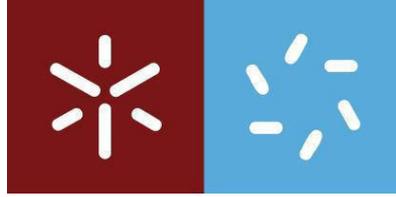


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Jorge Helder de Castro Vieira Pinto Mendes

**Desenvolvimento de Cátodos Para Baterias  
de Lítio Impressas**





**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Jorge Helder de Castro Vieira Pinto Mendes

## **Desenvolvimento de Cátodos Para Baterias de Lítio Impressas**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente –

Ramo Energia

Trabalho efetuado sob a orientação do

**Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez**

e co-orientação do

**Doutor Carlos Miguel da Silva Costa**

Outubro 2016



## Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez, meu orientador, e ao Doutor Carlos Miguel da Silva Costa, meu co-orientador, que desde a primeira conversa me motivaram para este trabalho, agradeço todo o conhecimento e orientação incansável que me prestaram.

Aos meus colegas de trabalho, Attila Gören, Henrique Rodrigues, Juliana Oliveira e Ricardo Sousa agradeço toda a ajuda, amizade e bom ambiente de trabalho proporcionado, sem eles o trabalho não teria sido o mesmo.

À Professora Manuela Silva pela disponibilidade de utilização dos equipamentos e o apoio prestado.

Agradeço também ao grupo de investigação ESM e a todos os seus membros, pela oportunidade de trabalhar e aprender com todos eles.

Agradeço aos meus pais, a razão do meu existir, pelo apoio incansável em toda a minha vida, e que de tudo fizeram em todo o meu percurso Académico para que aqui chegasse.

À Mariana Silva, por tudo o que significa para mim, agradeço toda a paciência, apoio e afeto que me ajudaram a concluir esta etapa sempre com grande otimismo e ambição.

Aos meus familiares e amigos que não foram aqui mencionados, uma especial palavra de agradecimento, tendo contribuído direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.



## Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas tintas para cátodos baseadas no material ativo lítio fosfato de ferro ( $C\text{-LiFePO}_4$ ) e com solvente DMPU (dimetil propileno ureia), para a produção de cátodos para baterias impressas de íão-lítio. Este solvente foi escolhido por ser mais amigo do ambiente do que o convencional NMP (N-Metil-pirrolidona). O polímero ligante utilizado foi o poli (fluoreto de vinilideno). Foram realizados testes para comparar as propriedades morfológicas, elétricas e eletroquímicas dos elétrodos com tintas produzidas com um solvente mais convencional. Estes testes serviram também para comparar as duas técnicas de impressão utilizadas na produção dos elétrodos, *screen printing* e *Doctor Blade*. Além destas duas variáveis também se estudou a influência da concentração do solvente nas tintas, produzindo-se tintas com concentração de solvente de 2,25mL/g e 2,5mL/g.

Na parte reológica, as tintas produzidas com o solvente DMPU apresentam um maior pseudoplasticidade do que as produzidas com o solvente convencional. A pasta 2,25mL apresenta uma viscosidade de 3Pa.s e a 2,5mL de 2Pa.s, para uma taxa de corte de  $100\text{ s}^{-1}$ , sendo que ambas podem ser impressas pelas duas técnicas de impressão.

Nos testes eletroquímicos, conseguiu-se atingir uma capacidade de  $52\text{ mAh.g}^{-1}$  a uma taxa de 2C após 45 ciclos, com a pasta 2,25mL de DMPU impressa por *screen printing*. Este cátodo, combinado com ânodo baseado em grafite, a partir do solvente DMPU e impresso pela técnica *screen printing*, foi produzida uma *full-cell* com capacidade de descarga de  $81\text{ mAh.g}^{-1}$ , com cerca de 64% de taxa de retenção.

Os elétrodos desenvolvidos neste trabalho vêm dar um contributo relevante no que diz respeito a baterias impressas com elétrodos mais amigos do ambiente.



## Abstract

In this work inks based on the active material lithium iron phosphate (C-LiFePO<sub>4</sub> - LFP) with dimethylpropyleneurea (DMPU) as solvent were developed to produce cathodes for printed lithium-ion batteries. The polymer *binder* was PVDF (Poly(vinylidene fluoride)). DMPU solvent was chosen due to its environmental friendlier properties, compared with the conventional solvent N-methyl-2-pyrrolidone (NMP).

Morphological, electrical and electrochemical tests were performed in order to compare the properties of the inks produced with both solvents. Two more variables were compared in this work, Screen Printing and Doctor Blade techniques and the relative concentration of the solvent: 2,25mL/g and 2,5mL/g.

Rheological tests showed that DMPU produced inks with higher shear thinning than the ones produced with NMP solvent. Both 2,25 mL and 2,5 mL solvent pastes can be printable by the two techniques, as both pastes show a viscosity of 3 and 2 Pa.s for a shear rate of 100.s<sup>-1</sup>.

In the electrochemical tests, the electrodes printed by screen printing technique with the 2,25mL DMPU ink showed a 52 mAh.g<sup>-1</sup> capacity at a 2C rate after 45 cycles. A full-cell was fabricated with this cathode, combined with an anode based on graphite, with DMPU solvent and printed by screen printing technique. This full-cell reached a discharge capacity of 81 mAh.g<sup>-1</sup>, with a retention rate of 64%.

The electrodes developed in this work are an important contribution in the study of new printable batteries, with the approach to more environmental friendly electrodes.



## Índice

Agradecimentos .....	III
Resumo .....	IV
Abstract .....	V
Índice de Figuras .....	VIII
Índice de Tabelas.....	X
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	XI
CAPÍTULO 1 - Introdução.....	1
1.1 – Objetivos do Trabalho .....	4
1.2 – Estrutura da Tese.....	5
CAPÍTULO 2 – Baterias Impressas .....	6
2.1 – Estado da Arte .....	6
2.2 – Técnicas de Impressão .....	13
CAPÍTULO 3 – Técnicas de Caracterização .....	16
3.1 - Caracterização Física .....	16
3.2 – Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) .....	18
3.3 – Condutividade Elétrica .....	19
3.4 – Medições Reológicas .....	20
3.5 – Espectroscopia de Impedância (EIS) .....	22
3.6 – Voltametria cíclica .....	23
3.7 – Ciclos de Carga e Descarga .....	24
CAPÍTULO 4 – Procedimentos experimentais .....	25
4.1 – Preparação das tintas .....	25
4.1.1 – Materiais .....	25
4.1.2 – Procedimento .....	26
4.2 – Montagem das Baterias .....	27
4.2.1 – Materiais .....	27
4.2.2 – Procedimento de Montagem de uma <i>Half-cell</i> Catódica .....	28
4.2.3 – Procedimento de Montagem de uma <i>Full-cell</i> .....	29
CAPÍTULO 5 – Resultados Obtidos e Discussão .....	30
5.1 – Propriedades reológicas das tintas .....	30
5.2 – Caracterização Física .....	31
5.3 – Caracterização Morfológica .....	32



5.3.1 – Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) .....	32
5.3.2 – Condutividade Elétrica .....	34
5.4 – Resultados Eletroquímicos .....	35
5.4.1 – Ciclos de carga e descarga .....	35
5.4.2 – Espectroscopia de Impedância .....	38
5.4.3 – Voltametria Cíclica .....	40
5.4.4 – Resultados Eletroquímicos da <i>Full-cell</i> .....	41
CAPÍTULO 6 – Reciclagem de baterias .....	43
CAPÍTULO 7 – Conclusão e Trabalho Futuro .....	46
7.1 – Trabalho Futuro .....	47
CAPÍTULO 8 – Bibliografia .....	48



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> – Ilustração esquemática dos componentes e processos de carga e descarga de uma bateria.[1].....	<b>3</b>
<b>Figura 2</b> – Esquema síntese das vantagens e desvantagens entre as baterias convencionais e impressas.....	<b>11</b>
<b>Figura 3</b> – Ilustração esquemática da técnica de impressão fluxografia[2] .....	<b>12</b>
<b>Figura 4</b> – Ilustração esquemática da técnica de impressão <i>screen printing</i> [2].....	<b>12</b>
<b>Figura 5</b> – Ilustração esquemática da técnica de impressão <i>Spray</i> [2].....	<b>13</b>
<b>Figura 6</b> – Ilustração esquemática da técnica de impressão <i>Inkjet</i> : a) fluxo contínuo e b) piezoelétrica (DOD)[2] .....	<b>14</b>
<b>Figura 7</b> – Imagem do Micrómetro digital da Mitutoyo utilizado. Intervalo de medições entre 0 e 25 mm com erro de $\pm 0.001\text{mm}$ .....	<b>16</b>
<b>Figura 8</b> – Fotografia de aparelho caseiro utilizado para a realização do <i>Bend Test</i> . O aparelho possui uma estrutura em madeira e seis barras metálicas, todas com diferentes diâmetros.....	<b>16</b>
<b>Figura 9</b> – Representação esquemática da estrutura de um Microscópio Eletrónico de Varrimento[3] .....	<b>18</b>
<b>Figura 10</b> – Fotografia do aparelho do método de quatro pontos a) e ilustração esquemática do seu funcionamento b)[4] .....	<b>19</b>
<b>Figura 11</b> – Fotografia do reómetro rotacional Physica MCR-300 (Anton Paar, Austria) utilizado nas medições reológicas. ....	<b>20</b>
<b>Figura 12</b> – Tipologia de um Voltamograma[5] .....	<b>22</b>
<b>Figura 13</b> – Fotografia do equipamento utilizado na realização dos testes de voltametria cíclica.....	<b>22</b>
<b>Figura 14</b> – Fotografia do equipamento utilizado nos testes eletroquímicos de carga e descarga.....	<b>23</b>



<b>Figura 15</b> - Representação esquemática do processo experimental.....	<b>25</b>
<b>Figura 16</b> – Imagem de cápsula Swagelok antes a) e após a sua montagem	
<b>Figura 17</b> - a) Curvas de fluxo de soluções de PVDF em DMPU para várias concentrações do polímero (wt%). b) Supressão das curvas de PVDF em DMPU (símbolos sem preenchimento, com concentração de 4.5 wt% como referencia) e em NMP (símbolos preenchidos, com concentração de 4.6 w% como referencia). As variáveis “a” e “b” da figura b) são os fatores de deslocamento horizontais e verticais, respetivamente, usados na supressão das curvas medidas em diferentes concentrações.....	<b>28</b>
<b>Figura 18</b> – Curvas de fluxo para as pastas 2,25mL DMPU (símbolos sólidos e linha continua) e 2,5 mL DMPU (Símbolos em branco com linha a tracejado). As barras de erro foram calculadas de três curvas de fluxo diferentes com três amostras de espessura diferente.....	<b>29</b>
<b>Figura 19</b> – Imagem SEM da amostra 2,25/DMPU/S.P. a) e a mesma amplificada b). Corte transversal das amostras 2,25/DMPU/S.P. c) e 2,25/NMP/S.P. d).....	<b>32</b>
<b>Figura 20</b> – Perfil do 5º ciclo de carga e descarga a temperatura ambiente da amostra 2,25/DMPU/S.P. a taxas de C/5 a 5C a). Perfil de descarga para a amostra 2,25/DMPU/S.P. nos 8 primeiros ciclos, a uma taxa de C/5 b). Perfil de carga e descarga a taxas de C/5 e 5C para todas as amostras c). Performance de todas as amostras durante o processo de descarga, a taxas de C/5 a 5C d) .....	<b>34</b>
<b>Figura 21</b> – Capacidade de descarga dos diferentes cátodos às taxas de C e 2C.....	<b>36</b>
<b>Figura 22</b> – Curvas de Espectroscopia de para a amostra 2,25/DMPU/S.P. antes e após a ciclagem e o respetivo circuito equivalente.....	<b>38</b>
<b>Figura 23</b> – Curvas de voltametria cíclica para a amostra 2,25/DMPU/S.P. em função do numero do numero de testes a) e para todas as amostras ao quinto teste b). .....	<b>40</b>
<b>Figura 24</b> – Perfil de voltagem a) e capacidade b) da <i>full battery</i> .....	<b>41</b>



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Desenvolvimento de baterias impressas baseadas em Zn/MnO <sub>2</sub> e as suas principais propriedades e componentes[2] .....	<b>6</b>
<b>Tabela 2</b> –Desenvolvimento de Baterias impressas baseadas em Baterias de lão-lítio e as suas principais propriedades e componentes [2] .....	<b>7</b>
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros físico-químicos dos solventes NMP e DMPU[6].....	<b>9</b>
<b>Tabela 4</b> – Valores característicos de viscosidade e tensão superficial da tinta, espessura da camada, resolução e taxa de transferência para as diferentes técnicas de impressão[2].....	<b>14</b>
<b>TABELA 5</b> – Valores de limite de elasticidade ( $\tau$ ), Índice de consistência ( $K$ ) e Índice de potência ( $n$ ), obtidos da equação 8. ....	<b>30</b>
<b>TABELA 6</b> – Valores da massa do material ativo, espessura e porosidade medidos para cada tipo de elétrodo produzido.....	<b>30</b>
<b>Tabela 7</b> – Valores da condutividade elétrica para as diferentes amostras.....	<b>33</b>
<b>Tabela 8</b> – Valores da capacidade de descarga inicial e após 50 ciclos, perda de capacidade (2-50 ciclos) e da retenção de capacidade para as amostras de todos os tipos de elétrodos produzidos, medidos a temperatura ambiente .....	<b>36</b>
<b>Tabela 9</b> – Valores de Resistência obtidos através do circuito equivalente, representando a amostra 2,25/DMPU/SP, antes e após a ciclagem.....	<b>39</b>



## Lista de Símbolos e Abreviaturas

- $\eta_0$  – *Zero shear viscosity* – Viscosidade zero.
- Ag/Zn – Representação química de uma bateria de Prata e Zinco.
- D.B. – Técnica de impressão *Doctor Blade*.
- DDP – Diferença de potencial.
- DMPU - Dimetil Propileno Ureia.
- EC/DEC – Etilcarbonato/Dietilcarbonato.
- EIS – Espectroscopia de Impedância.
- $E_{pc}$  – Potencial do pico (voltametria cíclica).
- $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  – Par oxidação redução do Ferro.
- $FePO_4$  – Fórmula química do Fosfato de Ferro.
- $H_2O$  – Fórmula química da Água.
- $I_{pc}$  – Intensidade de corrente (voltametria cíclica).
- LFP – C-LiFePO<sub>4</sub>.
- Li – Fórmula química do Lítio.
- LiCoO<sub>2</sub> – Óxido de Lítio e Cobalto.
- LiOH – Fórmula química do Hidróxido de Lítio.
- LiPF<sub>6</sub> – Hexafluorofosfato de Lítio.
- Ni-H<sub>2</sub> – Representação química de uma bateria de Níquel e Hidrogénio.
- NMP – N-Metilpirrolidona.
- O<sub>2</sub> – Fórmula química do Oxigénio.
- PVDF - Poli(Fluoreto de vinilideno).
- RFID – (*Radio Frequency Identification*) Dispositivos de identificação por radiofrequência.
- S.P. – Técnica de impressão *screen printing*.
- SEI – Interface sólido-eletrólito.
- SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento.
- Super P-C45 – Carbon Black.
- TDD – (*transdermal-drug-delivery*) Dispositivo de libertação de medicamento de forma transdérmica.
- Zn/MnO<sub>2</sub> – Representação química de uma bateria de Zinco e Dióxido de Manganês



## CAPÍTULO 1 - Introdução

Nos dias de hoje, é impossível pensar-se num mundo sem tecnologia. Estamos constantemente rodeados de aparelhos eletrónicos e a maior parte deles, sendo portáteis necessitam de uma bateria acoplada, para armazenar a energia de que necessitam. As baterias, de modo a acompanhar a evolução dos aparelhos eletrónicos, vão também evoluindo, sendo cada vez mais exigido que estas diminuam em tamanho, peso e com maior capacidade.

