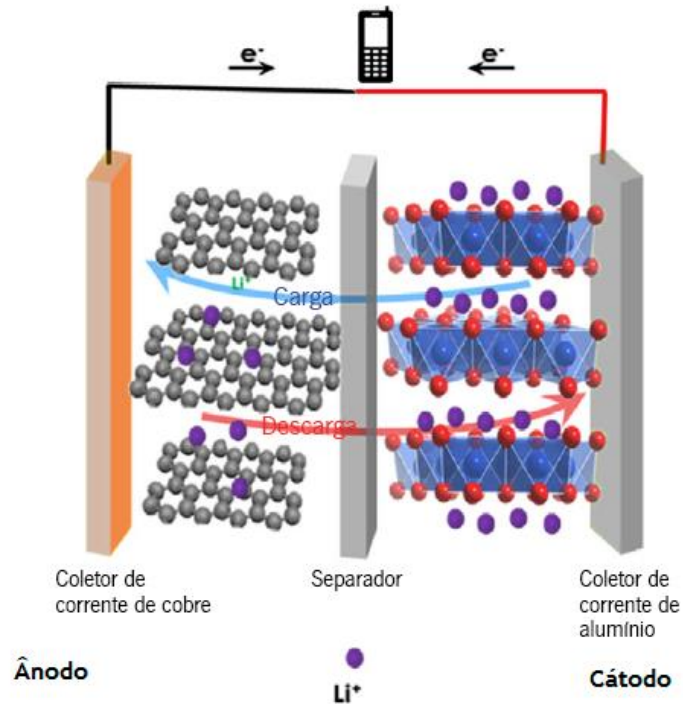


Figura 2.10 – Imagem esquemática de uma bateria de íon-lítio. Adaptado de [19].

As baterias secundárias caracterizam-se por ao longo do seu tempo de vida terem vários processos de carga e descarga. Durante o processo de carga os íões de lítio deslocam-se do material ativo do cátodo para o ânodo, passando pelo separador, enquanto pelo circuito externo circulam no mesmo sentido os eletrões. Durante o processo de descarga, dá-se o inverso, isto é, os íões de lítio deslocam-se do ânodo para o cátodo e no mesmo sentido circulam os eletrões pelo lado externo[35].

2.4.1.1. Cátodos das baterias de íon-lítio

São várias as combinações químicas que podem constituir o eléctrodo positivo deste tipo de baterias mas todos estes partilham uma coisa em comum, o lítio. Essas combinações são: o fosfato de ferro e lítio (LFP), óxido de manganês-lítio (LMO), óxido de cobalto-lítio (LCO), lítio-níquel-cobalto-alumínio, (NCA) e lítio-níquel-manganês-cobalto (NMC)[33].

Na tabela 2.3 estão representados os vários tipos de cátodos usados nas baterias de íon de lítio e as suas características específicas.

Tabela 2.3 - Características específicas de diferentes cátodos das baterias de íão-lítio[33].

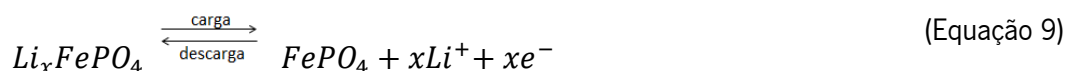
Descrição química do cátodo	LFP	LMO	LCO	NCA	NMC
Energia específica (Wh.Kg ⁻¹)	80-130	105-120	120-150	80-220	140-180
Densidade energética (Wh.L ⁻¹)	220-250	250-265	250-450	210-600	325
Tensão por célula (V)	3,2-3,3	3,8	3,6-3,8	3,6	3,6-3,7
Ciclos de vida	1000-2000	>500	>7000	>1000	1000-4000
Temperatura de operação (°C)	-20 a 60	-20 a 60	-20 a 60	-20 a 60	-20 a 55

Um dos cátodos mais usados na produção das baterias de íão-lítio é o LFP, uma vez que apresenta uma capacidade de potência elevada, um perfil viável de tensão, baixo impacto ambiental e baixo custo. Outra razão do uso deste material é que este é mais “seguro” que os outros. O LFP apresenta uma densidade energética menor que outros tipos de baterias de íão-lítio contudo conseguem funcionar melhor e com menos erros sob certas condições[37].

O cátodo de LCO é o mais usado para dispositivos eletrônicos pequenos, como telemóveis, máquinas fotográficas e computadores. As baterias com LCO caracterizam-se por terem ciclos de vida elevados e altas densidades energéticas e um custo elevado devido à quantidade de cobalto que apresentam. Outra desvantagem destas baterias é a baixa estabilidade térmica[38].

NCA é frequentemente usado em dispositivos portáteis e tem como característica as altas potências, contudo apresenta como desvantagens o alto custo e a insegurança.

A reação que ocorre no cátodo, neste caso no LFP é:



2.4.1.2. Ânodos das baterias de ião-lítio

Os ânodos das baterias de ião-lítio são feitos sobretudo de matérias carbonatadas, como a grafite e o carbono. O grafeno é um elemento bastante usado nos ânodos das baterias de ião-lítio. A qualidade e seleção do material são fundamentais para a performance da bateria[33].

Os primeiros ânodos a ser comercializados para as baterias de ião-lítio eram de grafite e tinham uma capacidade de 372 mAh.g⁻¹[39]. O silício foi identificado como um potencial material para o futuro para as baterias de ião-lítio tendo uma capacidade específica de 3572 mAh.g⁻¹ (Li₁₅Si₄) que é dez vezes mais do que as de grafite[33]. Contudo as baterias com ânodos de silício apresentam falhas estruturais nos elétrodos fazendo com que a sua capacidade das baterias falhe ao longo do tempo. Uma solução para estes ânodos foi a incorporação de nano estruturas nesses materiais, como por exemplo nano partículas de carbono formando a estruturas granulares esféricas rígidas. A bateria contendo o ânodo com estas características tem uma capacidade de 1950 mAh.g⁻¹[40].

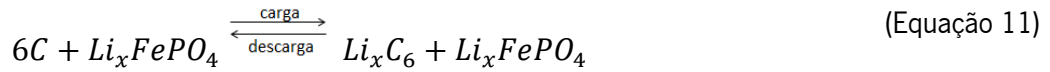
Baterias com ânodos de LTO (lítio-óxido de titânio) usam nano cristais de lítio e titânio na superfície do ânodo e apresentam como vantagem conseguir carregar rapidamente a altas correntes devido a sua estrutura libertar os iões rapidamente. A desvantagem destas baterias é que apresentam uma tensão mais baixa que as restantes baterias, contudo isso é uma vantagem na segurança. As características deste tipo de ânodo incluem a difícil decomposição do eletrólito, a alta estabilidade cíclica, alta capacidade de carga/descarga e a estabilidade térmica a carga e descargas (podendo operar mesmo a baixas temperaturas). Para veículos híbridos este material como ânodo tem sido bastante usado e tem mostrado excelentes performances. Este material evita a formação de dendrites e não sofre do fenómeno de interface dos eletrólitos sólidos. A vantagem das baterias com LTO no ânodo é que são clicáveis mesmo a baixas temperaturas. A capacidade teórica das baterias com este material situa-se entre 175-330 mAh.g⁻¹ e uma tensão de 1,55V [41].

Nos últimos anos vários materiais têm sido explorados para tentarem melhorar a performance do ânodo das baterias de ião-lítio, como o silício, o estanho, o germânio, nanotubos e carbono e outros materiais nano-compósitos. Apesar de vários estudos feitos sobre estes materiais ainda nenhum se tornou comercial.

A reação que ocorre no ânodo, neste caso de um ânodo de lítio é:



A reação global da bateria com o cátodo de LFP e o ânodo anteriormente descrito é:



2.4.1.3. Separadores das baterias de íão-lítio

O separador tem como função separar o ânodo do cátodo e é essencial para permitir as trocas eletroquímicas. Portanto o separador serve com um meio de transferência de íões entre os dois elétrodos. Geralmente o separador é constituído por uma matriz polimérica envolvida em eletrólito[42]. O separador não é um componente ativo na bateria mas influencia o seu custo, performance e segurança[43].

A performance de um separador na bateria de íão-lítio é determinada por algumas características como a porosidade, a estabilidade química e térmica, o isolamento elétrico, a molhabilidade, a estabilidade dimensional e a resistência a degradação dos reagentes químicos e do eletrólito[44].

A tabela 2.4 apresenta o cenário ideal para os separadores de baterias.

Tabela 2.4 - Características do separador de uma bateria de íão-lítio[42].

Caraterística	Valor ideal	Relevância
Espessura (µm)	<25	Determina a resistência mecânica e o risco de curto-circuito na bateria
Condutividade elétrica (Ω.cm ⁻²)	>10 ⁴	Descreve a condutividade elétrica do separador
Tamanho do poro (µm)	<1	Determina a permeabilidade do separador
Porosidade (%)	40	
Temperatura de fusão (°C)	>150	Os separadores vão ter boas propriedades mecânicas mesmo a altas temperaturas e assim dá mais segurança à bateria

Os materiais mais usados como separadores de baterias são o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o óxido de polietileno (PEO), o poliácrlonitrilo (PAN) e o polifluoreto de vinilideno (PVDF)[42].

Eléttodos sólidos constituídos por polímeros têm vindo a receber bastante atenção nos últimos anos para vários tipos de aplicações, entre elas como separadores de baterias de ião-lítio, mas também células de combustível e supercondensadores. Os requisitos ideais para estes materiais são o desempenho elevado, durabilidade, processabilidade e custo. No caso particular das baterias, direcionado para o separador é importante que este tenha um alto desempenho com alta densidade energética, alta condutividade iónica, estabilidade eletroquímica e propriedades mecânicas adequadas [45].

De entre os vários polímeros enunciados que podem ser usados como separadores, o PVDF e os seus co-polímeros são bastante usados devido à sua forte polaridade (alto momento dipolar) e alta constante dielétrica[42].

2.5. Polifluoreto de vinilideno

O polifluoreto de vinilideno (do inglês poly(vinylidene fluoride) (PVDF)) é um polímero fluorinado constituído por carbono, hidrogénio e fluor. O PVDF é constituído por uma sequência de vários monómeros de $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ligados em cadeia. O PVDF é um polímero semicristalino na qual as cadeias amorfas estão incorporadas nas estruturas lamelares. O crescimento de vários cristais a partir de um único ponto cria estruturas esféricas conhecidas como esferólitos.[46]

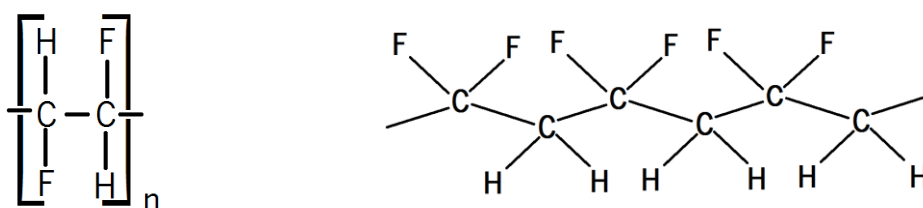


Figura 2.11 – Representação esquemática do monómero e da estrutura de PVDF.

O PVDF e os seus co-polímeros são polímeros com altas constantes dielétricas e altas respostas eletroativas, incluindo efeitos piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Este polímero semicristalino pode cristalizar em diferentes fases, cada uma delas com diferentes conformações da cadeia (α , β , γ , ϵ e δ). Destas fases a fase β é a que apresenta maior momento dipolar e maior resposta piezoelétrica, apresenta também maior polarização por unidade de célula[47].

As cadeias do PVDF podem-se apresentar em conformações distintas como planar all-trans zig-zag (TTT) para a fase β , TGTG' (trans-gauche-trans-gauche) para as fases α e δ e T₃GT₃G' para as fases γ e ϵ . A figura 2.12 mostra as fases mais importantes do PVDF. As fases β e γ são as mais ativas eletricamente, sendo que a introdução dessas fases em alguns materiais tem estado em foco na investigação, devido ao forte interesse em áreas de aplicação como sensores, atuadores baterias, magnetelétricos e também na área da biomédica[48].

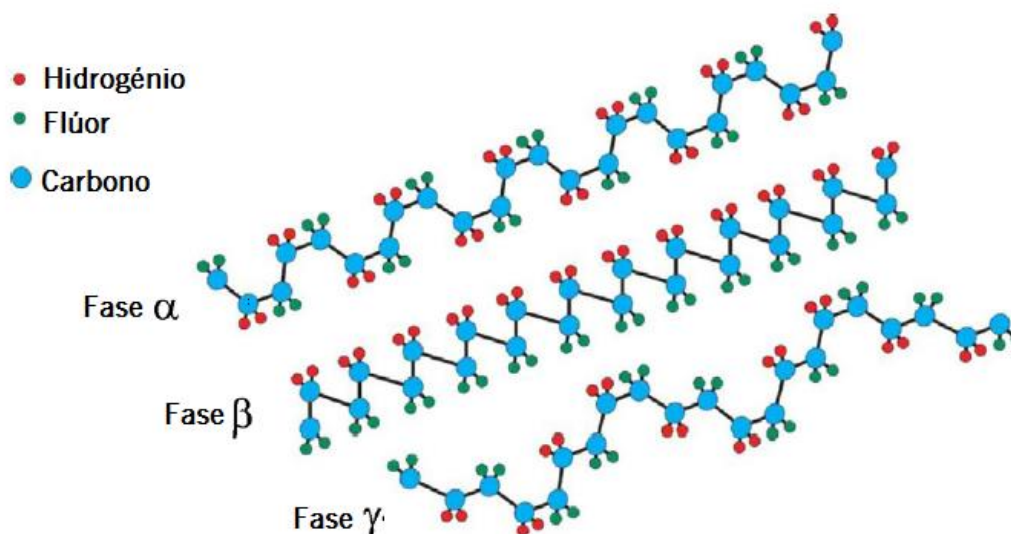


Figura 2.12 – Representação esquemática das diferentes fases do PVDF[48].

A fase α é a termicamente mais estável devido aos átomos de hidrogénio e fluor estarem virados para o mesmo lado na molécula, fazendo com que as cargas se anulem, assim a molécula é uma molécula apolar. A fase β resulta do estiramento mecânico da fase α a altas temperaturas e os átomos de flúor ficam de um lado da cadeia enquanto os átomos de hidrogénio ficam do outro. Esta configuração é fundamental para as propriedades piezo e piroelétricas apresentadas nesta fase, pois o momento dipolar por monómero nesta fase é muito elevado[48].

O PVDF apresenta excelentes propriedades mecânicas e de processamento nas variadas formas que se pode apresentar como filmes, membranas, esferas e fibras[49].

O PVDF tem vários co-polímeros como por exemplo o polifluoreto de vinilideno-co-trifluoroetileno (PVDF-TrFE), polifluoreto de vinilideno-co-clorotrifluoroetileno (PVDF-CtFE) e o polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP)[47].

2.5.1. Polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno

PVDF-HFP é um co-polímero semi-cristalino com muito boa resistência a solventes e à degradação termoxidativa e uma estabilidade hidrofóbica excepcional. Tal como o PVDF, os co-polímeros também apresentam cinco fases cristalinas distintas (α , β , γ , ϵ e δ). O PVDF-HFP contém a fase amorfa HFP e a fase cristalina PVDF, o que lhe confere plasticidade [50].

Durante a última década, o PVDF-HFP tem vindo a ser reconhecido como um excelente material para a preparação de membranas, devido à sua estabilidade térmica e química. Este co-polímero do PVDF recebeu grande interesse por apresentar alta condutividade iónica, alta constante dielétrica e um forte grupo funcional de remoção de eletrões (-C-F), que consegue assim desintegrar melhor os sais e assim consegue altas concentrações de carga para o transporte de iões. A força de rutura do PVDF-HFP pode ir até aos 700 MV.m⁻¹ e uma alta densidade energética de 25 J.cm⁻³ [51-53].

Devido à fácil processabilidade do PVDF e do PVDF-HFP, estes polímeros têm sido amplamente utilizados no desenvolvimento de materiais compósitos, do qual é exemplo materiais compósitos contendo IL's.

2.6. Líquidos iónicos

Os líquidos iónicos (IL's) são normalmente definidos como compostos constituído por iões com temperaturas de fusão abaixo dos 100°C. Esta propriedade deve-se ao facto do grande tamanho do catião e ao pequeno anião dificultar a formação de uma rede cristalina uniforme, dificultando a solidificação do IL[54]. As características dos IL's são a grande janela eletroquímica, alta condutividade iónica a alta estabilidade térmica[55].

São várias as áreas que têm efetuado estudos com IL's, incluindo a química, a engenharia de materiais, a engenharia química e as ciências do ambiente. Os IL's são constituídos por catiões e aniões, o que possibilita que existam imensos IL's diferentes e cada IL tenha uma característica diferente. Assim as suas propriedades físico-químicas são diferentes fazendo com que possam ser classificados de formas diferentes[56]. O número de combinações

possíveis entre aniões e catiões é de 10^{18} [57]. Os IL's são condutores e a sua condutividade varia entre 0.1 até perto de 20 mS, ao mesmo tempo os IL's são electroquimicamente estáveis a tensões entre os 4,5 e os 5 V[58].

2.6.1. História dos IL's

Em 1888 surge a primeira publicação sobre sais com ponto de fusão baixo (nitrato de etanolamônio). O primeiro IL surge em 1914 por Paul Walden (nitrato de etilamônio).

