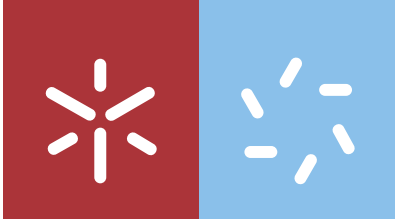




Maria Inês Fernandes Monteiro

Novos elétrodos para baterias de ião de lítio
com propriedades “thermal shutdown”

Universidade do Minho
Escola de Ciências





Universidade do Minho

Escola de Ciências

Maria Inês Fernandes Monteiro

**Novos elétrodos para baterias de ião de
lítio com propriedades “thermal
shutdown”**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise
Química

Trabalho efetuado sob a orientação do

Doutor Renato Gonçalves

Doutor Carlos Costa

outubro de 2023

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

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

Agradecimentos

A minha dissertação de Mestrado é o culminar de dois anos de experiência, que contribuíram para a minha formação pessoal e crescimento profissional, pelo que não poderia deixar de agradecer a todos os que me ajudaram e apoiaram ao longo deste percurso.

Começo por expressar a minha gratidão aos meus orientadores pela oportunidade de realizar este trabalho. Primeiramente ao Doutor Renato Gonçalves, meu orientador, pela manifestação de apoio e disponibilidade, pelo aconselhamento assertivo e pelo estímulo permanente, que muito contribuíram para me ajudar neste desafio de forma a melhorar com profundidade e clareza a realização deste trabalho. Ao Doutor Carlos Costa, meu coorientador, pela disponibilidade, apoio e incentivo e pelo qual tive um enorme privilégio de aprender.

Ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez por me dirigir e pela oportunidade única da receção em Bilbao e já agora o meu sincero reconhecimento aos profissionais do BCMaterials, tanto do ponto de vista da integridade académica, mas também pela ética científica. Um especial agradecimento ao Doutor Arkaitz Fidalgo e ao Doutor Roberto Fernández.

Ao grupo de investigação ESM, particularmente aos meus parceiros das baterias, que se tornaram mais que simples colegas, por me ensinarem que coisas incríveis nunca são feitas por uma única pessoa, mas por uma equipa.

À minha mãe, e às minhas irmãs, pelo amor incondicional, espírito de união e por me inspirarem e ajudarem sempre com as melhores palavras.

Ao Bruno que foi sem dúvida a pessoa mais importante nesta etapa do ensino superior, por todo o amor e conexão e por me lembrar todos os dias que nunca estamos prontos, que apenas devemos começar, porque a consistência é mais importante que a perfeição e que com pequenos passos todos os dias realizamos o impossível.

“Where focus goes, energy flows”

Tony Robbins

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

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

Título: Novos elétrodos para baterias de íão de lítio com propriedades “thermal shutdown”.

Resumo

As baterias de íão lítio (LIBs) são um dos sistemas de armazenamento de energia eletroquímica mais eficientes, sendo atualmente o sistema de armazenamento mais utilizado para uma variedade de aplicações. No entanto, com o aumento da densidade de energia, os riscos de segurança, incêndio e explosão, têm se tornado também crescentes e a frequência com que ocorrem os acidentes em todo o mundo relembram que a segurança é um requisito essencial.

A utilização dos dispositivos externos de segurança nem sempre se demonstram eficazes nas condições reais de trabalho e, portanto, têm sido investigados mecanismos de segurança que atuem dentro da própria célula da bateria, para mitigar a fuga térmica. Neste contexto os elétrodos *thermal shutdown* demonstram ser uma solução promissora para este problema, dada a sua alta confiabilidade, baixo custo e facilidade de fabricação e implementação na indústria.

Neste trabalho é concebido pela primeira vez um cátodo com propriedades *thermal shutdown*, recorrendo á incorporação de diferentes percentagens (2,5%, 5,0% e 7,5%) de microsferas termoplásticas Expancel®, na pasta catódica, onde foi utilizado como polímero aglutinante o poli(fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno-clorofluoroetileno (PVDF-TrFE-CFE), aditivo condutor o negro de fumo (C45) e como material ativo o lítio fosfato de ferro (LFP). Estas microsferas expandem com o aumento da temperatura (80-95 °C), permitindo assim a desagregação dos componentes do cátodo.

Nos resultados obtidos verificou-se uma boa dispersão das microsferas nos cátodos e a existência de fissuras nos que apresentam maior quantidade de microsferas. A adição das microsferas não induz a alterações significativas na estrutura química nem na estabilidade térmica dos cátodos, no entanto, afetam o desempenho eletroquímico. A uma temperatura de risco, aos 90 °C, as partículas que integram o eletrodo são na sua maioria desconectadas nos cátodos com as microsferas, devido à sua expansão volumétrica, o que desliga de forma efetiva a bateria, contrariamente ao cátodo convencional, que apesar das dificuldades na inserção/desinserção do lítio continua a funcionar, representando potencial risco de segurança.

Em conclusão, neste trabalho foi desenvolvido um novo eletrodo sensível à temperatura, onde com a adição de apenas 2,5% das microsferas é exibido não só um melhor desempenho de ciclagem á temperatura ambiente, mas também o efeito de *thermal shutdown* aos 90 °C.

Palavras-chave: Baterias de íão de lítio, segurança, PVDF-TrFE-CFE, elétrodos, *thermal shutdown*.

Title: New electrodes for lithium-ion batteries with thermal shutdown properties.

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) represent one of the most efficient electrochemical energy storage systems and are currently the most widely used energy storage system for several applications. However, with an increase in energy density, the safety risks, fire, and explosion, have also grown and with them the frequency at which accidents occur around the world, reminding the essential role of safety requirements.

The use of external safety devices is not effective in real working conditions and, therefore, safety mechanisms that act within the battery cell itself have been investigated to mitigate thermal runaway. In this context, thermal shutdown electrodes are a promising solution to this problem, given their high reliability, low cost, and ease of manufacturing and implementation in the industry.

In this work, a cathode with thermal shutdown properties is designed for the first time, incorporating different percentages (2.5%, 5.0% and 7.5%) of Expancel® thermoplastic microspheres in the cathodic composition, where the polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene (PVDF-TrFE-CFE) has been used as a polymer binder, carbon black (C45) as conductive additive and lithium iron phosphate (LFP) as active material. These microspheres expand with an increase of the temperature (80-95 °C) inducing the disaggregation of the cathode components.

The results showed a good dispersion of microspheres in the cathodes and cracks in those with the largest quantity of microspheres. The addition of microspheres does not induce significant changes in the chemical structure or thermal stability of the cathodes, however they affect the electrochemical performance. At a risk temperature of 90 °C, the particles that make up the electrode are mostly disconnected in the cathodes with the microspheres, due to their volumetric expansion, which effectively disconnects the battery, contrary to the conventional cathode, which despite the difficulties in inserting/disinserting lithium continues to function, representing a potential safety risk.

In conclusion, a new temperature-sensitive electrode has been developed, in which the addition of just 2.5% microspheres, not only leads to a better cycling performance of the battery at room temperature, but also leads to a thermal shutdown at 90 °C.

Keywords: Lithium-ion batteries, safety, PVDF-TrFE-CFE, electrodes, thermal shutdown.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de abreviaturas e símbolos	xii
1. Introdução.....	1
1.1. Sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos.....	2
1.2. Baterias de ião lítio	5
1.2.1. Funcionamento	6
1.2.2. Componentes dos elétrodo	8
1.3. Segurança nas baterias de ião lítio.....	10
1.3.1. Perigos nas baterias de ião lítio	10
1.3.2. Sistemas de controlo e segurança	12
1.4. Objetivos	13
2. Estado de arte	14
2.1. Instabilidade dos componentes das baterias de ião de lítio	14
2.1.1. Mecanismo de fuga térmica.....	17
2.1.2. Acidentes nas baterias de ião de lítio	19
2.2. Segurança a nível da célula para mitigar a fuga térmica	21
2.2.1. Desafios atuais.....	23
2.2.2. Elétrodo	24
2.3. Microsf	25
3. Materiais e Métodos Experimentais	28
3.1. Procedimento Experimental	28
3.1.1. Preparação dos cátodos	29
3.1.2. Montagem de <i>half-cells</i>	31
3.2. Técnicas de caracterização	32
3.2.1. Caracterização morfológica.....	32
3.2.1.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento	32
3.2.2. Caracterização química	33
3.2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier.....	33
3.2.3. Caracterização térmica.....	34
3.2.3.1. Análise termogravimétrica	34
3.2.4. Condutividade elétrica	36

3.2.5.	Caracterização eletroquímica.....	37
3.2.5.1.	Espetroscopia de impedância eletroquímica	37
3.2.5.2.	Voltametria Cíclica	39
3.2.5.3.	Ciclos de carga descarga	40
4.	Resultados e Discussão.....	42
4.1.	Caracterização Morfológica	42
4.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varrimento	42
4.2.	Caracterização química	44
4.2.1.	Espetroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier	44
4.3.	Caracterização térmica	46
4.3.1.	Análise termogravimétrica	46
4.4.	Condutividade elétrica	48
4.5.	Comportamento eletroquímico.....	50
4.5.1.	Ciclos de Carga e Descarga.....	50
4.5.2.	Espetroscopia de impedância eletroquímica.....	53
4.6.	Estudo do efeito de <i>thermal-shutdown</i>	54
4.6.1.	Microscopia Eletrônica de Varrimento	55
4.6.2.	Espetroscopia de impedância eletroquímica.....	56
4.6.3.	Voltametria Cíclica.....	58
4.6.4.	Ciclos de carga descarga.....	60
5.	Conclusão	63
6.	Referências	65

Índice de Figuras

Figura 1.1: Classificação das diferentes tecnologias de armazenamento de energia.....	2
Figura 1.2: Representação esquemática dos sistemas de armazenamento de energia eletroquímica; (a) Bateria convencional (célula de Daniels), (b) Célula de fluxo redox e (c) Pseudocondensador.....	3
Figura 1.3: Gráfico de Ragone com os vários dispositivos de armazenamento de energia e comparação da potência específica ($W.kg^{-1}$) em função da energia específica ($Wh.kg^{-1}$). Ambos os eixos estão apresentados na escala logarítmica.	4
Figura 1.4: Princípio de funcionamento das LIBs.....	6
Figura 1.5: Principais causas dos acidentes nas LIBs.....	11
Figura 2.1: Estruturas cristalinas dos vários materiais catódicos utilizados para as LIBs. Adaptado de [6].	15
Figura 2.2: Diagrama esquemático das respetivas reações exotérmicas em cadeia que levam à fuga térmica nas LIB.	18
Figura 2.3: Sistemas utilizados na segurança das LIB.	22
Figura 2.4: Ilustração conceitual (a) Cátodo com compósito com efeito PTC; (b) Cátodo com camada de revestimento com efeito PTC. Adaptado de [77].	24
Figura 2.5: Representação esquemática do conceito de <i>thermal shutdown</i> apresentado por Baginska et al. Os elétrodos são funcionalizados com as microsferas termoplásticas que a uma temperatura interna crítica, sofrem uma transição térmica (fusão). Adaptado de [89].	25
Figura 2.6: Elementos que compõem a microsfera termoplástica Expancel® e representação da respetiva expansão em temperatura. Adaptado de [97].	26
Figura 3.1: Procedimento experimental para a preparação da pasta catódica e cátodo final.....	30
Figura 3.2: Conceção esquemática dos diferentes componentes que constituem uma bateria <i>half-cell</i> /Swagelok de dois elétrodos. Adaptado de [101].	31
Figura 3.3: (a) Componentes do microscópio eletrónico de varrimento e sistema de aquisição Adaptado de [105]; (b) Equipamento utilizado para a análise SEM, FEI Nova 200 (FEG/SEM)	32
Figura 3.4: Equipamento utilizado para a análise FTIR, PerkinElmer - Spectrum Two.	34
Figura 3.5: Curva típica de TGA. Adaptado de [114].	35
Figura 3.6: Equipamento utilizado para o TGA: Netzsch STA 449 F3 Jupiter.	35
Figura 3.7: (a) Diagrama esquemático de uma medição colinear pelo método de prova de quatro pontos; (b) Curvas da tensão elétrica em função da intensidade de corrente elétrica. Adaptado de [115].	36
Figura 3.8: Representação gráfica de uma medição de EIS característica de uma célula de ião de lítio apresentada pelo gráfico de Nyquist [118].	38
Figura 3.9: a) Perfil de potencial aplicado na voltametria cíclica. b) Representação de um voltamograma cíclico típico com os correspondentes picos catódico e anódico [122].	39
Figura 3.10: Equipamento utilizado nos testes dos ciclos carga e descarga: Landt Instruments CT2001A.....	41
Figura 4.1: (a) Imagem SEM que representa a variabilidade de tamanhos das microsferas Expancel®, ampliação de 500 x; (b) Microsfera isolada, ampliação de 15000 x.....	42

Figura 4.2: Imagens de SEM da superfície e de corte (inset) das amostras de cátodos desenvolvidas, com ampliações de 500× e 3000 ×, respetivamente. (a) CAT; (b) CAT_2,5; (c) CAT_5,0; (d) CAT_7,5. As microsferas presentes encontram-se identificadas por uma seta de cor branca.	43
Figura 4.3: Espectros de FTIR-ATR, das amostras de cátodo concebidas, bem como o espectro relativo às microsferas Expancel®.	45
Figura 4.4: Curva de TGA dos cátodos preparados e das microsferas.	47
Figura 4.5: (a) Perfis de carga e descarga do quinto ciclo da amostra CAT_2,5 às taxas de C/8 a 2C; (b) Perfis de descarga de todas as amostras de cátodo ao quinto ciclo a taxas de C/8 e C; (c) Capacidade de descarga de todas as amostras às diferentes taxas (C/8 – 2C) inclusive uma de recuperação a C/8; (d) Capacidade de descarga durante 100 ciclos, dos diferentes cátodos quando ciclados a C, 2C, C/8r e respetiva eficiência coulombiana.	51
Figura 4.6: Gráficos de Nyquist para as diferentes baterias (a) antes e (b) depois da ciclagem.	53
Figura 4.7: Imagens de SEM em corte da morfologia das amostras de cátodos após a ciclagem aos 90 °C, magnificação de 3000 × no CAT e CAT_2,5 e magnificação de 3000× e 1500 × para o CAT_5,0 e CAT_7,5, respetivamente.....	56
Figura 4.8: Gráfico de Nyquist obtido na medição de impedâncias das amostras de cátodo (a) á temperatura ambiente; (b) á temperatura de 90 °C.	57
Figura 4.9: Curvas da voltametria cíclica das amostras de cátodo: (a) Á temperatura ambiente; (b) Á temperatura de 90°C.	58
Figura 4.10: (a) Capacidades de descarga dos cátodos antes e após a aplicação da temperatura de 90 °C, efeito <i>thermal shutdown</i> ; (b) Ilustração esquemática do princípio de funcionamento dos cátodos fabricados com Expancel®, aos 25 °C e após atingir temperatura de risco aos 90 °C.....	61

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Alguns exemplos dos diferentes materiais ativos utilizados no cátodo e no ânodo, com respetiva sigla, fórmula química e capacidade teórica (mAh.g ⁻¹).	9
Tabela 2.1: A liberação de calor específico, dividida pela respetiva massa do ânodo, do cátodo e massa do separador, na reação correspondente. O calor exotérmico é negativo. Adaptado de [74]	19
Tabela 2.2: Exemplos de acidentes de incêndio e explosão das LIBs na última década. Adaptado de [3] [3, 74].	20
Tabela 3.1: Especificações do fabricante a respeito da versão seca utilizada neste trabalho [98].	28
Tabela 3.2: Razão em percentagem mássica (% m/m) dos componentes utilizados nas respetivas amostras de cátodo.	29
Tabela 4.1: Valores de condutividade elétrica DC medidos para as amostras de cátodo concebidas à temperatura ambiente e após a aplicação de 90 °C. Medições efetuadas à temperatura ambiente.	48
Tabela 4.2: Valores de resistência para todas as amostras antes e depois da ciclagem.	54
Tabela 4.3: Valores de resistência para todas as amostras à temperatura ambiente e aos 90 °C.	57
Tabela 4.4: Potenciais do pico catódico e anódico dos cátodos fabricados resultantes da análise à temperatura ambiente.	59