Existem dois tipos de baterias, as primárias e as secundárias. A diferença entre elas é que as secundárias são recarregáveis e passíveis de ser utilizadas diversas vezes. Dentro das baterias secundárias existem ainda vários tipos de baterias, sendo as principais as baterias de Zn/MnO<sub>2</sub>, Ni-H<sub>2</sub>, Ag/Zn e ainda as baterias de íão Lítio, sendo estas últimas as mais utilizadas.[1]

Os componentes básicos de uma bateria são os elétrodos (cátodo – positivo e ânodo – negativo), os dois coletores metálicos e o separador (membrana porosa embebida em eletrólito).

Os coletores são folhas metálicas colocadas em cada um dos elétrodos, normalmente alumínio para o cátodo e cobre para o ânodo. Estes têm de ser bons condutores elétricos e electroquimicamente estáveis, uma vez que são eles os responsáveis pela condução dos eletrões.

O separador é dos componentes mais importantes na bateria, uma vez que vai ser ele o meio de transição para os iões de lítio e vai também controlar o numero de iões que transitam. O eletrólito, que está embebida no separador, é uma solução de sais dissolvidos num solvente orgânico.

Quanto aos elétrodos, cada um tem o seu papel na performance final da bateria. O cátodo é responsável pela capacidade e tempo de vida da bateria, enquanto que o ânodo deve ter um potencial baixo, de modo a conseguir-se um valor de tensão alto. Estes elétrodos são constituídos por um material condutor, que aumenta a condutividade elétrica, um material ativo, que atua como reservatório de lítio e ainda um polímero ligante (*binder*), dissolvido num solvente, responsável pela junção dos outros dois compostos. O polímero ligante mais utilizado é o PVDF, que tem a desvantagem de ter como principal solvente o NMP (N-Metil-pirrolidona), um solvente tóxico e caro [1].



No caso do ânodo, o material ativo mais usado é a grafite. A sua estrutura de folhas hexagonais de carbono empilhadas, permite um armazenamento eficaz de lítio, num processo denominado de intercalação. Outros materiais como nanotubos de carbono e grafeno podem ser usados com a mesma finalidade. No eletrodo contrário, são usados óxidos e fosfatos metálicos de transição, devido à sua estrutura cristalina compacta e forte carácter iónico. O material ativo do cátodo é o que vai definir a capacidade e tempo de vida da bateria [1].

O material ativo mais promissor e inovador para os cátodos é, neste momento, o  $\text{LiFePO}_4$ , devido à sua estabilidade química, carácter não explosivo e ainda alta capacidade ( $170\text{mAh.g}^{-1}$ ). Este material ativo está a ser apontado à próxima geração de baterias ião-lítio a grande escala, incluindo a indústria automóvel. A sua grande desvantagem é a baixa condutividade ( $10^{-9}\text{ S/cm}$ )[1].

Nos processos de carga e descarga de uma bateria de lítio (mecanismos de deslithiação/lithiação) (Figura 1) os iões  $\text{Li}^+$  passam do cátodo para o ânodo e vice-versa, respetivamente.

A reação que ocorre durante a carga é a seguinte:

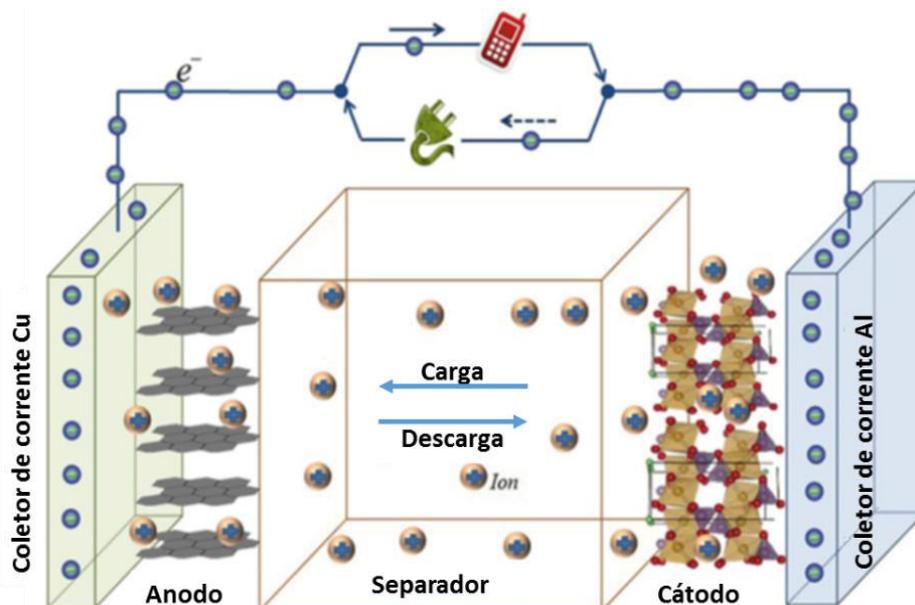


E a reação que ocorre durante a descarga é a seguinte:



Durante o processo de carga, o composto  $\text{FePO}_4$  aumenta e o  $\text{LiFePO}_4$  diminui até que reste apenas  $\text{FePO}_4$ . Nesta fase, o cátodo sofre uma diminuição no seu volume (cerca de 6,5%). Esta variação é uma vantagem, uma vez que compensa um pouco a expansão do ânodo [1].

Durante muitos anos, quando se falava em baterias, surgia-nos a imagem de algo pesado e volumoso, consoante a aplicação/potência necessária. Com o passar dos anos e com as evoluções tecnológica cada vez mais acentuadas, as baterias passam a ser um foco enorme de estudo e melhoria. Os aparelhos eletrônicos portáteis, evoluindo para um tamanho e peso mais reduzido, também as baterias terão de evoluir nesse sentido, porém, sem comprometer a sua capacidade. Atualmente já é possível obter baterias com tais características. Estas são baterias produzidas por técnicas de impressão que apresentam um peso inferior a uma grama, espessura inferior a um milímetro e de possível produção em larga escala com uma relação custo/produção muito eficiente.



**Figura 1** – Ilustração esquemática dos componentes e processos de carga e descarga de uma bateria.

Neste trabalho, o foco é num novo tipo de baterias, baterias impressas. Estas baterias tem as características de serem leves, flexíveis e produzidas em grande escala e a baixo custo através de técnicas de impressão. O foco será as baterias impressas baseadas na tecnologia de ião-lítio.



## 1.1- Objetivos do Trabalho

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de cátodos para baterias impressas. Mais concretamente, irão ser estudadas três variáveis, de modo a otimizar os filmes produzidos. Estas variáveis são: a concentração do solvente (2,5mL/g e 2,25mL/g), a técnica de impressão (*doctor blade vs screen printing*) e ainda o tipo de solvente (NMP vs. DMPU), este último com vista à introdução de um solvente menos tóxico (DMPU) do que o convencional (NMP) [7][8].

Para os elétrodos preparados os materiais utilizados foram o *Carbon Black* (C-45) (adquirido através da empresa *Timcal Graphite & Carbon*) para material condutor, LFP (C-LiFePO<sub>4</sub>, adquirido à empresa *Phostech Lithium*) para material ativo, PVDF (poli(Fluoreto de vinilideno, obtido à empresa *Solvay*) como polímero ligante e os solventes comparativos o DMPU (dimetil propileno ureia) e o NMP (N-Metilpirrolidona) (obtidos pelas empresas *LaborSpiri* e *Fluka*, respetivamente). O eletrólito escolhido foi o Hexafluorofosfato de lítio LiPF<sub>6</sub> dissolvido em etilcarbonato (EC): Dietil carbonato (DEC) (1 molar) e como separador foram usados discos de microfibras de vidro (Whatman).

A proporção de peso entre o material ativo, material condutor e polímero é de 80:10:10, respetivamente. Esta proporção entre os três componentes e as propriedades reológicas do filme vão afetar as propriedades finais do cátodo [1].



## 1.2 – Estrutura da Tese

No CAPÍTULO 1 faz-se um enquadramento do tema em estudo, dando uma visão geral da temática e definindo a área onde nos iremos focar.

No CAPÍTULO 2 são definidos os objetivos para este trabalho e ainda os materiais com que iremos trabalhar.

No CAPÍTULO 3 fala-se das baterias impressas, o que são, em que consiste a tecnologia de impressão, as técnicas existentes e ainda o estado da arte.

No CAPÍTULO 4 são apresentadas todas as técnicas de caracterização das amostras, tais como a microscopia eletrónica de varrimento, condutividade elétrica, testes reológicos, espectroscopia de impedância, voltamétrica cíclica e ciclos de carga e descarga.

No CAPÍTULO 5 são descritos todos os procedimentos experimentais para a preparação das tintas e montagem das baterias (*half-cell* catódica e *full-cell*), bem como os materiais a utilizar em todos eles.

No CAPÍTULO 6 é feita a análise dos resultados obtidos na caracterização dos elétrodos, através das técnicas descritas no CAPÍTULO 4.

No CAPÍTULO 7 fala-se da reciclagem de baterias, em modo de complemento à temática em estudo no qual afeta o meio ambiente. São descritos três procedimentos de reciclagem.

No CAPÍTULO 8 é feita uma conclusão sobre os resultados obtidos, em relação às metas propostas inicialmente.

No CAPÍTULO 9 são ainda referidos alguns tópicos a serem desenvolvidos futuramente dentro desta temática.



## CAPÍTULO 2 – Baterias Impressas

A impressão de materiais eletrónicos é uma tecnologia que envolve a impressão de componentes e circuitos eletrónicos em diferentes tipos de substratos, tais como papel, plástico e têxteis, utilizando equipamentos e processos de impressão específicos ou padrão.

Esta tecnologia requer o desenvolvimento de tintas isoladoras, semicondutoras ou condutoras de base polimérica, nanopartículas metálicas ou compósitos, as quais são utilizadas para imprimir dispositivos. Neste caso, o desenvolvimento de tintas condutoras, novos procedimentos e substratos flexíveis, podem abrir novos mercados para esta tecnologia em que as baterias impressas ganham particular relevância [2]. Além do baixo custo de produção, a sua reduzida espessura, baixo peso e flexibilidade permitem que estas sejam integradas em aparelhos com design muito específico.

No entanto, estas baterias carecem ainda da otimização de materiais e processos, o que provoca, atualmente, um preço mais elevado do que seria previsto, em relação às baterias convencionais. Este fator tem provocado um retardamento na entrada destas baterias no mercado. Esta diferença nos preços de mercado pode ser invertida com o estudo e desenvolvimento das técnicas de produção [2].

O desenvolvimento de novas tintas tem custos de produção elevados e as baterias são de baixa potência. É preciso aperfeiçoar a qualidade dos materiais, performance dos elétrodos e a sua impressão. Uma vez que a maior aplicação destas baterias será em dispositivos eletrónicos portáteis (etiquetas RFID, *smart cards*, e sensores remotos), os produtores procuram também a produção destes dispositivos com a bateria já incorporada, pois iria alargar um pouco mais o seu mercado [2].

### 2.1 – Estado de Arte

A impressão de bateria baseia-se numa tecnologia de impressão de processos reprodutíveis, onde a tinta desenvolvida/preparada é aplicada sobre um substrato. A impressão pode ser um objeto, imagem, texto, etc. As técnicas de impressão podem ser divididas em duas classes: convencional e digital. A diferença entre estas duas técnicas é que na convencional é necessário o uso de uma “forma” de modo a que a impressão tenha o padrão desejado,



enquanto que na outra esse padrão é criado e transmitido digitalmente para a máquina de impressão [2]. As principais técnicas para a impressão convencional são o flexografia, *screen printing* e o *spray*. Na impressão digital apenas a referir a técnica de *Inkjet-printing*.

Os dois tipos de baterias que dominam este ramo são as baterias de ião-lítio e as baterias Zn/MnO<sub>2</sub> [1]. Nas tabelas 1 e 2 são apresentados vários tipos de baterias de ião-lítio e de Zn/MnO<sub>2</sub>. É de salientar diversidade de capacidades que se consegue obter dentro das várias baterias de ião-lítio e/ou Zn/MnO<sub>2</sub>. Este fator é muito importante nas baterias impressas pois dá-nos a possibilidade de aceder a diversas aplicações para as mesmas, adaptando a bateria às exigências da aplicabilidade que se pretende.

**Tabela 1** – Desenvolvimento de baterias impressas baseadas em Zn/MnO<sub>2</sub> e as suas principais propriedades e componentes

Tipo de Bateria	Ânodo	Cátodo	Separador e eletrólito	Técnica de impressão	Capacidade/Voltagem
Zn/MnO <sub>2</sub>	Zn	MnO <sub>2</sub>	Separador embebido em solução aquosa de NH <sub>4</sub> Cl e ZnCl <sub>2</sub>	-	15 – 25 mAh/1.45V
Zn/MnO <sub>2</sub>	Zn	MnO <sub>2</sub>	[4.6M NH <sub>4</sub> Cl (aq.)]/13.7 wt% PEI/3.7 wt% Carbopol 940	Screen	25mAh
Zn/MnO <sub>2</sub>	Zn	MnO <sub>2</sub>	Substrato fibroso	Stencil	-/14V (dez baterias em serie)
Zn/MnO <sub>2</sub>	Zn	MnO <sub>2</sub>	Eletrólito gel KOH de base PAA	Stencil	4 mAh.cm <sup>2</sup>
Zn/MnO <sub>2</sub>	Fibra de Zn	Fibra de MnO <sub>2</sub> /carbono	-	-	158 mAh.g <sup>-1</sup>
Zn/MnO <sub>2</sub>	Zn	MnO <sub>2</sub>	Separador de papel embebido em eletrólito saturado de ZnAc	-	
Zn/MnO <sub>2</sub>	Zn	MnO <sub>2</sub>	Mistura (1:1) de solução PVDF-HFP/0.5M de Zn + Tf dissolvido em BMIM + Tf	Flexografia	0.13 mAh.cm <sup>2</sup> /1.8V



Tabela 2 - Desenvolvimento de Baterias impressas baseadas em Baterias de lão-lítio e as suas principais propriedades e componentes.

Tipo de Bateria	Ânodo	Cátodo	Separador e eletrólito	Técnica de impressão	Capacidade/Voltagem
lão-lítio	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_4$	40 % PEG, 25% PEO, 20% sais Li e 15% $\gamma$ -LiAlO	Screen	150 mAh. <sup>1</sup>
lão-lítio	Li ou multicamadas de Fe/Si	Zr-LiCoO <sub>2</sub>	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	Screen	250 $\mu\text{Ah.cm}^2/2\text{V}$
lão-lítio/HPE/MoOxSy em Si	Li	MoS <sub>2</sub>	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	Múltiplos Processos	-
lão-lítio	SnO <sub>2</sub>	Li	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	Inkjet	812.7 mAh.g <sup>1</sup> @ 33 $\mu\text{A.cm}^2$
lão-lítio	Li	LiCoO <sub>2</sub>	Separador PP embebido em 1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	Screen	179 $\mu\text{Ah.cm}^2$
lão-lítio	Li	LiCoO <sub>2</sub>	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1) em separador PP e LiPON Eletrólito sólido	Screen	125 $\mu\text{Ah.cm}^2$
lão-lítio	Grafite (MCMB6-28)	LiCoO <sub>2</sub>	-	-	100 mAh
lão-lítio	Li	LiCoO <sub>2</sub>	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	Inkjet	120 mAh.g <sup>1</sup>
lão-lítio	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCoO <sub>2</sub>	Papel Xerox com 1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	Doctor-Blade	120 mAh.g <sup>1</sup>
lão-lítio	Li	LiCoO <sub>2</sub>	LLZONb ou Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> eletrólito sólido	Screen	85 mAh.g <sup>1</sup> /3-4.1V
lão-lítio	Li	Tinta de grafeno com 0.1M TiO <sub>2</sub> NPs	1M LiClO <sub>4</sub>	-	241 mAh.g <sup>1</sup>
lão-lítio	Li	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	Micro	~146 mAh.g <sup>1</sup>
lão-lítio	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiCoO <sub>2</sub>	PMMA com SiO <sub>2</sub> + 1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DMC (1:1)	Spray	100 mAh.g <sup>1</sup> /3.91V (LiCoO <sub>2</sub> ) 125 mAh.g <sup>1</sup> /1.5V (Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )
lão-lítio	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiFePO <sub>4</sub>	1M LiClO <sub>4</sub> em EC/DMC (1:1)	3D	1.6 mAh.cm <sup>2</sup>
lão-lítio	Grafite	LiCoO <sub>2</sub>	PVDF-HFP + SiO <sub>2</sub> + 1M LiPF <sub>6</sub> em EC/PC/EMC (1,5:1,0:1,5)	Screen	2,5 mAh.cm <sup>2</sup>
lão-lítio	Grafite		1M LiClO <sub>4</sub> em EC/DEC (1:1) embebido em separador Whatman	Spray	350 mAh.g <sup>1</sup>
lão-lítio	Li	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1) embebido em separador Whatman	Laser	-
lão-lítio	Li	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1M LiPF <sub>6</sub> em EC/DEC (1:1)	3D	-
lão-lítio	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiFePO <sub>4</sub>	Ionogel de base SiO <sub>2</sub>	Inkjet	300 $\mu\text{Ah.cm}^2$
lão-lítio	Grafeno/S	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Membrana porosa de três camadas (PP/PE/PP; Celgard 2320) embebida em 1M LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> e 0,2M LiNO <sub>3</sub> em DME/DOL (1:1)	Spray	1500 mAh.g <sup>1</sup>



As baterias impressas podem ter uma vasta gama de aplicações. As mais importantes são os dispositivos RFID (identificação por radiofrequência), sensores, cartões eletrónicos, brinquedos inteligentes e dispositivos médicos, que representam o mercado com maior potencial. Neste tipo de aplicações requer-se que as baterias impressas sejam finas, flexíveis e descartáveis, mas também podem ser aplicadas em produtos que exijam uma bateria fixa implementada, os quais estão a emergir [9].