Nos anos 50 despertou-se o interesse em sais líquidos orgânicos. Os estudos dos IL's ganham grande atenção nas décadas de 60 e 70 pela academia da força aérea dos EUA. Esses estudos tinham como principal objetivo arranjar um eletrólito para a bateria térmica[59].

O interesse em IL's foi crescendo nas últimas duas décadas. Os IL's começaram a ser vistos como uma alternativa “verde” aos solventes orgânicos voláteis, inflamáveis e tóxicos. Os IL's podem ser projetados com as propriedades desejadas escolhendo um anião e um catião. Assim é possível sintetizar IL's para propriedades específicas[60].

2.6.2. Classe dos IL's

Os IL's devido a sua diversidade podem pertencer a diferentes classes:

- **IL's apróticos (AIL's)** - correspondem à maioria dos IL's e são líquidos na qual o catião é constituído por moléculas-iões orgânicos. A maioria das publicações dos últimos 20 anos tem sido sobre este tipo de IL's. Os AIL's são líquidos que têm substituintes sem ser prótons no local ocupado pelo protão lábil num IL análogo[61].

- **IL's próticos (PIL's)** - são formados por prótons transferidos do ácido de Brønsted para a base de Brønsted[62].



Este tipo de IL foi o primeiro a ser criado e tem como característica apresentar melhor condutividade iónica que os IL's apróticos[63].

- **IL's inorgânicos** – possuem catiões e aniões inorgânicos e podem ser elaborados em ambos os casos (prótico e aprótico). Geralmente são sais que funcionam da mesma maneira que os IL's contudo não satisfazem o critério da temperatura de fusão ser menor que 100°C [61].

2.6.3. Aplicação em baterias de íão-lítio

Os IL's são compostos bastante propícios para as baterias de íão-lítio, uma vez que resolvem problemas de segurança nas baterias devido às suas características físico-químicas, como boas propriedades químicas e estabilidade eletroquímica, não é inflamável e possui alta condutividade iônica. Um dos maiores problemas na interação PVDF-IL é perceber a interação iônica e molecular entre os íões e a matriz polimérica. O comportamento do transporte de íões depende da dissociação do sal, da concentração do sal, da constante dielétrica do PVDF, do grau de agregação dos íões e a mobilidade das cadeias poliméricas [64].

2.7. Eletrólitos sólidos

Eletrólitos sólidos são materiais que têm ganho grande destaque devido às suas características como a estabilidade térmica e a estabilidade eletroquímica. Existem dois tipos de eletrólitos sólidos, os eletrólitos poliméricos e os eletrólitos cerâmicos[65].

Esta dissertação foca-se nos SPEs, sendo que já existe muitos estudos nesta área.

Os SPEs são constituídos por sais num solvente polar ou IL's ou outros materiais inorgânicos incorporados numa matriz polimérica formando compósitos polímeros. Os SPEs têm como características a alta condutividade iônica, estabilidade eletroquímica, a temperatura de fusão e as propriedades mecânicas e de molhabilidade. A condutividade iônica dos eletrólitos sólidos para baterias de íão lítio deve estar na ordem de 10^{-4} a 10^{-1} S.cm⁻¹ à temperatura ambiente[65].

Na tabela seguinte estão referenciados alguns trabalhos com SPEs

Tabela 2.5 – Trabalhos realizados com SPEs.

Polímero	Compósito	Método de processamento	Condutividade (S.cm ⁻¹)	Capacidade de descarga (mAh.g ⁻¹)	Referência
PVDF	LATP	<i>Casting</i>	6,26X10 ⁻⁴ (30°C)	127,8 (0,1C)	[66]
PVDF, PVC	LiTFSI, OMMT	<i>Casting</i>	1,67X10 ⁻⁴	117,8 (0,1 C)	[67]
PDLLA, PEGMA	LiTFSI	Polimerização sobre radiação UV	9,7X10 ⁻⁵ (60°C)	145,3 (0,1C)	[68]
PEO	LLZTO, LiBOB	<i>Casting</i>	2,4X10 ⁻⁵	165,9 (0,1C)	[69]
PVDF	HNT	<i>Casting</i>	3,5X10 ⁻⁴ (30°C)	71,9 (1C)	[70]
PVAC, PVDF-HFP	LiTFSI	<i>Casting</i>	1,1X10 ⁻³ (25°C)	-	[71]
PVDF-HFP,PANI	Nanopartículas de óxido de grafeno	<i>Casting</i>	6,64X10 ⁻⁴	156	[72]
PEO	Nanoesferas de NaTiO ₃	<i>Casting</i>	1,8X10 ⁻⁵ (25°C)	135,6 (0,1C)	[73]
I Carragenina	LiCl	<i>Casting</i>	5,33X10 ⁻⁵ (25°C)	-	[74]
PI	[BMIM][TFSI];LiTFSI	<i>Casting</i>	1,73X10 ⁻⁵ (25°C)	-	[75]
PVDF-HFP	LLZO	Doctor Blade	3,71X10 ⁻⁴ (25°C)	163,1 (0,2C)	[76]
PEO, PVDF-HFP	LiTFSI, POSS-IL	<i>Casting</i>	3,9X10 ⁻⁴ (22°C)	141,5 (0,1C)	[77]
PEO	LiTFSI, PYR14TFSI	Prensa a quente	1X10 ⁻⁴ (25°C)	160 (1C)	[78]
PVDF-HFP, PANI	Óxido de grafeno	<i>Casting</i>	1,05X10 ⁻⁴	155	[79]
PEGM	Lítio 3-[4-(2-metacrilóiloxi)etoxi-4-oxobutanoíloxi)propilsulfonil]-1-(trifluorometanossulfonil)imida	<i>Casting</i>	1,9X10 ⁻⁶ (25°C)	100 (0,1C)	[80]
PVDF	Paligorsquite	Doctor Blade	1,2X10 ⁻⁴ (25°C)	106,2 (0,2C)	[81]
PVDF	LATP	<i>Casting</i>	9,67X10 ⁻⁴ (25°C)	163,5 (0,1C)	[82]
Quitosana	LiOH	<i>Casting</i>	1,3X10 ⁻⁴	-	[83]
PVDF-HFP	LiFSI, OICP	-	8,26X10 ⁻⁴ (30°C)	149,6 (0,2C)	[84]
POSS	LiTFSI, EMIMTFSI	<i>Casting</i>	1,4X10 ⁻⁴ (25°C)	142 (0,1C)	[85]
PVDF-HFP,PEC	LiTFSI	<i>Casting</i>	1,08X10 ⁻⁴ (30°C)	156,2 (0,2C)	[86]
PVDF-HFP	Silsesquioxano oligomérico poliédrico	<i>Casting</i>	4,82X10 ⁻⁴ (26°C)	151,8 (0,1C)	[77]

Têm sido desenvolvidos vários trabalhos na área dos SPEs como separadores de baterias, como se pode observar na tabela 2.5. De entre os vários compósitos poliméricos apresentados anteriormente, a literatura diz-nos que não existe diferenças notáveis entre eles, contudo os trabalhos apresentados anteriormente apresentam algumas limitações, apresentando resultados para uma taxa de carga e descarga muito baixa ou os resultados obtidos são realizados em condições difíceis de reproduzir na vida real, como por exemplo, a bateria ter de estar constantemente a 50°C. Na tabela 2.5 são apresentados os estudos de SPEs contendo IL's mais representativos.

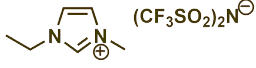
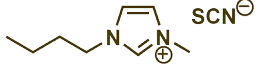
Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento dos filmes foram utilizados os polímeros PVDF (PVDF-1 e PVDF-2) com diferentes funcionalizações e PVDF-HFP da *Arkema*. O solvente N,N- dimetilformamida (DMF,99,5%) foi adquirido da *Merck* e os IL's 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([EMIM][TFSI]) e 1-butil-3-metilimidazólio tiocianato ([BMIM][SCN]) da *lolitec*.

Na tabela 3.1 estão referenciadas as propriedades dos IL's usados.

Tabela 3.1-- Principais propriedades dos IL's utilizados. Fonte:lolitec.

Líquidos iônicos	Estrutura	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Densidade (kg.m ⁻³) (30°C)	Condutividade (mS.m ⁻¹) (30°C)	Viscosidade (cP) (25°C)
[EMIM][TFSI]		391,31	1,52	6,63	39,4
[BMIM][SCN]		197,30	1,07	8,98	35,9

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Preparação de filmes

Os filmes de PVDF-1, PVDF-2 e PVDF-HFP foram preparados através da dissolução a uma temperatura de 40°C, de cada um dos polímeros em DMF numa concentração de 15 % (p/p), sob agitação magnética. Após a completa dissolução dos polímeros, procedeu-se ao espalhamento de cada solução sobre um substrato de vidro, seguida da evaporação do solvente a 210°C numa estufa (PSelecta) durante 10 minutos. Posteriormente, retirou-se os vidros da estufa, deixou-se arrefecer e destacou-se a amostra do substrato de vidro (Figura 3.1).

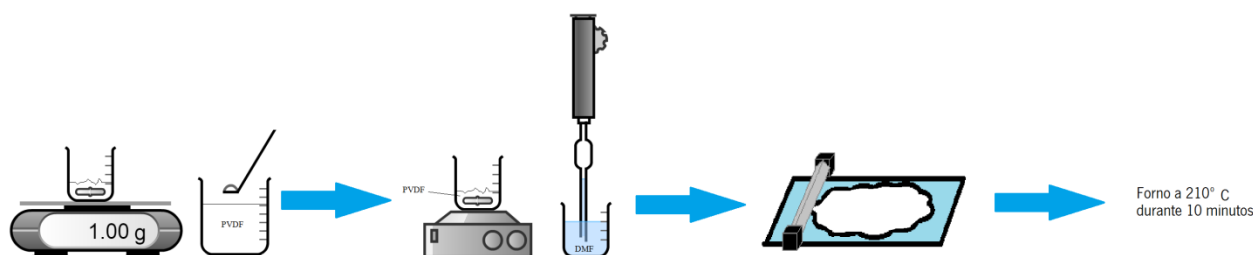


Figura 33.1- Imagem esquemática do procedimento para a obtenção dos filmes.

3.2.2. Preparação de filmes com IL.

Compósitos poliméricos de IL/polímero foram obtidos seguindo o mesmo procedimento anteriormente apresentado. Para os compósitos de [EMIM][TFSI]/PVDF (1 e 2) e [EMIM][TFSI]/PVDF-HFP, diferentes concentrações de [EMIM][TFSI] (10,20 e 40% (p/p)) foram previamente dispersadas em DMF, sendo posteriormente adicionado o polímero. Após a completa dissolução do polímero, cada uma das soluções de [EMIM][TFSI]/PVDF (1 e 2) e [EMIM][TFSI]/PVDF-HFP foram espalhadas com ajuda de um extensor num vidro, ocorrendo posteriormente a evaporação do solvente a 210°C durante 10 minutos.

O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção de filmes [BMIM][SCN]/PVDF e [BMIM][SCN]/PVDF-HFP contendo 40% (p/p) de IL.

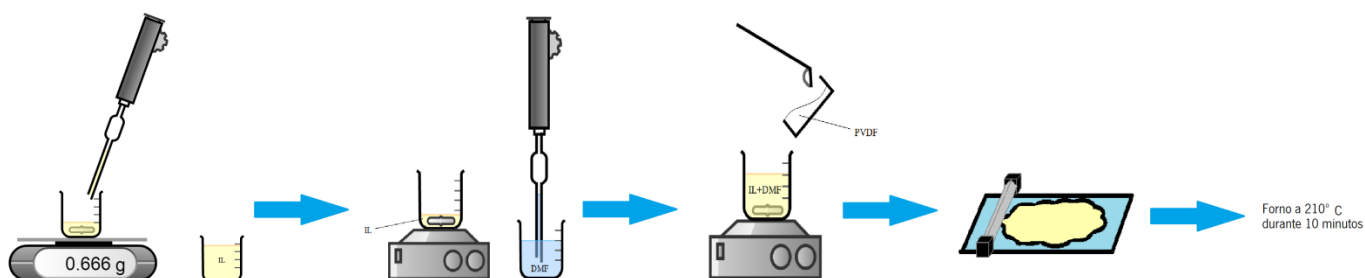


Figura 3.2 - Imagem esquemática do procedimento de preparação de filmes com IL.

3.3. Técnicas de Caracterização

Neste sub-capítulo são apresentadas as várias técnicas usadas para a caracterização das amostras.

3.3.1. Microscopia eletrónica de varrimento

A palavra microscópio deriva do grego *micros* (pequeno) e *skopeo* (olhar para)[87]. Como qualquer microscópio, a principal função do microscópio eletrónico de varrimento (SEM do inglês, *scanning electron microscope*) é aumentar pequenas coisas que de outra forma eram invisíveis a olho nu. Neste tipo de análise a imagem é obtida através de um feixe de eletrões de alta energia que incide na superfície da amostra. Devido aos baixos comprimentos de onda, os eletrões são capazes de detetar pequenos detalhes/características dos materiais, o que seria impossível a olho nu. Hoje em dia as imagens de SEM podem ter até 1 milhão de vezes de ampliação e apanhar características inferiores a 1nm de dimensão.

Simultaneamente, o feixe de eletrões interage com as moléculas das amostras emitindo raios-X com uma energia característica que permite determinar a composição do material depois de examinado. O SEM é uma ferramenta essencial usada para a caracterização dos materiais uma vez que permite tirar informações sobre a superfície, composição e defeitos do material analisado[87].

As principais vantagens do SEM são[88]:

- A facilidade operacional de utilização, podendo se utilizar amostras de grandes dimensões (cm³) e pouca exigência na preparação das amostras.
- Permite observar com elevada resolução e com grandes ampliações amostras complexas.

Componentes do SEM [89]:

- Canhão eletrónico: produz um feixe de eletrões com energia cinética entre centenas de eV e dezenas de keV.
- Sistema ótico eletromagnético, com várias lentes convergentes, permitindo que o feixe de eletrões fique bastante pequeno.
- Bobinas deflectoras que encaminham o feixe para a zona de interesse.

- Uma platina onde se encontra a amostra e permite que esta se desloque em rotação, translação ou inclinação.
- Detetores adaptados aos diferentes modos de observação.

No SEM os eletrões são extraídos da fonte de eletrões e acelerados na forma de feixe de eletrões (feixe primário de eletrões). Os eletrões primários são direcionados para a amostra pelo condensador e as lentes da objetiva. A área da amostra é percorrida pelo feixe de eletrões em varredura. A quantidade do sinal emitido a partir da amostra é exibida como brilho e forma a imagem SEM.[90]

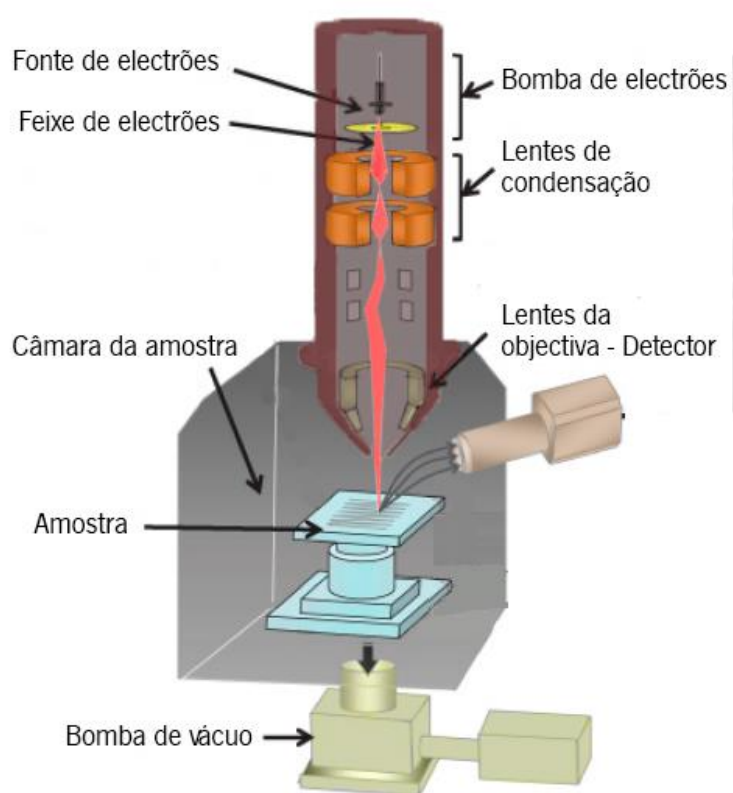


Figura 3.3 - Imagem esquemática da coluna de SEM. Adaptado de [90].

Neste trabalho a técnica de SEM foi usada com o principal objetivo de analisar a morfologia dos filmes desenvolvidos.

3.3.1.1. Condições de análise

A morfologia dos filmes foi analisada usando a técnica de SEM (FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD)) com uma voltagem de aceleração de 10kV. As amostras foram previamente pulverizadas com uma fina camada de ouro (Polaron, modelo SC502).

A medição da espessura média dos filmes foi realizada com um medidor de espessuras (Fischer DUALSCOPE MPOR), realizando entre 3 a 5 medições em diferentes zonas do filme.



Figura 3.4 – Equipamento utilizado para analisar a morfologia dos filmes: SEM (FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD)).