Lista de abreviaturas e símbolos

<u>Sigla/Acrônimo</u>	<u>Designação</u>
AC	Corrente alternada
AN	Acrilonitrilo
ATR	Reflexão total atenuada
BMS	Sistema da gestão de bateria
CDV	Cloreto de vinilideno
CE	Carbonato de etileno
CEM	Carbonato de etil metil
C-LFP	Lítio fosfato de ferro com recobrimento de carbono
CP	Carbonato de propileno
CV	Voltametria cíclica (do inglês “Cyclic Voltammetry”)
DC	Corrente contínua
DMC	Dimetilcarbonato
DMF	Dimetilformamida
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês “electronic impedance spectroscopy”)
FAA	Administração Federal de Aviação (do inglês “Federal Aviation Administration”)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (do inglês “Fourier transform infrared spectroscopy”)
LCO	Lítio-óxido de cobalto (do inglês “Lithium cobalt oxide”)
LFP	Lítio fosfato de ferro (do inglês “Lithium iron phosphate”)
LIBs	Baterias de íon lítio (do inglês “Lithium-ion batteries”)
LMO	Lítio-óxido de manganês (do inglês “Lithium manganese oxide”)
LNO	Lítio dióxido de níquel (do inglês “Lithium nickel dioxide”)
LTO	Lítio-óxido de titânio (do inglês “Lithium titanate oxide”)
MMA	Metilmetacrilato
NCA	Lítio-níquel-cobalto-alumínio (do inglês “Lithium nickel cobalt aluminium oxide”)
NCM	Lítio-níquel-manganês-cobalto (do inglês “Lithium nickel manganese cobalt oxide”)
NMP	N-metil-2-pirrolidona
ONU	Organização das Nações Unidas
P3AT	Poli(3-alquiltiofenos)
P3DDT	Poli(3-dodeciltiofeno)
PCM	Materiais de mudança de fase (do inglês “Phase Change Materials”)
PE	Poli(etileno)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PTC	Coeficiente de temperatura positivo (do inglês: “positive temperature coefficient”)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVDF-TrFE-CFE	Poli (fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno-clorofluoroetileno)

SEI	Interfase de eletrólito sólido (do inglês "Solid electrolyte interphase")
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês " <i>Scanning electron microscopy</i> ")
SPE	Eletrólito sólido polimérico (do inglês "Solid polymer electrolyte ")
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês " <i>Thermogravimetric analysis</i> ")
THF	Tetrahidrofurano
VE	Veículos elétricos

Símbolo

E_{pa}	<u>Designação</u> Potencial do pico anódico
E_{pc}	Potencial do pico catódico
I	Intensidade da radiação que atinge o detetor
I	Corrente
I_0	Intensidade da radiação infravermelha
I_{pa}	Intensidade do pico anódico
I_{pc}	Intensidade do pico catódico
l	Espessura da amostra
R	Resistividade da amostra
R_{CA}	Resistência da transferência de carga do cátodo e do ânodo
R_f	Resistência dos cabos conectados
R_{SE}	Resistência da SEI e do eletrólito
R_{total}	Soma de todas as resistências do sistema
T	Transmitância
t	Espessura da amostra
V	Tensão
W	Impedância de Warburg
Z	Impedância
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
ϵ'	Constante dielétrica
σ_e	Condutividade elétrica
σ_i	Condutividade iônica
Φ	Deslocamento do ângulo de fase

1. Introdução

O crescimento contínuo da população mundial e o desenvolvimento industrial e tecnológico da sociedade desencadeou, nos últimos anos, um aumento no consumo global de energia [1]. A exploração massiva de combustíveis fósseis e a consequente emissão de CO₂ e poluentes para a atmosfera, tem levantado diversos desafios e questões ambientais que irão ter grande impacto nas próximas décadas [2].

A fim de reduzir as emissões de CO₂, para prevenir o aquecimento global e aumentar a sustentabilidade energética estão a ser adotados muitos recursos energéticos alternativos como as energias renováveis [3]. No entanto, o uso de energias renováveis não garante um fornecimento constante de energia. Neste contexto, a integração de energias renováveis em sistemas eficientes de armazenamento de energia surge como uma potencial solução para este problema [4].

O armazenamento de energia é descrito como um processo em que uma dada quantidade de energia produzida preliminarmente, é armazenada num dado sistema, podendo ser utilizada conforme necessário, isto é, num momento posterior ao seu armazenamento [5].

O desenvolvimento de tecnologias alternativas, sustentáveis e limpas é necessário para enfrentar este desafio inevitável. A este respeito a produção de energia mais limpa e renovável como a solar, eólica, hidrotérmica, geotérmica, nuclear e biomassa podem ter um papel crucial no futuro do desenvolvimento social e tecnológico [6]. De acordo com o princípio de funcionamento, os sistemas de armazenamento de energia podem ser divididos em mecânicos, elétricos, eletroquímicos, químicos e térmicos. [7, 8]. Dentre estes sistemas de armazenamento de energia, atualmente, os sistemas eletroquímicos têm-se demonstrado bastante atraentes, dado que atendem às questões ambientais e ao aumento da demanda de energia [9].

Os dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica desempenham um papel fundamental nos dias de hoje. Contudo, a sua utilização progressiva e o seu desenvolvimento crescente têm levantado vários fatores críticos, nomeadamente a segurança. Desta forma, a segurança destas tecnologias tem atraído cada vez mais atenção, pois muitos dos incidentes de segurança conduzem ao risco de explosões, incêndios e até mesmo à morte do utilizador, sendo, necessário novas metodologias para mitigar estes efeitos, para uma operação mais segura [10].

1.1. Sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos

Os sistemas de armazenamento de energia estão disponíveis para várias aplicações e como referenciado anteriormente, podem ser divididos em cinco classes distintas. Conforme apresentado na Figura 1.1 é possível verificar as várias tecnologias de armazenamento e a sua classificação.

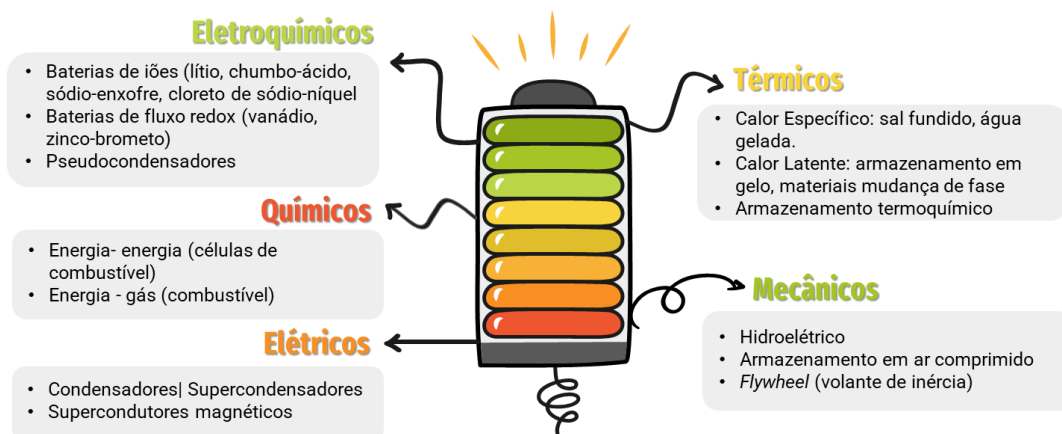


Figura 1.1: Classificação das diferentes tecnologias de armazenamento de energia.

No caso dos sistemas de armazenamento eletroquímicos, estes apresentam um ótimo balanço entre a quantidade de energia que armazenam e a velocidade na libertação e armazenamento dessa energia, isto é, oferecem uma oportunidade única de adaptar a densidade e a potência de energia, respetivamente [8].

Diversas tecnologias são baseadas no armazenamento de energia elétrica utilizando células eletroquímicas e os seus princípios termodinâmicos. As células eletroquímicas consistem num par de elétrodos onde ocorre uma reação eletroquímica específica, ou seja, a transformação de energia química em energia elétrica pela passagem de carga através da interface entre um elétrodo-eletrólito [11].

Os diferentes mecanismos de armazenamento de energia eletroquímica encontram-se representados na Figura 1.2.

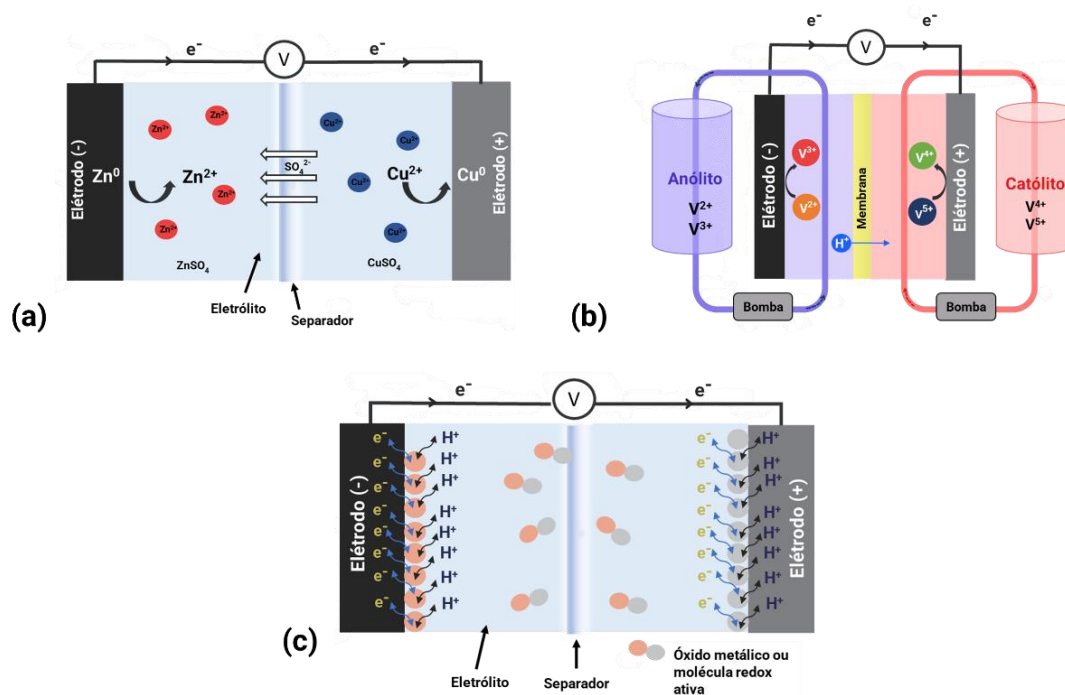


Figura 1.2: Representação esquemática dos sistemas de armazenamento de energia eletroquímica; (a) Bateria convencional (célula de Daniels), (b) Célula de fluxo redox e (c) Pseudocondensador.

No caso dos sistemas de bateria convencionais, Figura 1.2(a), baseiam-se na existência de reações redox que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito [12]. A diferença de energia de Gibbs entre as reações leva à ocorrência de reações eletroquímicas, produzindo espontaneamente um fluxo de elétrons. Ao contrário, quando uma corrente externa é aplicada nos eletrodos, as reações eletroquímicas inversas são forçadas a ocorrer, levando assim ao armazenamento de energia elétrica na forma de espécies químicas [13].

As células de fluxo redox são constituídas por pares redox-ativos que são mantidos em eletrólitos separados e confinados em dois tanques de armazenamento externo, sendo um para o eletrólito positivo (católito) e o outro para o eletrólito negativo (anólito) [14]. As espécies redox são bombeadas para os compartimentos centrais da célula para gerar energia, sendo a energia gerada pelo fluxo do anólito e católito dentro de uma célula eletroquímica central, que apresenta uma membrana de troca iônica, como é possível observar na Figura 1.2(b) [15]. A energia química armazenada nos componentes redox é convertida em energia elétrica que irá ser transmitida ao circuito externo através de um fluxo de elétrons.

Nos pseudocondensadores, Figura 1.2(c), o armazenamento da carga é feito pela transferência de cargas entre o eletrodo e o eletrólito, contrariamente ao que acontece com os condensadores com dupla camada elétrica, onde a carga é armazenada eletrostaticamente, o que permite aos

pseudocondensadores superar as limitações de capacidade dos condensadores elétricos de camada dupla [14]. O conceito dos pseudocondensadores para descrever a capacitância reversível pode estar associada à adsorção eletroquímica de espécies nas superfícies do eletrodo, estendida para a adsorção em monocamada ou ainda por processos de intercalação eletroquímica [16].

As baterias primárias são destinadas para uma única utilização, sendo, portanto, transientes e não recarregáveis, em contrapartida, as baterias secundárias podem ser reutilizadas e por sua vez recarregadas [9]. Através do gráfico de *Ragone*, Figura 1.3, é possível visualizar de forma simples as propriedades dos diferentes sistemas de armazenamento de energia, sendo comparados em termos da sua energia e potência específicas [17].

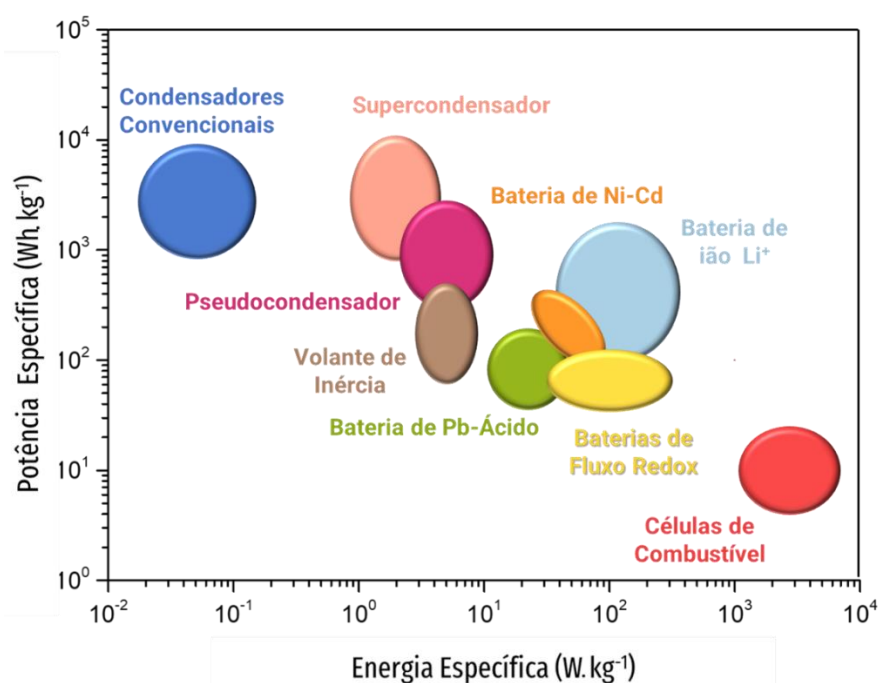


Figura 1.3: Gráfico de Ragone com os vários dispositivos de armazenamento de energia e comparação da potência específica ($W.kg^{-1}$) em função da energia específica ($Wh.kg^{-1}$). Ambos os eixos estão apresentados na escala logarítmica.

A potência e a energia específicas são utilizadas para comparar os diferentes sistemas de armazenamento. A potência específica é definida como o quão rápido é o sistema a fazer a carga e descarga, enquanto, a energia específica é frequentemente associada à quantidade de energia que o sistema é capaz de armazenar [14].

No lado superior esquerdo do gráfico de Ragone, apresentam-se os dispositivos com uma resposta mais rápida e que armazenam quantidades limitadas de energia, os condensadores e os supercondensadores [18]. Contrariamente, no lado inferior direito, as células de combustível

apresentam uma elevada energia específica, contudo, têm uma reposta mais lenta. Os sistemas eletroquímicos apresentam um comportamento intermédio tanto na densidade energética como na densidade de potência, fornecendo um alto armazenamento e uma boa taxa de capacidade [19].

Entre os vários sistemas de armazenamento de energia, as baterias eletroquímicas são as mais utilizadas com uma ampla aplicabilidade em dispositivos portáteis, carros elétricos, entre outras. Para além disso, estas podem armazenar a energia renovável, dado que as baterias são tipicamente projetadas para fornecer uma alta densidade de energia [13, 20].

1.2. Baterias de íão lítio

As baterias de íões metálicos são identificadas como um dos sistemas de armazenamento de energia eletroquímica mais promissores, devido aos seus méritos notáveis, sendo as baterias de íão lítio (LIBs) as mais representativas [9].