Os dispositivos RFID utilizam ondas rádio para comunicar com o dispositivo de origem. A sua principal aplicação é a identificação automática e a localização de etiquetas coladas a objetos [10]. A combinação das baterias impressas com estes dispositivos irá permitir um maior alcance destes e, conseqüentemente, a expansão do seu mercado (avaliado em 9.2 mil milhões de dólares) [11].

Os cartões eletrónicos são também aplicações onde as baterias impressas têm vindo a ser implementadas. Estes cartões contêm um microprocessador ou chips de memória, que vão necessitar de uma bateria incorporada, permitindo que sejam aplicados, por exemplo em cartões de password única, cartões financeiros, cartões de acesso seguro e ainda cartões presente [12].

A miniaturização da eletrónica permitiu grandes avanços na área da medicina, como o desenvolvimento de novos aparelhos médicos onde as baterias impressas têm larga vantagem devido ao seu tamanho e flexibilidade. Um exemplo destes aparelhos é o TDD (*transdermal-drug-delivery*) que consiste na libertação de um medicamento de forma transdérmica. Nestes aparelhos, a bateria alimenta o circuito integrado, que garante o controlo da dosagem correta [13]. As baterias impressas podem ainda ser utilizadas em outros sistemas de monitorização da saúde de pacientes, adesivos wireless para monitorização de eletrocardiograma, sinais vitais), e pulseiras de pacientes [14].

A aplicação destas baterias em sensores está dependente do tipo de sensor. Uma bateria impressa pode permitir uma monitorização e recolha de dados durante longos períodos de tempo [15].

Outra importante aplicação destas baterias é em dispositivos eletrónicos de baixa potencia, que têm a capacidade de produzir energia, através da luz, gradientes térmicos, vibrações/movimentos ou radiação eletromagnética [16].

Em relação à performance das baterias impressas nestas aplicações, pode concluir-se que nos dispositivos RFID, estes precisam de 5.14  $\mu\text{W}$  quando ativos com um consumo de corrente



de 700 nA a 1.5V, o que se pode traduzir num período de 5 anos de atividade com uma bateria de 50mAh [17]. A potencia de um cartão inteligente no modo ativo e em repouso é de cerca de 15.1 mW e 4.9  $\mu$ W, respetivamente. Utilizando uma bateria com uma descarga de 25 $\mu$ A, estes cartões podem ter uma autonomia de quase 18 meses [18]. No que diz respeito aos sistemas TDD, os valores típicos de capacidade de bombeamento são à volta de 57 $\mu$ A.cm<sup>2</sup>, considerando que temos uma bateria com capacidade de 247 mWh, o bombeamento será contínuo durante 12 dias seguidos [19].

Apesar dos esforços realizados para desenvolver processos mais amigos do ambiente na produção de baterias, a maior parte dos trabalhos em tecnologias de impressão, principalmente o *screen printing*, são feitos com materiais convencionais e solvente NMP [20]. É então necessário que hajam mais avanços nesta área.

Exposta a problemática, a substituição do solvente convencional NMP por um solvente que satisfaça um, ou mais, dos doze princípios da “química verde” [21] e que seja ainda possível de produzir em grande escala, é uma questão de grande importância no desenvolvimento de processos para baterias de ião-lítio, uma vez que na preparação das tintas são utilizadas grandes quantidades de solvente. Esta substituição iria provocar uma grande diminuição no impacto ambiental da produção destas baterias [7][22].

O solvente escolhido neste trabalho para a substituição do solvente convencional (NMP) é o DMPU, que é considerado um “solvente verde” devido ao seu elevado ponto de ebulição, baixo ponto de fusão, toxicidade extremamente baixa e não prejudicial à saúde humana [7][23] (Tabela 3).

**Tabela 3** – Parâmetros físico-químicos dos solventes NMP e DMPU

Solventes	Densidade (g.cm <sup>3</sup> , T=25°C)	Viscosidade (mPa.s, T=25°C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Índice toxicidade
DMPU	1.064	1.944	-24	246	4
NMP	1.028	1.65	-24	202	<i>a</i>

*a* – a avaliação da toxicidade do solvente NMP, segundo critérios de segurança, saúde e ambiente, considera que a sua substituição no desenvolvimento processual é uma prioridade [7]; Itox ¼ 4: ligeiramente tóxico, 5: não tóxico, 6: inofensivo[8].



Embora este solvente seja energeticamente desfavorável a nível industrial, devido ao seu elevado ponto de fusão (246 °C), tendo em conta o seu alto valor de viscosidade, pode-se usar menor quantidade de *binder* para uma pasta de eletrodo estável. Como consequência, o seu impacto ambiental será inferior [6].

Será difícil para as baterias impressas competir com as baterias convencionais quando as aplicações em causa não apresentem restrições quanto ao tamanho, forma ou peso. As baterias impressas vêm então colmatar falhas no mercado das baterias, onde a dimensão e a alta densidade energética são requisitos primários [24].

As principais características das baterias impressas, que as põe à frente das baterias convencionais são:

**Baixa espessura:** as baterias convencionais não são adequadas para uma série de aparelhos eletrónicos (antenas, biossensores, dispositivos RFID). Baterias impressas com reduzida espessura, formas otimizadas e impressas diretamente no substrato são ideais para a produção de aparelhos eletrónicos impressos, de alta performance [2].

**Baixo custo de produção:** após a otimização de procedimentos experimentais o custo de produção será muito mais eficiente, até em pequenos volumes de produção. Futuramente a impressão das baterias poderá também ser implementada na própria linha de produção dos dispositivos.

**Flexibilidade:** normalmente, substratos poliméricos apresentam alta resistência a químicos, são leves e flexíveis. Esta flexibilidade facilita os processos de produção e abre portas a novas áreas de aplicabilidade [2].

**Amigo do ambiente:** as baterias impressas apresentam mais segurança e menos impacto ambiental. Amigas do ambiente significa que não apresentam metais pesados e elementos de terras-raras. Estas requerem ainda baixa energia na produção e enquanto funcionais. A redução de resíduos sólidos durante a produção é também uma grande característica a favor das baterias impressas [2].

Atualmente, o único componente das baterias impressas que não é sólido é o eletrólito. Com o desenvolvimento de eletrólitos sólidos, estas baterias podem tornar-se totalmente impressas, que tornaria a sua produção ainda mais eficiente.

Outro passo importante na produção das baterias referidas é a sua encapsulação. Este passo é fundamental para que a bateria esteja protegida, reduzir a humidade no seu interior e ainda conter o eletrólito [2].

Existem ainda outros dispositivos de armazenamento de energia possíveis de serem produzidos através de técnicas de impressão. Estes dispositivos são denominados de supercondensadores. Estes dispositivos apresentam alta potência específica (W por Kg), rápidas taxas de carga/descarga, longos ciclos de vida (>100.000 ciclos) e baixo custo de manutenção [25].

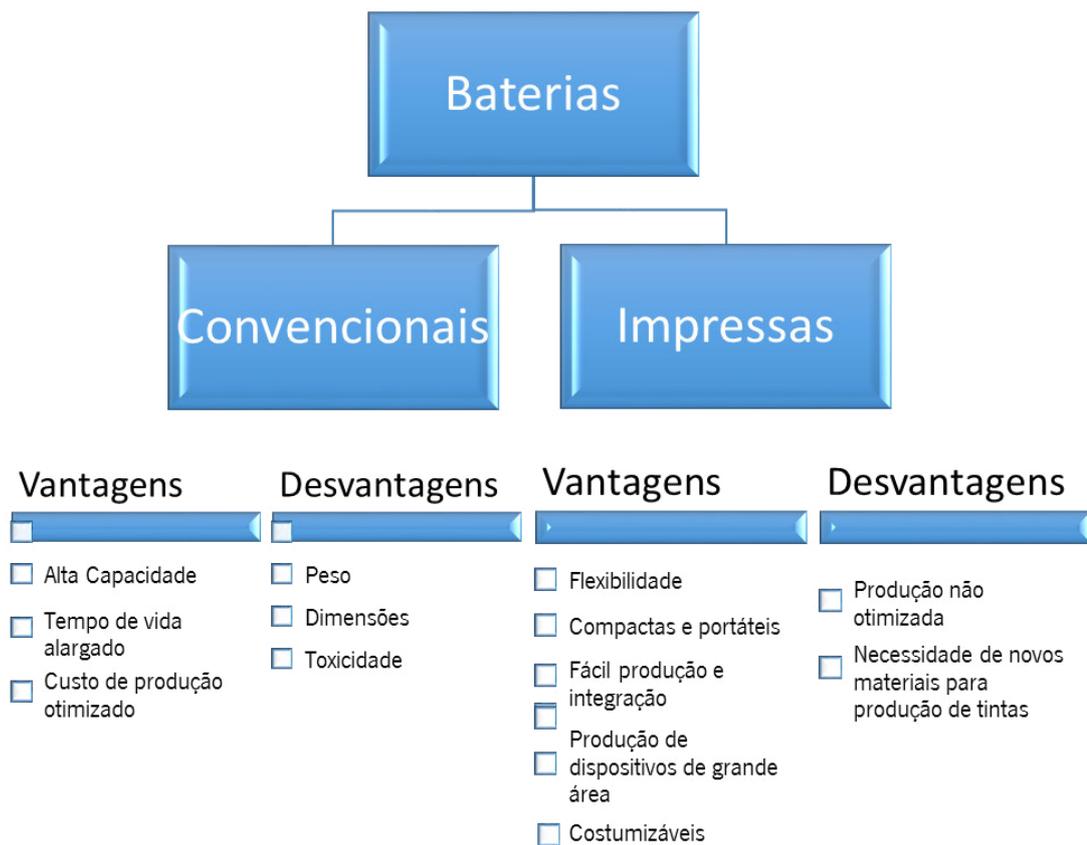


Figura 2 – Esquema síntese das vantagens e desvantagens entre as baterias convencionais e impressas

## 2.2 – Técnicas de Impressão

Como referido anteriormente, as técnicas de impressão dividem-se em duas classes: a convencional, com as técnicas de fluxograma, *screen printing* e *spray*, e a digital com a técnica *Inkjet*.

A técnica de fluxografia consiste numa sucessão de cilindros que rodam todos invertidos entre si por onde a tinta é fornecida, controlada em termos de quantidade e padrão e imprimida no substrato.

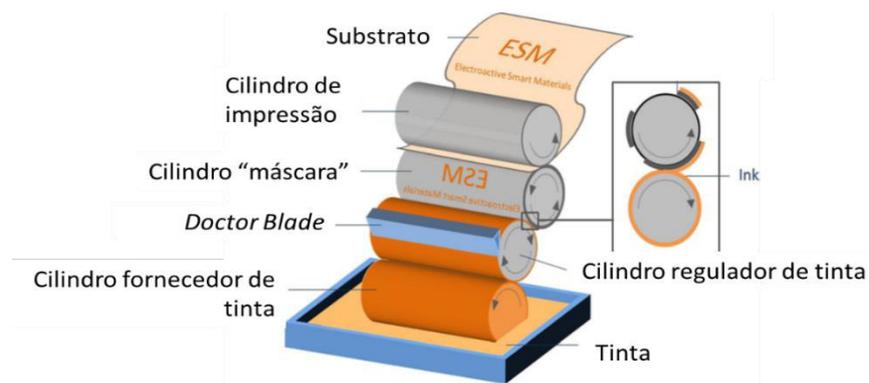


Figura 3 – Ilustração esquemática da técnica de impressão fluxografia

O *screen printing* consiste na deposição da tinta na extremidade de uma malha de porosidade conhecida e controlada, com o padrão desejado. Esta é depois empurrada de uma extremidade para a outra fazendo pressão com uma borracha, de modo a que a tinta passe pela malha e seja depositada no substrato que se encontra por baixo da malha, a uma distancia controlada.

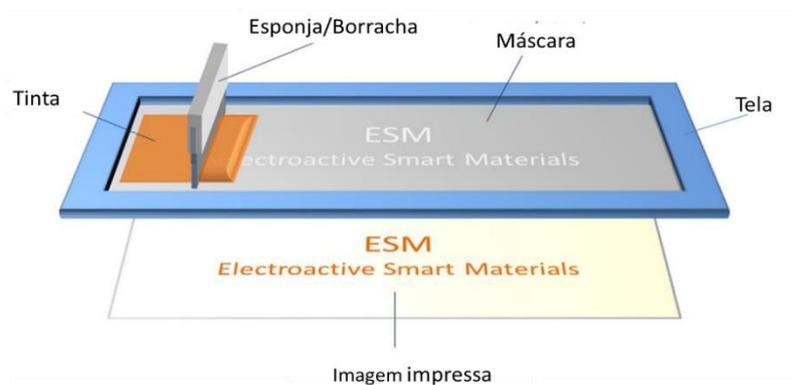


Figura 4 – Ilustração esquemática da técnica de impressão *screen printing*

A técnica de *spray* consiste em pulverizar a tinta para o substrato, utilizando-se uma máscara de modo a criar o padrão desejado. A deposição da tinta, nesta técnica, pode ocorrer de duas maneiras. A primeira através da pressão do ar, que obriga à expulsão da tinta, e a segunda através de um campo elétrico, onde a tinta é ejetada através da aplicação de uma tensão [2].