3.3.2. Ângulo de contacto

O ângulo de contacto é definido como o ângulo de intersecção da interface líquido-sólido e da interface líquido-vapor. O ângulo de contacto é pequeno quando o líquido se espalha pela superfície e o ângulo de contacto é grande quando a gota fica quase perfeita sobre a superfície.

Os estudos da molhabilidade envolvem a medição de ângulos de contacto, que indica o grau de interação de um sólido com um líquido. Ângulos de contacto pequenos ($<90^\circ$) correspondem a alta molhabilidade e ângulos de contacto grandes ($>90^\circ$) correspondem a baixas molhabilidade (Figura 3.5).

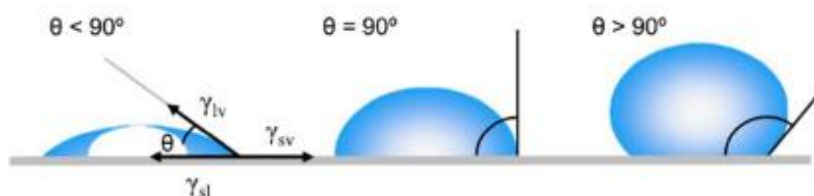


Figura 3.5 – Representação esquemática do ângulo de contacto de uma gota numa superfície sólida[91].

Superfícies super-hidrofóbicas apresentam ângulos de contacto superiores a 150° , não existindo assim grande contacto entre a gota de água e a superfície. A forma da gota é determinada pela tensão superficial do líquido[91].

Neste trabalho o ângulo de contacto foi usado com o intuito de perceber a hidrofobicidade dos filmes desenvolvidos.

3.3.2.1. Condições de análise

O ângulo de contacto permitiu determinar a molhabilidade das amostras. Para esta medição foi utilizado o equipamento Dataphysics Contact Angle System OCA15. Durante a análise, foram depositadas gotas de água destilada ($3 \mu\text{l}$) na amostra, sendo o ângulo de contacto determinado com a ajuda do software. Para cada amostra foram realizadas 5 réplicas e calculado o desvio padrão das mesmas.

3.3.3. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta essencial para a análise de estruturas, identificação e quantificação de elementos presentes nos materiais. A espectroscopia de infravermelho é usada para materiais, para testes farmacêutico e na ciência em geral em especial na química[92].

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem sido usada desde 1970 como grande apoio à ciência sendo a maioria dos espectrómetros usados até hoje constituídos pelo interferómetro de Michelson[92].

O ATR é um método de medição baseado no contacto entre um meio ótico fino e um baixo índice de refração (geralmente a amostra e o cristal) e outro chamado elemento de reflexão interna (IRE), com altos índices de refração. Os raios infravermelhos são refletidos nas superfícies internas, na IRE[93].

A radiação infravermelha caracteriza-se por ter um comprimento de onda entre os 700nm e o 1mm e um número de onda entre os 4000 e os 400 cm^{-1} . A energia é proporcional ao número de onda, assim quanto maior for o número de onda maior será a energia. Um espectro de infravermelho é um gráfico em que no eixo do x tem o número de onda e o eixo do y tem a transmitância ou absorvência da amostra. A transmitância é dada pela expressão $T=I/I_0$. [94].

As vantagens do FTIR são[95]:

- O espectro é bastante rico em informação, isto é a posição do pico permite ver a estrutura da molécula na amostra e a intensidade do pico mostra a maior ou menor quantidade de ligações correspondentes aquela banda.
- Uso relativamente fácil e rápido;
- Aparelhos relativamente acessíveis em termos de preço;
- Universal, isto é, consegue obter bons resultados na região média do infravermelho;
- Boa sensibilidade, (com pouca amostra consegue-se obter bons resultados).

A espectroscopia de infravermelho fornece informação detalhada sobre as vibrações das moléculas.

Uma amostra quando sujeita a radiação infravermelha, uma parte da radiação incidente é absorvida a uma dada energia, formando assim um espectro IV. A energia a que uma banda de absorção aparece no espectro corresponde a frequência de vibração de uma dada ligação química permitindo assim saber a constituição molecular da amostra[96].

Algumas bandas de absorção são características do PVDF e permite nos identificar as diferentes fases cristalinas deste polímero.

Tabela 3.2 – bandas de absorção das fases α e β do PVDF [48].

Fase	Bandas de absorção (cm ⁻¹)
α	532,615,763,796,854,870 e 970
β	442,468,510,839 e 1279

Através do FTIR é possível quantificar a quantidade de fase electroativa (fase β) do PVDF e dos seus respetivos co-polímeros, através da seguinte equação:

$$F(\beta) = \frac{A_{\alpha}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right)A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad \text{(Equação 13)}$$

onde $F(\beta)$ é o valor da fase β , A_{α} e A_{β} representam o valor das absorbâncias a 763 e 839 cm⁻¹ e K_{α} e K_{β} são os coeficientes de absorção dos números de onda, sendo valores constantes de $6,1 \times 10^4$ e $7,7 \times 10^4$ cm²/mol, respetivamente[97].

Neste trabalho a técnica de FTIR foi usada com o principal objetivo de avaliar as diferentes fases cristalinas.

3.3.3.1. Condições de análise

As medidas da espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram realizadas à temperatura ambiente no aparelho Jasco FT/IR 6100 em modo ATR dos 4000 aos 600 cm^{-1} . Durante a análise foram utilizados 64 varrimentos e uma resolução de 4 cm^{-1} .



Figura 3.6 – Equipamento utilizado para o FTIR: Jasco FT/IR 6100 ATR.

3.3.4. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (do inglês “*differential scanning calorimetry*” (DSC)) é um método rápido e fácil de usar, permitindo avaliar as propriedades térmicas do material através do fluxo de energia calorífica em função do tempo ou temperatura [98].

Um aparelho de DSC mede as mudanças de calor que ocorrem na amostra quando esta é aquecida e/ou arrefecida e permite saber a que temperaturas essas mudanças ocorrem. A principal propriedade medida no DSC é o fluxo de calor na amostra em função da temperatura ou tempo e geralmente este fluxo de calor apresenta-se em mW. O valor medido do fluxo da amostra é comparado com uma amostra de referência sujeita ao mesmo programa de variação da temperatura[98].

As transições mais óbvias destas análises são a fusão ou recristalização, mas transições muito mais pequenas e muito mais sensíveis também são registadas como por exemplo a transição vítrea (T_g). Com métodos apropriados, a capacidade térmica (C_p) do material também pode ser obtida. A técnica de DSC é a técnica mais usada na caracterização térmica dos materiais.

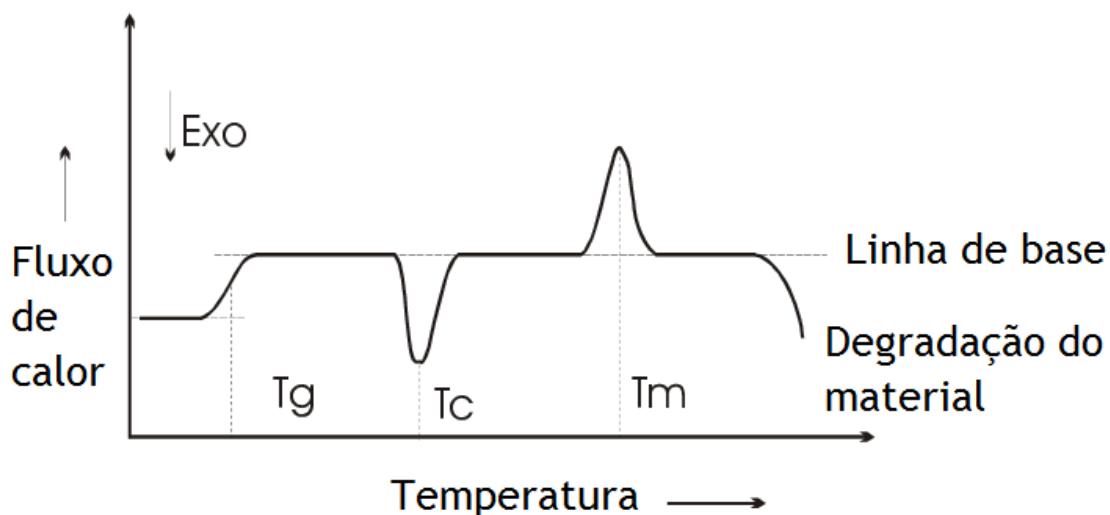


Figura 3.7 - Curva típica de DSC com os picos de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m). Adaptado de [99].

A temperatura de transição vítrea (T_g) indica a temperatura abaixo da qual o movimento de translação da sequência polimérica é bloqueado, estando ativo apenas o movimento vibracional. A transição vítrea é uma transição cinética[100].

A temperatura de cristalização (T_c) é a temperatura na qual um líquido isotrópico se torna um sólido cristalino durante o arrefecimento. Para uma substância com baixa massa molecular e altamente pura, o ponto de cristalização pode ser encontrado na intersecção do ponto máximo do pico exotérmico da cristalização com a linha de base extrapolada[100].

A temperatura de fusão (T_m) é a temperatura na qual o sólido cristalino muda para um líquido isotrópico. Na curva de DSC, a T_m de uma substância com baixa massa molecular e altamente pura pode ser avaliada pela intersecção do ponto máximo do pico de fusão com a linha de base extrapolada[100].

A entalpia é a energia necessária para aquecer o material a uma dada temperatura. Este valor é obtido pelo desvio que um pico faz em relação a sua linha de base e o valor corresponde

a área desse pico. O termo entalpia representa-se pela letra H ou ΔH e é usado para descrever a energia absorvida pela amostra[101].

O grau de cristalinidade de uma amostra de PVDF e os seus co-polímeros podem ser obtido pela seguinte equação:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_\beta} \quad (\text{Equação 14})$$

em que ΔH é o valor da entalpia de fusão, ΔH_α e ΔH_β correspondem a entalpia de fusão da fase α e β respetivamente e os seus valores tabelados são de 93.07 J.g⁻¹ e 103.4 J.g⁻¹ e o valor de x e y correspondem ao valor da fase α e β obtidos na análise do FTIR[97].

Neste trabalho a técnica de DSC foi realizada com o principal objetivo a avaliação das propriedades térmicas e do grau de cristalinidade dos filmes.

3.3.4.1. Condições de análise

Os ensaios de DSC foram realizados num aparelho da marca Mettler Toledo DSC 822 entre os 25 e os 200°C, usando uma velocidade de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de azoto. Durante os experimentos foram utilizadas capsulas de alumínio de 30 μ l



Figura 3.8 – Equipamento utilizado para o DSC: Mettler Toledo DSC 822.

3.3.5. Espectroscopia de impedância

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica extraordinariamente versátil, sensível e informativa aplicada a estudos da cinética eletroquímica das interfaces dos eletrodos e determina mecanismos de condução em vários materiais[102].

A EIS tem sido bastante utilizada para fins como análise da corrosão, propriedades de adsorção de moléculas (comportamentos interfaces) e também para monitorizar o funcionamento de baterias e células de combustível entre muitas outras aplicações. O conceito de impedância surge em 1880 por Oliver Heaviside e baseava-se em várias transformações matemáticas. De modo geral a impedância é simplesmente a força de oposição à corrente elétrica num circuito e é medida nas mesmas unidades que a resistência (Ω) [103].

Na maioria das experiências de EIS, uma tensão sinusoidal fixa é aplicada no potencióstato que contém 3 eletrodos (2 eletrodos de ouro ou um material condutor e 1 eletrodo com a amostra). Quando a carga é aplicada a uma determinada frequência sobre a amostra, a corrente fluirá através da célula eletroquímica e é registada pelo potencióstato, sendo posteriormente convertida pelo software. Este processo é repetido através de uma faixa de frequências. Os dados obtidos pelo software são apresentados num gráfico de Nyquist, em que nesse gráfico se pode ver os valores da impedância real (Z') e os valores da impedância “imaginária” (Z'').

$$Z' = R_s \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad \text{(Equação 15)}$$

$$Z'' = \frac{R_{ct}^2 C_{dl}^2 \omega}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad \text{(Equação 16)}$$

em que Z' e Z'' são as impedâncias reais e imaginárias, respetivamente, R_s é a resistência da solução, R_{ct} é a resistência correspondente à transferência de cargas, ω é a frequência angular e C_{dl} é o equivalente a capacidade de um condensador [104].

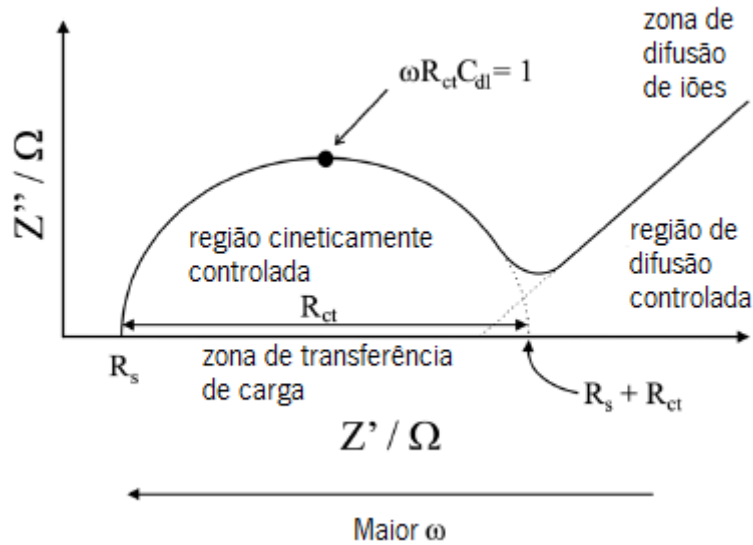


Figura 3.9 - Gráfico de Nyquist obtido na medição de impedâncias [104].

A zona representada por R_{ct} tem a forma de um semicírculo e corresponde à zona em que se dá a transferência de carga na amostra ou o processo limite de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, sendo o valor calculado pela medida do diâmetro do semicírculo. A zona seguinte, representada por um segmento de reta linear, depois de uma transformação logarítmica, representa a zona onde ocorrem os fenômenos de difusão de íons, como é possível ver na figura 3.9[105].

A resistência iônica corresponde à resistência da amostra à passagem dos íons entre os eletrodos. Para converter esse valor para condutividade iônica usa-se a seguinte equação:

$$\sigma_i = \frac{d}{(R_s + R_{ct}) * A} \quad (\text{Equação 17})$$

em que d representa a espessura do filme, $R_s + R_{ct}$ representa o valor da resistência da amostra e A representa a área da amostra.

Neste trabalho a espectroscopia de impedância foi realizada com o objetivo de avaliar a condutividade iônica dos filmes desenvolvidos.

3.3.5.1. Condições de análise

A espectroscopia de impedância foi realizada com o aparelho Autolab PGSTAT-12/30 electrometer amplifier, que envia 50 sinais de frequências entre os 0.5Hz e 65kHz para a amostra que se encontra entre dois eletrodos de ouro dentro de um forno Büchi TO-51.



Figura 3.10 - Equipamento utilizado para medir impedâncias: Autolab PGSTAT-12/30 electrometer amplifier e forno Büchi TO-51 onde foram colocados a amostra.

3.3.6. Testes mecânicos

Os testes mecânicos permitem a análise da elasticidade e da plasticidade dos materiais, podendo ser descritos como a aplicação de uma força numa amostra e a análise da resposta da amostra a essa força. A força aplicada é chamada “*stress*” e é representada por σ . Quando o material é submetido a uma tensão, o material apresenta uma deformação, representada por ε . Dos testes mecânicos resultam curvas de tensão-deformação.

A tensão é calculada pela força sobre a área do material.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{(Equação 18)}$$

A deformação ou extensão do material é dada pela variação do comprimento da amostra sobre o valor inicial do comprimento da amostra.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{(Equação 19)}$$

Lei de Hooke

As propriedades dos materiais podem estar concedidas entre limites extremos: um desses limites é o limite elástico ou resposta elástica.

A análise da resposta elástica é avaliada através da deformação do material quando sujeito a uma força constante.

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (\text{Equação 20})$$

em que E é uma constante, que representa o módulo de Young (E)

O declive inicial da linha (módulo de Young) fornece a relação entre a tensão e a deformação e depende da rigidez do material[106].

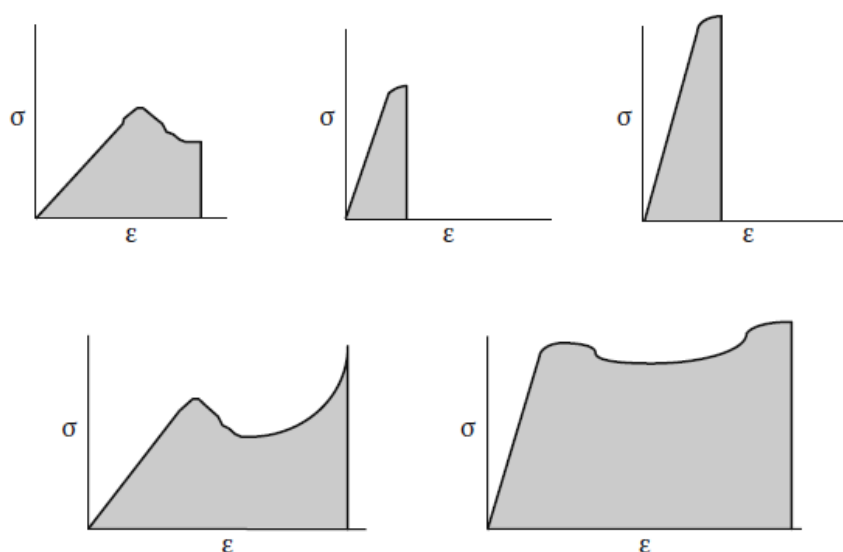


Figura 3.11 – Curvas de tensão-deformação para diferentes materiais[106].