As LIBs são o sistema de armazenamento de energia mais utilizado no mercado atual numa variedade de aplicações, incluindo dispositivos eletrónicos portáteis, como sensores, computadores portáteis, e telemóveis inteligentes no caso de pequenas baterias, baterias de médio porte, bem como em veículos elétricos (VE), isto é, baterias de grande dimensão [21].

As LIBs foram introduzidas comercialmente pela Sony desde início dos anos 90. Até ao momento, as LIBs foram consideradas uma das tecnologias de bateria mais importantes, tendo vindo a sofrer melhorias contínuas em termos de materiais e seus componentes químicos, o que pode vir a ditar o futuro energético [22, 23]. Dada atualmente a relevância das LIBs, foi atribuído em 2019 o Prémio Nobel de Química aos três investigadores pioneiros, Stanley Whittingham, John Goodenough e Akira Yoshino, pela grande contribuição no desenvolvimento desta tecnologia [24].

Em comparação com outros sistemas de bateria, as principais vantagens das LIBs são o seu reduzido custo, o facto de serem leves, apresentam alta densidade de energia e potência, não têm efeito memória, vida útil prolongada, baixa perda de carga (autodescarga) e um maior número de ciclos de carga e descarga. Apesar dessas vantagens, propriedades como a energia, a potência, a segurança e a confiabilidade são questões-chave a melhorar [25]. As vantagens inerentes das LIBs aumentaram a sua utilização, levando a uma substituição progressiva de tecnologias anteriores, como níquel-cádmio e baterias de níquel-hidreto metálico, que são menos eficientes, principalmente para aplicações em pequenos dispositivos [26].

1.2.1. Funcionamento

Os principais componentes das LIBs convencionais são dois elétrodos, um elétrodo positivo (cátodo) e um elétrodo negativo (ânodo), os coletores de corrente, o separador e o eletrólito. O funcionamento destas baterias baseia-se em reações redox e em processos de inserção e desinserção do íon de lítio [11]. O equilíbrio entre os elétrodos é obtido pela oxidação e a redução dos mesmos. Num processo de descarga, os eletrões movem-se do ânodo para o cátodo através de um circuito externo, enquanto os íões de lítio movem-se entre os dois elétrodos através do eletrólito e separador no circuito interno, na mesma direção que os eletrões, convertendo a energia química em energia elétrica [27]. Como é possível observar na Figura 1.4, durante o processo de carga, a energia é fornecida ao sistema acompanhado por um fluxo de eletrões do cátodo para o ânodo, fazendo com que os íões de lítio migrem do cátodo para o ânodo para compensar a diferença de potencial gerada [4, 22].

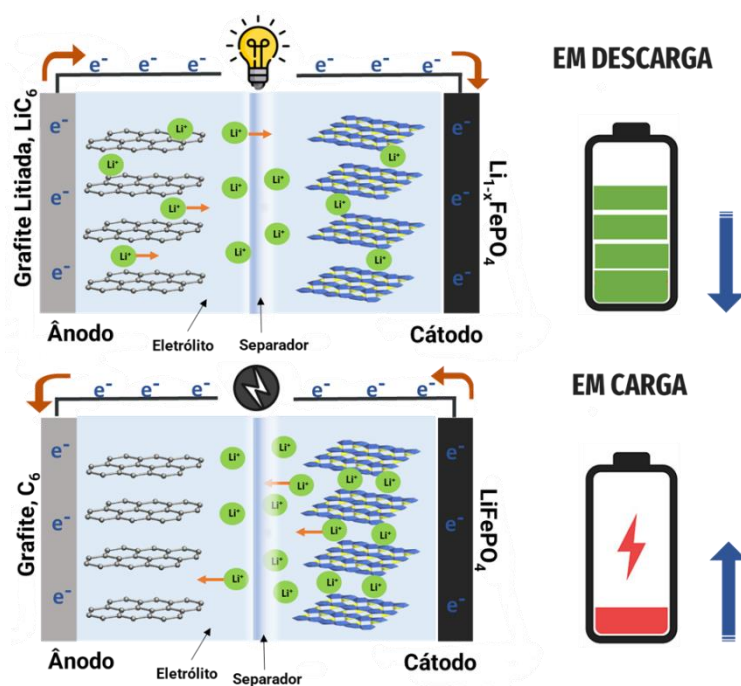
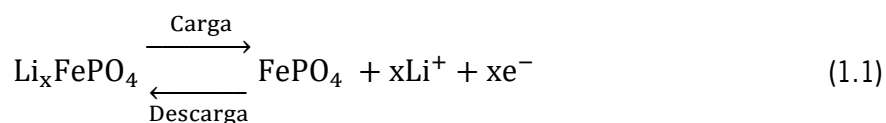


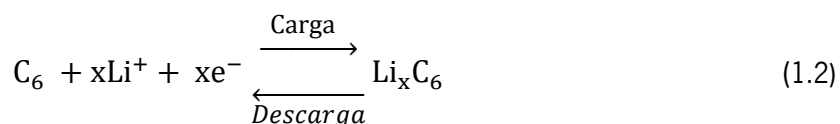
Figura 1.4: Princípio de funcionamento das LIBs.

O princípio químico de funcionamento das LIBs baseado no cátodo de fosfato de ferro e lítio (LiFePO_4) e pelo ânodo de grafite (C_6), é apresentada pelas reações eletroquímicas exibidas de seguida nas Equações 1-3 [28].

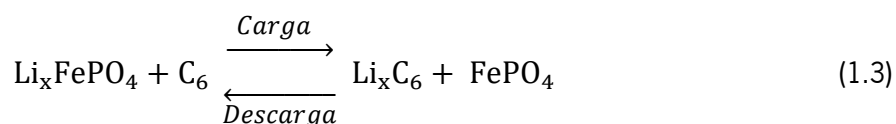
Reação que ocorre no cátodo:



Reação que ocorre no ânodo:



Reação Global:



Entre os elétrodos está localizada uma membrana porosa polimérica, o separador, esta é colocada para evitar o contato físico entre os elétrodos, evitando o curto-circuito, controlando o número de íons de lítio e sua mobilidade servindo também como meio para a transferência de íons de lítio [29]. O separador é tipicamente embebido numa solução eletrolítica com sais de lítio na sua composição, que aumenta a condutividade iônica do sistema, permitindo uma maior difusão do Li^+ [30].

Os eletrólitos comumente utilizados consistem em sais de lítio, como por exemplo o hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) e o perclorato de lítio (LiClO_4), geralmente dissolvidos em solventes orgânicos carbonatados, como o carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP), carbonato de etil metil (CEM), dimetilcarbonato (DMC) e misturas destes solventes [22]. Desta forma os eletrólitos comerciais, compostos por estes solventes e correspondentes sais de lítio, oferecem um melhor equilíbrio de desempenho eletroquímico e custo, contudo, não são seguros pois são inflamáveis e tóxicos [3]. Atualmente, o conjunto de separador e eletrólito tem vindo a ser substituído por um eletrólito sólido polimérico (SPE), que combina a função de barreira física do separador e a condutividade iônica do eletrólito, permitindo a eliminação dos componentes líquidos da estrutura da bateria [31]. No entanto, ainda existem grandes desvantagens nesta abordagem que limitam o desempenho da bateria, como baixa condutividade iônica, bem como uma baixa compatibilidade de interface com os elétrodos [4].

Os coletores de corrente são tipicamente filmes metálicos colocados em cada eletrodo. Normalmente o coletor é um filme de alumínio para o cátodo e um filme de cobre para o ânodo, contribuindo para a condutividade eletrônica e potencial estabilidade da célula [32].

O ânodo desempenha um papel relevante na reversibilidade e reação de inserção e desinserção do íon Li^+ , tendo como função primordial receber lítio durante o processo de carga. Os materiais utilizados para este componente consistem na sua maioria em materiais à base de carbono. No caso dos materiais ativos do cátodo, baseiam-se essencialmente em óxidos de metais de transição, óxidos e de fosfatos, sendo responsáveis pela capacidade e ciclo de vida da célula [29].

A organização típica de baterias é apresentada pelas várias células e são agrupadas em várias configurações, conectadas em paralelo ou em série, para formar um módulo. O módulo de bateria é composto por várias células únicas e a bateria é construída a partir de vários módulos [33]. Em termos de formato da bateria, a literatura retrata principalmente células cilíndricas, prismáticas e de *pouch*, entre as quais a forma cilíndrica é a comercialmente mais popular [34].

1.2.2. Componentes dos eletrodos

No que diz respeito à constituição dos eletrodos, cada eletrodo é composto por um material ativo, um aditivo condutor e um polímero aglutinante. Ambos os eletrodos, normalmente, compartilham os mesmos polímeros aglutinantes e aditivos condutores, sendo a principal diferença entre o cátodo e o ânodo o material ativo utilizado [29, 35].

A principal função do polímero aglutinante é manter coeso o material ativo e o aditivo condutor, de forma a melhorar a estabilidade mecânica, percolação do eletrão e do íon de lítio e flexibilidade dos eletrodos. O aditivo condutor permite aumentar a condutividade elétrica do eletrodo e o material ativo é o componente responsável pela capacidade e potencial da célula [25].

O polímero aglutinante mais utilizado para as baterias de íon lítio é o fluoreto de polivinilideno (PVDF), pois apresenta uma boa estabilidade térmica a elevada temperatura, resistência química, baixa permeação e excelentes propriedades mecânicas [29, 32]. Porém é necessário destacar que o PVDF dissolve-se em solventes tóxicos e inflamáveis, como a *n*-metilpirrolidona (NMP) e a *n,n*-dimetilformamida (DMF)[25].

O negro de fumo é o material condutor mais comum nas LIBs, para além de manter o contato elétrico entre as partículas do material ativo e o coletor de corrente, apresenta alta condutividade

elétrica e grande área de superfície, diminuindo o potencial de polarização do eletrodo e melhora a vida útil da bateria [36].

Os materiais ativos tipicamente utilizados nos ânodos são geralmente baseados em grafite, silício e outros materiais de carbono [37]. No caso dos materiais ativos utilizados para os cátodos baseiam-se essencialmente em compostos de lítio com óxidos de metais de transição como LiMO_2 , em que, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$, sendo exemplo, o LiCoO_2 (LCO), o LiMn_2O_4 (LMO), o $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (NCA) e $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (NCM). O LCO domina o mercado atual dos dispositivos eletrônicos portáteis, contudo o cobalto é caro, escasso, tóxico e termicamente instável [38]. Na Tabela 1.1, encontram-se listados alguns exemplos dos materiais ativos utilizados nos cátodos e ânodos e a sua respetiva capacidade específica teórica.

Tabela 1.1: Alguns exemplos dos diferentes materiais ativos utilizados no cátodo e no ânodo, com respetiva sigla, fórmula química e capacidade teórica (mAh.g^{-1}).

Abreviatura	Eléttrodo	Fórmula Química	Capacidade específica teórica (mAh.g^{-1})	Referência
LCO	Cátodo	LiCoO_2	274	[39]
LMO		LiMn_2O_4	148	[40]
LNO		LiNiO_2	275	[41]
LFP		LiFePO_4	170	[42]
NCM		$\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$	273	[43]
NCA		$\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$	279	[44]
C (Grafite)	Ânodo	LiC_6	372	[45]
LTO		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	175	[46]
Si		$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	4140	[47]
Ge		$\text{Li}_{4,4}\text{Ge}$	1625	[48]
Sn		$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	992	[49]

Desta forma têm sido desenhados novos materiais catódicos, com alta capacidade, ricos em Ni, Mn e Al, diminuindo a quantidade de cobalto utilizada, sendo exemplo o NCM que contém menos cobalto e é mais barato [3]. Nesta abordagem o LiFePO_4 (LFP) é considerado um material catódico inovador e promissor para a próxima geração em aplicações de grande escala, incluindo a indústria automóvel, veículos elétricos e híbridos, devido ao facto possuir excelentes propriedades como o seu baixo custo, devido á presença de ferro na sua composição, sendo portanto mais barato, amigo do ambiente e tem uma capacidade teórica de 170 mAh.g^{-1} [50].

Relativamente à terminologia utilizada na área das baterias, a capacidade de uma célula (mAh) é definida como a carga total que a célula é capaz de armazenar, sendo a capacidade determinada a uma taxa específica de $1C$, onde C representa a capacidade da célula em 1 hora de carga e descarga [21]. A capacidade específica do material dos elétrodos (mAh.g^{-1}) a uma determinada taxa C é a quantidade total de carga armazenada por grama de material [12]. A energia específica (Wh.kg^{-1}) e densidade de energia (Wh.L^{-1}) são usados para comparar a energia total dentro do sistema. A potência específica (W.kg^{-1}) ou densidade de potência (W.L^{-1}) representam a taxa de capacidade do sistema, ou seja, o quão rápido a energia é libertada e armazenada, por unidade de massa ou volume respetivamente [13].

1.3. Segurança nas baterias de ião lítio

As LIBs são uns dos dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica mais eficientes, tendo vindo a sofrer melhorias contínuas ao longo das últimas décadas. No entanto, com o aumento da densidade energética, o risco de segurança das LIBs tem se tornado também elevado [51]. Deste modo e dada a popularização das LIBs, o número de acidentes de segurança (incêndio) têm sido mais frequentes, tornando a segurança destes dispositivos uma das principais preocupações da sua utilização generalizada [7].

1.3.1. Perigos nas baterias de ião lítio

A alta capacidade de armazenamento de energia nas baterias de ião lítio tem originado um crescente número de incidentes em termos de segurança o que tem restringido o seu desenvolvimento em larga escala, devido à baixa estabilidade térmica numa gama estreita de operação em temperatura, podendo levar ao risco de incêndio e em certas circunstâncias, explosão [52].

As questões de segurança das baterias de ião lítio são causadas pela falha de componentes individuais e por todo o sistema de bateria em algumas condições de abuso. Essas condições de abuso incluem comportamentos de abuso mecânico (esmagamento, penetração, queda, vibração), comportamentos de abuso elétrico (sobrecarga, sobredescarga e curto-circuito interno e externo) e de abuso térmico (sobreaquecimento e exposição ao fogo) [53]. Os problemas de segurança associados podem surgir sob condições anormais de utilização, compilados na Figura 1.5. O abuso mecânico pode desencadear curto-circuito, que é uma característica comum de um abuso elétrico, enquanto o curto-circuito liberta calor e inicia uma condição de abuso térmico. Sob uma condição de abuso térmico, a

bateria é aquecida a uma temperatura extrema e, em seguida, sofre fuga térmica, levando ao incêndio e explosão com a consequente libertação de gases. [54].

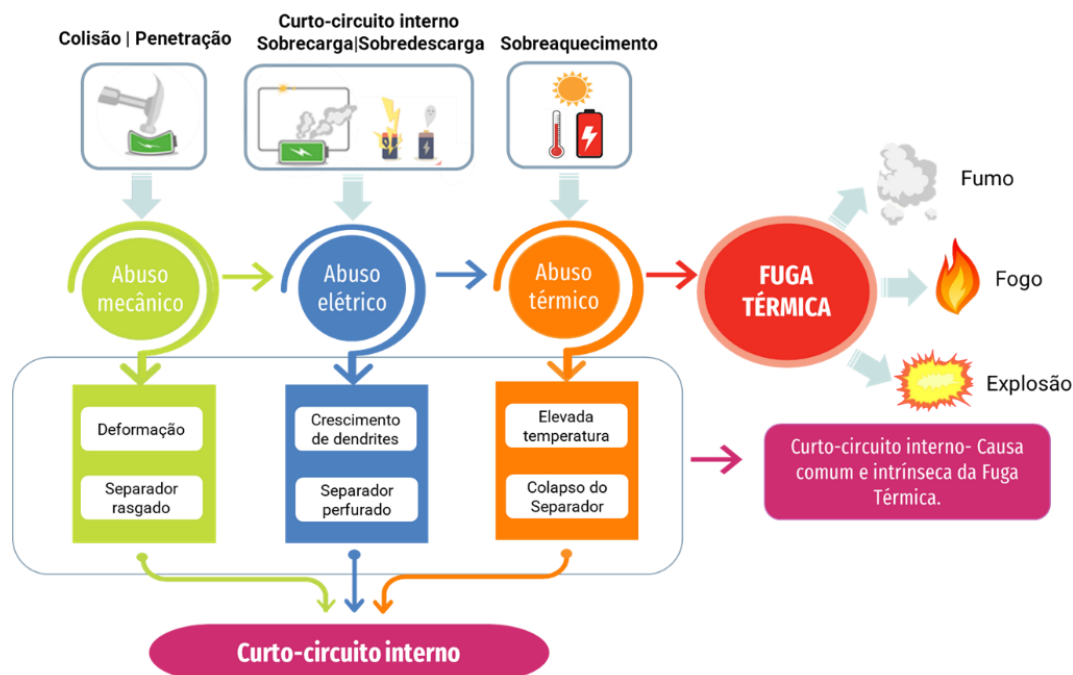


Figura 1.5: Principais causas dos acidentes nas LIBs.