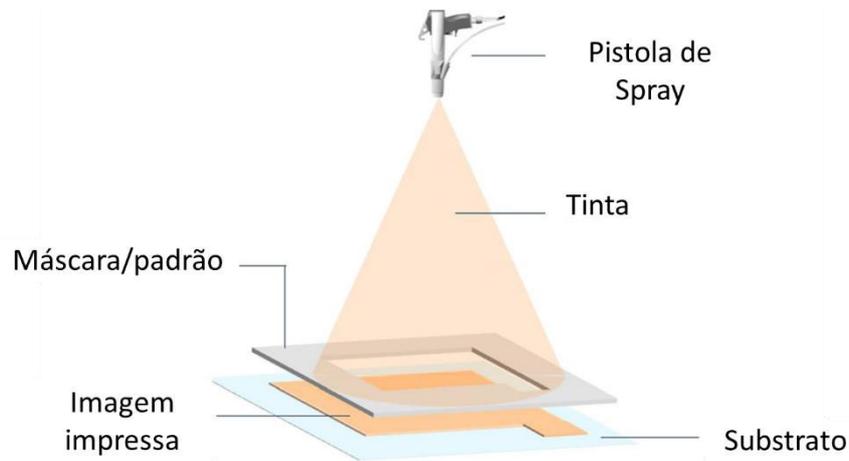
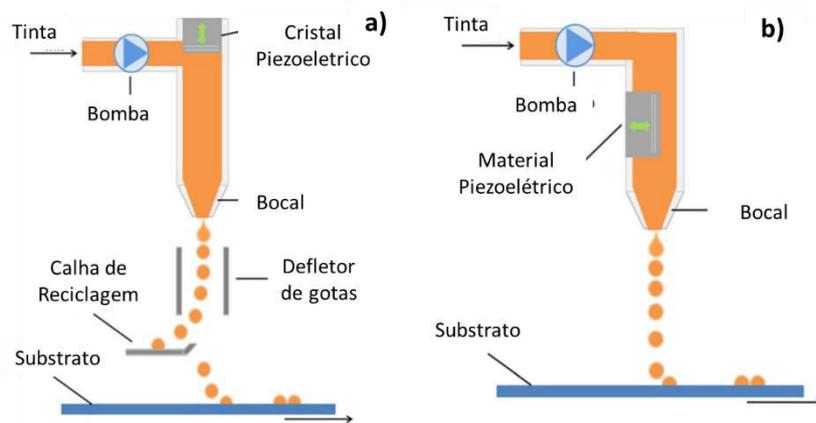


Figura 5 – Ilustração esquemática da técnica de impressão *Spray*

Na técnica digital, *Inkjet*, (Figura 5) a tinta é depositada na forma de gotas individuais, que são depositadas diretamente no substrato. Esta técnica pode ser de fluxo contínuo ou conta-gotas (DOD – *Drop-on-Demand*), onde as gotas são aplicadas no substrato apenas onde é necessário (de modo a criar o padrão pretendido). Neste último, a tinta pode ser depositada através de duas maneiras, térmica ou piezoelétrica. Na impressão térmica, a tinta é aquecida até formar uma bolha que é forçada a sair e irá cair no substrato, enquanto que na segunda a tinta é forçada a sair por atuação piezoelétrica. Esta última é a mais estudada e utilizada pois durante a impressão a tinta não altera as suas propriedades reológicas, sendo os resultados mais fiáveis [2].



**Figura 6** – Ilustração esquemática da técnica de impressão *Inkjet*: a) fluxo contínuo e b) piezoelétrica (DOD)

Na tabela 4 encontram-se todos os parâmetros mais relevantes referentes a cada técnica de impressão. A viscosidade é um dos mais relevantes, sendo que cada técnica tem uma gama de viscosidades sobre as quais consegue imprimir. É de salientar ainda a técnica *inkjet* com alta resolução de impressão e ainda a velocidade de impressão da técnica de spray.

Para a escolha da técnica de impressão é preciso ter em conta o tamanho da bateria e a viscosidade das tintas de cada componente, de modo a que se escolha a técnica mais eficiente possível.

**Tabela 4** – Valores característicos de viscosidade e tensão superficial da tinta, espessura da camada, resolução e taxa de transferência para as diferentes técnicas de impressão.

Técnica de impressão	Viscosidade (Pa.s <sup>-1</sup> )	Tensão superficial (mN.m <sup>-1</sup> )	Espessura das camadas (μm)	Resolução (μm)	Taxa de transferência (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Flexografia</b>	0.05 - 0.5	13.9 - 23	0.04 - 2.5	30 - 80	3 - 30
<b>Spray</b>	<0.15	-	25 - 20.000	Revestimento da área	3 - 45
<b>Screen</b>	0.5 - 50	38 - 47	0.015 - 100	20 - 100	2 - 3
<b>Inkjet/piezo</b>	0.005 - 0.02	15 - 25	<0.05 - 20	15 - 100	0.01 - 0.5



## CAPÍTULO 3 - Técnicas de Caracterização

Para cada amostra recolhida foram realizados vários testes físicos e eletroquímicos. A caracterização física das amostras serve de guia para selecionar as amostras que darão maior potencial às baterias montadas.

Os testes eletroquímicos servirão para avaliar as capacidades da bateria, bem como se o seu funcionamento está nas condições desejadas. Para isso foram realizados testes como a espectroscopia de impedância, que nos permite avaliar a facilidade/dificuldade com que os eletrões atravessam o “sistema”; a voltametria cíclica, que nos dá informações qualitativas e quantitativas acerca da estabilidade eletroquímica, bem como do conjunto eletrólito/separador e ainda ciclos de carga e descarga e tempo de vida da bateria, onde iremos obter uma avaliação final da capacidade da bateria.

### 3.1 – Caracterização Física

Após a recolha das amostras, mediu-se o seu peso e espessura. Com estes dados foi depois possível calcular parâmetros como a porosidade e a massa do material ativo (Tabela 6).

A porosidade foi calculada através da seguinte expressão:

$$Porosidade = \frac{V_{obtido} - V_{calculado}}{V_{obtido}} \times 100, \quad (3)$$

onde  $V_{obtido}$  e  $V_{calculado}$  são, respetivamente, o volume do elétrodo obtido experimentalmente e  $V_{calculado}$  o calculado teoricamente.

O  $V_{obtido}$  foi calculado através da área e espessura do elétrodo.

O  $V_{calculado}$  corresponde ao volume do elétrodo com zero de porosidade e foi determinado através dos valores da densidade dos materiais (LFP: 3.34g.cm<sup>-3</sup>, *Carbon Black*: 0.140 g.cm<sup>-3</sup> e PVDF: 1.765 g.cm<sup>-3</sup>) [6].

A espessura dos elérodos foi medida através de um micrómetro digital Mitutoyo (Figura 7).



**Figura 7** – Imagem do Micrômetro digital da Mitutoyo utilizado. Intervalo de medições entre 0 e 25 mm com erro de  $\pm 0.001\text{mm}$

A fim de verificar a coesão e flexibilidade do filme produzido, bem como a sua adesão ao substrato, foi realizado o *bend test*. Este teste foi feito com um aparelho caseiro (figura 8), onde a estrutura é em madeira e composta por barras de ferro. Este consiste em passar o filme produzido por barras de diferentes diâmetros e verificar se, fisicamente, o filme dobra sem problemas ou se apresenta falhas (fissuras).



**Figura 8** – Fotografia de aparelho caseiro utilizado para a realização do *Bend Test*. O aparelho possui uma estrutura em madeira e seis barras metálicas, todas com diferentes diâmetros.



## 3.2 – Microscopia Eletrónica de Varrimento

Com o objetivo de ter-se uma melhor perceção da morfologia dos filmes, foram obtidas imagens microscópicas, para cada filme produzido, através da microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Para cada filme produzido obtiveram-se imagens microscópicas com o equipamento NanoSEM – FEI Nova 200, com aceleração de 10kV.

Nesta técnica, a nossa amostra é irradiada por um feixe fino de eletrões. O feixe de eletrões vai interagir com a superfície da nossa amostra e daí irão ser emitidas partículas e radiações. Estas radiações e partículas vão ser captadas e analisadas pelo equipamento, que nos dará informações características da nossa amostra (topografia da superfície, composição, entre outros) [26].

Na formação da imagem da nossa amostra, são os eletrões secundários e os eletrões retrodifundidos que mais relevância têm. Os eletrões secundários dão-nos a imagem topográfica da superfície da nossa amostra, enquanto que os eletrões retrodifundidos vão nos dar a variação da composição da amostra [26].

A estrutura básica de um microscópio eletrónico de varrimento consiste numa coluna ótico-eletrónica (canhão de eletrões e sistema de redução de diâmetro do feixe de eletrões), uma unidade de varrimento, câmara de vazio (onde são introduzidas as amostras – porta amostras), um sistema de detetores e ainda o sistema de visualização de imagem (Figura 9) [26].

O denominado canhão de eletrões é o responsável pela produção do feixe de eletrões que, após atravessar várias lentes eletromagnéticas, é focado na região da nossa amostra.

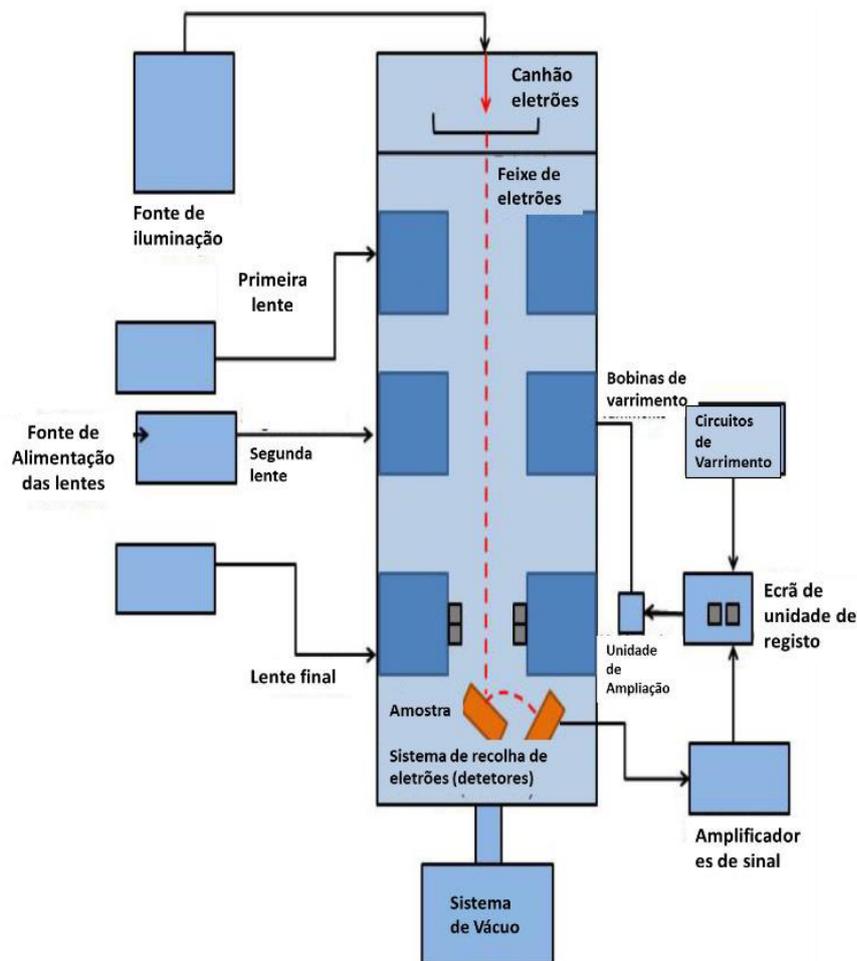


Figura 9 – Representação esquemática da estrutura de um Microscópio Eletrônico de Varrimento.

### 3.3 – Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é um parâmetro que irá permitir avaliar a maior ou menor facilidade com que a nossa amostra conduz a eletricidade.

Este parâmetro foi medido através do método de quatro pontas. Para esta medição foi necessário depositar a tinta num substrato não condutor, neste caso o Teflon, pois em caso contrário, a corrente passaria pelo substrato e não pela amostra (uma vez que o alumínio teria uma resistência muito menor do que a amostra).

O método de quatro pontas dá-nos os valores da corrente elétrica e da tensão, onde a condutividade ( $\sigma$ , S/cm) é depois calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{I}{3,3625tV} \quad (4)$$

Onde a espessura ( $t$ ) vem em cm, A corrente ( $I$ ) em Amperes e a tensão ( $V$ ) em Volts.

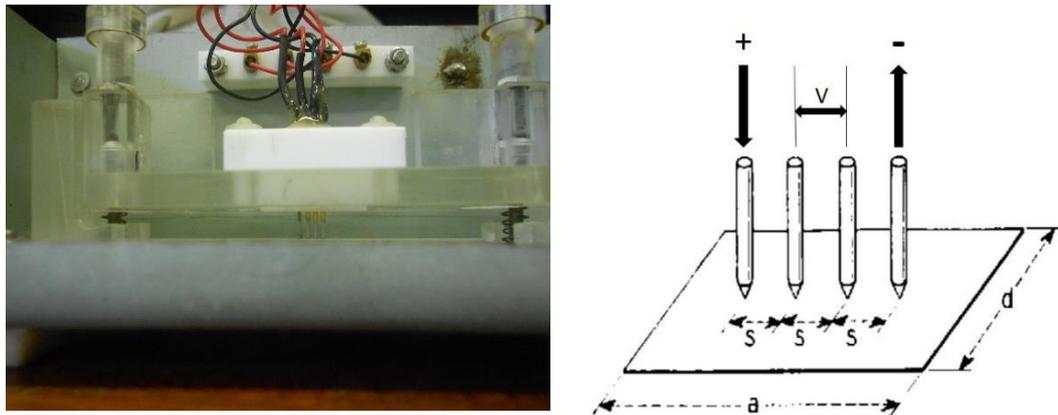


Figura 10 – Fotografia do aparelho do método de quatro pontos a) e ilustração esquemática do seu funcionamento b)

Neste método, deposita-se a amostra (centrada) por baixo dos quatro pinos. Depois de estarem em contacto com a amostra, é aplicada uma corrente entre os pinos mais exteriores, onde a tensão depois será medida nos dois pinos intermediários (Fig. 10). Assim que se aplica uma corrente (positiva), é necessário aplicar a mesma corrente negativa, para evitar acumulação de cargas [4].

### 3.4 – Medições Reológicas

Com o objetivo de caracterizar o comportamento reológico das tintas, foram realizados testes antes e depois da adição dos materiais ativo e condutor.

Primeiro, foi efetuada a caracterização da solução cola, a 25°C com um reómetro rotacional Physica MCR-300 (Anton Paar, Austria) (figura 11) equipado com um cilindro Couette.



Adiciona-se a solução ao cilindro e aplicam-se taxas de cisalhamento estáveis de  $1500 \text{ s}^{-1}$  até  $10 \text{ s}^{-1}$  num intervalo de tempo de 5 minutos, invertendo-se imediatamente a seguir essas mesmas taxas, de  $10 \text{ s}^{-1}$  até  $1500 \text{ s}^{-1}$ , no mesmo intervalo de tempo. Estes testes permitem-nos avaliar se a solução apresenta ou não um aumento de viscosidade com o tempo (antitixotrópico/tixotrópico respetivamente) e se a viscosidade aumenta ou não com o aumento da taxa de cisalhamento (Shear-thickening/Shear-Thinning, respetivamente) [27].



**Figura 11** – Fotografia do reómetro rotacional Physica MCR-300 (Anton Paar, Austria) utilizado nas medições reológicas.

Segue-se a caracterização das tintas. Nesta fase a pasta é adicionada entre cilindros paralelos (diâmetro 20mm) a  $30^\circ\text{C}$ .

Imediatamente após a adição, é aplicada uma taxa constante de  $0,5 \text{ s}^{-1}$  durante 1 minuto, seguido de um período de descanso de 9 minutos. Este passo permite eliminar quaisquer interferências causadas pela deposição da pasta no cilindro.

De seguida, aplica-se uma variação da taxa de cisalhamento de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  até  $100 \text{ s}^{-1}$ , durante 7 minutos, obtendo-se uma curva de fluxo para cada pasta produzida, utilizando três distâncias diferentes entre os dois cilindros.



### 3.5 – Espectroscopia de Impedância

Os testes de espectroscopia de impedância, permite-nos avaliar a facilidade/dificuldade com que os eletrões atravessam o “sistema”.

Através da Espectroscopia de Impedância vamos conseguir obter o valor da condutividade iónica, separando as reações do mesmo da dos processos interfaciais. Nesta técnica vamos utilizar as baterias de três elétrodos, dois de lítio e um com a amostra a analisar. Foi então aplicado um potencial elétrico de 10mV com intervalos de frequência entre 1MHz e 10mHz num equipamento Autolab PGSTAT12.