Neste trabalho os testes mecânicos foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade mecânica dos filmes desenvolvidos.

3.3.6.1. Condições de análise

Os testes mecânicos (curvas tensão-deformação) foram realizados no equipamento Shimadzu AG-IS Autograph (figura 3.12). Mediu-se a espessura dos filmes e cortou-se a amostra em tiras de 3 cm por 1 cm. Para cada amostra foram realizadas 3 réplicas. As amostras foram posteriormente submetidas a estiramento a uma velocidade de teste de 1mm.mim⁻¹. O módulo de Young foi calculado através do declive da reta de regressão linear dos pontos iniciais das curvas de tensão-deformação.



Figura 3.12 - Equipamento utilizado para fazer os testes mecânicos: Shimadzu AG-IS Autograph.

3.4. Análise da performance das baterias

A análise da performance da bateria tem como principal objetivo verificar a estabilidade dos eletrólitos sólidos poliméricos como separadores ao fim de alguns ciclos de carga e descarga, bem como perceber qual o melhor eletrólito sólido polimérico desenvolvido.

3.4.1. Montagem das baterias

Nesta etapa, tendo em conta a estabilidade mecânica que apresentam todos os filmes, foram apenas consideradas como separadores nas baterias de íão de lítio as amostras que obtiveram melhores resultados de impedância.

Para a montagem das baterias foi usado como cátodo uma solução de LiFePO_4 e como ânodo foi usado o lítio metálico. A montagem foi feita numa caixa de luvas, sob uma atmosfera inerte de argon a uma pressão +/- 20 vezes superior à pressão atmosférica.

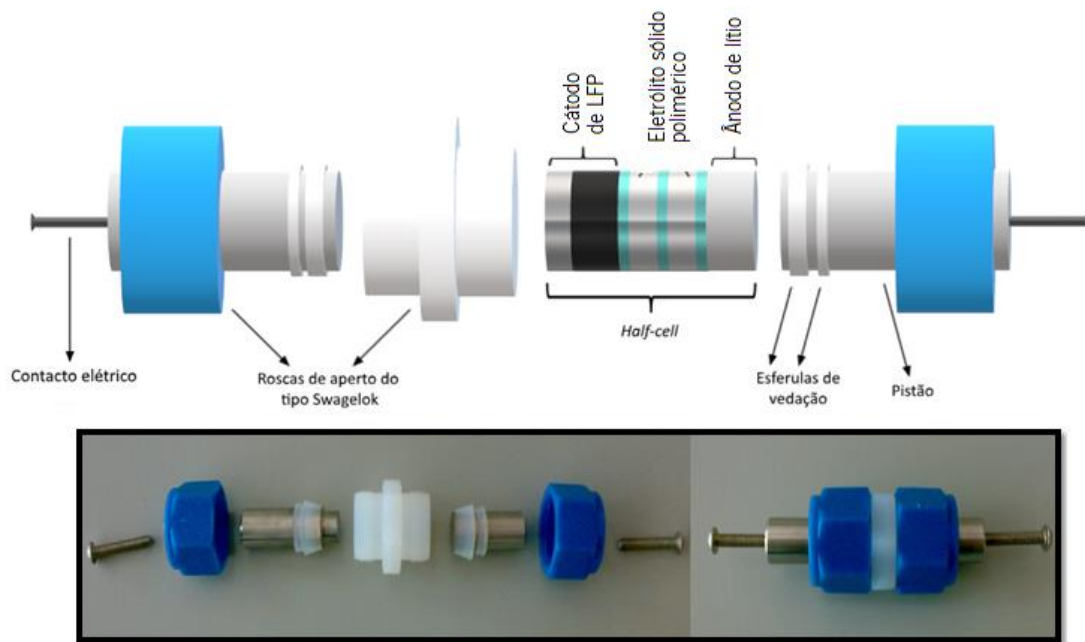


Figura 3.13– Imagem esquemática da montagem de uma célula de Swagelok.

Introduziu-se um disco de 8 mm de diâmetro do cátodo (LFP) no interior de uma célula de Swagelok e de seguida adicionou-se uma gota de eletrólito, com o intuito de evitar a criação de interfaces entre as camadas da célula. Depois colocou-se o separador com 9 mm de diâmetro, voltou-se a colocar uma gota de eletrólito e por fim colocou-se o ânodo de lítio metálico com 8 mm de diâmetro. A célula de Swagelok depois de montada foi isolada com *parafilm* para garantir que se mantem a atmosfera inerte no interior da célula e assim evitar a oxidação do lítio. De seguida, a célula é retirada da caixa de luvas.



Figura 3.14– Caixa de luvas onde se montaram as baterias.

3.4.2. Voltametria Cíclica

A Voltametria cíclica (CV) tornou-se uma técnica muito popular para os estudos eletroquímicos e provou ser muito útil para obter informações sobre as possíveis reações que podem ocorrer no sistema. A CV é importante para investigar e reduzir os processos de oxidação/redução[107].

A aplicação da CV abrange desde o estudo de processos redox simples na química orgânica ou inorgânica até à caracterização de processos de transferência de elétrons na bioquímica ou química macromolecular.

Os dados da CV fornecem informações diretas sobre a cinética das reações que ocorrem nos elétrodos, como a transferência de elétrons heterogêneas e homogêneas, além das reações químicas[108].

3.4.2.1. Condições de análise

A Voltametria cíclica dos filmes foi realizada montando uma half-cell com um disco de lítio de 9 mm, a amostra em análise e um eletrodo de referência. Para esta análise foi utilizado o aparelho Autolab PGSTAT12.

Nesta “*half-cell*” foi aplicado um potencial com variação de tensão entre 0 e 5V e entre 5 e 0V a uma taxa de $0.1\text{mV}\cdot\text{seg}^{-1}$. O resultado obtido é um voltamograma ou uma curva de corrente-potencial.

3.4.3. Ciclos de carga e descarga

Os ciclos de carga-descarga permitem analisar a performance da bateria, como a capacidade da bateria, o tempo de carga e descarga e a estabilidade da bateria ao longo do tempo.

O método galvanostático é usado para carregar e descarregar dispositivos que armazenem energia. Este método controla a taxa de carga ou descarga, evitando impactos de altas correntes, usando uma tensão controlada [109].

Para as baterias, a taxa galvanotática é expressa em C/h, sendo o h o número de horas que a bateria vai ser carregada. C geralmente é a carga correspondente à oxidação/redução esperada. Os ciclos de carga-descarga baseiam-se em 3 parâmetros fundamentais: o tempo, a tensão e intensidade da corrente. Geralmente a capacidade específica de uma bateria apresenta-se em função do peso do elétrodo (mAh.g^{-1}) e a taxa galvanostática pode ser expressa em corrente por massa (mA.g^{-1}).

3.4.3.1. Condições de análise

As baterias montadas na caixa de luvas foram sujeitas a ciclos de carga e descarga. Para isso utilizou-se o aparelho Landt CT2001A à temperatura ambiente. Os ciclos de carga foram feitos a uma taxa de C/8, ou seja, uma carga de 8 horas, sendo $C=170\text{mA.g}^{-1}$, e aplicando uma tensão entre 2.5 e 4V.

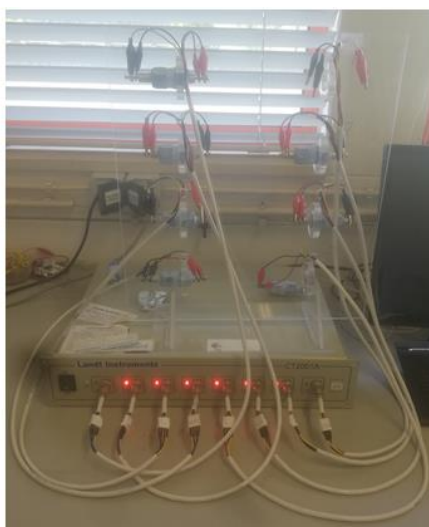


Figura 3.15 - Equipamento utilizado durante os ensaios de ciclos de carga-descarga: Landt CT2001A

Capítulo 4 -Resultados

4.1. Morfologia

A morfologia dos filmes de PVDF e PVDF-HFP puros e compósitos contendo diferentes IL's, foi analisada através da técnica de SEM.

Na figura 4.1 são apresentadas as imagens de SEM em corte transversal dos filmes de PVDF-1 contendo diferentes concentrações de [EMIM][TFSI] (0, 10, 20 e 40% (p/p)).

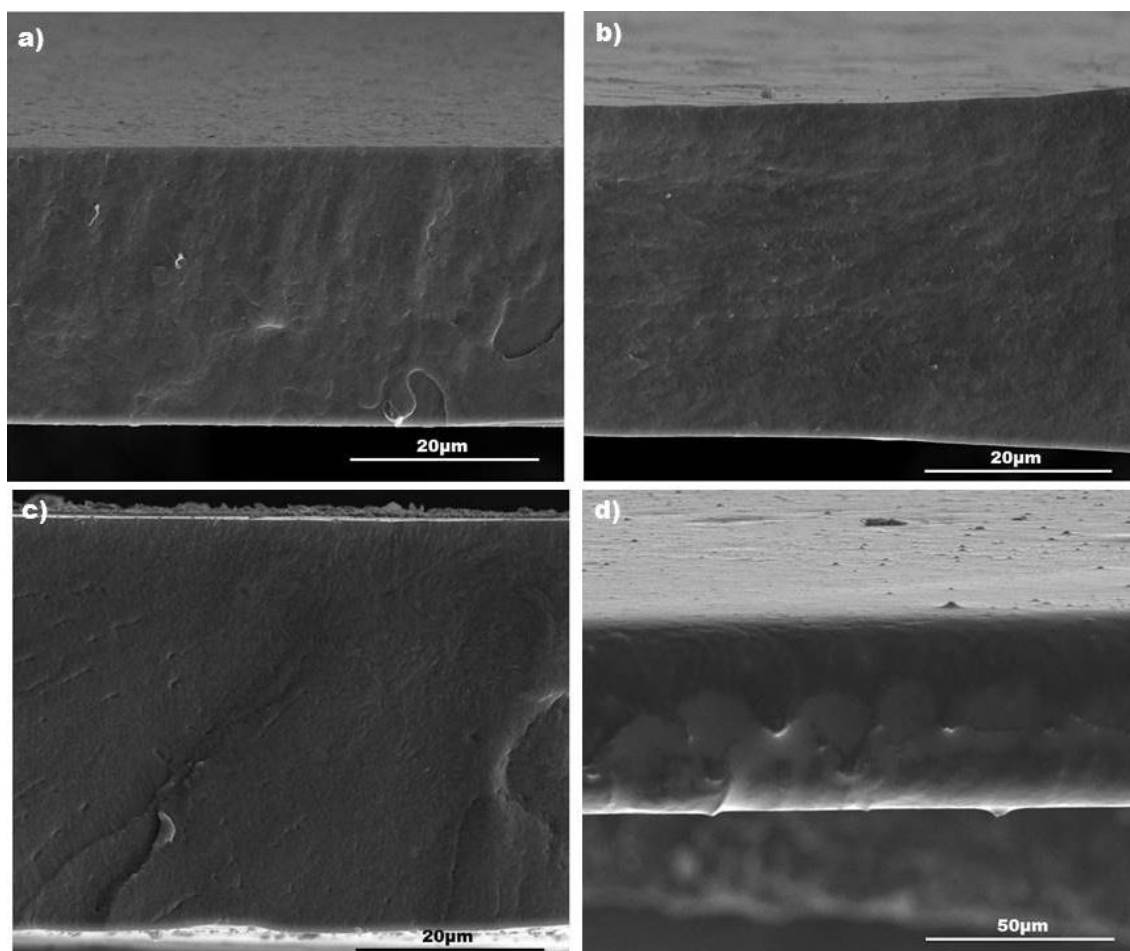


Figura 4.1 – Variação da morfologia do PVDF-1 com diferentes concentrações de IL: a)PVDF b)PVDF+10%[EMIM][TFSI] c)PVDF+20%[EMIM][TFSI] d) PVDF+40%[EMIM][TFSI]

Através da análise da figura 4.1, verifica-se que a introdução do IL [EMIM][TFSI] na matriz de PVDF não afeta a morfologia do mesmo, apresentando-se homogênea, compacta e sem poros. Assim, podemos dizer que a introdução deste IL [EMIM][TFSI] não induz alterações morfológicas no PVDF-1.

Através da morfologia por SEM, foi igualmente avaliada a influência do tipo de IL nas diferentes matrizes poliméricas (PVDF-1, PVDF-2 e PVDF-HFP). Deste modo, na figura 4.2 são

apresentadas as diferentes imagens de corte transversal dos filmes com diferentes polímeros sem IL e com 40% (p/p) de concentração de [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN].

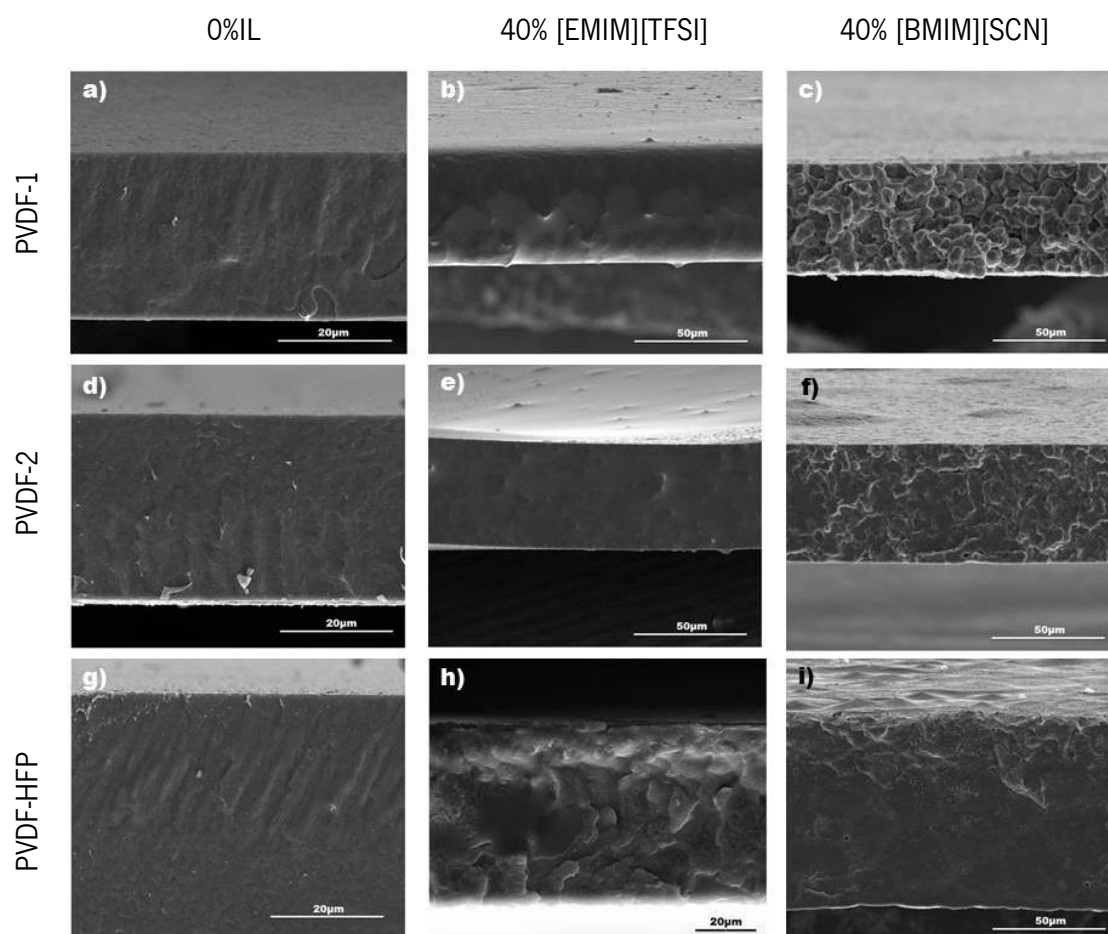


Figura 4.2 – Variação da morfologia dos diferentes filmes: a)PVDF b)PVDF+40%[EMIM][TFSI] c)PVDF+40%SCN d)PVDF-2 e)PVDF-2+40%[EMIM][TFSI] f)PVDF+40%SCN g)PVDF_HFP h)PVDF-HFP+40%[EMIM][TFSI] i)PVDF-HFP+40%SCN.

Através da figura 4.2 a), d) e g) é possível observar que, independentemente do tipo de polímero, todos os filmes apresentam uma estrutura homogênea, compacta e sem poros.

A introdução do IL [EMIM][TFSI] nas matrizes poliméricas PVDF-1 e PVDF-2 não induz alterações na estrutura morfológica, como é possível observar na figura 4.2 b) e e). No entanto, a introdução do mesmo IL no polímero PVDF-HFP cria algumas rugosidades na superfície, contudo à semelhança dos filmes anteriormente descritos este também não apresenta poros (figura 4.2 h).