Numa situação anormal de esmagamento ou penetração, o sistema é suscetível à falha imediata, levando a uma fuga térmica na célula. O abuso elétrico, incluindo sobrecarga, descarga excessiva ou curto-circuitos, pode resultar na formação considerável de dendrites de lítio no ânodo e dissolução do coletor de corrente [55]. A formação de dendrites de lítio é um dos fatores mais comuns e importantes que levam a curtos-circuitos internos dentro da bateria. O crescimento de dendrites de lítio na superfície do ânodo podem perfurar o separador e com isto o eléctrodo positivo e negativo entrar em contacto, causando curto-circuito interno [56]. O curto-circuito é um problema de segurança que se deve à capacidade de gerar instantaneamente uma enorme corrente, elevando rapidamente a temperatura. Os metais condutores que desencadeiam este fenómeno incluem principalmente o Al e o Cu, onde os efeitos de corrosão e dissolução são fatores importantes que levam à geração de micro-curto-circuitos [57]. No Capítulo 2 é discutido com melhor detalhe o mecanismo de fuga térmica e respetivas reações exotérmicas em cadeia.

1.3.2. Sistemas de controlo e segurança

Os sistemas de segurança utilizados para prevenir a fuga térmica podem ser externos, gerindo a temperatura externa e isolando eletricamente as células uma das outras, ou podem ser internos, impedindo os processos de geração de calor dentro da própria célula. Alguns sistemas são mais eficazes do que outros, e mais de um sistema de prevenção pode ser usado ao mesmo tempo para aumentar a segurança [58]. O sistema de gestão térmico externo geralmente recorre à utilização de um agente refrigerante que circula ativamente ou que se encontra fixado passivamente ao redor das células para evitar fuga térmica. Outra metodologia consiste na utilização de camadas de materiais para a dissipação de calor, isoladores ou retardadores de chama em torno das células que impedem que a fuga térmica se espalhe para as células vizinhas [59].

O sistema de gestão da bateria (BMS) é usado para monitorizar e detetar a ocorrência de fuga térmica nas aplicações de LIBs, utilizando sensores de tensão e sensores de temperatura [60]. O BMS deteta quando a bateria é degradada ou sofre abuso e controla os riscos usando medidas de mitigação, sendo estável quando se encontra dentro da faixa de temperatura de operação segura, podendo modelar a temperatura interna da célula a partir de dados em tempo real e assim evitar que a célula atinja uma temperatura crítica. Se um ou mais células atingirem a fuga térmica, o BMS fica instável [59]. Geralmente, o BMS é equipado com um sistema de refrigeração que garante que a bateria está numa temperatura de operação adequada. Os métodos mais usados são o arrefecimento a ar ou o arrefecimento com agentes líquidos (água, glicerol, óleo mineral, refrigerantes, óleo, acetona) que apresentam um maior coeficiente de transferência de calor e, portanto, maior eficiência. No entanto, a adição do sistema de refrigeração líquido aumenta o peso, o volume ocupado no sistema e os custos associados [61, 62].

Um método alternativo para a monitorização térmica consiste em utilizar materiais de mudança de fase (PCM). Os PCM absorvem o calor das células passando por uma mudança de fase, que requer uma grande quantidade de calor latente, reduzindo assim a temperatura na bateria [63].

Além destes componentes existem outros dispositivos de segurança que atuam dentro do módulo ou pack da bateria. Por exemplo, aberturas de segurança e fusíveis térmicos são usados frequentemente para prevenir a sobrepressão e sobrecarga [52]. Baseando no princípio de funcionamento e na fuga térmica é necessário melhorar a segurança das baterias adotando processos de preparação com melhores materiais a nível da célula da bateria.

1.4. Objetivos

A segurança das LIBs é um fator importante a ter em conta, não só porque as LIBs estão em diversas aplicações tecnológicas, mas também por muitas dessas aplicações estarem muito próximas de zonas sensíveis do corpo humano, como por exemplo a cabeça. Dentro dos diversos componentes das LIBs, o cátodo é um dos componentes responsáveis pela segurança, por este motivo o objetivo principal deste trabalho é desenvolver um novo cátodo com propriedades *thermal shutdown*. Para tal, recorreu-se à utilização de microsferas termoplásticas incorporadas na pasta catódica que apresentam uma expansão térmica significativa quando sujeitas a temperaturas elevadas, permitindo assim a desagregação dos componentes do cátodo. Esta desagregação leva a uma diminuição repentina na performance eletroquímica, isto é, ao *thermal shutdown* originado pela quebra das vias elétricas e iónicas de percolação do ião de lítio.

Para este propósito, os objetivos deste trabalho passam por:

- Demonstrar uma estratégia de segurança alternativa contra o sobreaquecimento, utilizando um método diferente de incorporação das microsferas no processamento e fabricação do cátodo;
- Caracterizar os cátodos fabricados de forma a avaliar a influência da utilização das microsferas Expancel® nas propriedades morfológicas, físico-químicas e térmicas;
- Avaliar a condutividade elétrica dos cátodos e inferir sobre o efeito que as microsferas irão ter sobre a mesma e de que forma poderão afetar a performance da bateria;
- Comparar a influência que a diferente percentagem de microsferas incorporadas irá ter sobre a performance das LIBs, com a sua implementação e montagem em baterias *half-cell*;
- Verificar o efeito desejado de *thermal shutdown* recorrendo as técnicas de caracterização eletroquímica, realizadas a uma temperatura de risco, 90°C.

2. Estado de arte

Neste capítulo são apresentados os materiais que apresentam potencial perigo térmico nas LIBs e a sua influência no decorrer da fuga térmica, sendo retratado também o mecanismo de fuga térmica e respetivos acidentes de segurança. Depois é analisada a problemática associada aos dispositivos externos convencionais, sendo apresentadas outras alternativas de segurança que atuem dentro da própria célula para mitigar a fuga térmica.

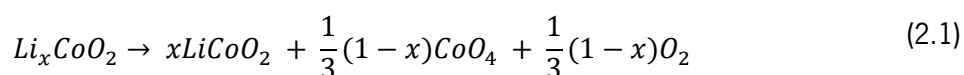
Dado os desafios das abordagens atuais, os elétrodos responsivos à temperatura, são demonstrados, como uma solução promissora para este problema. Por fim, são destacadas as propriedades exibidas pelas microsferas termoplásticas da Expancel® para a conceção de um novo cátodo com propriedades de *thermal shutdown*.

2.1. Instabilidade dos componentes das baterias de ião de lítio

Uma das principais desvantagens das LIBs é a gama estreita de operação em temperatura, por exemplo, a temperatura de operação recomendada é entre os 20 °C e os 40 °C, apresentando um baixo desempenho a baixas temperaturas, contudo quando a condição de trabalho se desvia da gama de operação adequada, as LIBs podem sobreaquecer o que pode levar à fuga térmica, com consequente libertação de gases, fogo e explosão [7].

A composição química e estrutural dos elétrodos demonstram ter grande influência tanto no desempenho eletroquímico como na segurança das LIBs. Além dos separadores poliméricos com baixa estabilidade térmica e dos eletrólitos líquidos altamente inflamáveis, o polímero aglutinante, o PVDF, é outro material que representa potencial perigo térmico nos filmes dos elétrodos [51].

O LCO foi dos primeiros materiais de cátodo comercializados, no entanto, a sua estabilidade térmica é relativamente pobre, portanto é mais suscetível à fuga térmica, sendo raramente utilizado em veículos elétricos. As vias de decomposição do LCO são geralmente fundamentadas nas seguintes equações:



O Co^{4+} é reduzido a Co^{3+} com a consequente libertação de oxigênio [54]. Os investigadores *Biensan et al* mediram a libertação de calor por parte da reação do LCO com o eletrólito de LiPF_6 (1 M) com PC/EC/DMC (1:1:3). O calor libertado por parte desta reação foi de 450 J.g^{-1} a uma temperatura de reação entre os $220\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ [3]. A temperatura de libertação de O_2 foi determinada aos $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os materiais catódicos com estrutura de olivina, LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, Fe}$) foram desenvolvidos como alternativas aos cátodos de óxidos de metais de transição com estrutura em camada. Acredita-se que o anião tetraédrico $(\text{PO}_4)^{3-}$ tem ligações covalentes $\text{P}=\text{O}$ muito fortes que permitem que não haja a libertação de oxigênio após a exposição a altas temperaturas [64]. Neste contexto o LFP é conhecido como o material catódico mais seguro e começou a ser comercializado para carros elétricos devido à alta capacidade e estabilidade térmica [64]. Na figura 2.1 estão apresentadas as diferentes estruturas cristalinas dos vários materiais de cátodos disponíveis nas LIB.

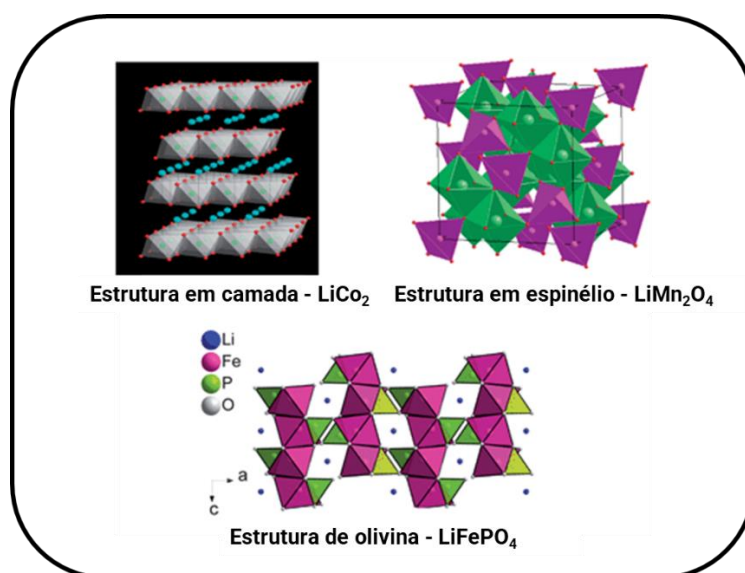
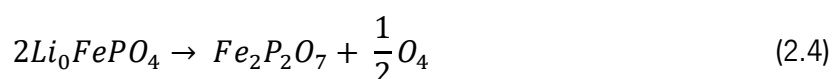


Figura 2.1: Estruturas cristalinas dos vários materiais catódicos utilizados para as LIBs. Adaptado de [6].

A bateria de LCO é mais propensa a queimar, pois o LCO liberta uma maior quantidade de oxigênio a alta temperatura em comparação com o LFP [3]. Para além do cátodo de LFP apresentar um ponto de partida exotérmico tão alto quanto os $310 \text{ }^\circ\text{C}$ existem ainda poucos relatos sobre a reação entre o cátodo LFP e o eletrólito. Alguns investigadores acreditam que o LFP não liberta oxigênio a alta temperatura [65]. No entanto, também tem sido sugerido, sem clara evidência, que o LFP pode se decompor através da seguinte equação:



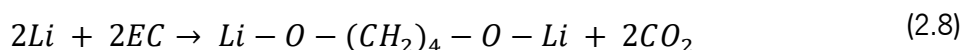
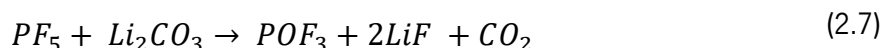
No caso da contribuição de calor por parte dos diferentes componentes da bateria, o cátodo é o componente que mais contribui e representa cerca de 80% do calor total, favorecendo para acelerar um conjunto de reações exotérmicas, libertando grandes quantidades de calor [66]. Desta forma, a ordem da estabilidade térmica para os materiais catódicos é LFP > LMO > NCM111 > NCA > LCO, sendo o LFP o material mais estável durante o decurso da fuga térmica [54].

Relativamente ao eletrólito, embora a combinação do sal de LiPF_6 com os solventes orgânicos carbonatados forneça um melhor compromisso entre o custo, desempenho eletroquímico e toxicidade, a segurança desta combinação continua a ser uma grande preocupação. Quando a temperatura interna das LIB aumenta os solventes de carbonatados reagem com o ânodo e o cátodo, produzindo gases inflamáveis que resultam em combustões desastrosas [7].

O sal de LiPF_6 utilizado reduz a estabilidade térmica do sistema eletrolítico, pois é altamente reativo e pode gerar um ácido de Lewis muito forte, isto é, o pentafluoreto de fósforo (PF_5) e o LiF , através da equação abaixo [67].



O LiF é insolúvel e favorece a degradação, enquanto o PF_5 pode reagir com vestígios de água, levando à formação radicais livres de fluoreto de hidrogénio (HF) com base na Equação 9. O PF_5 pode também interagir com os componentes da camada SEI e formar CO_2 assim como o cátodo pode reagir com os solventes orgânicos carbonatados e libertar CO_2 e CO, contribuindo para o inchaço da bateria [68].



Existem outras reações de decomposição nas LIBs, como, as reações entre o aglutinante de polímero e os materiais dos elétrodos. Apesar do aglutinante fornecer resistência mecânica suficiente e manter a integridade dos elétrodos, este afeta a estabilidade térmica do elétrodo a elevada temperatura [69]. *Markevich et al.* demonstraram que a presença do PVDF pode aumentar a reatividade do LCO, sugerindo que o PVDF forma ligações de hidrogénio, o que aumenta a concentração de espécies ácidas

na superfície do LCO e consecutivamente leva à sua decomposição [70, 71]. A principal reação de superfície refere-se à redução de $\text{Co}^{III} \rightarrow \text{Co}^{II}$ e a principal produto de decomposição é Co_3O_4 , acompanhado pela oxidação de algumas espécies em solução [71]. Outra reação possível é a existente entre o aglutinante de PVDF e o ânodo, servindo de exemplo o ânodo de grafite. Estas reações ocorrem quando a temperatura é superior a 260 °C e o calor para a reação do LiC_6 com PVDF é de 1220 J.g⁻¹ [69].

2.1.1. Mecanismo de fuga térmica

Conforme mencionado na Introdução, existem muitas condições de abuso que podem induzir a fuga térmica nas LIB. Os problemas de curto-circuito interno são o problema mais comum e intrínseco entre vários comportamentos de abuso. Quando uma grande área de curto-circuito é formada dentro da célula, a energia elétrica é libertada a uma taxa muito alta, o que aumenta rapidamente temperatura interna e desencadeia fuga térmica [72].

Geralmente, a fuga térmica ocorre quando o calor gerado por reações exotérmicas não é compensado pelas perdas de calor para o ambiente. Esse calor acumulado impulsiona o aumento da temperatura que, por sua vez, produz um aumento exponencial na taxa de reação. Se a taxa de geração de calor excede a taxa de dissipação de calor no ambiente, a temperatura continuará a subir, ao chegar algumas temperaturas críticas, especialmente à temperatura de colapso de separador, a célula irá degradar [69]. A ocorrência de fuga térmica é complexa e imprevisível nas aplicações reais. O estado de carga, os materiais dos elétrodos, do eletrólito e do separador, têm grande influência no aumento da taxa de temperatura [62]. Assim, a temperatura elevada, uma série de incidentes dentro da bateria são iniciados, como a decomposição da camada SEI, reação entre ânodo-eletrólito, decomposição do eletrólito, acumulação de pressão, derretimento do separador e quebra do cátodo [3]. Estas reações podem acontecer de forma não ordenada, alguns delas podem ocorrer simultaneamente [68]. Através da Figura 2.2, é demonstrado um diagrama esquemático das fases que conduzem à fuga térmica.