A impedância,  $Z(\omega)$ , é calculada através da razão entre o potencial elétrico aplicado,  $V(t)$ , e a intensidade de corrente elétrica calculada,  $I(t)$  [28]:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (5)$$

A condutividade iónica,  $\sigma$ , é diretamente proporcional à espessura do condutor a dividir pela resistência  $R$  (interseção do semicírculo no eixo real do espetro de impedância) a multiplicar pela área ( $A$ ) [28]:

$$\sigma = \frac{L}{A * R}$$

### 3.6 – Voltametria Cíclica

A técnica de Voltametria Cíclica vai permitir obter informações qualitativas e quantitativas sobre a performance da célula em estudo e ainda do conjunto eletrólito/separador

Para o teste da voltametria cíclica utilizou-se uma *half-cell* de cátodo com um eletrodo de estudo e outro eletrodo de referência. Neste teste, os eletrodos a utilizar devem possuir características como elevado grau de pureza, elevada condução elétrica, interface polarizável e ainda ser inerte [5].

Foi então aplicado um potencial entre os dois eletrodos (eletrodo em estudo e o de referência), com velocidade constante, em função do tempo. Do potencial aplicado vamos obter, em simultâneo, as curvas de corrente (A) – Potencial (V), obtendo-se assim um voltamograma [voltametria-conceitos e técnicas]. Daqui vão ser retirados os valores da intensidade de corrente ( $i_{pc}$ ) e o potencial do pico ( $E_{pc}$ ) do cátodo em estudo (Figura 12) [5].

Este teste foi realizado no equipamento Autolab PGSTAT12, com intervalos entre 2,5V a 4.2V a uma “taxa” de 0.1mV/seg (Figura 13).

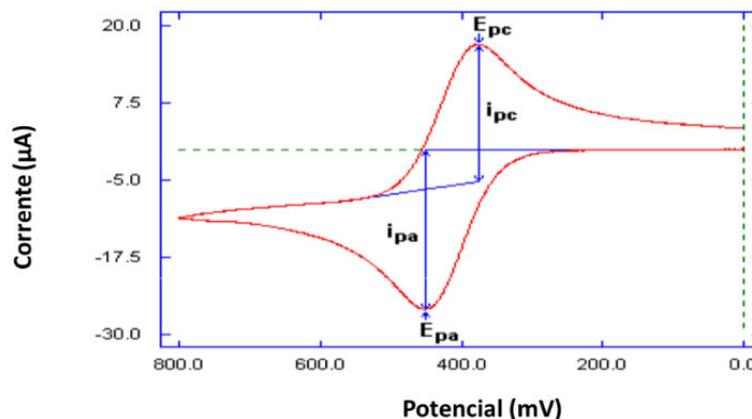


Figura 12 – Tipologia de um Voltamograma.

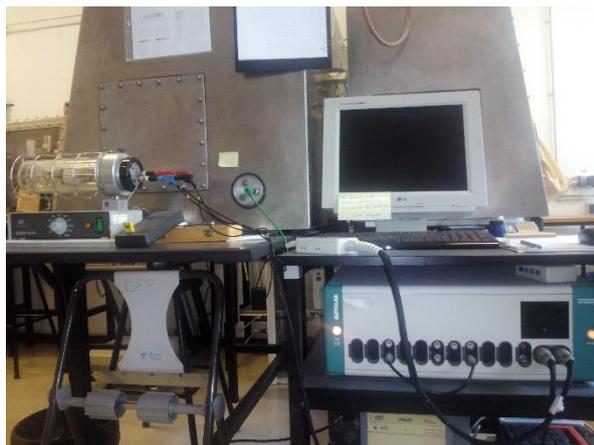


Figura 13 –  
Fotografia do  
equipamento  
utilizado na  
realização dos  
testes de  
voltametria  
cíclica



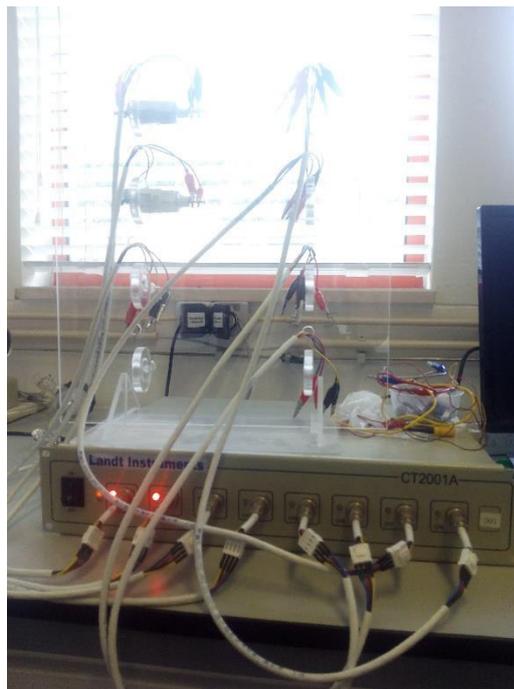
### 3.7 – Ciclos de Carga e Descarga

Os ciclos de carga e descarga vão permitir-nos efetuar diversas avaliações da capacidade da bateria, tais como a perda de capacidade ao longo de vários ciclos a uma taxa fixa e a capacidade da bateria para as várias taxas ao longo de vários ciclos/para o mesmo ciclo.

Neste teste é aplicado um potencial nas células em estudo a várias taxas (Ch). O potencial vem em Volts e as taxas representam-se por Ch (C/h), ou hC, onde C é referente à capacidade e h o numero de horas por ciclo [29]. Por exemplo, se encontrarmos uma taxa de C/2 ou C/2 será uma taxa de carregamento C durante 30 min., uma vez que o numero à frente do C será o divisor pelo qual iremos dividir 1h (60min.). Caso apareça hC, já será a multiplicação do h por uma hora.

Aqui irá ser aplicado um potencial que varia entre os 2,5 e 4.2V a várias taxas que vão de C/5 a 5C, onde C= 170 mA/g.

Estes estudos foram realizados com o equipamento Landt CT2001A a temperatura ambiente (Figura 14).



**Figura 14** – Fotografia do equipamento utilizado nos testes eletroquímicos de carga e descarga



## CAPÍTULO 4 – Procedimentos Experimentais

### 4.1 - Preparação das Tintas

Para a produção das tintas de cátodos, o material ativo a ser utilizado será o LFP (C-LiFePO<sub>4</sub>), o Carbon Black (Super P-C45) como material condutor, o PVDF como polímero-cola e os solventes comparativos serão o DMPU (dimetil propileno ureia) e NMP (N-Metilpirrolidona)

#### 4.1.1 – Materiais

- Placa de agitação
- Equipamento de Ultrassons
- Goblets
- Pipeta graduada (10 mL)
- Caixa de Petri
- Espátula
- Balança
- Solvente – DMPU (9 mL) - dimetil propileno ureia
- Solvente NMP (9mL) – N-Metilpirrolidona
- Polímero – PVDF 5130- Fluoreto de polivinilideno (3,2g)
- LFP (C-LiFePO<sub>4</sub>) – 0,4g
- Carbon Black (Super P-C45) – 0,4g
- Espaçador
- Folhas de Alumínio (substrato – coletor de corrente)
- Placa de Vidro
- Folha de Teflon
- Forno (ED 23 Binder)

## 4.1.2 – Procedimento

Antes de se iniciar o procedimento é necessário deixar as amostras de LFP e *Carbon Black* a secar um dia antes.

Em primeiro lugar, pesam-se 0,400 g de PVDF, que será adicionado a 9,0 mL de solvente (DMPU ou NMP dependendo do tipo de filme que se queira produzir) num gobelet com volume de 50 mL. Recorrendo a uma placa de agitação deixa-se dissolver o polímero.

Enquanto, procede-se à pesagem de 3,200g de LFP e 0,400 g de Carbon Black (C-45), amostras previamente secas. As amostras serão posteriormente misturadas a seco, de forma a obter-se uma mistura homogénea, evitando-se a formação de agregados na mistura.

Após a dissolução do polímero, adiciona-se a mistura preparada à solução, de modo a que se obtenha uma boa dispersão dos materiais ativo e condutor (Figura 15)

A dispersão é mantida na placa de agitação durante 3 horas, passando depois pela placa de ultrassom durante 1 hora, voltando novamente à placa de agitação durante mais 2 horas.

Após se verificar a total dispersão dos componentes, procede-se à produção dos filmes de Cátodos, recorrendo às técnicas de *Doctor Blade* e *Screen Printing*.

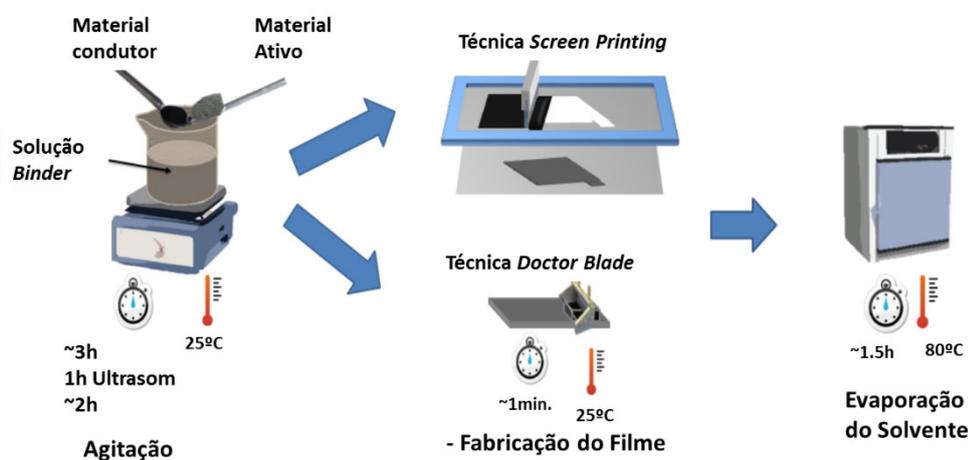


Figura 15 - Representação esquemática do processo experimental

Os filmes obtidos são depois deixados no forno (ED 23 Binder) a secar, a uma temperatura de 80°C durante 90 minutos.



## 4.2 Montagem das Baterias

Neste trabalho foram montados dois tipos de baterias: uma *half-cell* catódica, onde o lítio servirá de ânodo, com a finalidade de estudar os cátodos separadamente; e uma *full-cell* onde os ânodos usados são baseados na grafite como material ativo, DMPU como solvente e impresso pela técnica *screen printing*.

Em ambos os casos serão montadas baterias de dois elétrodos e uma bateria de três elétrodos. Esta última servirá para realizar o ensaio eletroquímico de espectroscopia de impedância e de Voltametria cíclica.

### 4.2.1 Materiais

- Filmes impressos;
- Doseador de 8mm;
- Doseador de 9mm;
- Saco plástico para guardar as amostras recolhidas (fecho hermético);
- Pinça;
- Caixa de Luvas;
- Peças de montagem de baterias (swagelok) de dois e três elétrodos;
- Eletrólito Hexafluorofosfato de lítio ( $\text{LiPF}_6$ ) dissolvido em etilcarbonato (EC): Dietil carbonato (DEC) (1 molar)
- Filtros (Whatman glass microfiber filters) – separador;
- Lítio;

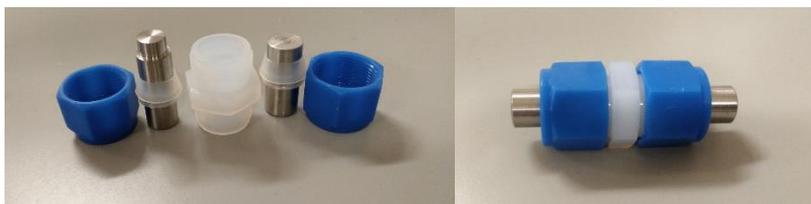


Figura 16 – Imagem de cápsula Swagelok antes a) e após a sua montagem



#### 4.2.2 Procedimento de Montagem de uma *Half-cell* Catódica

Com um doseador de 8mm e a ajuda de um martelo procede-se à recolha de alguns discos (8mm de diâmetro) dos filmes produzidos anteriormente. Os discos serão armazenados num saco de plástico pequeno hermeticamente fechado. As amostras seguem depois para a caixa de luvas.

Na caixa de luvas é necessário preparar o lítio a ser utilizado. Recolhem-se então discos de lítio com o doseador de 9mm. Estes discos, antes de fazerem parte da bateria terão de ser polidos para retirar a camada superficial que estará oxidada (reação com o ar).

Os discos de lítio serão depois fixos num dos pistões, tendo nesta parte de se garantir que os discos aderem o máximo possível ao pistão. No pistão oposto ficará um disco do filme produzido, que será escolhido com base nas características físicas avaliadas.

Os dois discos são separados por duas membranas (filtros de microfibras de vidro Whatman, com diâmetro de 9mm) e é necessário adicionar-se 100  $\mu\text{L}$  de eletrólito (50  $\mu\text{L}$  para cada separador). É importante garantir que toda a amostra fica coberta pelas membranas e que haja boa aderência entre ambos.

No caso da *half-cell* de três elétrodos o procedimento é idêntico, apenas se prepara um terceiro eletrodo com lítio, pelo mesmo procedimento.

Após a Montagem da *half-cell* catódica é importante vedar toda a estrutura com parafilme, ainda dentro da caixa de luvas, de modo a garantir que não haja entrada de ar ambiente na estrutura, evitando assim reações secundárias indesejadas.



### 4.2.3 Procedimento de Montagem de uma *Full-Cell*

Antes da montagem da *full-cell* é necessário proceder-se à pré-litiação do ânodo, que é processada através de um tratamento superficial do eletrodo. O eletrodo foi posto em contacto direto com uma folha de lítio LP40 humedecido em eletrólito durante duas horas.

De seguida procedeu-se à montagem da *full-cell* com o ânodo e o cátodo produzidos. Este procedimento é idêntico à montagem da *half-cell* de cátodo. A *full-cell* foi depois posta a ciclar entre os 2,5V a 3,8V a taxas de C/10 (C=170 mA.g<sup>-1</sup>) à temperatura ambiente.

Nas *full-cell*, é crucial obter-se um ótimo balanço de peso e propriedades eletroquímicas, entre ânodo e cátodo. O equilíbrio entre massas (rácio capacidade média, N/P) foi calculado através da seguinte fórmula [37]:

$$\frac{N}{P} = \frac{C_{AV,An} \cdot M_{An}}{C_{AV,Cat} \cdot M_{Cat}} \quad (6)$$

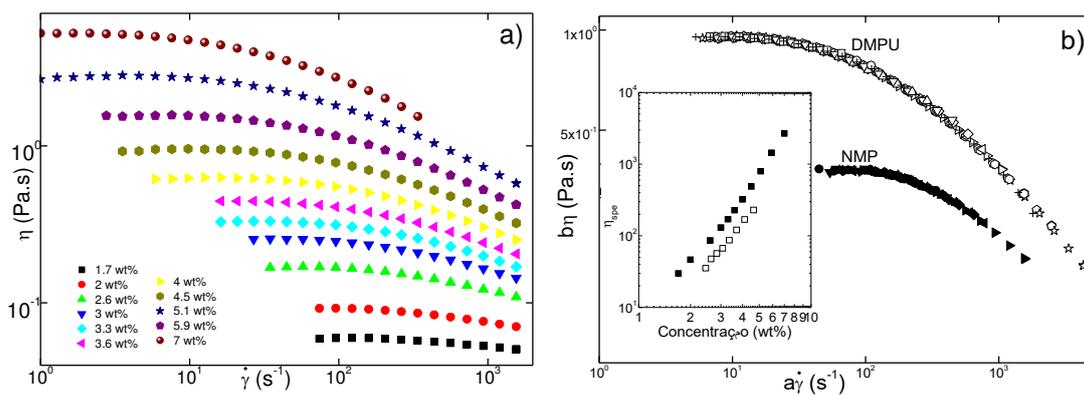
Onde  $C_{AV,An}$  e  $C_{AV,Cat}$  são a capacidade média para o ânodo (350 mAh.g<sup>-1</sup>) e cátodo (140 mAh.g<sup>-1</sup>) e  $M_{An}$  e  $M_{Cat}$  são a massa do ânodo e cátodo, respetivamente.

Em baterias comerciais, o rácio N/P é próximo de 1, neste trabalho o rácio é de 0.924.

## CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão

### 5.1 - Propriedades Reológicas das Tintas

As curvas de fluência exibidas na Figura 16 a) mostram que com o aumento da concentração de PVDF na solução tem-se maior *pseudoplasticidade* e maior viscosidade zero (*zero shear viscosity* –  $\eta_0$ ).



**Figura 17** - a) Curvas de fluxo de soluções de PVDF em DMPU para várias concentrações do polímero (wt%). b) Supressão das curvas de PVDF em DMPU (símbolos sem preenchimento, com concentração de 4.5 wt% como referência) e em NMP (símbolos preenchidos, com concentração de 4.6 wt% como referência). As variáveis “a” e “b” da figura b) são os fatores de deslocamento horizontais e verticais, respetivamente, usados na supressão das curvas medidas em diferentes concentrações

De modo a juntar toda a informação apresentada na figura 16, foram aplicadas deslocações verticais e horizontais de todas as curvas, tendo por referência a curva de 4.5 wt%. A curva final é apresentada na figura 16 b), junto com a curva obtida para PVDF em solvente NMP, concentração 4.6 wt%, obtida de forma similar, com fatores de deslocação diferentes. As curvas originais para o solvente NMP foram obtidas na referência [30].

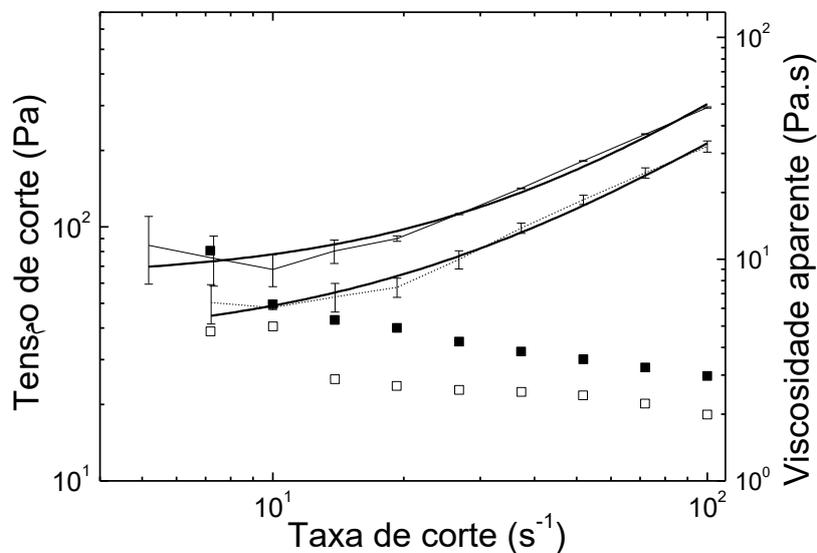
A ótima sobreposição das curvas mostra que não há formação de agregados de PVDF em concentrações maiores. Assim sendo, o aumento da  $\eta_0$  e da pseudoplasticidade será originário do entrelaçamento e/ou associação das cadeias de PVDF.

Para separar o efeito da viscosidade do solvente dos entrelaçamentos e interações polímero-solvente, foi inserido o gráfico da viscosidade específica das soluções na figura 16 b), que é calculada através da expressão:

$$\eta_{spe} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} \quad (7)$$

No gráfico inserido observamos que os valores da viscosidade específica, em toda a gama de concentrações testadas, são muito maiores do que 10. Isto vai de encontro com o comportamento do *pseudoplasticidade* e com o facto de que as cadeias poliméricas estão fortemente entrelaçadas [6]. Esta figura mostra-nos então que as cadeias de PVDF se apresentam mais entrelaçadas e/ou com interações polímero-polímero mais fortes. Como consequência, estas soluções vão ser caracterizadas por uma maior viscosidade e maior pseudoplasticidade do que as soluções PVDF/NMP

Na figura 17 temos as curvas de fluxo de duas pastas (2,25 mL e 2,5 mL DMPU) com o mesmo material ativo (LFP), para filmes de cátodo.



**Figura 18** - Curvas de fluxo para as pastas 2.25mL DMPU (símbolos sólidos e linha contínua) e 2,5 mL DMPU (Símbolos em branco com linha a tracejado). As barras de erro foram calculadas de três curvas de fluxo diferentes com três amostras de espessura diferente

É observável que, para uma taxa de corte constante, a pasta de 2,25mL apresenta uma maior tensão em comparação com a pasta de 2,5mL. É ainda de reter que em taxas de corte mais baixas encontram-se erros maiores, comparativamente com taxas de corte maiores.

Uma vez que a dependência da tensão de corte é remanescente, o modelo de Herschel-Bulkley foi usado para ajustar os dados. A correspondente equação é:

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n \quad (8)$$



Onde  $\tau_y$  é o limite de elasticidade,  $K$  o índice de consistência e  $n$  o índice de potencia. Os resultados das duas amostras para esta equação estão inseridos na tabela 5.

**Tabela 5** – Valores limite de elasticidade ( $\tau$ ), Índice de consistência ( $K$ ) e índice de potencia ( $n$ ), obtidos da equação 8

Amostra	$\tau_y$ (Pa)	$K$	$n$
2,25mL	$63 \pm 8$	$1 \pm 0.7$	$1.2 \pm 0.2$
2,5mL	$31 \pm 4$	$1.7 \pm 0.7$	$1.03 \pm 0.09$

Os resultados na tabela 5 mostram que não é possível distinguir as propriedades reológicas das duas pastas. Porém, a pasta 2,25mL é mais resistente a fluência do que a de 2,5mL, uma vez que apresenta um limite de elasticidade duas vezes superior. Isto indica-nos que a anterior será mais difícil de bombear num tubo, mas uma vez formado o fluxo, ambas apresentam propriedades reológicas semelhantes.

Através da figura 17, esse facto é observável, visto que para uma taxa de corte de 100 S-1, uma viscosidade aparente de 3Pa.s é atribuída à pasta de 2,25mL, enquanto que na 2,5mL o valor é de 2Pa.s. No final, ambas as pastas serão igualmente processáveis por técnicas de impressão como *knife coating* ou *screen printing*.

## 5.2 – Caracterização Física

Na tabela 6 encontram-se os resultados obtidos das medições da espessura, porosidade e massa do material ativo.

**Tabela 6** – Valores da massa do material ativo, espessura e porosidade medidos para cada tipo de elétrodo produzido

Parâmetros	2,25/DMPU/S.P.	2,5/DMPU/S.P.	2,25/NMP/S.P.	2,25/DMPU/D.B.
Massa material ativo (mg.cm <sup>-2</sup> )	$0.82 \pm 0.05$	$0.71 \pm 0.09$	$0.88 \pm 0.06$	$0.87 \pm 0.04$
Espessura ( $\mu$ m)	$16 \pm 2$	$13 \pm 2$	$19 \pm 3$	$14 \pm 1$
Porosidade (%)	$76 \pm 2$	$75 \pm 4$	$79 \pm 3$	$72 \pm 1$



## 5.3 - Caracterização Morfológica.

A morfologia dos filmes vai ser estudada através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), bend test e ainda a condutividade elétrica, este ultimo para nos mostrar se os materiais estão bem distribuídos, de modo a permitir uma ótima passagem dos eletrões pelo sistema.

Aqui a reologia também terá um papel muito importante, uma vez que a nossa solução *binder* preparada é o que vai conferir a coesão entre material ativo e condutor e ainda a adesão do filme ao substrato condutor (coletor de corrente).

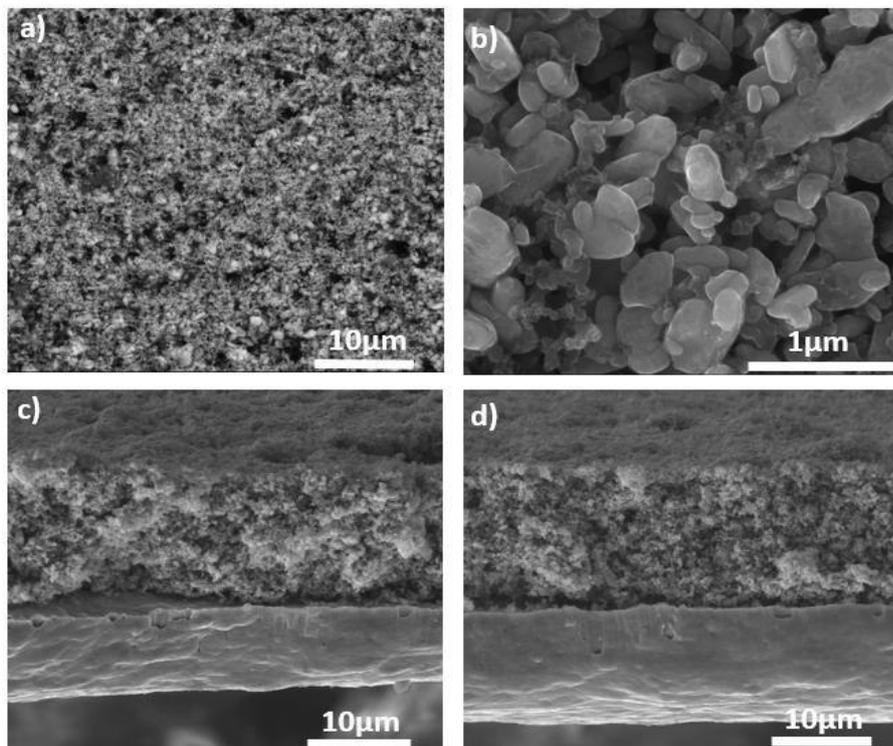
### 5.3.1 – Microscopia Eletrónica de Varrimento

A figura 18 mostra-nos imagens SEM das amostras. Na figura 18 a) as regiões mais claras correspondem a partículas de LFP e as mais escuras ao *binder* e substrato. Verifica-se uma distribuição tridimensional interligada e homogénea, tanto do material ativo como dos restantes elementos, não havendo presença de falhas e agregados.

Observa-se ainda a distribuição de espaços vazios (porosidade), importante para que o eletrólito possa penetrar e se difundir para regiões mais internas do elétrodo, aumentando as interações entre o elétrodo e o eletrólito.

Na figura 18 b) observam-se partículas em forma de haste, com dimensões entre os 0,2 $\mu$ m e os 1,9 $\mu$ m (partículas LFP) e ainda uma cobertura irregular do *binder* para estas partículas.

Os agregados que se observam são do material condutor e os espaços livres a volta deste devem-se à forma irregular das partículas de LFP, o que vai potenciar o contacto entre o material ativo e o eletrólito, importante para uma melhor performance da bateria.



**Figura 19** – Imagem SEM da amostra 2.25/DMPU/S.P. a) e a mesma amplificada b). Corte transversal das amostras 2.25/DMPU/S.P. c) e 2.25/NMP/S.P. d).

De modo a obtermos uma melhor comparação da influencia dos dois solventes em estudo (DMPU e NMP) na morfologia dos filmes produzidos, foi realizado um SEM transversal (“cross section”) de cada uma das amostras, 2,25/DMPU/S.P. e 2,25/NMP/S.P.

As figuras 18 c) e d) mostram-nos as imagens obtidas para as duas amostras. Pode-se concluir que não há grandes diferenças entre ambas. É perceptível uma distribuição homogénea e são novamente observáveis os espaços vazios ao longo da espessura do elétrodo.



### 5.3.2 – Condutividade Elétrica

A performance de baterias de íões-lítio é afetada pela sua condutividade elétrica e iónica, pelo que a sua otimização é fulcral.

O que vai conferir condutividade elétrica ao eletrodo é o material condutor escolhido. Este vai criar “caminhos” por onde os eletrões passarão, porém, este pode também obstruir os espaços vazios (“caminhos” para os íões). Um equilíbrio entre estes dois é o que se procura de modo a otimizar ao máximo a nossa bateria [31].

**Tabela 7** – Valores da condutividade elétrica para as diferentes amostras

Amostra	Valor da Condutividade (S/m)
2,25/DMPU	$16 \pm 2$
2,5/DMPU	$31 \pm 4$
2,25/NMP	$23 \pm 4$

Os valores obtidos (tabela 7) são aproximadamente igual em todas as amostras, o que nos diz que a rede elétrica nos compostos não será afetada pelo tipo de solvente e concentração, ou seja, a condutividade elétrica é independente do tipo de solvente e concentração.

A condutividade elétrica é afetada pela porosidade, porém, esta é aproximadamente igual para todas as amostras (72% - 79%), logo não terá influencia nestes resultados.

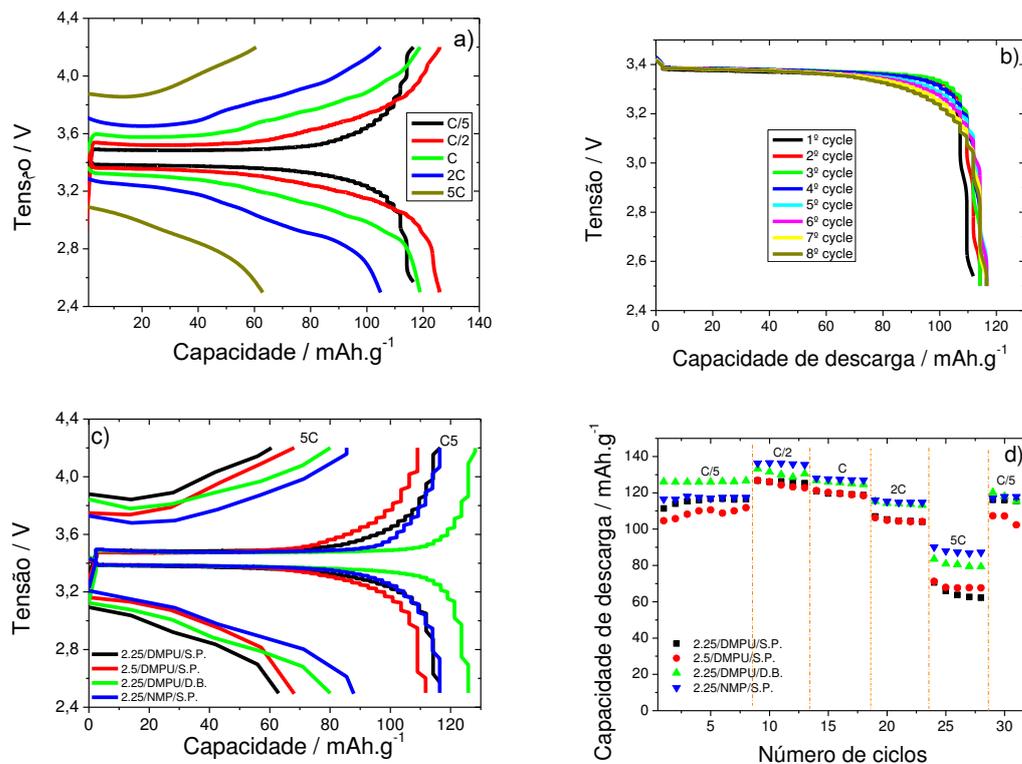
## 5.4 – Resultados Eletroquímicos

Na caracterização irão ser realizados vários testes com a finalidade de avaliar a capacidade, tempo de vida e estado eletroquímico da bateria. Os testes realizados são o tempo de vida da bateria, através de ciclos de carga e descarga, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria cíclica (CV).

Através dos testes de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica podemos ter um maior conhecimento sobre a cinética eletroquímica das amostras.

### 5.4.1 Ciclos de Carga e Descarga

A figura 19 apresenta-nos os testes de carga e descarga realizados entre os 2.5 e 4.2 V a diferentes taxas.



**Figura 20** - Perfil do 5º ciclo de carga e descarga à temperatura ambiente da amostra 2.25/DMPU/S.P. a taxas de C/5 a 5C a). Perfil de descarga para a amostra 2.25/DMPU/S.P. nos 8 primeiros ciclos, a uma taxa de C/5 b). Perfil de carga e descarga a taxas de C/5 e 5C para todas as amostras c). Performance de todas as amostras durante o processo de descarga, a taxas de C/5 a 5C d)



A figura 19 a) apresenta um perfil típico para partículas de LFP, caracterizado por um “plateau” entre os 3.2 e 3.6V, dependendo da taxa utilizada. Este “plateau” numa tensão próxima dos 3,4V indica-nos a presença de uma reação redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  através de uma transição de primeira ordem entre  $\text{LiFePO}_4$  e  $\text{FePO}_4$ . [32] É ainda observável uma queda ohmica quando a taxa de descarga é aumentada.