A introdução do IL [BMIM][SCN] nas três diferentes matrizes poliméricas induz a formação de rugosidades no material, deixando os filmes de possuir a estrutura compacta, tal como é possível observar na figura 4.2 c), f) e i), mas não cria poros nas suas estruturas. Esta influência do IL na morfologia das amostras, após a introdução do IL [BMIM][SCN] nas diferentes matrizes poliméricas, indica que o IL [BMIM][SCN] atua como agente de nucleação, induzindo um maior número de núcleos de cristalização como consequência das fortes interações electrostáticas entre o IL e a cadeia dos diferentes polímeros, que afetam a cristalização do polímero[110, 111].

A tabela seguinte apresenta a espessura média dos filmes.

Tabela 4.1 – Espessuras médias dos filmes.

Polímero	Concentração do IL (%)	Espessura média (μm)
PVDF-1	0%	30,50 \pm 0,84
	[EMIM][TFSI](10%)	30,00 \pm 1,41
	[EMIM][TFSI](20%)	32,67 \pm 0,52
	[EMIM][TFSI](40%)	45,00 \pm 1,26
	[BMIM][SCN](40%)	32,33 \pm 8,48
PVDF-2	0%	28,00 \pm 3,63
	[EMIM][TFSI](40%)	37,83 \pm 1,17
	[BMIM][SCN](40%)	43,33 \pm 2,07
PVDF-HFP	0%	33,17 \pm 0,75
	[EMIM][TFSI](40%)	35,50 \pm 3,15
	[BMIM][SCN](40%)	31,33 \pm 3,33

A introdução dos IL's nos polímeros leva a um ligeiro aumento na espessura dos filmes, com exceção do PVDF-HFP, que não teve alterações significativas. A introdução de 10% do IL [EMIM][TFSI] na matriz polimérica de PVDF-1 não induz alterações na espessura do filme, apresentando ambas uma espessura de cerca de 30 μm . Com 20% do mesmo IL na mesma matriz polimérica há um ligeiro aumento para 32,66 μm e com 40% a espessura é de 45,00 μm . Já a introdução de 40% [BMIM][SCN] no PVDF-1 não induz variações significativas na espessura do filme em relação a espessura do polímero puro, apresentando um valor de 32,33 μm .

A introdução dos IL's no PVDF-2 origina um aumento a espessura do filme, passando de 28 μm (0%IL) para 37,83 μm (40% (p/p) [EMIM][TFSI]) e 43,22 μm (40% (p/p) [BMIM][SCN]).

No caso do PVDF-HFP, a introdução de [EMIM][TFSI] leva a um ligeiro aumento da espessura passando de 33,17 μm para 35,50 μm e a introdução de [BMIM][SCN] na mesma matriz leva a uma ligeira diminuição da espessura média do filme, passando de 33,17 μm para 31,33 μm .

4.2. Avaliação da hidrofiliidade

Estudos de molhabilidade foram efetuados nos filmes puros de PVDF e PVDF-HFP e nos respetivos materiais compósitos contendo os diferentes IL's, por forma a avaliar a influência de cada IL na hidrofiliidade dos filmes. Na figura 4.3 são apresentados os resultados das medições dos ângulos de contacto obtidos.

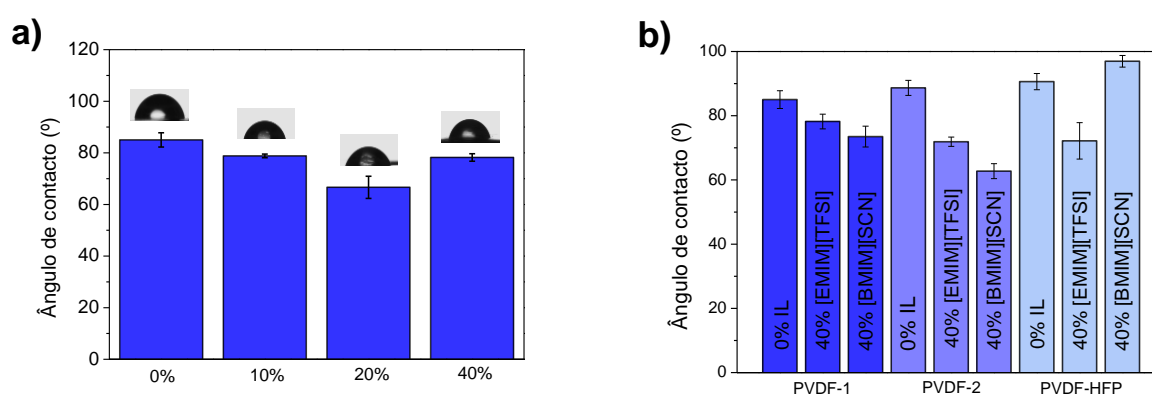


Figura 4.3 – Ângulo de contacto das amostras de a) PVDF-1 a diferentes concentrações de [EMIM][TFSI] e b) diferentes matrizes contendo os IL's [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN].

Tal como se pode visualizar na figura 4.3 a), o filme de PVDF-1 apresenta um ângulo de contacto de $85^{\circ} \pm 3^{\circ}$. Na mesma figura é possível verificar que a introdução do IL [EMIM][TFSI] induz uma diminuição do valor de ângulo de contacto, apresentando os filmes um ângulo de contacto inferior ao ângulo obtido para o filme sem IL. Assim, podemos concluir que a introdução de [EMIM][TFSI] na matriz de PVDF-1 aumenta a hidrofiliidade dos filmes de PVDF-1. Isto ocorre uma vez que as interações polímero-IL originam uma menor tensão superficial na amostra tornando esta mais molhável[112]. Esta diminuição no valor do ângulo de contacto está relacionada com a natureza higroscópica dos IL's e com as interações do polímero com o IL.. Como resultado destas interações ocorre uma diminuição das interações catião/anião no IL e consequentemente ocorre um aumento da tensão superficial dos compósitos.[113]

Na figura 4.3 b), também se verifica a mesma situação anterior, ou seja, os ângulos de contacto de amostras com IL são menores que as amostras que contêm apenas polímero, com a exceção da amostra de PVDF-HFP contendo 40% (p/p) de [BMIM][SCN] em que o valor do ângulo de contacto do polímero é $91^{\circ} \pm 3^{\circ}$ e o valor do filme de PVDF-HFP com [BMIM][SCN] é de $97^{\circ} \pm 2^{\circ}$. É ainda possível verificar que, o tipo de funcionalização do PVDF não influencia nos valores da molhabilidade.

4.3. Caracterização físico-química

Nos tópicos seguintes apresentam-se os resultados relativamente à caracterização físico-química dos filmes e o conjunto de possíveis alterações/interações que pode ter ocorrido com a introdução dos diferentes IL's nas diferentes matrizes poliméricas, a respetiva influência do tipo de matriz polimérica e a sua comparação com estudos prévios.

4.3.1. Avaliação das fases cristalinas

Na figura seguinte são apresentados os gráficos de FTIR-ATR dos filmes de PVDF-1, PVDF-2 e PVDF-HFP puros e compósitos com os diferentes IL's. Esta análise foi efetuada com o objetivo de avaliar possíveis modificações na estrutura química dos polímeros após o processamento e a incorporação dos IL's [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN].

Com base nos espectros de FTIR-ATR presentes na figura 4.4 consegue-se ver as principais bandas de absorção características do PVDF. Nos gráficos 29 a), 29 b) e 29 c) temos o PVDF-1 e PVDF-2, sendo possível destacar algumas bandas, como por exemplo, a banda de absorção dos 1403 cm^{-1} , que corresponde à vibração de oscilação do CH_2 , a banda de absorção dos 1185 cm^{-1} , que se deve à ligação C-C. Estas bandas estão geralmente associadas a cristalização na fase β [114]. A banda de absorção dos 1073 cm^{-1} , que corresponde uma vez mais à vibração de estiramento do grupo CH_2 , a banda de absorção dos 976 cm^{-1} , que se deve à deformação da ligação CH, a banda de absorção dos 878 cm^{-1} , que corresponde à vibração de alongamento simétrico da ligação CF_2 do PVDF, a banda de absorção dos 766 cm^{-1} , que corresponde ao dobramento da estrutura e da ligação CF_2 e a banda de absorção dos 610 cm^{-1} , que corresponde também ao dobramento da estrutura e da ligação CF_2 , estas bandas associam-se a fase α . [115-118].

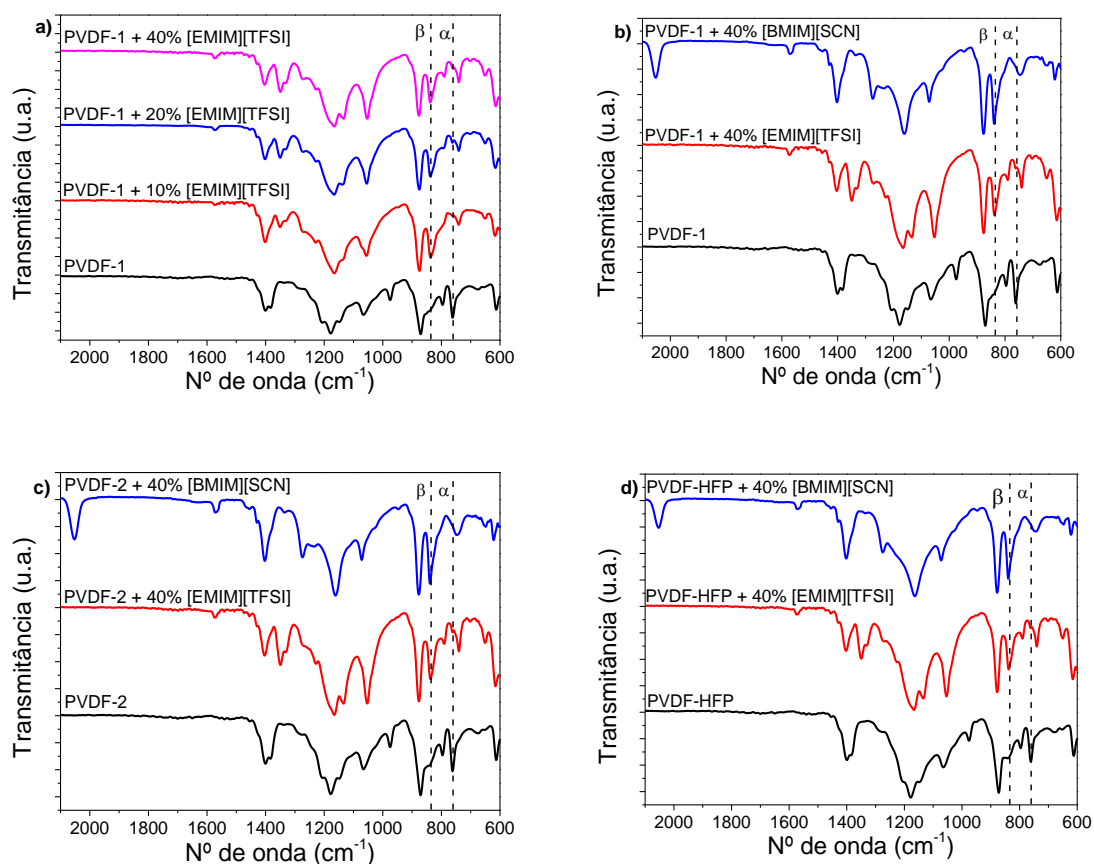


Figura 4.4 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI](0,10,20 e 40%) e dos diferentes compósitos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.

No último gráfico (29 d)) temos o PVDF-HFP, sendo também possível destacar algumas bandas características deste co-polímero, como por exemplo a banda de absorção dos 1402 cm^{-1} , que corresponde à vibração de estiramento do grupo CH_2 , a banda de absorção dos 1179 cm^{-1} , que corresponde ao alongamento antissimétrico do CH_2 e a banda de absorção dos 1069 cm^{-1} , que corresponde à deformação do CH_3 . As bandas de absorção correspondentes ao número de onda 986 cm^{-1} e 761 cm^{-1} correspondem à fase α do PVDF-HFP. A zona amorfa do PVDF-HFP é possível visualizar na banda de absorção com o número de onda de 873 cm^{-1} [119]. Em todos os gráficos é possível ver uma pequena banda corresponde à fase β no número de onda 840 cm^{-1} [120].

Através da análise da figura 4.4, é possível visualizar que a introdução do IL [EMIM][TFSI] cria algumas novas bandas de absorção no espectro de absorção do FTIR-ATR em relação ao espectro de absorção contendo apenas a matriz polimérica, como por exemplo aos números de onda de 612, 740, 839, 1050, 1132, 1349 e 1479 cm^{-1} . Essas novas bandas são características da interação do anião do IL [TFSI] com a matriz polimérica.

A introdução do IL [EMIM][TFSI] nos diferentes polímeros induz a cristalização destes na fase β , como é possível comprovar pelo aparecimento de uma nova banda de absorção correspondente ao número de onda 839 cm^{-1} . A banda correspondente ao número de onda 612 cm^{-1} dá-se devido ao modo de vibração correspondente ao SO_2 do anião [TFSI]. Aos 740 cm^{-1} o pico corresponde à conformação CIS do anião. Os picos dos 1132 e 1349 cm^{-1} ocorrem devido à vibração das ligações simétrica e assimétrica do grupo SO_2 , respetivamente. A banda que aparece nos 1051 cm^{-1} deve-se ao modo de vibração ligação assimétrica da molécula S-N-S presente no anião e a banda de absorção aos 1479 cm^{-1} corresponde ao dobramento da ligação C-H do grupo metil do catião [EMIM] [114].

Outra fase de cristalização que pode ocorrer nas matrizes poliméricas é a fase γ . As bandas de absorção correspondentes a esta fase surgem aos 833 e 1240 cm^{-1} , mas, como é possível visualizar na figura 4.4 nenhuma banda surge na zona correspondente a esses números de onda, logo podemos dizer que a introdução do IL [EMIM][TFSI] não induz cristalização na fase γ .

A introdução do IL [BMIM][SCN] nas matrizes poliméricas cria também algumas alterações no espectro de transmitância do FTIR-ATR. Da figura 4.4 b) c) e d) é possível ver o aparecimento de uma banda nos 2056 cm^{-1} , que corresponde ao anião [SCN][121].

À semelhança do IL [EMIM][TFSI], a introdução do IL [BMIM][SCN] nas diferentes matrizes poliméricas induz cristalização na fase β e continua a não surgir nenhuma banda na zona correspondente à fase γ .

Com base nos espectros da figura 4.4 e através da equação 13 descrita no capítulo 3.3.3, calculou-se o conteúdo de fase β de cada amostra. Os resultados obtidos para a fase β estão presentes na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Fase beta dos diferentes polímeros com diferentes concentrações de IL .

Polímero	Concentração IL (%)	Fase $\beta \pm 3$ (%)
PVDF-1	0%	38
	[EMIM][TFSI](10%)	83
	[EMIM][TFSI](20%)	81
	[EMIM][TFSI](40%)	63
	[BMIM][SCN](40%)	80
PVDF-2	0%	41
	[EMIM][TFSI](40%)	64
	[BMIM][SCN](40%)	79
PVDF-HFP	0%	42
	[EMIM][TFSI](40%)	63
	[BMIM][SCN](40%)	80

Na tabela 4.2 é possível verificar que a introdução de IL na matriz polimérica induz um aumento do conteúdo de fase β , comparativamente aos filmes de PVDF e PVDF-HFP. Em relação à variação da concentração do [EMIM][TFSI], é possível visualizar que o aumento de 10 para 20 % p/p de IL não induz variações na quantidade de fase β , no entanto, ocorre uma diminuição da sua quantidade após a introdução de 40% p/p. Pela tabela 4.2 é ainda possível verificar que, os valores de fase β são maiores para as amostras de PVDF e PVDF-HFP/IL com [BMIM][SCN] (40%) em relação ao [EMIM][TFSI] (40%), sendo no entanto independentes do tipo de matriz polimérica.

No caso do PVDF-1 o conteúdo da fase β passa de 38% para os 63% e 80% quando adicionados com uma concentração de 40% (p/p) os IL's [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN], respetivamente. No caso do PVDF-2, o mesmo valor passa de 41% para 64% e 79% pela mesma ordem referenciada anteriormente para os IL's, não sendo notória uma influência significativa do tipo de funcionalização do PVDF. O conteúdo da fase β do PVDF.HFP passa de 42% para 63% e 80% quando adicionados os IL's.

Os IL's são constituídos como já for referido anteriormente por catiões (parte positiva) e por aniões (parte negativa). O PVDF possui na sua estrutura átomos de hidrogénio (H^+) e de flúor (F). A introdução de IL's nas matrizes poliméricas leva a que os átomos de hidrogénio interajam com as cargas negativas do anião do IL enquanto os átomos de flúor interagem com as cargas positivas do catião do IL. Quanto maior for essa interação maior vai ser o conteúdo de fase β [113, 114].

4.3.2. Avaliação do ponto de fusão e do grau de cristalinidade

Com base na técnica DSC, submeteu-se as amostras a um programa de temperatura controlado por forma a avaliar a influência do tipo de matriz e dos diferentes IL's na estabilidade térmica do PVDF/IL.