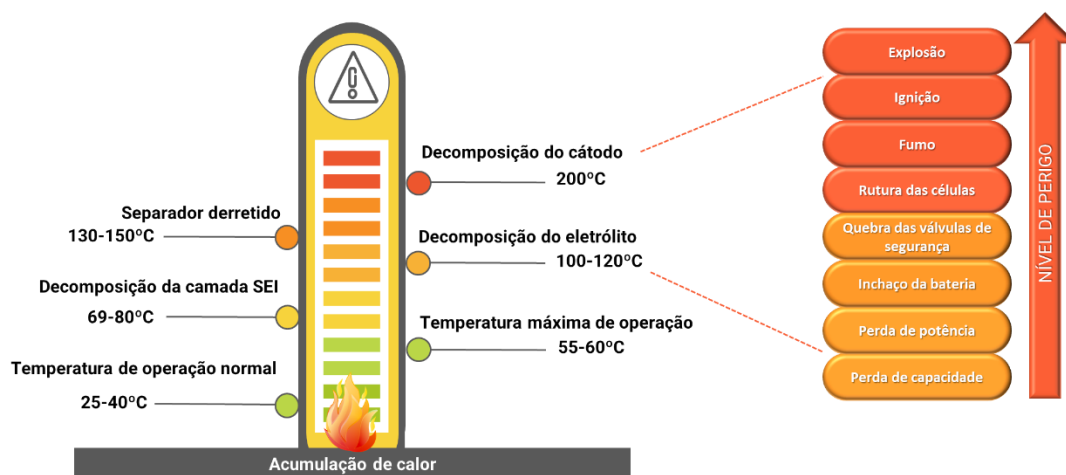


Figura 2.2: Diagrama esquemático das respectivas reações exotérmicas em cadeia que levam à fuga térmica nas LIB.

É relatado que entre os 80 °C, o descontrole térmico pode ocorrer espontaneamente, resultando num incêndio ou explosão. A decomposição SEI tem uma temperatura inicial entre os 69-80 °C, sendo a temperatura de decomposição SEI reduzida à medida que o estado de carga diminui [69]. Como a decomposição exotérmica da SEI causa um novo aumento da temperatura eventualmente a partir dos 100-120 °C, inicia-se a decomposição do eletrólito, gerando a libertação de gases de hidrocarbonetos como o dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) e uma mistura dependendo da célula química [59]. Acima dos 130° C o cátodo começa a quebrar, este é o passo que torna a célula altamente inflamável. Finalmente acima dos 150 °C, o separador derrete e o cátodo decompõe-se e liberta uma grande quantidade de oxigênio (comburente) que pode inflamar o eletrólito (combustível inflamável) o que desencadeia o descontrole térmico da bateria [59]. Esta reação torna-se autossustentável se o calor não poder ser dissipado com rapidez suficiente a célula entra em fuga térmica, com temperatura exponencialmente crescente. Posteriormente aos 200 °C dá-se uma nova decomposição do eletrólito, que resulta na formação de mais gases que levam ao inchaço da bateria [64]. À medida que a temperatura continua a aumentar todos os materiais da célula, incluindo o ânodo e o invólucro da célula decompõe-se e a temperatura célula pode se aproximar dos 900 °C durante esta etapa [73].

Tabela 2.1: A liberação de calor específico, dividida pela respetiva massa do ânodo, do cátodo e massa do separador, na reação correspondente. O calor exotérmico é negativo. Adaptado de [74] .

Temperatura Inicial (°C)	Reação correspondente	Calor libertado (J)	Calor específico libertado (J.g ⁻¹)
89,06	Decomposição da camada SEI	- 1,08	-44,90
127,79	Separador derretido	0,94	224,70
129,35	Curto-circuito interno dos materiais cátodo-ânodo	- 25,62	---
158,08	Quebra do LCO	- 29,34	-488,18
169,16	Reação do eletrólito com a grafite	-6,65	-277,18
188,29	Decomposição adicional do LCO	-12,07	-200,88
220,65	Oxidação dos produtos resultantes da decomposição térmica do eletrólito/reações térmicas com o PVDF	-17,25	- 718,79/-287,04
Total		-91,07	

A maior contribuição para a geração de calor no decurso da fuga térmica deve-se à quebra e decomposição do cátodo, e a segunda maior contribuição é o calor gerado pelo curto-circuito interno, como é possível averiguar através dos dados presentes na Tabela 2.1. Uma vez que uma célula falha, a grande quantidade de calor gerado pode desencadear a fuga térmica das células adjacentes, contribuindo para a propagação do fogo [75].

2.1.2. Acidentes nas baterias de íão de lítio

Durante a última década, foram registados muitos acidentes nas LIBs embora as causas sejam diferentes, todos estes acidentes causaram incêndios secundários e explosões que trazem muitas preocupações de segurança. Os eventos de fuga térmica foram observados em vários sistemas alimentados pelas LIB desde computadores, cigarros eletrónicos, telemóveis inteligentes, fones de ouvido, veículos elétricos e até mesmo aviões, causando ferimentos graves aos consumidores [64]. A Tabela 2.2 inclui uma vasta gama de produtos, desde pequenos dispositivos a grandes dispositivos, como veículos elétricos e aeronaves. As principais causas desses acidentes incluem sobreaquecimento, curto-circuito, sobrecarga ou acidente mecânico [3].

Tabela 2.2: Exemplos de acidentes de incêndio e explosão das LIBs na última década. Adaptado de [3] [3, 74].

Data (mês.ano)	Descrição do Acidente	Causa
01.2013	Três acidentes de incêndio das aeronaves Boeing 747 (Boston, Takamatsu e	Curto-circuito interno e
01.2014	Tóquio).	falha do BMS.
04.2015	Autocarro elétrico incendiou durante a carga (Shenzhen, China).	Sobrecarga.
04.2016	Modelo S da Tesla pegou fogo depois de um acidente mecânico que matou dois passageiros (Indianapolis, EUA).	Colisão mecânica.
08.2016	Explosão do Samsung Galaxy Note 7 (em todo o mundo).	Problemas na fabricação.
05.2017	A Panasonic anuncia a recolha de mais de 270 mil LIBs.	Sobreaquecimento.
07.2018	Scooter elétrica explodiu durante o carregamento (China).	Sobrecarga.
08.2019	Modelo 3 da Tesla colidiu com um caminhão e incendiou (Moscovo).	Colisão mecânica.
10.2020	As LIB de VE híbridos da BMW sobreaqueceram e desencadearam incêndio.	Defeitos na fabricação.
10.2020	A Motor Hyundai confirmou problema nas baterias que resultou numa recolha mundial de mais 77 mil de VE Hyundai Kauai (Coreia).	Problemas de fabricação e falha do BMS.
05.2021	Modelo i3-Rex incendiou durante uma viagem (Nova Zelândia).	Causa desconhecida.
06.2021	Renault Zoe incendiou, ferindo duas pessoas, uma das quais sofreu queimaduras de 3º grau, (França).	Causa desconhecida.

A maioria dos incidentes divulgados de fuga térmica foram causados por curtos-circuitos internos e externos resultantes do abuso da célula ou por causa design do design inadequado dos componentes da célula. Por exemplo, os curtos-circuitos resultantes da queda de um Tesla modelo X na China em 2017 fez com que a bateria pegasse fogo. Um exemplo famoso de um problema de design é do Samsung Note 7 em 2016, devido ao facto do separador ser excessivamente fino, o que levou a curtos-circuitos, causando a explosão de vários dispositivos [76].

Apesar da maior distância percorrida proporcionada pelos vários módulos das LIB, o armazenamento de grandes quantidades de energia num espaço pequeno é bastante perigoso, e por isso vários acidentes em veículos elétricos têm ocorrido nos últimos anos [77].

A Administração Federal de Aviação (FAA) suspendeu toda a frota dos *Boeing 787 Dreamliner*, em 2013, devido a incidentes do sistema elétrico decorrentes das LIB em dois aviões [78]. De acordo com os registos da FAA, o número de incidentes relacionados às LIB em aeronaves foi de 31 em 2016 e 46 em 2017 [79]. Os riscos associados à fuga térmica têm implicações práticas de como as LIB podem ser transportadas, armazenadas e utilizadas, existindo agora regulamentos da ONU a respeito do seu transporte seguro [59].

Através de dados previamente recolhidos estimou-se que houveram também 2.035 incidentes, entre 2015-2017, relacionados com cigarros eletrônicos [80]. Em janeiro de 2021, a bateria de um cigarro eletrônico explodiu no bolso de um mineiro em Western na Austrália, causando graves queimaduras térmicas e químicas na perna [79].

2.2. Segurança a nível da célula para mitigar a fuga térmica

Dada a variedade de sistemas físicos e químicos envolvidos na segurança das LIB, estes podem ser agrupados em quatro categorias distintas como apresentado na Figura 2.3. Alguns destes sistemas envolvem a gestão ativa da bateria (componentes internos da célula), enquanto outros são recursos de segurança passivos (dispositivos externos).

Os dispositivos térmicos convencionais usados atualmente nas LIBs têm uma válvula de segurança instalada na célula e um material com coeficiente de temperatura positivo (*PTC*) equipados no circuito externo, que são usados para controlar a pressão interna da célula e restringir o fluxo de corrente que passa através das células, respetivamente.

Estes dispositivos externos convencionais não são eficazes nas condições reais de trabalho, por exemplo, no caso das resistências (resistores) e dos fusíveis térmicos, têm dificuldade em detetar de forma imediata a mudança de temperatura no interior das células não conseguindo responder quando as reações de fuga térmica ocorrem a taxas muito rápidas [81]. No caso das aberturas de segurança são viáveis para impedir que as células sobreaquecidas explodam, mas não podem evitar que células queimem, dado que o eletrólito sobreaquecido e vaporizado, altamente inflamável, levando à formação de faíscas que são expelidas da ventilação da célula a uma enorme velocidade [37].

Os sensores de tensão e temperatura, como já referido na secção 1.3.2, podem monitorizar e detetar a ocorrência de fuga térmica, contudo a deteção fica instável quando mais que umas células atingem este ponto. Para tal têm sido investigados mecanismos de segurança que atuem dentro da própria célula da bateria, neste caso específico no separador, eletrólito e materiais ativos dos elétrodos [82].

A segurança a nível da célula tem sido conduzida introduzindo aditivos com propriedades *thermal-shutdown* e com efeito retardador [62]. Neste sentido, têm sido adicionados aditivos e dopantes aos diferentes materiais ativos [4]. Dispositivos *self-resetting* como os materiais cerâmicos e polímeros condutores com efeito de coeficiente temperatura positivo (*PTC*) têm sido incorporados na célula, desligando a célula da bateria em situações de sobrecarga e sobreaquecimento, revertendo esta

condição quando a temperatura diminui, evitando desta forma a fuga térmica [52]. Um dispositivo ou material com efeito *PTC* é um limitador de corrente que geralmente consiste num polímero que contem partículas condutoras que permitem a passagem de corrente em temperaturas de operação seguras, quando a temperatura aumenta a resistividade do dispositivo ou material aumenta, impedindo a passagem de corrente [37].

Os eletrólitos também têm sido estudados para aumentar a segurança da bateria, com a adição de aditivos não inflamáveis, aditivos *redox shuttle*, aditivos com propriedades *thermal shutdown* e ainda utilizando sais eletrolíticos estáveis e líquidos iônicos. Neste contexto os SPE são considerados também uma solução promissora para este problema.

O separador, como já mencionado, impede o contato direto de ânodo e cátodo, fornecendo corredor para o transporte de iões de lítio. Para resolver problemas de sobrecarga e de abuso a alta temperatura, também têm sido desenvolvidos separadores com propriedades *thermal shutdown*, com alto ponto de fusão e baixa taxa de encolhimento com a capacidade de fechar os microporos de forma a impedir o transporte iónico.

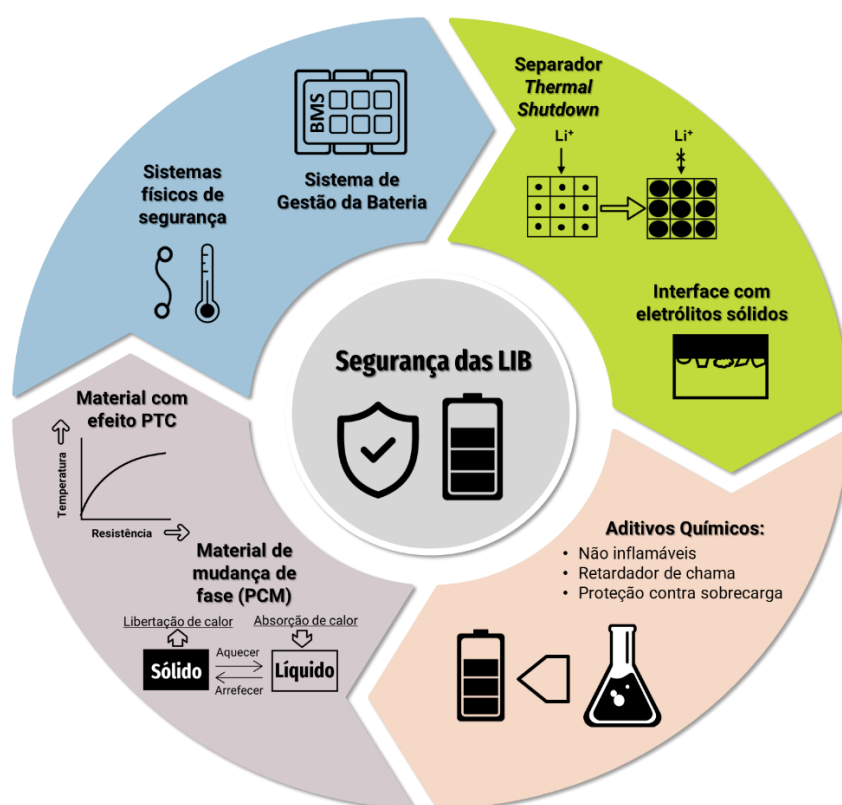


Figura 2.3: Sistemas utilizados na segurança das LIB.

2.2.1. Desafios atuais

Durante a última década foram propostas várias estratégias para resolver os problemas de segurança através da modificação da superfície dos cátodos com óxidos e fosfatos, adaptando as interfaces eletrodo/eletrólito utilizando aditivos funcionais e separadores com propriedades *thermal shutdown* [83-85]. Estas estratégias promovem a tolerância térmica até certo ponto, mas falham a evitar a ocorrência da fuga térmica.

No caso dos separadores *thermal shutdown*, têm sido amplamente implementados para bloquear o transporte de iões entre os eletrodos e, portanto, desligar a reação a temperaturas de risco. A contrapartida dos separadores *thermal shutdown* é o seu baixo ponto de fusão, o que os torna fáceis de encolher e até mesmo derreter após o desligamento, devido ao contínuo aumento da temperatura da célula causado pela inércia térmica. As propriedades mecânicas do separador acabam por se deteriorar e a célula sofre um curto-circuito interno, conduzindo a uma falha de segurança [86].

Relativamente à utilização dos eletrólitos não inflamáveis, embora eficientes, a pobre compatibilidade eletroquímica com os atuais ânodos de grafite ainda é um problema a resolver [87]. Para superar estas limitações, recentes esforços focam-se no desenvolvimento de mecanismos *self-activated* para proteção das LIBs, com a aplicação de eletrólitos termicamente polimerizáveis, eletrodos sensíveis à temperatura e a eletrodos revestidos com microesferas termoplásticas [88-90]. Os aditivos eletrolíticos polimerizáveis com efeito *de thermal shutdown* baseiam-se numa reação de polimerização térmica a elevada temperatura, o que leva a uma mudança fase do eletrólito líquido para o estado sólido, impedindo o transporte iónico entre os eletrodos, o que acaba com as reações da bateria. No estudo realizado por *Xia et al.* selecionaram o monômero de 1,1'-(metilenodi-4,1-fenileno) bismaleimida como aditivo de segurança térmico, por causa da boa sua solubilidade nos eletrólitos de carbonatados, alta compatibilidade eletroquímica com os cátodos convencionais e ânodos de grafite, apresentando uma rápida polimerização à temperatura de 110 °C [88]. Esta abordagem tem sido estendida para os *SPE*, adicionando estes aditivos a líquidos iónicos, como referenciado no trabalho desenvolvido por *Ma et al.* [91].

Os métodos anteriormente mencionados podem detetar com sensibilidade a mudança de temperatura dentro da bateria e responder espontaneamente desligando o fluxo de eletrões ou o transporte de iões na bateria em temperaturas de risco, impedindo as reações da bateria. Entre todas as abordagens apresentadas os eletrodos responsivos à temperatura são mais atraentes devido à sua alta confiabilidade, baixo custo e facilidade de fabricação e utilização [90].