Conclui-se que as capacidades de descarga, para a amostra 2,25/DMPU/S.P. são de 117, 119 e 63  $\text{mAh.g}^{-1}$  a taxas de C/5, C e 5C respetivamente. O perfil observado é idêntico em todas as amostras.

Na performance cíclica (figura 19 b) as amostras apresentam um comportamento estável de descarga em que a diferença na tensão de descarga (V) é cerca de 0,05V a C/5 em função do numero de ciclos, o que indica uma boa cinética da reação redox.

A influencia do tipo de solvente, concentração e procedimento experimental, na performance de carga/descarga da bateria está refletida na figura 19 c), a taxas de C/5 e 5C.

Os valores da capacidade de descarga para as amostras 2,25/DMPU/S.P., 2,5/DMPU/S.P., 2,25/DMPU/D.B. e 2,25/NMP/S.P. são de 117, 112, 126 e 117  $\text{mAh.g}^{-1}$  para taxa C/5 e 63, 68, 80 e 88  $\text{mAh.g}^{-1}$  para taxa 5C, respetivamente.

As diferenças nos valores podem dever-se ao contacto entre o eletrólito e partículas LFP e/ou ainda à resistência da difusão iónica.

Na figura 19 d) não são observáveis grandes discrepâncias entre todas as amostras até à taxa C, acima desta existem pequenas diminuições na capacidade de descarga para todas as amostras. Isto pode dever-se ao aumento da resistência elétrica e também a limitações do processo de difusão [33].

A diferença observável entre C/5 e C/2 deve-se à formação do SEI nos primeiros ciclos e/ou também a uma reação paralela de oxidação do substrato (Al) provocada pela degradação do  $\text{LiPF}_6$  durante a carga.

É ainda de notar o alto valor da recuperação da capacidade de descarga de todas as amostras na ultima taxa C/5, que demonstra uma baixa perda de capacidade após os testes.

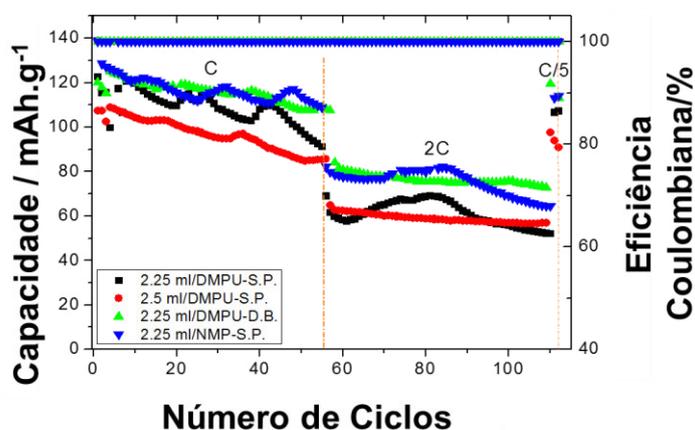
Estas excelentes performances eletroquímicas só são possíveis se houverem rápidas reações e cinética de difusão iónica das partículas de LFP e ainda bom contacto elétrico entre o eletrodo e o substrato.



O gráfico da figura 20 mostra-nos a estabilidade cíclica de todas as amostras a taxas de C e 2C para mais de 50 ciclos para cada taxa. É possível observar que todas as amostras apresentam boa estabilidade com reduzida perda de capacidade, independentemente da taxa.

**Tabela 8** – Valores da capacidade de descarga inicial e após 50 ciclos, perda de capacidade (2-50 ciclos) e da retenção de capacidade para as amostras de todos os tipos de elétrodos produzidos, medidos a temperatura ambiente

Capacidade, perda de capacidade e retenção de capacidade	2,25/DMPU/S.P.	2,5/DMPU/S.P.	2,25/DMPU/D.B.	2,25/NMP/S.P.
Capacidade de Descarga inicial ( $\pm 3$ ) mAh.g <sup>-1</sup>	69	65	84	82
Capacidade de descarga ao 50º ciclo ( $\pm 3$ ) mAh.g <sup>-1</sup>	52	57	73	65
Perda de Capacidade: 2-50 ciclos (%)	20	11	12	23
Retenção de Capacidade após 50 ciclos (%)	44	51	58	55



**Figura 21** – Capacidade de descarga dos diferentes cátodos às taxas de C e 2C.

A redução do valor da capacidade para a taxa C pode dever-se à perda de contactos elétricos entre o material ativo e o material condutor, bem como com o coletor de corrente. A eficiência coulombiana (CE), que traduz a reversibilidade do processo de carga e descarga é próximo de 100% para todas as amostras.



Podemos observar mais comparativamente as amostras na tabela 8, que nos indica que a amostra com menor perda de capacidade é a 2,5/DMPU/S.P (perda de 11% ao longo de 50 ciclos) e a que apresenta melhores resultados ao nível da retenção de capacidade é a 2,25/DMPU/D.B.

As pequenas diferenças observáveis entre as amostras ao nível da perda de capacidade e retenção de capacidade podem dever-se à diferença de valores de condutividade.

Através de uma análise mais global, concluímos que os cátodos DMPU/S.P. apresentam-se mais estáveis e com valores excelentes de retenção da capacidade, estando assim em vantagem, em relação aos outros para uma bateria de ião-lítio.

#### 5.4.2 – Espectroscopia de Impedância

Sendo que a amostra 2,25/DMPU/S.P. apresenta uma baixa polarização eletroquímica, esta foi escolhida para efetuar medições EIS, realizadas num intervalo de frequências de 1MHz e 10 mHz (Fig. 21). Este estudo vai servir para estudar os processos cinéticos e perceber os mecanismos de perda de capacidade deste material.

A Figura 21 ilustra as curvas EIS antes e depois de 10 ciclos de carga/descarga a taxas de C/5, num circuito equivalente ao de uma bateria.

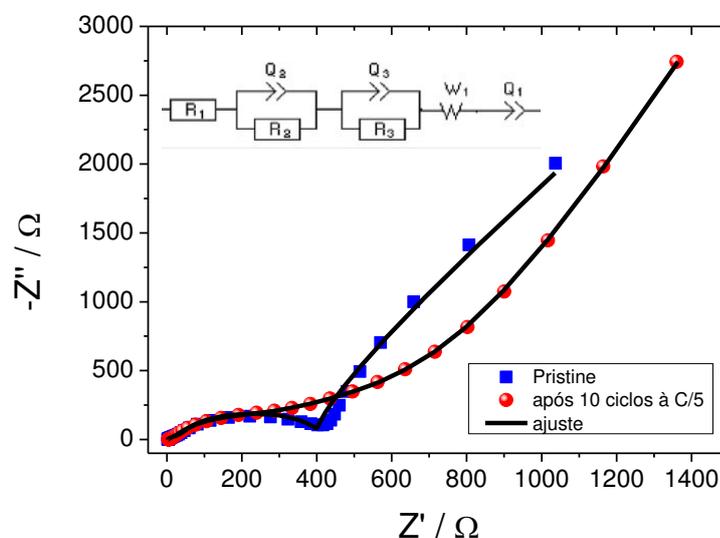


Figura 22 - Curvas de Espectroscopia de para a amostra 2.25/DMPU/S.P. antes e após a ciclagem e o respetivo circuito equivalente



No gráfico pode-se verificar um “alargamento” dos semicírculos, em altas e médias frequências, na curva após os ciclos de carga/descarga, em comparação com a curva antes dos ciclos.

No esquema inserido na figura 21 está representado o circuito elétrico equivalente da bateria. Este vai descrever os fenómenos ocorridos nos cátodos de LFP.

No gráfico verifica-se, na gama de altas frequências uma resistência,  $R_1$ , que representa a resistência criada pelo eletrólito. Na gama de médias frequências podemos observar  $R_2$  que é a resistência de contacto do filme (i.e. a resistência que os iões de lítio encontram na migração pelo SEI e  $R_3$ , referente à resistência da reação de transferência de cargas, atribuída ao processo de intercalação do lítio ( $R_{ct}$ ). Por fim, nas baixas frequências, uma linha ligeiramente inclinada que representa a Impedância de *Warburg*, associada à difusão dos iões  $Li^+$  nos cátodos de LFP.

Na tabela 9 são apresentados os valores de  $R_1$ ,  $R_2$ , SEI e  $R_3$ , CT para a amostra 2,25/DMPU/S.P. antes e após os ciclos de carga/descarga.

**Tabela 9** – Valores de Resistência obtidos através do circuito equivalente, representando a amostra 2,25/DMPU/SP, antes e após a ciclagem.

Ciclagem	$R_1 / \pm 2 \Omega$	$R_{2,SEI} / \pm 2 \Omega$	$R_{3,CT} / \pm 2 \Omega$	$R_{Total} / \Omega$
Antes	3.2	36	341	380.2
Após	7.2	128	603	738.2

Os resultados da tabela 9 mostram-nos valores aproximadamente iguais para  $R_1$ , que se deve à utilização do mesmo eletrólito. As diferenças em  $R_{2,SEI}$  pode dever-se à interferência do contra elétrodo de Li [34]. O aumento de  $R_{3,CT}$  poderá ser consequência de uma possível quebra de contacto entre o material ativo e material condutor (má distribuição local dos componentes).

A partir destes resultados iremos calcular o coeficiente de difusão do ião  $Li^+$  ( $D_{Li^+}$ ) da nossa amostra, antes e após os 10 ciclos. Este coeficiente pode ser calculado através da expressão:

$$D_{Li} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w \sigma_w^2} \quad (8)$$

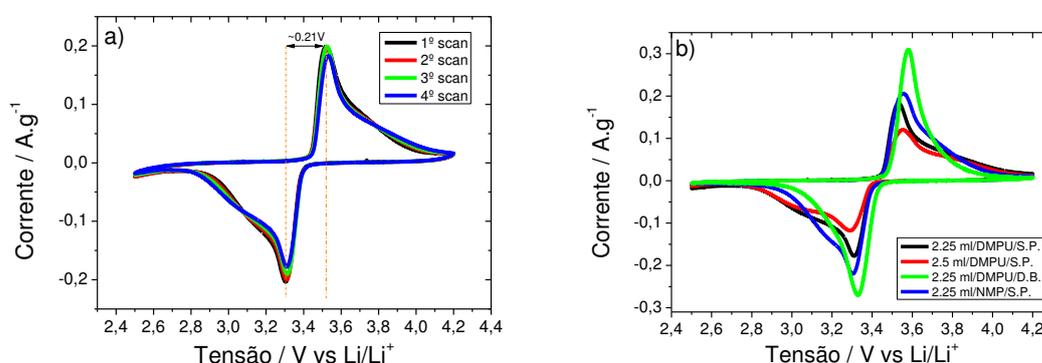
$$Z' = R_1 + R_{2,SEI} + R_{3,ct} + \sigma_w W^{-1/2} \quad (9)$$

Onde  $R$  é a constante dos gases perfeitos,  $T$  é a temperatura absoluta,  $A$  a área superficial do cátodo,  $n$  o número de elétrons por molécula durante oxidação,  $F$  a constante de Faraday,  $C$  concentração de  $\text{Li}^+$ ,  $\sigma\omega$  o fator de Warburg,  $R_1$  resistência do eletrólito,  $R_{2,\text{SEI}}$  resistência formação do SEI,  $R_{3,\text{CT}}$  resistência de transferência de cargas e  $W$  frequência angular [35].

O  $D_{\text{Li}^+}$  da nossa amostra, antes e após os 10 ciclos, é de  $0,13 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $0,31 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valores similares aos obtidos em filmes convencionais. É de observar o aumento da difusão após os ciclos de carga/descarga.

### 5.4.3 Voltametria Cíclica

Nos testes de CV (figura 22) temos os quatro primeiros ciclos da amostra 2,25/DMPU/S.P. (figura 22 a) e a comparação de todas as amostras no 5º ciclo do teste.



**Figura 23** - Curvas de voltametria cíclica para a amostra 2,25/DMPU/S.P. em função do número de testes a) e para todas as amostras ao quinto teste b).

Destes dois gráficos podemos, primariamente, analisar os picos da figura 22 a) e verificar a existência de um só par oxidação/redução, para qualquer ciclo. Este pico corresponde ao par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  [36]. A pequena diferença entre os dois picos ( $\sim 0,21\text{V}$ ) indica-nos uma baixa polarização eletroquímica.

Na figura 22 b) temos uma boa sobreposição de todos os gráficos, com picos idênticos e valores muito próximos. Podemos aqui diferenciar a amostra 2,25/DMPU/S.P. que apresenta uma diferença de potencial (DDP) mais baixa, ou seja, tem uma polarização eletroquímica mais baixa.

#### 5.4.4 – Resultados Eletroquímicos da *Full-cell*

As baterias completas foram montadas com o cátodo produzido neste trabalho com C-LiFePO<sub>4</sub> e solvente DMPU. O ânodo escolhido tem como material ativo a grafite, DMPU como solvente e foi impresso pela técnica *screen printing*.

A figura 23 mostra-nos o perfil de tensão (figura a) e a capacidade da bateria (figura b).

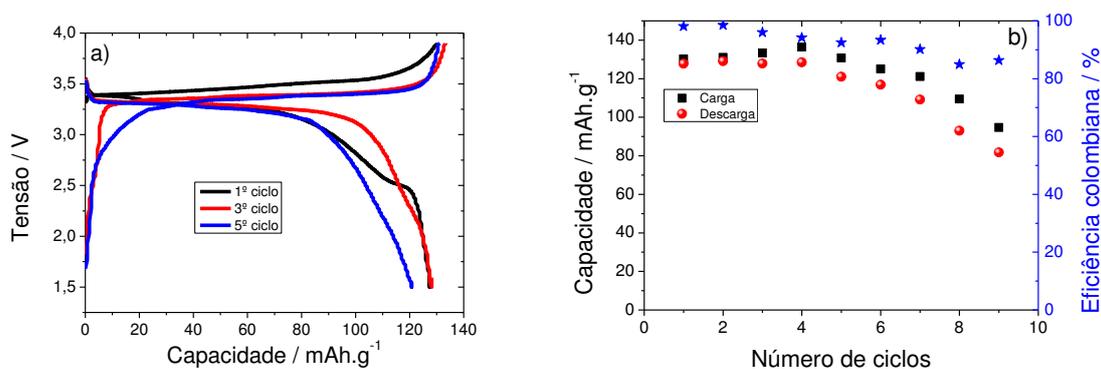


Figura 24 - Perfil de tensão a) e capacidade b) da *full battery*.

As curvas de carga/descarga indicam-nos a ocorrência de uma pequena polarização e uma linha “plateau” nos 3,25V, já estimada na análise dos cátodos, refletindo o processo global:



O formato das curvas mantém-se inalterada ao longo dos ciclos, porém existe uma pequena diminuição na capacidade. Esta diminuição pode estar associada à formação do SEI e a sua qualidade em cada elétrodo, ou ainda a ocorrência de uma reorganização estrutural aquando da ciclagem. A capacidade de descarga passa de 127 mAh.g<sup>-1</sup> para 81 mAh.g<sup>-1</sup> após 9 ciclos, representando uma taxa de retenção de 64%.

Estes resultados mostram que estes elétrodos, produzidos com LFP e grafite (cátodo e ânodo, respetivamente) com base o solvente DMPU e impressos pela técnica *screen printing* são completamente apropriados para a produção de baterias impressas.



## CAPÍTULO 6 – Reciclagem de Baterias

As baterias de ião-lítio têm na sua composição materiais não muito amigos do ambiente. Por isso, é necessária a existência de mecanismos para a correta eliminação desses materiais, para que os mesmos não contaminem o meio ambiente.