Na figura seguinte encontram-se as curvas de DSC obtidas para análise da cristalinidade das amostras.

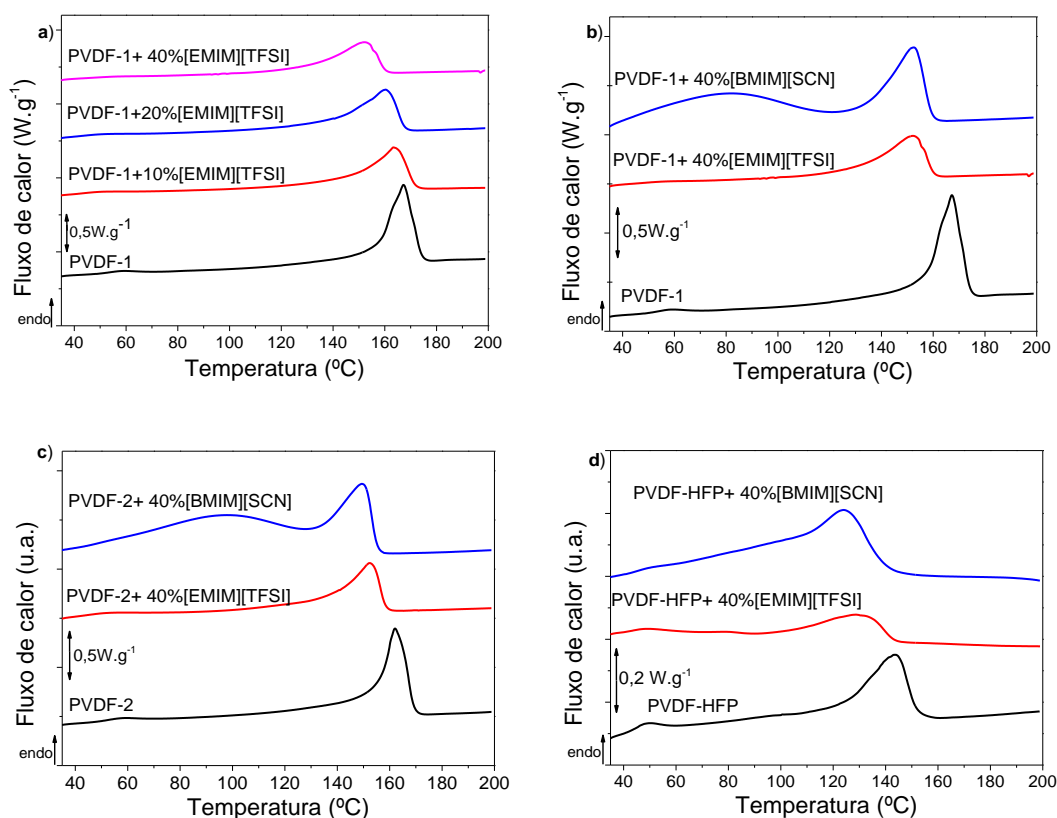


Figura 4.5 - Gráficos de DSC dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI] (0,10,20 e 40%) e ainda de diferentes compostos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.

Com base nas curvas dos filmes presentes na figura 4.5 é possível dizer que o pico endotérmico para ambos os tipos de PVDF ocorre entre os 160-170°C. Para o PVDF-HFP, o pico de fusão ocorre por volta dos 140°C.

Na figura 4.5 a) é possível observar que com o aumento da concentração do IL o pico de fusão se desloca para a esquerda, isto é, a fusão dá-se a uma temperatura mais baixa em relação ao composto polimérico sem IL. É ainda possível visualizar que, esta tendência aumenta com o aumento da concentração de [EMIM][TFSI]. A mesma conclusão também se pode obter nos gráficos da figura 4.5 b,c e d). Assim podemos dizer que independentemente do tipo de IL e independentemente da matriz polimérica, a incorporação de IL acelera o processo de fusão dos materiais.

A descida da temperatura de fusão para compósitos de PVDF/IL deve-se às interações eletrostáticas do IL com o polímero, o que faz com que a amostra seja menos estável a altas temperaturas, sendo mais difícil cristalizar[114].

Em todas as curvas da figura 4.5, podemos verificar que a área na zona correspondente ao pico da temperatura de fusão é maior para o polímero do que para os compósitos contendo IL. Este facto deve-se à alteração na conformação das cadeias dos compósitos[114].

A tabela 4.3 mostra a influência dos IL's na temperatura de fusão, na entalpia e no grau de cristalinidade, através da equação 14 presente no capítulo 3.3.4 .

No caso do polímero PVDF-1, o grau de cristalinidade aumenta com o aumento da concentração de [EMIM][TFSI] de 35% para 48%. A introdução do IL [BMIM][SCN] no PVDF-1 também induz um aumento do grau de cristalinidade para 62%. A introdução dos IL's no PVDF-2 faz aumentar o grau de cristalinidade, passando de 32% para 48% e 54% para o compósito PVDF-2/[EMIM][TFSI] e o compósito PVDF-2/[BMIM][SCN], respetivamente. No caso do PVDF-HFP, a introdução do IL [EMIM][TFSI] não induz variações significativas no grau de cristalinidade tendo sido observada uma redução de 23% para 20%, enquanto o compósito PVDF-HFP/[BMIM][SCN] aumentou o seu grau de cristalinidade de 23% para 27%.

Tabela 4.3 – Temperatura de fusão, entalpia e grau de cristalinidade de cada amostra.

Polímero	Concentração de IL (%)	Temperatura de fusão ± 1 ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpia ± 1 (J.g^{-1})	Grau de cristalinidade ± 2 (%)
PVDF-1	0%	163	34	35
	[EMIM][TFSI](10%)	167	39	43
	[EMIM][TFSI](20%)	160	31	39
	[EMIM][TFSI](40%)	152	28	48
	[BMIM][SCN](40%)	152	38	62
PVDF-2	0%	162	31	32
	[EMIM][TFSI](40%)	152	28	48
	[BMIM][SCN](40%)	151	33	54
PVDF-HFP	0%	143	23	23
	[EMIM][TFSI](40%)	129	12	20
	[BMIM][SCN](40%)	120	16	27

A diferença dos valores do grau de cristalinidade entre os polímeros e os compósitos é maior no caso dos compósitos com as bases poliméricas de PVDF-1 e PVDF-2 do que nos compósitos que têm como base polimérica o PVDF-HFP, indicando que as interações entre os IL's e os polímeros são maiores para o PVDF-1 e PVDF-2 do que o PVDF-HFP. Pela tabela 4.3 é possível também visualizar que o grau de cristalinidade dos compósitos com o IL [BMIM][SCN] é maior que os que contém o IL [EMIM][TFSI] para todas as matrizes poliméricas, isto indica que as interações entre os polímeros e o IL's são maiores para o IL [BMIM][SCN].

O aumento do grau de cristalinidade dos compósitos contendo cada um dos IL's em relação aos polímeros puros, indica que as interações eletrostáticas entre cada um dos IL's e os dipolos da cadeia polimérica diminuem, atuando os IL's como agentes de nucleação, favorecendo o crescimento das esferulites[114].

4.4. Propriedades Mecânicas

A figura que se segue apresenta as curvas de tensão-deformação dos diferentes compósitos poliméricos com IL's.

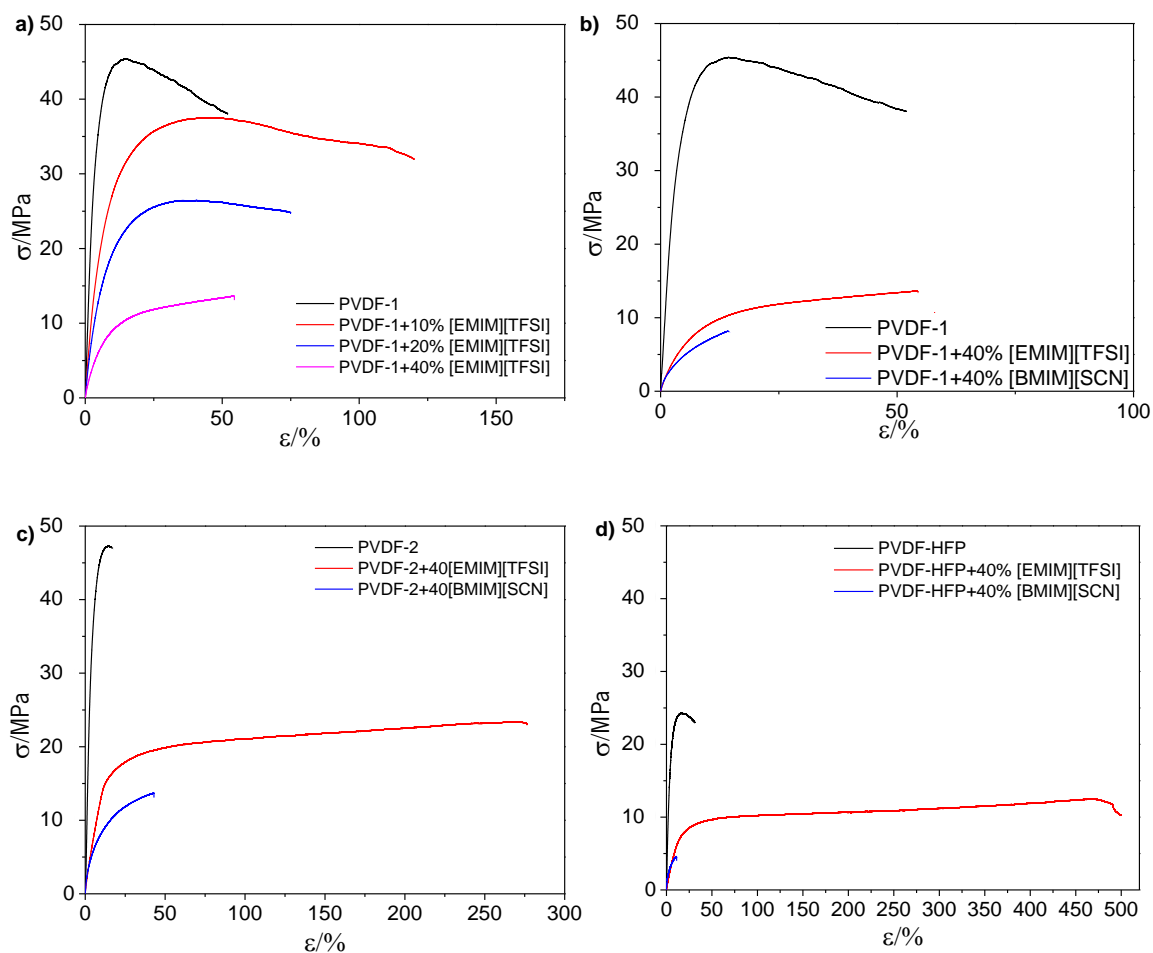


Figura 4.6 - Curvas de tensão-deformação dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI](0,10,20 e 40%) e ainda de diferentes compostos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.

Tal como se pode visualizar na figura 4.6, o filme de PVDF-1, PVDF- 2 e PVDF-HFP sem IL apresenta um comportamento mecânico semelhante aos polímeros termoplásticos. Estes apresentam um comportamento bastante plástico e pouco elástico, isto é, apresentam pouca deformação, contudo nestes testes costumam ser resistentes a grandes tensões .

Independentemente do tipo de matriz polimérica, a incorporação de IL na matriz polimérica afetou os seus comportamentos mecânicos, como é possível observar na figura 4.6. Os compósitos PVDF/IL adquirem um comportamento plasticizante, independentemente da matriz polimérica, apresentando na maior parte dos casos grandes deformações e uma menor força até à rotura da amostra. O comportamento elástico pode ser observado seguido do comportamento termoplástico e um regime linear.

Na figura 4.6 a) é possível observar a influência da concentração do IL [EMIM][TFSI] no PVDF-1 nas propriedades mecânicas. Tal como é possível observar, quanto maior a concentração de IL, maior o comportamento plasticizante do filme.

Na figura 4.6 b), c) e d) também podemos observar que a região plástica dos filmes com [EMIM][TFSI] é bastante maior do que os filmes só contendo polímero ou para os compósitos poliméricos contendo o IL [BMIM][SCN]. A deformação dos filmes com [EMIM][TFSI] chega aos 500% como é possível ver na figura 4.6 d). Por outro lado, a deformação para o mesmo polímero com o IL [BMIM][SCN] não passa dos 50%. Tal indica que a incorporação do IL [EMIM][TFSI] induz um maior efeito plasticizante quando comparado com a mesma matriz polimérica mas com o IL [BMIM][SCN]

Através das curvas de tensão-deformação, foi avaliado o módulo de Young. Na tabela 4.4 são apresentados os valores do módulo de Young dos diferentes polímeros com os diferentes IL's e o seu respetivo desvio padrão.

Tabela 4.4 - Valores do módulo de Young para cada amostra.

Polímero	Concentração IL (%)	Módulo de Young (MPa)
PVDF-1	0%	7,13±2,04
	[EMIM][TFSI](10%)	4,61±0,74
	[EMIM][TFSI](20%)	2,91±0,04
	[EMIM][TFSI](40%)	1,41±0,10
	[BMIM][SCN](40%)	1,51±0,67
PVDF-2	0%	9,04±0,69
	[EMIM][TFSI](40%)	1,49±0,20
	[BMIM][SCN](40%)	2,29±0,05
PVDF-HFP	0%	5,10±0,74
	[EMIM][TFSI](40%)	0,56±0,05
	[BMIM][SCN](40%)	1,63±0,23

Pela tabela 4.4, é possível observar que o aumento da concentração do IL [EMIM][TFSI] faz com que o módulo de Young diminua, sendo os seus valores de 7,13, 4,61, 2,91 e 1,41 para 0%, 10%, 20% e 40% do IL [EMIM][TFSI], respetivamente. Também é possível observar que independentemente da matriz polimérica, o valor do módulo de Young para o IL [BMIM][SCN] é maior em relação aos filmes que continham o IL [EMIM][TFSI].

O valor do módulo de Young está relacionado com o efeito plasticizante dos filmes, sendo que quanto menor o módulo de Young, maior será o seu efeito plasticizante.

4.5. Condutividade iónica

A figura 4.7 mostra os resultados obtidos para a condutividade iónica das amostras. Para a obtenção destes valores realizou-se a espectroscopia de impedância.

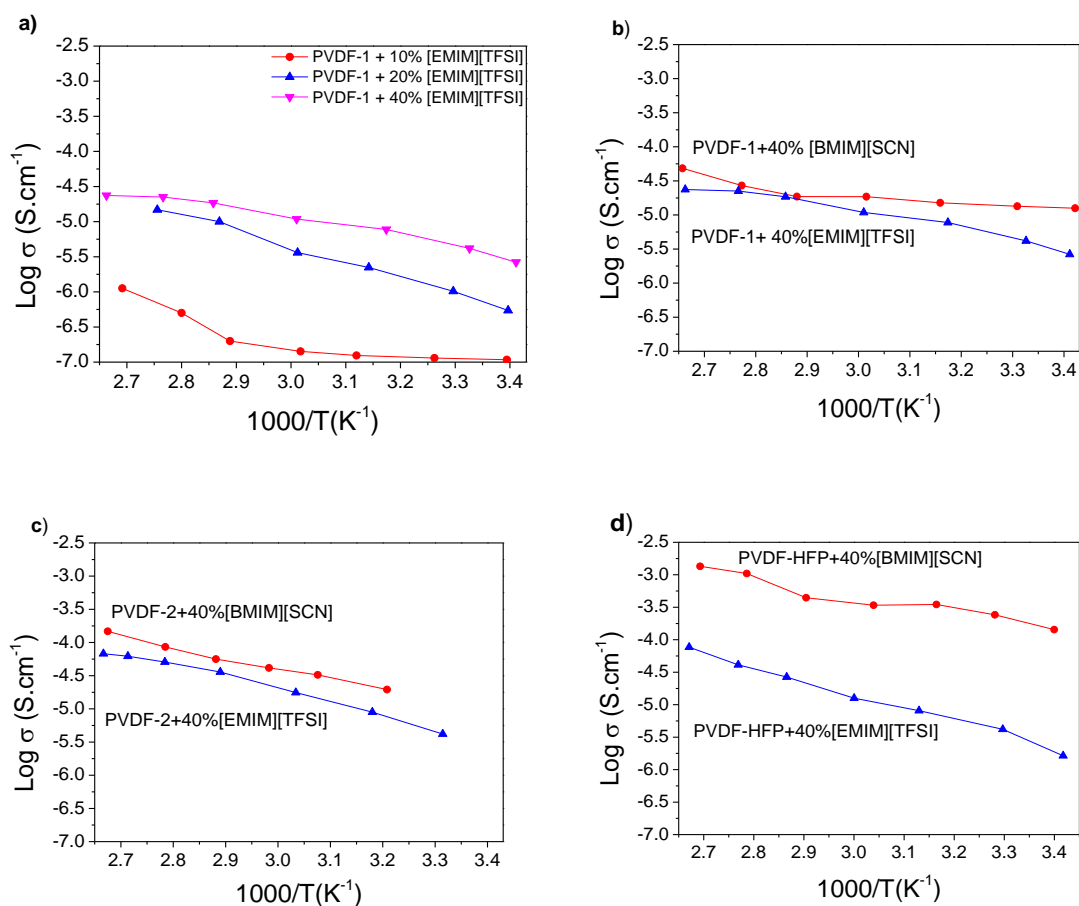


Figura 4.7 - Condutividade iónica dos filmes de a) PVDF com diferentes concentrações de [EMIM][TFSI](10,20 e 40%) e ainda de diferentes compostos poliméricos com diferentes IL's b)PVDF-1 c)PVDF-2 e d)PVDF-HFP.