2.2.2. Eléttodos *thermal shutdown*

No que concerne aos eléctrodos, existem dois tipos de materiais PTC para fabricação de eléctrodos responsivos à temperatura, como apresentado na Figura 2.4. Um deles e mais recentes, os polímeros condutores do tipo p, tais como os poli(3-alquiltiofenos) (P3AT) e pol(alquilpirrole), em que o efeito PTC deve-se à desdopagem térmica de aniões da estrutura do polímero a elevadas temperaturas [92].

Com uma ampla gama de aplicações promissoras em produtos eletrônicos, como por exemplo em sensores, os P3AT têm sido estudados extensivamente nas últimas duas décadas como materiais semicondutores. Os polímeros em causa podem ser usados para proteção de térmica, tendo como base a sua natureza intrínseca que pode transitar entre um estado condutor para um estado isolador após o aumento da temperatura [93].

Li et al apresentaram um novo polímero condutor, o poli(3-dodeciltiofeno) (P3DDT), usando este polímero como uma camada de revestimento do substrato de alumínio para fabricar um cátodo *thermal shutdown*, Al/P3DDT/LiCoO₂ (LCO-P3DDT). Este polímero, beneficia de uma alta condutividade à temperatura ambiente e de um forte efeito PTC desligando a reação do eléctrodo a temperaturas $\geq 90^{\circ}\text{C}$ [92].

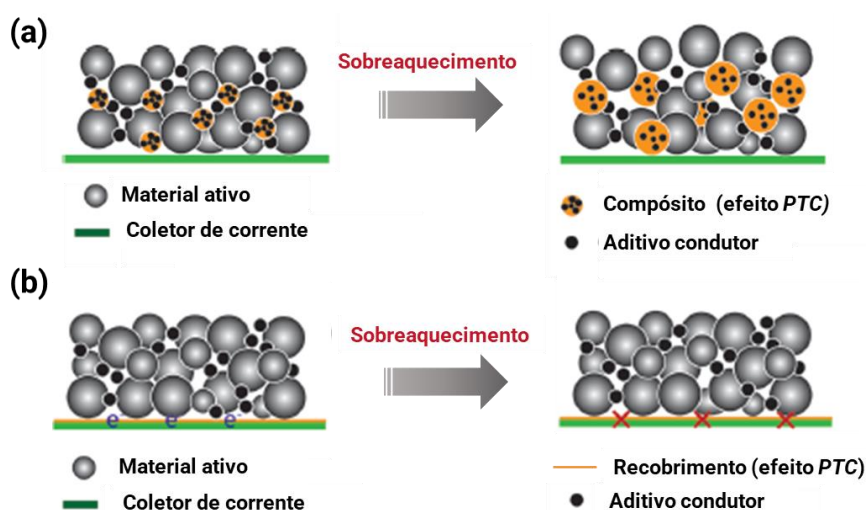


Figura 2.4: Ilustração conceitual (a) Cátodo com compósito com efeito PTC; (b) Cátodo com camada de revestimento com efeito PTC. Adaptado de [77].

O outro tipo de eléctrodos com efeito PTC baseia-se em compósitos de polímero/carbono que consistem em blendas de negro de fumo com resina epóxi ou polimetilmetacrilato (PMMA). A elevada temperatura as partículas de carbono desconectam-se devido à expansão volumétrica da matriz

plástica, causando assim uma diminuição drástica da condutividade elétrica [90]. Os compósitos de polímero/carbono apresentam partículas sólidas agregadas de grandes dimensões e têm de ser usados num alto teor para garantir o efeito PTC do eléctrodo. Deste modo formam camadas espessas, levam assim a uma ocupação excessiva do espaço interno da bateria o que reduz consideravelmente a capacidade e densidade de energia [94].

No que diz respeito aos eléctrodos revestidos com microesferas termoplásticas, no trabalho de *Baginska et al* demonstraram a incorporação de microesferas em ânodos e em separadores de bateria. Quando a bateria atinge uma temperatura crítica, as microesferas derretem e revestem o ânodo como uma barreira não condutora, interrompendo o transporte de iões de lítio e desligando a célula permanentemente. Neste trabalho foram demonstrados dois esquemas de funcionalização para o ânodo: 1) microesferas de poli(etileno) (PE) a revestir o ânodo; 2) microesferas de cera de parafina a revestir o ânodo [89].

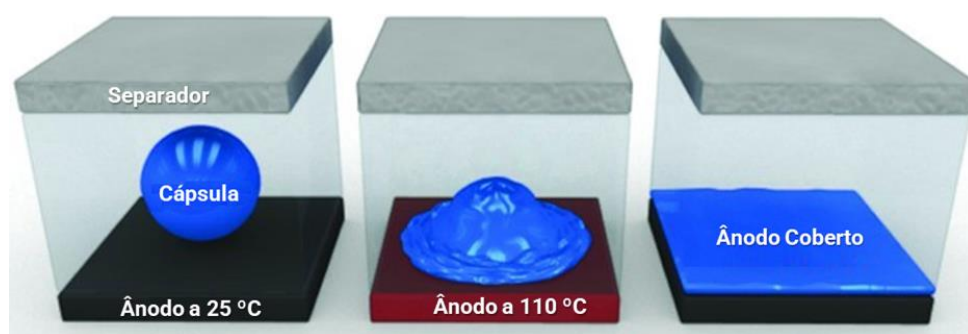


Figura 2.5: Representação esquemática do conceito de *thermal shutdown* apresentado por Baginska et al. Os eléctrodos são funcionalizados com as microesferas termoplásticas que a uma temperatura interna crítica, sofrem uma transição térmica (fusão). Adaptado de [89].

2.3. Microesferas termoplásticas Expancel®

Neste trabalho é descrito um novo cátodo com propriedades *thermal shutdown*, recorrendo à utilização de microesferas termoplásticas. As microesferas utilizadas beneficiam de uma temperatura de transição apropriada a elevada temperatura, propriedades apresentadas pelas microesferas termoplásticas da Expancel®, marca registada da Nouryon. As microesferas termoplásticas Expancel® são pequenas partículas plásticas, que expandem com o aumento da temperatura. Estas microesferas consistem numa cápsula termoplástica que encapsula uma pequena quantidade de um hidrocarboneto líquido. A sua expansão quando aquecidas deve-se ao facto do hidrocarboneto líquido no seu interior se transformar num gás [95]. Relativamente à cápsula termoplástica esta é composta por um copolímero

composto por alguns monômeros, como o cloreto de vinilideno (CDV), do acrilonitrilo (AN) e do metilmetacrilato (MMA) [96].

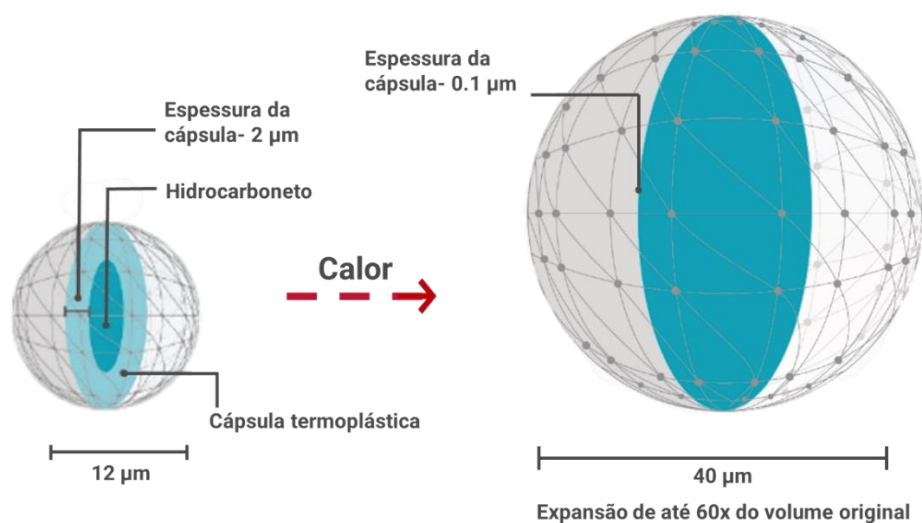


Figura 2.6: Elementos que compõem a microesfera termoplástica Expancel® e representação da respetiva expansão em temperatura. Adaptado de [97].

As microesferas Expancel® na indústria possuem a dupla funcionalidade de carga leve e de agente de insuflação. A utilização das microesferas Expancel® serve para reduzir custos de fabricação, diminuir o peso dos materiais, criar texturas atraentes e proteger alguns materiais contra danos. A utilização de pequenas proporções das microesferas Expancel® reduz a densidade do produto final num grau significativo. Neste contexto a quantidade de polímero aglutinante no produto final pode ser reduzido sem perda das propriedades desejadas [97]. Deste modo a Expancel® contribui para a sustentabilidade do planeta, dado que reduz a pegada ecológica das empresas substituindo outros produtos químicos.

As microesferas expansíveis estão disponíveis com temperaturas de expansão na faixa dos 85°–230 °C [97]. Acima da temperatura máxima de expansão as microesferas acabam por colapsar gradualmente [96]. Recentemente, as microesferas Expancel® surgem como um material de enchimento inovador para uso em compósitos de matrizes poliméricas. Nas espumas sintáticas de polímero, apresentam excelentes propriedades de tolerância a danos, forte capacidade de recuperação sob grandes tensões e características favoráveis à dissipação de energia. Além das espumas sintáticas, as microesferas termoplásticas têm uma variedade de aplicações e indústrias, como em revestimentos, filmes sensíveis à pressão, selantes, embalagens, compósitos para aplicações microfluídicas e aplicações biomédicas [98].

Em função da grande diversidade de aplicações e das propriedades apresentadas pelas microesferas Expancel®, estas foram selecionadas para a aplicação de propriedades *thermal shutdown*

em LIBs. As microsferas reagem a uma temperatura de transição apropriada, isto é, por volta dos 80 °C, temperatura à qual o descontrole térmico ocorre de forma espontânea. A esta temperatura, as partículas que integram o elétrodo são na sua maioria desconectadas devido à expansão volumétrica das microsferas o que leva a uma diminuição repentina na condutividade elétrica e iônica originada pela quebra das vias elétricas, iônicas e de percolação do lítio na estrutura do elétrodo. Neste trabalho é descrito pela primeira vez a utilização destas microsferas na construção de LIB mais seguras.

3. Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, procedimentos experimentais, assim como, as técnicas utilizadas para caracterizar as várias amostras de cátodo concebidas no decorrer do trabalho experimental.

3.1. Procedimento Experimental

No procedimento experimental é descrito o processo de preparação dos cátodos, recorrendo à utilização das microsféricas termoplásticas Expancel®, tendo sido utilizado o tetraidrofurano (THF, fisher chemical, 99,99%) como solvente e como polímero o poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoroetileno) (PVDF-TrFE-CFE, Arkema), com uma razão em moles de PVDF, TrFE e CFE de 66,2%, 26,3% e 7,5%, respetivamente.

As microsféricas Expancel® estão disponíveis em diferentes formas, não-expandida ou expandida, com diferentes tamanhos de partícula e propriedades termomecânicas. Neste trabalho utilizou-se uma das versões secas (DU) que são projetadas para formulações não aquosas, tendo sido usada mais especificamente a versão 031 DU 40.

Tabela 3.1: Especificações do fabricante a respeito da versão seca utilizada neste trabalho [98].

Expancel®	Diâmetro de partícula (µm)	Densidade (kg/m³)	T _{início} de Expansão (°C)	T _{máx} (°C)
031 DU 40	10-16	<12	80-95	118-133

Na produção das pastas catódicas utilizou-se como material ativo o lítio fosfato de ferro com recobrimento de carbono, o C-LiFePO₄ (C-LFP, PhostechLithium), como material condutor o negro de fumo (C, Super C45, Timcal Graphite & Carbon) e como polímero aglutinante o PVDF-TrFE-CFE.

O PVDF-TrFE-CFE é um dos copolímeros de PVDF mais promissores, em que a sua estrutura consiste basicamente na adição de [-CF₂-CFH]-[CF₂-CFCl] (TrFE-CFE) á estrutura do PVDF ([-CF₂-CH₂]). A adição dos grupos de TrFE e CFE na estrutura do PVDF permite melhorar a cristalização do polímero na fase β, altamente polar e aumentar a constante dielétrica do polímero, respetivamente. A constante dielétrica deste polímero é de $\epsilon' = 40$, o que melhora a percolação de lítio, aumenta as propriedades eletroquímicas dos elétrodos e melhora a performance da bateria [99]. Como resultado, o terpolímero

utilizado apresenta também uma baixa perda dielétrica, alta flexibilidade, fácil processabilidade, alto desempenho eletromecânico, baixa densidade e propriedades de alta dispersão com a temperatura quando comparado com o PVDF [100].

Nesta secção é descrito ainda o processo de preparação das *half-cells* para posterior avaliação destas em baterias de ião lítio e a avaliação da propriedade *thermal shutdown* das baterias preparadas.

3.1.1. Preparação dos cátodos

Na preparação dos cátodos, foram realizadas quatro amostras com relações distintas entre os seus componentes (material ativo, aditivo condutor e polímero aglutinante) e variada a quantidade de Expancel®. Uma das amostras é definida como cátodo convencional, sem Expancel® com uma relação de 80-10-10 (80% para a massa de material ativo, 10% para polímero aglutinante e 10% para o aditivo condutor), nas restantes foram utilizadas três diferentes relações entre quantidade de Expancel® e de aditivo condutor, como presente na Tabela 3.2. De forma a identificar as diferentes amostras desenvolvidas, atribuíram-se os seguintes acrónimos: cátodo convencional (CAT), cátodo com 2,5% de Expancel® (CAT_2,5), cátodo com 5,0% de Expancel® (CAT_5,0), cátodo com 7,5% de Expancel® (CAT_7,5).

Tabela 3.2: Razão em percentagem mássica (% m/m) dos componentes utilizados nas respetivas amostras de cátodo.

	CAT	CAT_2,5	CAT_5,0	CAT_7,5
<u>Material ativo</u>	80	80	80	80
<u>Polímero aglutinante</u>	10	10	10	10
<u>Aditivo condutor</u>	10	7,5	5,0	2,5
<u>Expancel®</u>	0	2,5	5,0	7,5

Desta forma, é de referir que a soma das massas de polímero aglutinante e de aditivo condutor foram sempre as mesmas (10 %, m/m), sendo que a quantidade de solvente já se encontra otimizada para a relação escolhida entre os constituintes após várias tentativas, dado que o THF, apresenta um baixo ponto de ebulição e elevada taxa de evaporação. Todos os passos de adição na preparação dos cátodos foram realizados utilizando uma tina de vidro com gelo picado para baixar a temperatura do gobelé, onde foi elaborada a pasta, de forma a garantir a qualidade da pasta catódica.

Inicialmente, pesaram-se as microsferas termoplásticas numa balança (Mettler Toledo AT261), depois procedeu-se á dispersão das microsferas termoplásticas em 4,4 mL de THF sob agitação

magnética numa placa de agitação magnética (Agimatic-E) a 1000 rpm, após este passo foi adicionado o polímero de PVDF-TrFE-CFE que permaneceu em agitação durante 30 min.

De seguida, adicionou se quantidade de material condutor seguida do material ativo de LFP, tendo sido introduzidos de forma gradual na solução anterior. A solução foi depois sujeita a novo processo de agitação (1000 rpm), em contínuo, durante 1 hora e 30 minutos. Já com a consistência de uma pasta, a solução foi colocada num banho de ultrassons (ATM40-3LCD), durante 1 hora, retornando novamente à placa de agitação (1000 rpm) para um processo final de 30 min.

A pasta final obtida foi espalhada por *doctor blade* sobre o substrato alumínio, com uma largura de fenda de 200 μm . Seguidamente a pasta do elétrodo foi colocada a 80 °C durante 30 minutos num forno convencional (Selecta,2000208) para a evaporação total do solvente. A Figura 3.1 ilustra os passos respeitantes à preparação da pasta catódica.