Mais do que esses mecanismos, é ainda mais benéfica a existência de mecanismos de reciclagem das mesmas. A reciclagem das baterias vai, por um lado impedir que os resíduos de baterias usadas acabem mal depositadas no lixo e ainda reduzir a produção de novas baterias e de novos compostos nocivos para o meio ambiente. Não existe ainda nenhuma legislação que controle a reciclagem das baterias de ião-lítio como, por exemplo, para as baterias de chumbo e ácido.

Antigamente, quando se falava em reciclagem destas baterias falava-se em reaproveitar os seus componentes para novas baterias e/ou venda dos mesmos, nomeadamente o chumbo, que ainda daria algum retorno monetário [37][38].

Hoje em dia a reciclagem já não passa só por desmantelar as mesmas e reaproveitar os componentes. Além deste tipo de reciclagem temos também o reaproveitamento da bateria para outras utilidades. Aqui temos como exemplo as baterias dos carros. Estas quando chegam ao fim de vida possuem ainda 80% da sua capacidade [37]. Esta capacidade restante ainda pode ser aproveitada para áreas que não necessitem de baterias tão potentes.

Porém, o desenvolvimento de aplicabilidades para uma segunda vida das baterias ainda está num processo muito inicial, devido à variedade de tipos de baterias que existem, onde cada tipo teria de ter uma aplicabilidade própria, ou seja, não existe nenhuma aplicabilidade geral, para todo o tipo de baterias [39].

Existe então um conjunto de quatro R's no que diz respeito a baterias usadas: a sua reparação, reconstrução, reabilitação e reciclagem [39].

Este conjunto é quase como que uma linha de verificação. A bateria usada é coletada e transportada para a empresa que as irá avaliar. Numa primeira triagem filtram-se as baterias que podem ser reparadas e reconstruídas. Um processo fulcral e subvalorizado é a reparação e acondicionamento das baterias. Assim, primeiro é avaliada a possibilidade de as reparar.



De seguida a bateria é desmontada e os seus módulos e células separadas. Estes são depois submetidos a testes de caracterização. Os que não passarem nestes testes seguem depois para reciclagem, enquanto que os outros serão reparados e formarão uma nova bateria. As células e/ou módulos que não passaram nos testes são divididas em vários grupos, segundo a sua capacidade, uma vez que a capacidade da bateria será limitada pela célula com menor capacidade [39]. As células com a mesma capacidade irão depois formar novos módulos que serão depois reutilizados para novas aplicabilidades.

Estas baterias renovadas serão então reabilitadas para uma “segunda vida”. Com o exemplo das baterias dos carros, que chegam ao fim de vida com ainda 80% da sua capacidade. Esta capacidade será então reaproveitada para outras aplicabilidades que requerem baterias com capacidades mais reduzidas. Caso as baterias já não sejam possíveis de recuperar, procede-se então à sua reciclagem.

Existem, nas baterias de ião-lítio, vários materiais que podem ser reciclados, como o lítio, cobalto, magnésio, níquel, alumínio, cobre, aço e plásticos [39]. Porém, o custo da sua reciclagem, por vezes não compensa os ganhos. Há, no entanto, métodos para extrair os metais usando altas ou baixas temperaturas. Usando as altas temperaturas as células irão ser derretidas, conseguindo-se assim extrair as matérias primas. Este processo permite retirar metais como o cobalto, níquel e cobre, enquanto que o lítio e o alumínio irão também derreter com o resto dos materiais, podendo ser posteriormente recuperados, porém, com processos mais dispendiosos. Com o processo de baixas temperaturas, as células são congeladas usando processos criogénicos e depois serão trituradas. Os materiais podem depois ser separados por uma série de filtros ou outras técnicas de separação [39]. Esta técnica utiliza muito menos energia do que as altas temperaturas.

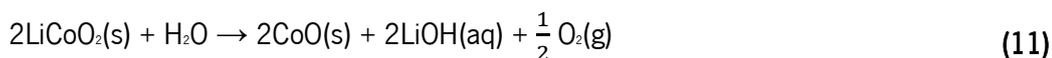
Existe ainda uma técnica alternativa, que visa à reciclagem a temperaturas ambiente e a uma maior recuperação dos componentes [40].

A primeira parte do processo consiste no desmantelamento mecânico das células. Estas são contidas num ambiente inerte, de atmosfera seca, evitando o contacto com vapor de água, o qual iria hidrolisar o eletrólito, e ainda reduzindo o impacto de possível curto-circuito. De seguida procede-se a extração do eletrólito. Este encontra-se disperso pelos poros dos elétrodos e separador. Porém, pode ser extraído imergindo-os num solvente adequado, durante algumas horas.



Após a separação deste dos resíduos sólidos, o solvente pode ser recuperado através de evaporação a pressões reduzidas, deixando apenas eletrólito puro. O principal requisito na escolha do solvente é o seu ponto de ebulição a pressões reduzidas, que deve ser cerca de 80°C (abaixo da temperatura de decomposição do sal de lítio). O terceiro passo é a dissolução dos elétrodos. Estes são “fundidos” usando um polímero ligante (PVDF) disperso num solvente. Este processo pode ser revertido imergindo a célula em solvente, sendo depois agitado e aquecido até cerca de 50°C. O polímero vai-se redissolver, separando as partículas do elétrodo das partículas residuais (neste caso cobre, alumínio, aço e plástico). As partículas do elétrodo são filtradas da solução ligante, que é depois concentrada de modo a que se possa no fim recuperar o solvente para reuso [40].

O ultimo passo é, neste caso, a redução do cobalto, uma vez que o estudo realizado foi numa célula ICR18650 [40]. As partículas residuais do elétrodo são óxido de lítio e cobalto e um ou mais tipos de carbono, que antes de poderem ser reutilizados precisam de ser separados. De modo a evitar a adição de químicos ao sistema, é feita uma redução eletroquímica. O cobalto (III) é reduzido para Cobalto (II), o lítio liberta-se da estrutura sólida e forma-se oxigénio no contra elétrodo [40]:



Esta última técnica, por não utilizar qualquer tipo de variação de temperatura extrema, será mais economicamente viável.



## CAPÍTULO 7 – Conclusão e Trabalho Futuro

Este trabalho tinha por objetivos o estudo das variáveis: técnicas de impressão (*Screen Printing* e *Doctor Blade*), tipo de solvente (NMP e DMPU) e ainda a concentração do solvente (2,5 e 2,25 mL/g de PVDF).

Em termos reológicos, a solução polímero-ligante PVDF/DMPU apresenta um pseudoplasticidade mais pronunciada do que o PVDF/NMP. As cadeias de PVDF apresentam maior interligação e/ou interações polímero-polímero maiores no solvente DMPU.

As tintas de 2,25 mL e 2,5 mL de solvente possuem uma viscosidade de 3 e 2 Pa.s respetivamente para um taxa de corte de 100/s, o que lhes permite serem impressas por ambas as técnicas. Os elétrodos impressos apresentam uma distribuição homogénea de todos os componentes (material ativo, condutor e polímero-ligante) independentemente do solvente, concentração ou técnica de impressão. Isto foi verificado em imagens de SEM superficiais e transversais. As tintas com 2,25 mL de DMPU e impressas por *screen printing* têm uma capacidade de descarga de 52 mAh.g<sup>-1</sup> a uma taxa de 2C após 45 ciclos de carga/descarga, com uma capacidade de retenção de 44%. A bateria montada apresenta uma capacidade de descarga e de retenção de 81 mAh.g<sup>-1</sup> e 64%, respetivamente, após 9 ciclos.

A excelente performance eletroquímica verificada nos cátodos estudados mostra que as tintas preparadas com LFP como material ativo são ótimas escolhas para a produção de baterias impressas com solvente mais amigo do ambiente.

Este estudo, associado com o estudo da otimização dos ânodos e com a produção de baterias completas, vem dar um grande avanço na área de estudo de baterias impressa.



## 7.1 Trabalho Futuro

Sendo esta uma área recente de investigação, ainda existem muitos aspetos a melhorar. No que diz respeito às tintas, é necessário encontrar novos materiais, de modo a melhorar a performance das baterias.

Ainda dentro dos componentes, o eletrólito e os separadores carecem de mais investigação e melhoramentos. Tal como referido anteriormente, o desenvolvimento de um eletrólito sólido poderia melhorar tanto a performance da bateria como a produção das mesmas, sendo que estas passariam a ser totalmente impressas.

Embora neste trabalho seja já introduzido um solvente mais amigo do ambiente, há ainda espaço para a descoberta de outros solventes ainda mais “verdes” e que possam até ser mais economicamente viáveis.

À parte do aperfeiçoamento dos componentes da bateria, os processos de manufatura em grande escala estão ainda muito subdesenvolvidos. A criação de mecanismos de produção, de baterias impressas, em grande escala é algo a ter em conta num futuro próximo pois sem o seu avanço estas baterias nunca conseguirão ser economicamente viáveis, comparando com as convencionais. Mesmo em dispositivos eletrónicos onde as baterias convencionais não conseguem ser uma opção, o custo de produção dos mesmos, atualmente, seria muito superior ao desejado.



## CAPÍTULO 8 - Bibliografia

- [1] A. Gören, C. M. Costa, M. M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, “State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 83, p.333–345, 2015.
- [2] R. E. Sousa, C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, “Advances and Future Challenges in Printed Batteries,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 21, p.3539–3555, 2015.
- [3] D. Miranda, “Processamento e caracterização de nano compósito de poli (fluoreto de vinilideno) dopado com nano partículas de prata”
- [4] F. M. Smits, “Measurement of Sheet Resistivities with the Four - Point Probe,” *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 37, no. 3, p.711–718, 1958.
- [5] L. M. Aleixo, “Voltametria : Conceitos e Técnicas,” *Chemkeys*, 2003.
- [6] A. Gören *et al.*, “High performance screen-printed electrodes prepared by a green solvent approach for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 334, p.65–77, 2016.
- [7] D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C.R. McElroy S. Abou-Shehada and P. J. Dunn, “CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents”, *Green Chem.*, vol 18, p.288-296, 2016.
- [8] A. Mouret, L. Leclercq, A. Muhlbauer, V. Nardello-Rataj, “Eco-friendly solvents and amphiphilic catalytic polyoxometalate nanoparticles: a winning combination for olefin epoxidation”, *Green Chem.* 16, p.269 - 278, 2014.
- [9] A.M. Gaikwad, A.C. Arias, D.A. Steingart, “Recent Progress on Printed Flexible Batteries: Mechanical Challenges, Printing Technologies, and Future Prospects”, *Energy Technol.* vol. 3, p.305-328 2015.
- [10] S. Ahson, M. Ilyas, “RFID Handbook: Applications, Technology, Security, and Privacy”, *CRC Press, Boca Raton*, 2008.
- [11] P. H. Raghu Das , “RFID Forecasts, Players and Opportunities 2014-2024”, *IDTechEx*, 2014.
- [12] T. M. Jurgensen, S. B. Guthery, “Smart Cards: The Developer’s Toolkit”, *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ*, 2002.



- [13] a) L. Margetts, R. Sawyer, "Contin. Educ. Anaesth. Crit. Care Pain", *vol. 7*, p.171 –176; b) M. R. Prausnitz, R. Langer, "Nat. Biotechnol.", *vol. 16*, p.1261 –1268, 2008.
- [14] G. Baura, "Medical Device Technologies: A Systems Based Overview Using Engineering Standards", *Academic Press, San Diego, CA*, 2012.
- [15] J. Fraden, "Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications", *Springer, Berlin*, 2010.
- [16] P. Harrop, H. Zervos, "Batteries, Supercapacitors, Alternative Storage for Portable Devices 2009-2019", *IDTechEx*, 2010.
- [17] C. Namjun, S. Seong-Jun, K. Sunyoung, K. Shiho, Y. Hoi-Jun, "Solid- State Circuits Conference", *Proceedings of the 31st European*, p.279 –282, 2005.
- [18] R. Tessier, D. Jasinski, A. Maheshwari, A. Natarajan, X. Weifeng, W. Burleson, "IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst.", *vol. 13*, p.1190-1199, 2005.
- [19] J. Wu, K. S. Paudel, C. Strasinger, D. Hammell, A. L. Stinchcomb and B. J. Hinds, "Programmable transdermal drug delivery of nicotine using carbon nanotube membranes", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, *vol. 107*, p.11698-11702, 2010.
- [20] K.-Y. Kang, Y.-G. Lee, D.O. Shin, J.-C. Kim, K. M. Kim, "Performance improvements of pouch-type flexible thin-film lithium-ion batteries by modifying sequential screen-printing process", *Org. Chem. Front*, *vol. 138*, p.294-301, "2014.
- [21] P. Anastas, N. Eghbali, "Green Chemistry: Principles and Practice", *Chem. Soc. Rev.*, *vol. 39*, p.301-312, 2010.
- [22] R.K. Henderson, C. Jimenez-Gonzalez, D.J.C. Constable, S.R. Alston, G.G.A. Inglis, G. Fisher, J. Sherwood, S.P. Binks, A.D. Curzons, "Expanding GSK's solvent selection guide – embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry", *Green Chem. no. 13*, p.854–862, 2011.
- [23] A. Mouret, L. Leclercq, A. Muhlbauer, V. Nardello-Rataj, "Eco-friendly solvents and amphiphilic catalytic polyoxometalate nanoparticles: a winning combination for olefin epoxidation" *Green Chem.*, *no. 16*, p.269–278, 2014.
- [24] "Thin-Film and Printed Batteries Markets 2014-2021," *NanoMarkets, LC*, 2014.



- [25] C. Zhao, C. Wang, R. Gorkin, S. Beirne, K. Shu, and G. G. Wallace, "Three dimensional (3D) printed electrodes for interdigitated supercapacitors," *Electrochem. commun.*, vol. 41, p.20–23, 2014.
- [26] W. F. Smith, "Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais," 3ª ed., *McGraw-Hill, Amadora*, 1998.
- [27] C. Faustino, A. F. Bettencourt, A. Alfaia, and L. Pinheiro, "Introducing students to rheological classification of foods, cosmetics, and pharmaceutical excipients using common viscous materials," *J. Chem. Educ.*, vol. 92, no. 5, p.936–939, 2015.
- [28] B.-Y. Chang, S.-M. Park, "Electrochemical Impedance Spectroscopy" *Annu. Rev. Anal. Chem.*, no 3, p.207–29, 2010
- [29] Bio-Logic Science Instruments, "Protocols for studying intercalation electrodes materials : Part I : Galvanostatic cycling with potential limitation ( GCPL )," *Bio-Logic Sci. Instruments*, p.1–5.
- [30] et al. Sousa, R.E., "High performance screen printable lithium-ion battery cathode ink based on C-LiFePO<sub>4</sub>," *Electrochim. Acta*, vol. 196, p.92–100, 216AD.
- [31] et al. Zacharias, N.A., "Direct Measurements of Effective Ionic Transport in Porous Li-Ion Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, p. A306–A311, 2013.
- [32] Y.-H. Nien, J.R. Carey, J.-S. Chen "Physical and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors", *Journal of Power Sources*, vol. 193, p.822–827, 2009.
- [33] C. Wang, J. Hong, "Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials: The Determining Factors for High Rate Performance." *Electrochem. Solid-State Letters*, vol. 10, p.A65–A69, 2007.
- [34] et al. Guo, J., "Cyclability study of silicon–carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 56, p.3981–3987, 2011.
- [35] et al Feng, K., "Synthesis and electrochemical properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(P<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode materials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, p.19469–19475, 2015.
- [36] C.H. Mi, X.G. Zhang, H.L. Li, "Electrochemical behaviors of solid LiFePO<sub>4</sub> and Li<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.01</sub>FePO<sub>4</sub> in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous electrolyte," *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 602, p.245–254, 2007.



- [37] A. Perner, J. Vetter, "Lithium-ion batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles.", *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles Energy*, p.173-190, 2015.
- [38] E. Gies, "Lazarus batteries," *Past Exp. shapes ongoing neural patterns Lang.*, vol. 526, p. S100–S101, 2015.
- [39] J. Warner, "The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design", *XALT Energy, Midland, MI, USA*, 2015.
- [40] M. J. Lain, "Recycling of lithium ion cells and batteries," *J. Power Sources*, vol. 97–98, p. 736–738, 2001.