Com base nos gráficos da figura 4.7 conseguimos ver que, independentemente do tipo de matriz polimérica, a condutividade iónica aumenta com o aumento da temperatura. Através do gráfico de Nyquist apresentado na figura 4.7 a) é possível observar que a concentração do IL [EMIM][TFSI] influencia a condutividade iónica dos compósitos poliméricos. É ainda possível verificar que quanto maior for a quantidade deste IL maior é a condutividade iónica do compósito.

Os restantes gráficos de Nyquist (figura 4.7 b), c) e d))mostram-nos os resultados da condutividade iónica dos diferentes polímeros com os dois tipos de IL's. Nos gráficos b),c) e d) da figura 4.7 vemos que o [BMIM][SCN] destaca-se em relação ao [EMIM][TFSI], apresentado uma condutividade iónica maior, tal como era de esperar devido a elevado valor de

condutividade do [BMIM][SCN] ($8,98 \text{ mS.m}^{-1}$) quando comparado com o [EMIM][TFSI] ($6,63 \text{ mS.m}^{-1}$) (tabela 3.1).

Tendo em conta os resultados obtidos na espectrometria de impedância escolheu-se para a montagem das baterias as matrizes poliméricas contendo o IL [BMIM][SCN].

4.6. Performance das Baterias

A figura 4.8 apresenta os resultados obtidos para os filmes de polímero/[BMIM][SCN] quando sujeitos a testes que permitem avaliar a performance do separador numa bateria.

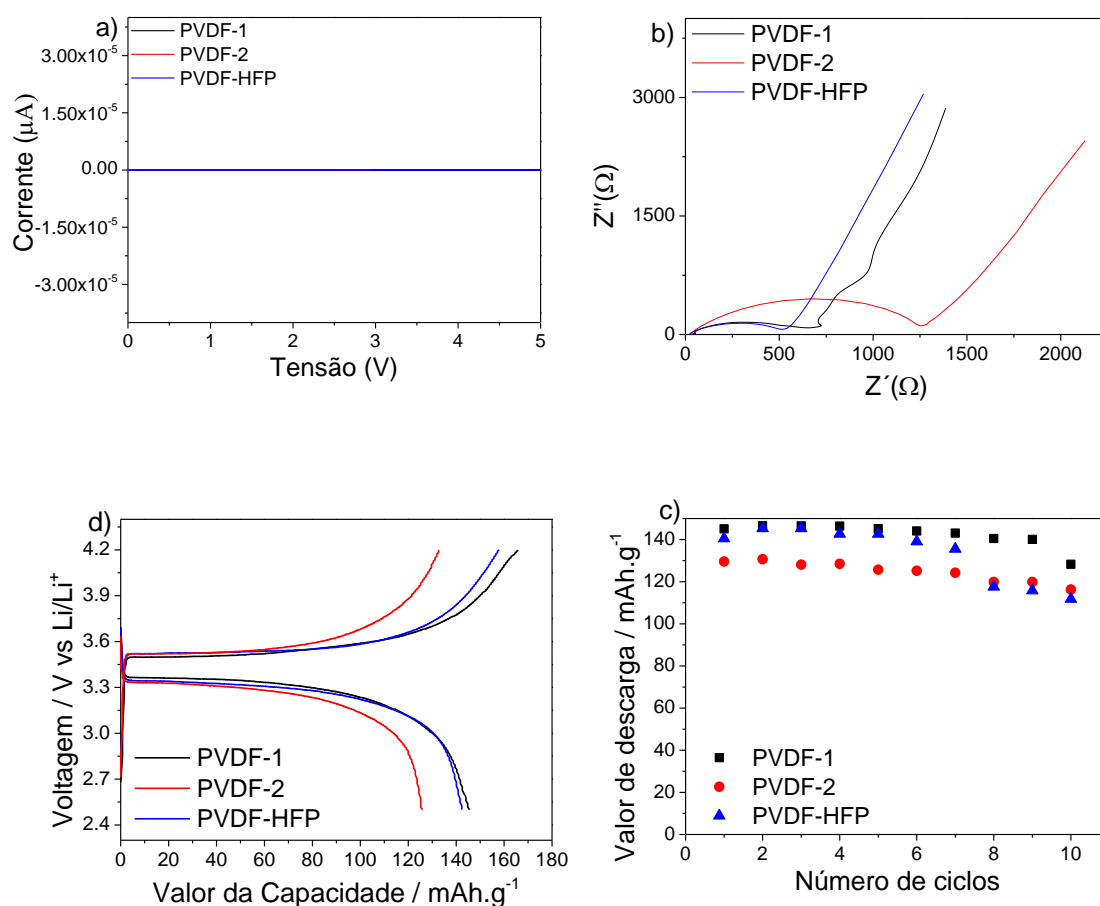


Figura 4.8 – Performance das baterias a) Voltametria cíclica dos diferentes compostos. b) Curvas de Nyquist das baterias antes de iniciar os ciclos de carga-descarga. c) Perfil de um ciclo de carga-descarga para o 5º ciclo d) Desempenho cíclico das diferentes baterias.

A figura 4.8 a) mostra um voltamograma cíclico dos diferentes separadores usados para a montagem da bateria. Independentemente do tipo de matriz polimérica foi obtida uma

resposta linear. As amostras foram sujeitas a um potencial entre 0 e 5 V. Durante a aplicação desse potencial não ocorreu nenhuma reação de oxidação ou redução significativa que pudesse influenciar o funcionamento normal da bateria. Os picos de corrente que passam no sistema são demasiado pequenos (na ordem dos 10^{-8} μA) tendo em conta a corrente de funcionamento da bateria (entre os 25 e os 40 μA).

A figura 4.8 b) mostra os resultados obtidos para a espectroscopia de impedância eletroquímica das baterias montadas com as três diferentes bases poliméricas. Esta mede a resistência iónica da bateria num circuito elétrico equivalente. Os fenómenos eletroquímicos que ocorrem na bateria são registados e o sistema equivale a um sistema composto por vários elementos elétricos dispostos em série e paralelo.

Nesta figura 4.8 b) é possível observar três curvas distintas mas com comportamento semelhante. Numa primeira fase é possível observar um semicírculo que corresponde à gama de frequências mais altas, seguido de um comportamento linear na região das frequências mais baixas. O resultado deste semicírculo corresponde a uma resistência total, que resulta da soma da resistência óhmica (eletrólito sólido), da resistência de contacto (resultante da resistência da migração dos iões de lítio através das interfaces) e a resistência da reação de transferência de carga (resultante do processo de intercalação do lítio)[122]. O compósito com o IL [BMIM][SCN] que apresenta menor resistência iónica é o PVDF-HFP, seguido do PVDF-1 e por último PVDF-2, ou seja o eletrólito sólido com PVDF-HFP e [BMIM][SCN] é o que apresenta melhor condutividade iónica. A condutividade iónica da bateria que possui como eletrólito sólido o PVDF-1 com [BMIM][SCN] é 1,6 vezes maior que a condutividade iónica da bateria que tem como eletrólito sólido com o mesmo líquido iónico mas com a matriz polimérica PVDF-2, logo indica que a funcionalização dos polímeros influencia a condutividade iónica das baterias.

Na figura 4.8 c) podemos observar o típico patamar dos cátodos C-LiFePO₄ refletindo a carga reversível (desinserção do lítio), a descarga (inserção do lítio) e o comportamento correspondente ao Fe²⁺/Fe³⁺. Através dos resultados, é possível observar um perfil de carga e descarga a uma taxa de C/8 dos diferentes compósitos poliméricos à temperatura ambiente e com uma tensão entre 2,5 e 4,2 V. É possível visualizar um plateau de tensão entre os 3,2 e 3,6V e é diferente dependendo do polímero usado. Este intervalo de tensões representa o comportamento típico do material ativo do cátodo, o LFP e está associado ao par Fe³⁺/Fe²⁺, que ocorre devido à transição entre o LiFePO₄ e o FePO₄[123].

É ainda possível ver, na figura 4.8 c), que o valor da capacidade de descarga é maior para os compósitos poliméricos PVDF-1 e PVDF-HFP do que o PVDF-2, sendo 145, 142 e 125 mAh.g⁻¹, respectivamente, correspondendo a 85%,84%e 74% da capacidade teórica de C-LiFePO₄ (C=170 mAh.g⁻¹).

A figura 4.8 d) apresenta a variação do valor da capacidade de descarga das baterias a uma taxa de C/8 durante 10 ciclos. Durante esses 10 ciclos é possível visualizar um comportamento linear constante do valor da descarga, apesar do ligeiro decréscimo deste valor ao longo dos ciclos. O PVDF-1, PVDF-2 e PVDF-HFP apresentam uma capacidade de descarga de 145, 130 e 140 mAh.g⁻¹ para o 1º ciclo e 128,116 e 112 mAh.g⁻¹ para o 10ºciclo, respectivamente. Assim a bateria que apresenta melhores resultados é a que contém PVDF-1 com o IL [BMIM][SCN]. A bateria contendo a base polimérica de PVDF-HFP, apresentou no início uns valores de descarga semelhantes a bateria que têm PVDF-1, contudo, ao fim de 8 ciclos houve uma grande quebra no valor da capacidade de descarga desta bateria, ficando mesmo com valores inferiores aos valores de descarga da bateria PVDF-2.

Capítulo 5 - Conclusão e Trabalho Futuro

5.1. Conclusões

Esta dissertação tinha como objetivo o desenvolvimento de separadores de baterias de lítio, utilizando eletrólitos poliméricos totalmente sólidos à base de líquidos iônicos e polímeros fluorinados. Para isso utilizou-se os IL's [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN] e os polímeros PVDF-1, PVDF-2 e PVDF-HFP.

Durante o trabalho foram utilizadas diferentes concentrações do IL [EMIM][TFSI] no PVDF-1, de forma a avaliar a influência da concentração nas propriedades do material. Foram igualmente usados os IL's [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN] nos diferentes polímeros com uma concentração de 40 % (p/p). Para avaliar a influencia do tipo de IL, matriz e concentração de IL nas propriedades dos filmes, foram realizadas várias técnicas de caracterização. Os compósitos poliméricos que obtiveram melhores resultados serviram como separador na montagem das baterias.

A introdução do IL [EMIM][TFSI] em diferentes concentrações no PVDF-1 não induz alterações na matriz polimérica, apresentando-se compacta e sem poros. O mesmo IL introduzido com uma concentração de 40% (p/p) nas outras matrizes poliméricas, também não cria alterações para o PVDF-2 indicando que o tipo de funcionalidade do PVDF não influencia. No entanto quando introduzido no PVDF-HFP cria algumas rugosidades na sua estrutura. Contudo a sua estrutura superficial continua compacta e sem poros. Por outro lado, a introdução do IL [BMIM][SCN] cria rugosidades em todas as matrizes poliméricas independentemente do polímero usado sendo possível observar que os compósitos são compactos e sem poros.

Independentemente do tipo de IL, a sua introdução na matriz polimérica de PVDF-1 e PVDF-2 induz a diminuição do ângulo de contacto. A introdução dos IL's [EMIM][TFSI] e [BMIM][SCN] nas matrizes poliméricas faz com que o ângulo de contacto diminua também, sendo mais notório no caso do PVDF-2, passando de 89° para 72° para o IL [EMIM][TFSI] e 63° para o IL [BMIM][SCN]. A diminuição do ângulo de contacto também é mais notória para o IL [BMIM][SCN], com exceção quando o mesmo IL é incorporado no PVDF-HFP. A diminuição o ângulo de contacto resulta da diminuição da tensão superficial dos polímeros, independentemente do tipo de matriz polimérica.

A introdução de cada um dos IL's induz cristalização dos polímeros na fase β . A introdução do IL [BMIM][SCN] tem um aumento mais significativo no conteúdo de fase β , do que

o IL [EMIM][TFSI] para os mesmos polímeros, indicando-nos assim que o IL [BMIM][SCN] induz uma maior cristalização do polímero na fase β . O aumento da fase β é bastante semelhante independentemente do tipo de polímero e do IL.

A introdução de IL's nas matrizes poliméricas faz com que haja uma diminuição da temperatura de fusão dos polímeros, sendo esta diminuição semelhante independentemente da matriz polimérica usada e do IL, diminuindo dos 162°C para os 150°C no caso do PVDF-1 e PVDF-2 e no caso do PVDF-HFP diminui dos 143°C para os 129°C e 120°C para o IL [EMIM][TFSI] e para o IL [BMIM][SCN]. A introdução dos IL's nos diferentes polímeros faz aumentar o grau de cristalinidade dos mesmos, sendo mais notório nos compósitos contendo o IL [BMIM][SCN] e o grau de cristalinidade dos PVDF-1 e PVDF-2, também são muito maiores em relação ao co-polímero PVDF-HFP.

A introdução de IL's nas diferentes matrizes poliméricas induz um efeito plasticizante nos compósitos poliméricos independentemente do tipo de matriz e isso é possível observar uma vez que o módulo de Young diminui com o aumento da concentração de IL na matriz polimérica.

A introdução de IL's aumenta a condutividade iônica das matrizes poliméricas, sendo que a introdução do IL [BMIM][SCN] se destaca do IL [EMIM][TFSI] apresentando maior condutividade iônica. O PVDF-HFP com o IL [BMIM][SCN] é o que apresenta maior condutividade iônica. Tendo em conta os resultados obtidos usou-se como separadores de baterias os polímeros com o IL [BMIM][SCN].

A avaliação da performance das baterias permitiu-nos saber qual seria a melhor matriz polimérica como separador de baterias tendo em conta o resultado dos ciclos de carga e descarga.

Por forma a avaliar a transferência de iões entre eletrodos, foram realizados ciclos de carga-descarga. Os resultados obtidos foram 145, 142 e 125 mAh.g⁻¹, para o PVDF-1, PVDF-HFP e PVDF-2, respetivamente, o que representa 85%, 84% e 74% da capacidade teórica. Tendo em conta estes resultados podemos dizer que o melhor separador para a montagem de uma bateria de ião de lítio seria o PVDF-1 com o IL [BMIM][SCN].

5.2. Trabalho futuro

O uso de eletrólitos sólidos poliméricos como separadores de baterias de íão-lítio tem crescido cada vez mais, na tentativa de construir uma bateria completamente sólida. Tendo em conta o trabalho desenvolvido nesta tese, no futuro podemos usar novos IL's mais condutores por forma avaliar a performance de diferentes IL's nos compósitos poliméricos e testar como separadores.

Para trabalho futuro, e dado a grande atenção que se tem prestado em sistemas de impressão, pode desenvolver-se eletrólitos poliméricos totalmente sólidos por impressão. A eliminação dos eletrólitos líquidos e substituição por eletrólitos sólidos poliméricos com líquidos iónicos são um meio para tornar a bateria mais “verde” e amiga do ambiente, podendo mesmo no futuro este trabalho ser feito com base em polímeros naturais.

O uso destes compósitos poliméricos podem ser vistos, dada a sua alta condutividade, como possíveis materiais a ser utilizados noutras áreas, como é o caso da área dos atuadores.

6. Referências bibliográficas

1. Cleveland, C.J. and C.G. Morris, *Dictionary of energy*. 2005: Elsevier.
2. Rodrigues, M.M.R.D., and Dias, F. M. L., *Física na nossa vida*. Porto Editora, 2010.
3. Bowman, D.M., et al., *Fire in the Earth system*. science, 2009. **324**(5926): p. 481-484.
4. Lucas, A., *Wind, water, work: ancient and medieval milling technology*. Vol. 8. 2006: Brill.
5. Hunt, L.C. and J. Evans, *International handbook on the economics of energy*. 2011: Edward Elgar Publishing.
6. McNeill, J.R., *Something new under the sun: An environmental history of the twentieth-century world (the global century series)*. 2001: WW Norton & Company.
7. Bithas, K. and P. Kalimeris, *A Brief History of Energy Use in Human Societies*, in *Revisiting the Energy-Development Link: Evidence from the 20th Century for Knowledge-based and Developing Economies*. 2016, Springer International Publishing: Cham.
8. Desai, B., *CO2 emissions—Drivers across time and countries*. Curr. Sci, 2018. **115**: p. 386-387.
9. Perea-Moreno, M.-A., E. Samerón-Manzano, and A.-J. Perea-Moreno, *Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends*. Sustainability, 2019. **11**(3): p. 863.
10. Smil, V., *World history and energy*. Encyclopedia of energy, 2004. **6**: p. 549-561.
11. Bhattacharya, M., et al., *The effect of renewable energy consumption on economic growth: Evidence from top 38 countries*. Applied Energy, 2016. **162**: p. 733-741.
12. Ahmer, M.F. and S. Hameed. *Use of Organic Polymers for Energy Storage in Electrochemical Capacitors*. in *Advanced Materials Research*. 2015. Trans Tech Publ.
13. Whittingham, M.S., *History, evolution, and future status of energy storage*. Proceedings of the IEEE, 2012. **100**(Special Centennial Issue): p. 1518-1534.
14. Orton, F., et al., *Access Rights and Consumer Protections in a Distributed Energy System*, in *Innovation and Disruption at the Grid's Edge*. 2017, Elsevier. p. 261-285.
15. Ibrahim, H., A. Ilinca, and J. Perron, *Energy storage systems—Characteristics and comparisons*. Renewable and sustainable energy reviews, 2008. **12**(5): p. 1221-1250.
16. Steffen, B., *Prospects for pumped-hydro storage in Germany*. Energy Policy, 2012. **45**: p. 420-429.
17. Sharma, A., et al., *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*. Renewable and Sustainable energy reviews, 2009. **13**(2): p. 318-345.
18. Cavallo, A., *Controllable and affordable utility-scale electricity from intermittent wind resources and compressed air energy storage (CAES)*. Energy, 2007. **32**(2): p. 120-127.
19. Tong, Y., et al., *Energy storage in Oceania*. Energy Storage Materials, 2019.
20. Vassallo, A., *Applications of batteries for grid-scale energy storage*, in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*. 2015, Elsevier. p. 587-607.
21. Skyllas-Kazacos, M., et al., *Progress in flow battery research and development*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(8): p. R55-R79.
22. Khaligh, A. and Z. Li, *Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art*. IEEE transactions on Vehicular Technology, 2010. **59**(6): p. 2806-2814.
23. Chen, H., et al., *Progress in electrical energy storage system: A critical review*. Progress in natural science, 2009. **19**(3): p. 291-312.
24. Chalk, S.G. and J.F. Miller, *Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 73-80.