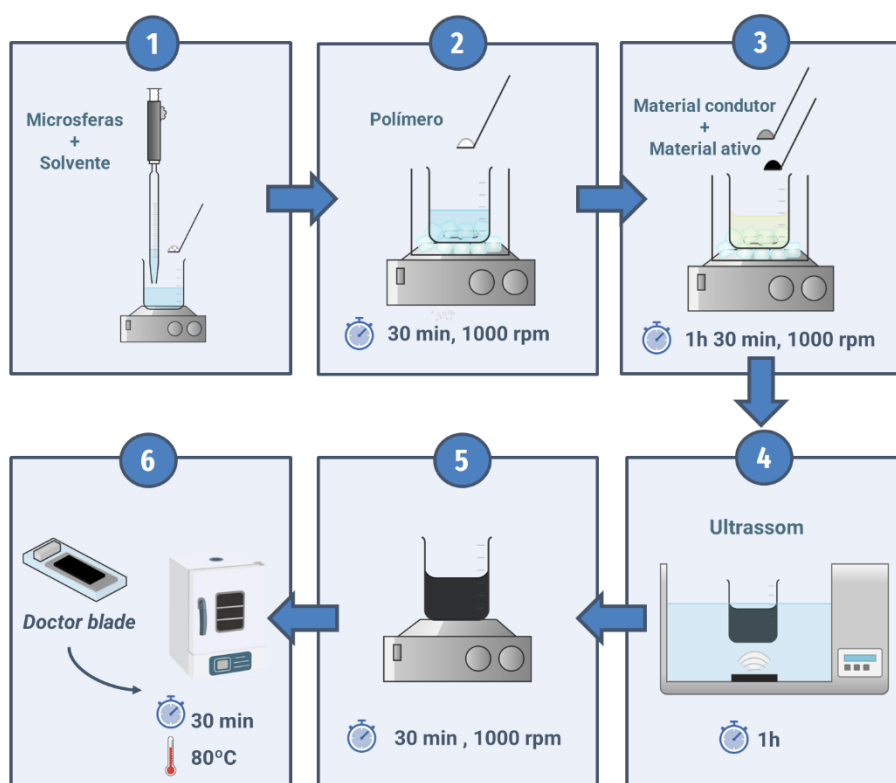


Figura 3.1: Procedimento experimental para a preparação da pasta catódica e cátodo final.

3.1.2. Montagem de *half-cells*

Os filmes de cátodos preparados anteriormente foram implementados em baterias *half-cell*, através do sistema Swagelok (Figura 3.2), caracterizado por um mecanismo de roscas que promove uma boa integridade dos constituintes internos da bateria, podendo ser reutilizado.

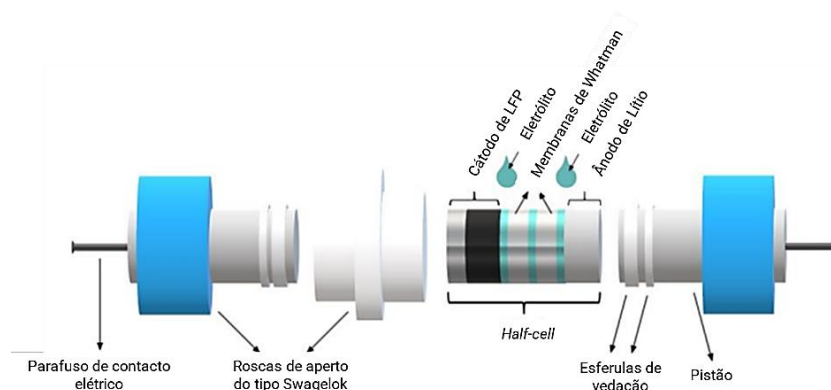


Figura 3.2: Conceção esquemática dos diferentes componentes que constituem uma bateria *half-cell* Swagelok de dois elétrodos. Adaptado de [101].

A montagem das baterias foi realizada numa caixa de luvas com uma atmosfera inerte de árgon (H_2O , $\text{O}_2 < 1$ ppm), com recurso a um sistema com vácuo. Os discos de ânodo utilizados nas montagens consistem numa folha de lítio metálico, cortada no momento da montagem com o auxílio de um cortador com 8 mm de diâmetro. Antes de se proceder à montagem, as amostras foram submetidas à secagem a vácuo, num Büchi TO-51, durante 12 horas a uma temperatura de 40 °C, com a finalidade de remover humidade presente nas amostras, para posterior armazenamento em sacos de plástico herméticos e colocação no interior da caixa de luvas.

Para a montagem das baterias, primeiro procede-se à colocação do disco de cátodo, centrado no pistão, posicionando de seguida o separador, através da colocação intercalada de duas membranas de Whatman com 10 mm de diâmetro, embebidos em 100 μL de eletrólito (1 M de LiPF_6 dissolvido em carbonato de etileno e em dimetilcarbonato numa razão 1:1 - CE/DMC, 1:1). A montagem das baterias é completada com a colocação de um disco de lítio metálico como ânodo, previamente fixo ao pistão oposto. No final a bateria é fechada através de um aperto das roscas, sendo no final selada com parafilme e devidamente identificada.

3.2. Técnicas de caracterização

Nesta secção são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras de cátodo concebidas no procedimento experimental para investigar a sua viabilidade e performance em LIBs, bem como comprovar o efeito desejado de *thermal shutdown* quando a bateria atinge uma temperatura de operação crítica. Para tal, foi realizado um estudo não só às propriedades eletroquímicas, mas também às propriedades morfológicas, estruturais, térmicas e elétricas, para um estudo mais detalhado e fundamentado.

3.2.1. Caracterização morfológica

3.2.1.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma das técnicas mais versáteis que fornece informações sobre a topografia de superfície e microestrutura cristalina, permitindo caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos, incluindo metais e polímeros, em escala nanométrica e micrométrica [102, 103].

Os principais componentes do microscópio eletrónico de varrimento, Figura 3.3(a), incluem a fonte de eletrões, a coluna que contem as lentes eletromagnéticas, o sistema de deflexão com bobinas de varrimento, o detetor e a câmara de amostra [104].

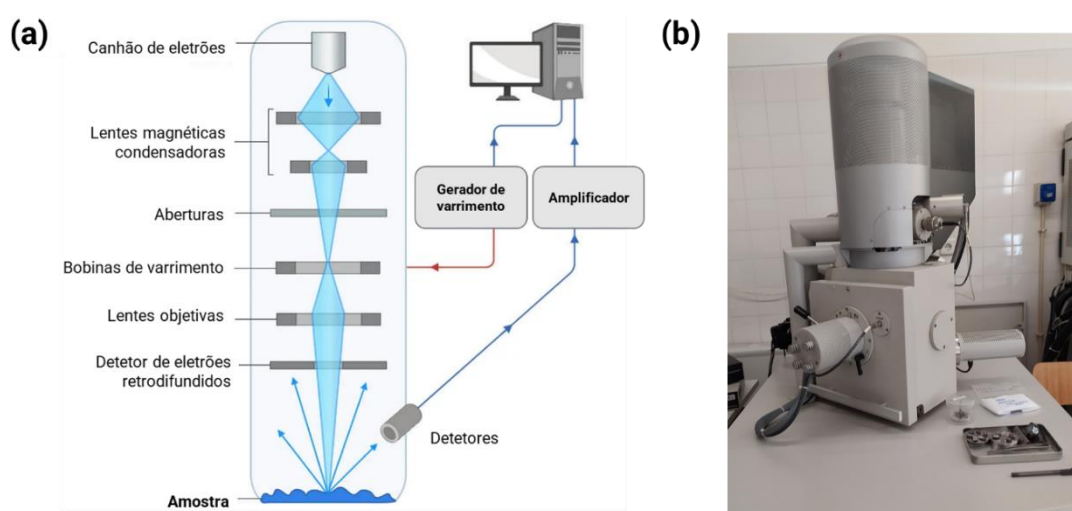


Figura 3.3: (a) Componentes do microscópio eletrónico de varrimento e sistema de aquisição Adaptado de [105]; (b) Equipamento utilizado para a análise SEM, FEI Nova 200 (FEG/SEM) .

No microscópio eletrônico de varrimento a bobina de varrimento localizada no interior da lente objetiva, atua sobre o feixe de elétrons de modo a passar um ponto de focagem sobre a superfície da amostra num percurso controlado designado por "*raster*" [106]. Este varrimento permite informações sobre uma área específica da amostra. A interação do feixe de elétrons com a amostra gera uma série de sinais que podem ser detetados por detetores apropriados. As vantagens do SEM incluem o detalhamento imagem topográfica tridimensional [107].

As informações de contraste morfológico e de composição são obtidas separadamente selecionando os diferentes tipos de elétrons, conhecidos como elétrons secundários (ES com energias menores que 50 eV) e elétrons retrodifundidos (ER com energias superiores a 50 eV). Outras informações de composição são obtidas através da detecção de raios-X característicos usando um detetor de raios-X através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), que permite obter uma indicação precisa da natureza e distribuição física dos elementos químicos na amostra (*element mapping*). [104, 106].

Neste trabalho, para a caracterização morfológica das amostras de cátodo utilizou-se o SEM recorrendo a um equipamento da FEI Nova 200 (FEG/SEM), Figura 3.3(b). A capturas das imagens das amostras dos filmes de cátodos foram realizadas a um potencial de aceleração de 10 kV, tendo sido utilizado o detetor de Everhardt Thornley, sendo que as amostras antes da análise foram recobertas com uma espessura de 2 nm de ouro (Polaron, modelo E 6700). Esta análise foi realizada aos cátodos fabricados antes e após a ciclagem à temperatura de 90 °C.

3.2.2. Caracterização química

3.2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para a identificar e analisar a estrutura de compostos químicos [108]. Na análise de FTIR faz-se incidir uma radiação infravermelha pela amostra, parte dessa radiação é absorvida pela amostra e a outra é transmitida. Desta forma, os valores de transmitância (T) são obtidos para diferentes comprimentos de onda, sendo esta calculada a partir da Equação X, onde I_0 é a intensidade da radiação infravermelha e I é a intensidade da radiação que atinge o detetor quando a amostra é colocada entre a fonte e o detetor [109].

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

Geralmente o espectro FTIR é uma representação gráfica da transmitância em percentagem (T%) em função da frequência da radiação expressa pelo número de onda (cm^{-1}) [110]. As bandas presentes no espectro representam a excitação dos modos vibracionais das moléculas da amostra, que estão associados às várias ligações químicas e grupos funcionais presentes [111]. Neste contexto, no espectro de FTIR as bandas de absorção são caracterizadas pelo seu número de onda, ao qual a absorção ocorre, que corresponde a ligações químicas específicas, sendo frequentemente a intensidade de absorção proporcional à quantidade de substância na amostra [111].



Figura 3.4: Equipamento utilizado para a análise FTIR, PerkinElmer - Spectrum Two.

Na análise pela técnica de FTIR utilizou-se a técnica de amostragem de reflexão total atenuada (ATR), que permite que as amostras sejam examinadas diretamente no estado sólido ou líquido sem preparação adicional. As medidas de FTIR foram realizadas à temperatura ambiente no equipamento apresentado na Figura 3.4 da PerkinElmer, o Spectrum Two em modo ATR dos 4000 aos 400 cm^{-1} e durante a análise foram feitos 16 varrimentos a uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3. Caracterização térmica

3.2.3.1. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) investiga a variação de massa de uma substância em função do tempo ou da temperatura. O perfil de alteração de massa é registado quando a amostra é submetida a um programa de temperaturas numa atmosfera controlada [112].

O termograma é a representação gráfica da mudança de massa da amostra em função da temperatura. Os termogramas são exclusivos para cada composto e estão relacionados com a

estabilidade térmica do material, estabilidade oxidativa, composição de vários componentes, cinética de decomposição e teor de humidade e volatilidade [113]. Os mecanismos de mudança de massa, como a perda de massa é devido fenômenos como a decomposição, evaporação, redução e dessorção e o ganho de massa devido a fenômenos de oxidação, absorção e adsorção. Um exemplo de um termograma típico está representado na Figura 3.5.

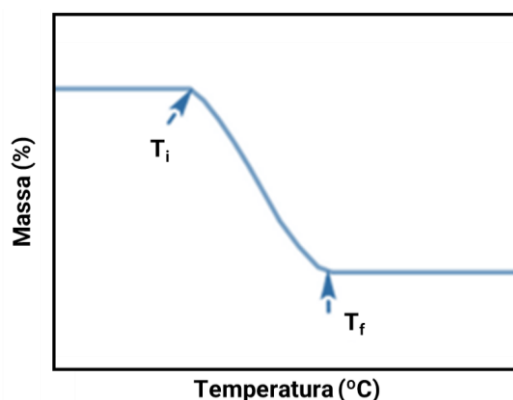


Figura 3.5: Curva típica de TGA. Adaptado de [114].

A curva de TGA acima representada exibe um único estágio de decomposição, o T_i representa a temperatura na qual o início da decomposição é iniciado, enquanto T_f representa a temperatura na qual a reação de decomposição é terminada [114].

As porções horizontais presentes na curva de TGA que correspondem a uma linha constante que segue após a porção de perda de massa, nesta região a massa da amostra é constante e as porções curvas indicam regiões de perda de massa [112]. A mudança de massa verificada no termograma poderá fornecer informações sobre a composição das amostras de cátodo bem como a estabilidade térmica do composto.



Figura 3.6: Equipamento utilizado para o TGA: Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

Para a análise de TGA as amostras de cátodo foram colocadas num cadinho de alumina que foi posteriormente colocado no equipamento de TGA da Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Figura 3.6). As amostras foram aquecidas dos 30 aos 700°C com um fluxo de 10°C.min⁻¹, numa atmosfera inerte de azoto.

3.2.4. Condutividade elétrica

O método de prova de quatro-pontos mede as propriedades elétricas de materiais sólidos. As medições pelo método de prova de quatro pontos são mais vantajosas do que as da sonda de apenas dois pontos, na medida que permite desacoplar o erro introduzido pela medição da tensão nos mesmos terminais que transportam corrente, Figura 3.7(a). Nas medições com a sonda de quatro-pontos, a corrente (I) é deslocada através das duas sondas externas enquanto a queda de tensão (V) é medida entre as duas sondas internas, reduzindo assim os efeitos da resistência de contato [115].

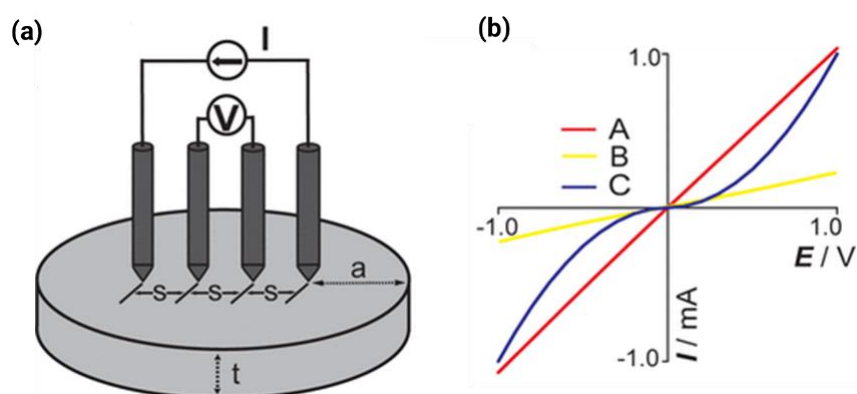


Figura 3.7: (a) Diagrama esquemático de uma medição colinear pelo método de prova de quatro pontos; (b) Curvas da tensão elétrica em função da intensidade de corrente elétrica. Adaptado de [115].

As curvas da tensão elétrica em função da intensidade de corrente elétrica, Figura 3.7(b) mostram os diferentes tipos de comportamento, linear ou não linear, que os materiais sólidos podem apresentar, por exemplo, no caso da curva A e B da Figura G(b) apresentam um comportamento linear enquanto a curva C da mesma figura tem um comportamento não linear (material não ôhmico) [115]. A curva A é característica de um material com maior condutividade e na curva B que tem menor inclinação é característica de um material com maior resistividade.

As medições da condutividade elétrica foram efetuadas com recurso a uma fonte de corrente contínua (DC) regulável Time Electronics 9818, através da aplicação de uma corrente de -1 a 1 mA, com variações de 0,1 mA, à temperatura ambiente. Os valores de tensão foram ainda medidos através

de um nanovoltímetro Keithley 2182. Para esta técnica o material do eletrodo foi colocado sobre um substrato isolante.