25. Yoon, S., et al., *Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(7): p. 2507-2512.
26. Zagrebelnyy, O., et al., *Electrochemical pseudocapacitor self-discharge estimation procedure based on the electrode cyclic voltammograms*. Glass Physics and Chemistry, 2017. **43**(3): p. 267-271.
27. Miller, J.R. and P. Simon, *Electrochemical capacitors for energy management*. Science, 2008. **321**(5889): p. 651-652.
28. Pandolfo, A. and A. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of power sources, 2006. **157**(1): p. 11-27.
29. Kötz, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochimica acta, 2000. **45**(15-16): p. 2483-2498.
30. González, A., et al., *Review on supercapacitors: technologies and materials*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **58**: p. 1189-1206.
31. Washington, U.o. *Supercapacitor*. 2019 [cited 2019 09-16]; Available from: <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/supercapacitor/>.
32. Reddy, T.B., *Linden's handbook of batteries*. Vol. 4. 2011: McGraw-hill New York.
33. Warner, J.T., *The handbook of lithium-ion battery pack design: chemistry, components, types and terminology*. 2015: Elsevier.
34. Schipper, F. and D. Aurbach, *A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries*. Russian Journal of Electrochemistry, 2016. **52**(12): p. 1095-1121.
35. Jiang, C., E. Hosono, and H. Zhou, *Nanomaterials for lithium ion batteries*. Nano today, 2006. **1**(4): p. 28-33.
36. Miranda, D., et al., *Theoretical simulation of the optimal relation between active material, binder and conductive additive for lithium-ion battery cathodes*. Energy, 2019. **172**: p. 68-78.
37. Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of power sources, 2010. **195**(9): p. 2419-2430.
38. Wang, Y. and H.-Y.S. Huang. *Comparison of lithium-ion battery cathode materials and the internal stress development*. in *ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2011. American Society of Mechanical Engineers.
39. Farmann, A., W. Waag, and D.U. Sauer, *Application-specific electrical characterization of high power batteries with lithium titanate anodes for electric vehicles*. Energy, 2016. **112**: p. 294-306.
40. Chen, X., et al., *High rate performance of virus enabled 3D n-type Si anodes for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(14): p. 5210-5213.
41. Stan, A.-I., et al. *Lithium ion battery chemistries from renewable energy storage to automotive and back-up power applications—An overview*. in *2014 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*. 2014. IEEE.
42. Costa, C.M., M.M. Silva, and S. Lanceros-Mendez, *Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications*. Rsc Advances, 2013. **3**(29): p. 11404-11417.
43. Lagadec, M.F., R. Zahn, and V. Wood, *Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators*. Nature Energy, 2018: p. 1.
44. Barbosa, J., et al., *Recent advances in poly (vinylidene fluoride) and its copolymers for lithium-ion battery separators*. Membranes, 2018. **8**(3): p. 45.
45. Correia, D.M., et al., *Physicochemical properties of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/poly (ethylene oxide) blend membranes for lithium ion battery applications: Influence of poly (ethylene oxide) molecular weight*. Solid State Ionics, 2014. **268**: p. 54-67.
46. Abdullah, I.Y., et al., *Influence of the substrate on the crystalline phase and morphology of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) thin film*. Surface Review and Letters, 2016. **23**(03): p. 1650005.

47. Ribeiro, C., et al., *Electroactive poly (vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications*. Nature protocols, 2018. **13**(4): p. 681.
48. Martins, P., A. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*. Progress in polymer science, 2014. **39**(4): p. 683-706.
49. Dias, J., et al., *Electromechanical actuators based on poly (vinylidene fluoride) with [N 1 1 1 2 (OH)][NTf 2] and [C 2 mim][C 2 SO 4]*. Journal of materials science, 2016. **51**(20): p. 9490-9503.
50. Sim, L., S.R. Majid, and A.K. Arof, *Characteristics of PEMA/PVdF-HFP blend polymeric gel films incorporated with lithium triflate salt in electrochromic device*. Solid State Ionics, 2012. **209**: p. 15-23.
51. Alsahy, Q.F., et al., *Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-co-HFP) hollow fiber membranes prepared from PVDF-co-HFP/PEG-600Mw/DMAC solution for membrane distillation*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **129**(6): p. 3304-3313.
52. Janakiraman, S., et al., *A porous poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based separator-cum-gel polymer electrolyte for sodium-ion battery*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. **826**: p. 142-149.
53. Rahimabady, M., et al., *Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-graft-poly (dopamine methacrylamide) copolymers: A nonlinear dielectric material for high energy density storage*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(26): p. 262904.
54. Gorke, J., F. Sreinc, and R. Kazlauskas, *Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis*. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2010. **15**(1): p. 40-53.
55. Yoshizawa, M., W. Xu, and C.A. Angell, *Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of $\Delta p K a$ from aqueous solutions*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(50): p. 15411-15419.
56. Lei, Z., et al., *Introduction: ionic liquids*. 2017, ACS Publications.
57. Holbrey, J. and K. Seddon, *Ionic liquids*. Clean products and processes, 1999. **1**(4): p. 223-236.
58. Olivier-Bourbigou, H., L. Magna, and D. Morvan, *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*. Applied Catalysis A: General, 2010. **373**(1-2): p. 1-56.
59. Yoke III, J.T., J.F. Weiss, and G. Tollin, *Reactions of triethylamine with copper (I) and copper (II) halides*. Inorganic Chemistry, 1963. **2**(6): p. 1210-1216.
60. Freemantle, M., *Ionic liquids may boost clean technology development*. Chem. Eng. News, 1998. **76**(13): p. 32-37.
61. Angell, C.A., Y. Ansari, and Z. Zhao, *Ionic liquids: past, present and future*. Faraday discussions, 2012. **154**: p. 9-27.
62. Greaves, T.L. and C.J. Drummond, *Protic ionic liquids: properties and applications*. Chemical reviews, 2008. **108**(1): p. 206-237.
63. MacFarlane, D.R. and K.R. Seddon, *Ionic liquids—progress on the fundamental issues*. Australian journal of chemistry, 2007. **60**(1): p. 3-5.
64. Correia, D., et al., *Ionic and conformational mobility in poly (vinylidene fluoride)/ionic liquid blends: Dielectric and electrical conductivity behavior*. Polymer, 2018. **143**: p. 164-172.
65. Costa, C.M., et al., *Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes*. Energy Storage Materials, 2019.
66. Liang, X., et al., *Preparation and performance study of a PVDF–LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries*. RSC advances, 2018. **8**(71): p. 40498-40504.

67. Xie, M., et al., *Preparation and performance evaluation of organophilic nano-montmorillonite conducting polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(3): p. 2030-2036.
68. Wang, B., et al., *High voltage, solvent-free solid polymer electrolyte based on a star-comb PDLLA-PEG copolymer for lithium ion batteries*. RSC advances, 2018. **8**(12): p. 6373-6380.
69. Guo, H.-L., et al., *A new type of composite electrolyte with high performance for room-temperature solid-state lithium battery*. Journal of materials science, 2019. **54**(6): p. 4874-4883.
70. Lun, P., et al., *Enhanced ionic conductivity in halloysite nanotube-poly (vinylidene fluoride) electrolytes for solid-state lithium-ion batteries*. RSC advances, 2018. **8**(60): p. 34232-34240.
71. Sasikumar, M., et al., *The effects of PVAc on surface morphological and electrochemical performance of P (VdF-HFP)-based blend solid polymer electrolytes for lithium ion-battery applications*. Ionics, 2019. **25**(5): p. 2171-2181.
72. Ahmad, A., U. Farooqui, and N. Hamid, *Porous (PVDF-HFP/PANI/GO) ternary hybrid polymer electrolyte membranes for lithium-ion batteries*. RSC advances, 2018. **8**(45): p. 25725-25733.
73. Zhang, Y., et al., *Effects of the shapes of BaTiO₃ nanofillers on PEO-based electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries*. Ionics, 2019. **25**(4): p. 1471-1480.
74. Chitra, R., et al., *Synthesis and characterization of iota-carrageenan solid biopolymer electrolytes for electrochemical applications*. Ionics, 2019. **25**(5): p. 2147-2157.
75. Wang, A., et al., *Polyimide-Based Self-Standing Polymer Electrolyte Membrane for Lithium-Ion Batteries*. Energy Technology, 2018. **6**(2): p. 326-332.
76. Liang, Y., et al., *A superior composite gel polymer electrolyte of Li₇La₃Zr₂O₁₂-poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP) for rechargeable solid-state lithium ion batteries*. Materials Research Bulletin, 2018. **102**: p. 412-417.
77. Shang, D., et al., *A novel polyhedral oligomeric silsesquioxane based ionic liquids (POSS-ILs) polymer electrolytes for lithium ion batteries*. Solid State Ionics, 2018. **319**: p. 247-255.
78. Kim, G.-T., et al., *Ionic liquid-based electrolyte membranes for medium-high temperature lithium polymer batteries*. Membranes, 2018. **8**(3): p. 41.
79. Ahmad, A., U. Farooqui, and N. Hamid, *Synthesis and characterization of porous poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)(PVDF-co-HFP)/poly (aniline)(PANI)/graphene oxide (GO) ternary hybrid polymer electrolyte membrane*. Electrochimica Acta, 2018. **283**: p. 842-849.
80. Porcarelli, L., et al., *Design of ionic liquid like monomers towards easy-accessible single-ion conducting polymer electrolytes*. European Polymer Journal, 2018. **107**: p. 218-228.
81. Yao, P., et al., *PVDF/Palygorskite nanowire composite electrolyte for 4 V rechargeable lithium batteries with high energy density*. Nano letters, 2018. **18**(10): p. 6113-6120.
82. Shi, X., et al., *Fabrication and electrochemical properties of LATP/PVDF composite electrolytes for rechargeable lithium-ion battery*. Solid State Ionics, 2018. **325**: p. 112-119.
83. Side, S., D.E. Pratiwi, and F. Hadianita. *Synthesis of chitosan-LiOH polymer electrolyte membrane with addition of sodium tripolyphosphate*. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing.
84. Yang, K., et al., *Organic Ionic Plastic Crystal-polymer Solid Electrolytes with High Ionic Conductivity and Mechanical Ability for Solid-state Lithium Ion Batteries*. ChemistrySelect, 2018. **3**(44): p. 12595-12599.
85. Yang, G., et al., *Ion Pair Integrated Organic-Inorganic Hybrid Electrolyte Network for Solid-State Lithium Ion Batteries*. Energy Technology, 2018. **6**(12): p. 2319-2325.

86. Zhao, Y., et al., *A rational design of solid polymer electrolyte with high salt concentration for lithium battery*. Journal of Power Sources, 2018. **407**: p. 23-30.
87. Ul-Hamid, A., *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. 2018: Springer.
88. Silva, A.M.S., M.M.R. Salta, and M.O.B. Reis, *Microscopia electrónica de varrimento e microanálise de raios X por dispersão de energia*. 1994.
89. Sá, C.P., *Introdução à Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de raios X*. Curso promovido pelo CEUMP, Porto, 1991.
90. Fleck, R.A. and B.M. Humbel, *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy*. 2019: Wiley.
91. Yuan, Y. and T.R. Lee, *Contact angle and wetting properties*, in *Surface science techniques*. 2013, Springer. p. 3-34.
92. Tasumi, M., *Introduction to experimental infrared spectroscopy: Fundamentals and practical methods*. 2014: John Wiley & Sons.
93. Acha, V., et al., *ATR-FTIR sensor development for continuous on-line monitoring of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a fixed-bed bioreactor*. Biotechnology and bioengineering, 2000. **68**(5): p. 473-487.
94. Griffiths, P.R. and J.A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*. Vol. 171. 2007: John Wiley & Sons.
95. Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2011: CRC press.
96. Salimi, A. and A. Yousefi, *Analysis method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films*. Polymer Testing, 2003. **22**(6): p. 699-704.
97. Correia, D.M., et al., *Strategies for the development of three dimensional scaffolds from piezoelectric poly (vinylidene fluoride)*. Materials & Design, 2016. **92**: p. 674-681.
98. Gabbott, P., *Principles and applications of thermal analysis*. 2008: John Wiley & Sons.
99. Montenegro, R.V., *Crystallization, biomimetics and semiconducting polymers in confined systems*. 2003.
100. Menczel, J.D. and R.B. Prime, *Thermal analysis of polymers*. 2009: Wiley Online Library.
101. Gaisford, S., V. Kett, and P. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*. 2016: Royal society of chemistry. 67-103.
102. Lvovich, V.F., *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. 2012: John Wiley & Sons.
103. Barsoukov, E. and J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2018: John Wiley & Sons.
104. Randviir, E.P. and C.E. Banks, *Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications*. Analytical Methods, 2013. **5**(5): p. 1098-1115.
105. Brock, J., *Electrochemical Impedance Spectroscopy: Methods, Analysis and Research*. 2017: Nova Science Publishers, Incorporated.
106. Menard, K.P. and N. Menard, *Dynamic mechanical analysis*. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation, 2006: p. 1-25.
107. Elgrishi, N., et al., *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*. Journal of Chemical Education, 2017. **95**(2): p. 197-206.
108. Heinze, J., *Cyclic voltammetry—“electrochemical spectroscopy”*. *New analytical methods* (25). Angewandte Chemie International Edition in English, 1984. **23**(11): p. 831-847.
109. Ko, Y., Y.-G. Cho, and H.-K. Song, *Programming galvanostatic rates for fast-charging lithium ion batteries: a graphite case*. RSC Advances, 2014. **4**(32): p. 16545-16550.
110. Mejri, R., et al., *Effect of ionic liquid anion and cation on the physico-chemical properties of poly (vinylidene fluoride)/ionic liquid blends*. European Polymer Journal, 2015. **71**: p. 304-313.
111. Martins, P., et al., *Correlation between crystallization kinetics and electroactive polymer phase nucleation in ferrite/poly (vinylidene fluoride) magnetoelectric nanocomposites*. The Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**(2): p. 794-801.

112. Pillai, P., A. Kumar, and A. Mandal, *Mechanistic studies of enhanced oil recovery by imidazolium-based ionic liquids as novel surfactants*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018. **63**: p. 262-274.
113. Meira, R.M., et al., *Ionic-Liquid-Based Electroactive Polymer Composites for Muscle Tissue Engineering*. ACS Applied Polymer Materials, 2019.
114. Correia, D., et al., *Ionic Liquid Cation Size-Dependent Electromechanical Response of Ionic Liquid/Poly (vinylidene fluoride)-Based Soft Actuators*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(20): p. 12744-12752.
115. Bai, H., et al., *Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose*. Progress in Natural Science: Materials International, 2012. **22**(3): p. 250-257.
116. Elashmawi, I., *Effect of LiCl filler on the structure and morphology of PVDF films*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **107**(1): p. 96-100.
117. Bormashenko, Y., et al., *Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation*. Polymer testing, 2004. **23**(7): p. 791-796.
118. Elashmawi, I. and N. Hakeem, *Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF*. Polymer Engineering & Science, 2008. **48**(5): p. 895-901.
119. Sim, L., S.R. Majid, and A.K. Arof, *FTIR studies of PEMA/PVdF-HFP blend polymer electrolyte system incorporated with LiCF₃SO₃ salt*. Vibrational Spectroscopy, 2012. **58**: p. 57-66.
120. Cai, X., et al., *A critical analysis of the α , β and γ phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR*. RSC Advances, 2017. **7**(25): p. 15382-15389.
121. Paschoal, V.H., L.F. Faria, and M.C. Ribeiro, *Vibrational spectroscopy of ionic liquids*. Chemical reviews, 2017. **117**(10): p. 7053-7112.
122. Sousa, R., et al., *High performance screen printable lithium-ion battery cathode ink based on C-LiFePO₄*. Electrochimica Acta, 2016. **196**: p. 92-100.
123. Gören, A., et al., *High performance screen-printed electrodes prepared by a green solvent approach for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **334**: p. 65-77.