Os valores de condutividade elétrica foram obtidos através da medição da resistividade das amostras. Em primeiro lugar, as resistências das amostras foram medidas pelo método de prova de quatro pontas, em seguida, a condutividade foi calculada usando a espessura da amostra e os valores de resistência. Os valores de resistividade foram registrados nas unidades de Ω/sq , e as condutividades das diferentes pastas catódicas foram calculadas com recurso à Equação 3.3, onde σ_e é a condutividade elétrica, R é a resistividade da amostra, t é a espessura da amostra em cm [116].

$$\sigma_e [S/cm] = \frac{1}{Rt} \quad (3.2)$$

3.2.5. Caracterização eletroquímica

3.2.5.1. Espetroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada para caracterização de LIBs e que pode ser usada em vários pontos ao longo da vida útil de uma bateria como ferramenta de diagnóstico ou prognóstico. A impedância é a oposição ao fluxo de corrente através da bateria e geralmente aumenta em função do envelhecimento da célula devido à degradação dos materiais do eletrodo, eletrólito e contatos elétricos dentro da célula [117].

A EIS é identificada como uma técnica de corrente alternada (AC), em que a sua abordagem de medição consiste tipicamente em aplicar uma corrente sinusoidal e medir a amplitude e o deslocamento de fase da tensão. Resumindo, a impedância (Z) é caracterizada pela razão matemática entre a tensão (V) e a corrente (I) e a deslocamento do ângulo de fase entre eles, Φ [118].

$$Z = \frac{V}{I} = Z_0 e^{j\Phi} = Z_0 (\cos \Phi + j \sin \Phi) = Z' + jZ'', \quad \text{onde } j = \sqrt{-1} \quad (3.3)$$

Este procedimento é repetido para várias frequências e permite o acesso a todos os processos que ocorrem no eletrodo, como a transferência de carga e transporte de massa, bem como outras contribuições elétricas e artefactos [119]. Com isto obtém-se um espectro de impedância característico da bateria [120]. Através da representação da parte real da impedância (Z') no eixo dos xx e a parte imaginária da impedância (Z'') no eixo dos yy, obtém-se um gráfico de Nyquist, Figura 3.8.

A intersecção da alta frequência com o eixo real corresponde à soma das resistências ôhmicas internas, incluindo o eletrólito, material ativo, coletores de corrente e contatos elétricos (metálicos). Os semicírculos que aparecem na faixa de frequência média são principalmente devidos aos processos

eletroquímicos que ocorrem nas interfaces elétronodo/eletrolito dentro da célula, que combinam efeitos resistivos e capacitivos. A cauda de baixa frequência reflete principalmente a difusão de íons de lítio no estado sólido no material ativo dos eletrodos da célula [117].

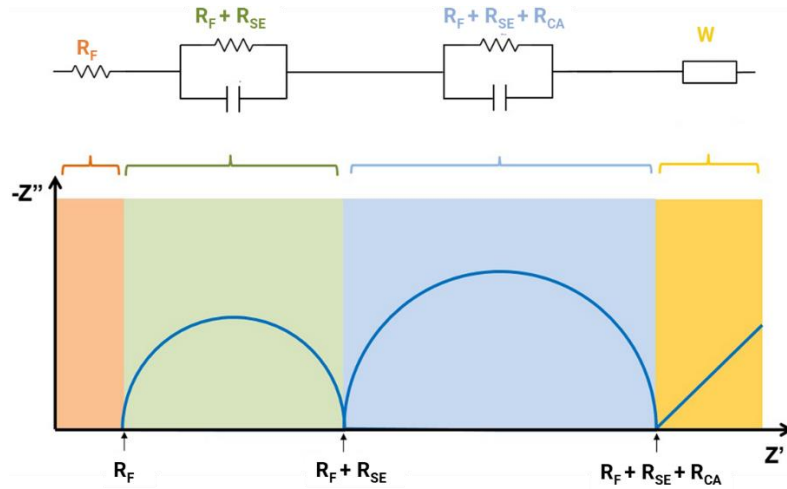


Figura 3.8: Representação gráfica de uma medição de EIS característica de uma célula de íon de lítio apresentada pelo gráfico de Nyquist [118].

A Figura 3.8 mostra as resistências de uma LIB onde são identificados os processos distintos nas faixas alta, média e baixa frequência. A primeira R_f é a resistência intrínseca da bateria associada aos cabos conectados, a R_{SE} está associada à resistência da SEI e do eletrólito, a R_{CA} é a resistência da transferência de carga do cátodo e do ânodo e a W representado frequentemente por uma cauda inclinada, é um processo que se deve à transferência de massa (difusão dos íons de lítio).

Através do gráfico de Nyquist é ainda possível extrair a condutividade iônica (σ_i) através da Equação 3.5, sendo R_{total} a soma de todas as resistências do sistema, l e A a espessura e área da amostra, respetivamente [121].

$$\sigma_i = \frac{l}{R_{total} \times A} \quad (3.4)$$

A espectroscopia de impedância foi realizada numa Autolab PGSTAT 12, tendo sido efetuada em baterias *half-cell*, a um intervalo de frequências entre 1 MHz e 10 mHz considerando a aplicação de uma tensão de 10 mV. Para esta análise fizeram-se medições à temperatura ambiente e a 90°C, de forma a avaliar a resistência das diferentes baterias e verificar o efeito *thermal shutdown* das amostras com as microsferas Expancel®.

3.2.5.2. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica de análise amplamente utilizada na eletroquímica, que permite a análise de reações redox de diferentes materiais ativos, em que a corrente é medida em função do potencial. A mudança de potencial ao longo do tempo é definida a uma determinada taxa de varrimento (mV s^{-1}), sendo esta técnica útil para determinar o potencial de reação redox e entender a termodinâmica e a cinética dos sistemas eletroquímicos em detalhe [122].

De forma a realizar as medições tem-se como ponto de partida um potencial E_1 para um potencial E_2 , onde ocorre uma inversão do potencial, terminando o ciclo novamente no potencial E_1 , como é possível observar na Figura 3.9(a), onde se encontra representado o perfil de potencial em função do tempo. Ao repetir vários ciclos nas mesmas condições, podem ser obtidas informações sobre a reversibilidade e ciclabilidade das reações redox [122, 123].

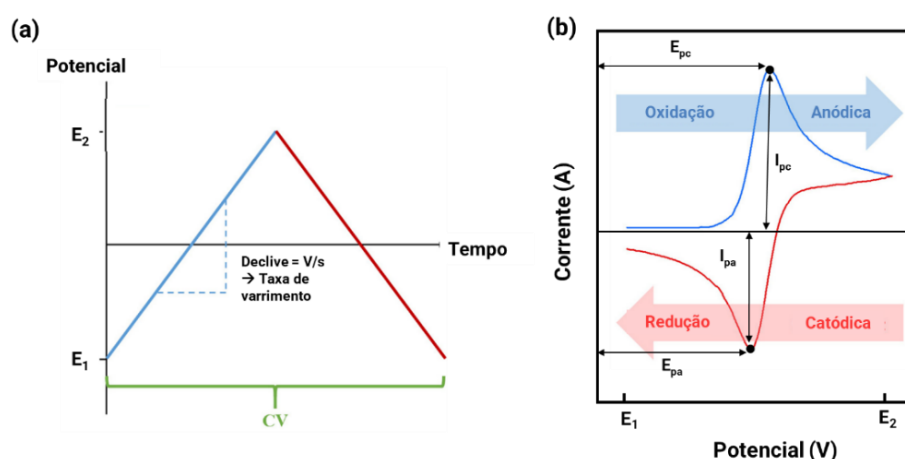


Figura 3.9: a) Perfil de potencial aplicado na voltametria cíclica. b) Representação de um voltamograma cíclico típico com os correspondentes picos catódico e anódico [122].

Num ensaio onde ocorre um processo redox obtém-se dois picos um referente ao processo de oxidação e outro ao processo de redução, Figura 3.9(b). Deste modo, ocorre oxidação das espécies quando o varrimento é feito do potencial mais negativo para potenciais mais positivos ($E_1 \rightarrow E_2$) e ocorre redução quando o varrimento é feito de potencial mais positivos para mais negativas ($E_2 \rightarrow E_1$), obtendo-se assim um voltamograma cíclico [124]. No voltamograma cíclico estão ainda representados os picos correspondentes aos processos eletroquímicos ocorrentes no intervalo de potencial selecionado, sendo E_{pa} o pico anódico e E_{pc} o pico catódico, e as intensidades de corrente elétrica de pico envolvidas durante o processo estão simbolizadas por I_{pa} para o pico anódico e I_{pc} para o pico catódico [124].

As medições realizadas ao longo do trabalho relativas ao CV foram realizadas em baterias *half-cell*, de dois elétrodos, recorrendo ao equipamento Autolab PGSTAT12. Para a medição foi considerado um intervalo de potencial entre 2 V a 4.5 V, a uma taxa de varrimento de 1 mV·s⁻¹. Nesta análise também se fizeram medições á temperatura ambiente e a 90 °C, a fim de perceber de que forma as microsferas afetam a inserção e desinserção do ião de lítio na estrutura do material ativo e verificar o efeito *thermal shutdown* que existente á temperatura de 90 °C.

3.2.5.3. Ciclos de carga descarga

A ciclagem refere-se ao processo de carga e descarga de uma célula eletroquímica e é tipicamente realizada para avaliação elétrica das baterias. Neste contexto, são medidas as mudanças na capacidade de desempenho através da inserção/desinserção repetida do lítio nos materiais ativos dos elétrodos. A capacidade medida do material de um eletrodo durante a ciclagem é comparada ao seu cálculo teórico de capacidade, que é baseada no peso molecular do material e quantidade de lítio que é capaz de acomodar. No caso do LFP a capacidade teórica é 170 mAh.g⁻¹ [50, 125] .

Nesta técnica os testes de *rate performance* são realizados para a avaliação do desempenho de carga e descarga da célula sob uma corrente variável a várias densidades de corrente. Uma elevada eficiência e capacidade de descarga a uma alta densidade de corrente são indicadores de um ótimo desempenho [126].

A ciclagem para avaliar o *cycle life* é normalmente realizada até que a célula chegue a uma capacidade de descarga de 80% ou menos da capacidade de descarga inicial. De forma resumida, o *cycle life* é o número de ciclos de carga e descarga que uma bateria pode concluir antes de perder desempenho. A eficiência coulombiana é geralmente usada para descrever a capacidade que a bateria perde, ou seja, é a razão entre a capacidade de descarga e a capacidade de carga de um mesmo ciclo. A perda de eficiência coulombiana pode se dever por exemplo decomposição do eletrólito, envelhecimento do material [125]. Para caracterizar o envelhecimento da célula a longo prazo são realizados testes a corrente constante para um dado número de ciclos, sendo considerada uma tensão mínima e máxima de acordo com o material ativo utilizado, que neste caso concreto é de 2,5 - 4,2 V para o LFP [29, 127].

Para esta análise utilizou-se o galvanostato da marca Landt Instrument CT2001A, Figura 3.10. As medições foram efetuadas num intervalo de tensões de 2,5 a 4,2 V, a diferentes taxas de carga e descarga, onde foram realizados dez ciclos às taxas de C/8, C/5, C/2, 1C e 2C, seguidos de cinco ciclos á taxa de C/8 para a recuperação verificar a recuperação da capacidade da bateria, um ciclo a

C/5 e a C/2, cem ciclos a 1C mais cem ciclos a 2C e por fim cinco ciclos a C/8, sendo a capacidade teórica C do LFP de 170 mAh.g¹.

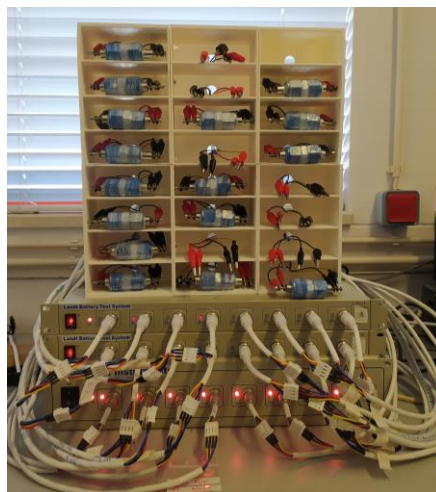


Figura 3.10: Equipamento utilizado nos testes dos ciclos carga e descarga: Landt Instruments CT2001A.

A análise da ciclagem em temperatura foi realizada á taxa de C/5, onde passados 10 ciclos da bateria ciclar á temperatura ambiente, procedeu-se ao aumento da temperatura para os 90 °C de forma a verificar a propriedade de *thermal shutdown* nos cátodos que contém as microsferas termoplásticas.

4. Resultados e Discussão

Este capítulo é relativo à apresentação, análise e discussão dos resultados experimentais obtidos a partir das técnicas de caracterização descritas no subcapítulo 3.2.

4.1. Caracterização Morfológica

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento

A análise morfológica da microestrutura dos cátodos foi realizada recorrendo a imagens de SEM, de modo a perceber a influência que as diferentes percentagens de microsferas Expancel® irá ter na morfologia dos cátodos produzidos. Para tal, foi realizado o SEM em superfície e em corte a diferentes níveis de magnificação para cada uma das amostras preparadas. As imagens em superfície e corte irão permitir avaliar a distribuição geral das partículas. Para além disso, as imagens em corte permitem verificar a espessura do cátodo e de que forma esta é influenciada pela presença das microsferas.

A morfologia das microsferas Expancel®, encontra-se representada na Figura 4.1. Como é possível analisar na Figura 4.1(a), as partículas têm uma forma esférica regular e sem aglomerações. Existe uma variabilidade de tamanhos nas microsferas, como especificado pelo fabricante, e têm diâmetros compreendidos entre os 10-16 μm , contudo para além desta gama identificam-se diâmetros maiores (26,4 μm) e menores (1,6 μm), aos referenciados [128]. A morfologia de uma microsfere isolada também pode ser vista na Figura 4.1(b), neste caso esta apresenta um diâmetro de 12,5 μm .

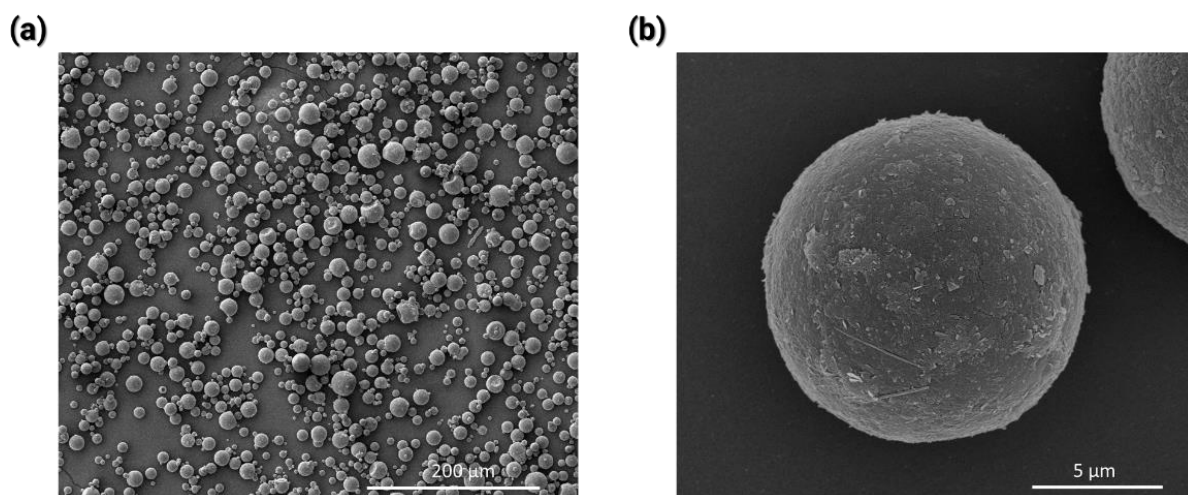


Figura 4.1: (a) Imagem SEM que representa a variabilidade de tamanhos das microsferas Expancel®, ampliação de 500 x; (b) Microsfere isolada, ampliação de 15000 x.

Pela análise das imagens SEM de superfície, Figura 4.2(a), verifica-se que o método de fabricação utilizado produz cátodos com uma superfície regular, sem a presença de fissuras e uma distribuição homogênea dos diferentes componentes do cátodo, demonstrando que a utilização de THF como solvente durante a elaboração do cátodo é viável. Nas amostras em que foram adicionadas as microesferas (Figura 4.2 (b)-(d)) é comprovada uma dispersão homogênea das microesferas e a ausência de fissuras na superfície de todas as amostras. No entanto, à medida que aumenta a quantidade de microsferas a superfície torna-se mais irregular, dada a existência de saliências, que correspondem às microsferas e que se encontram envolvidas com as partículas dos outros constituintes presentes nos cátodos.

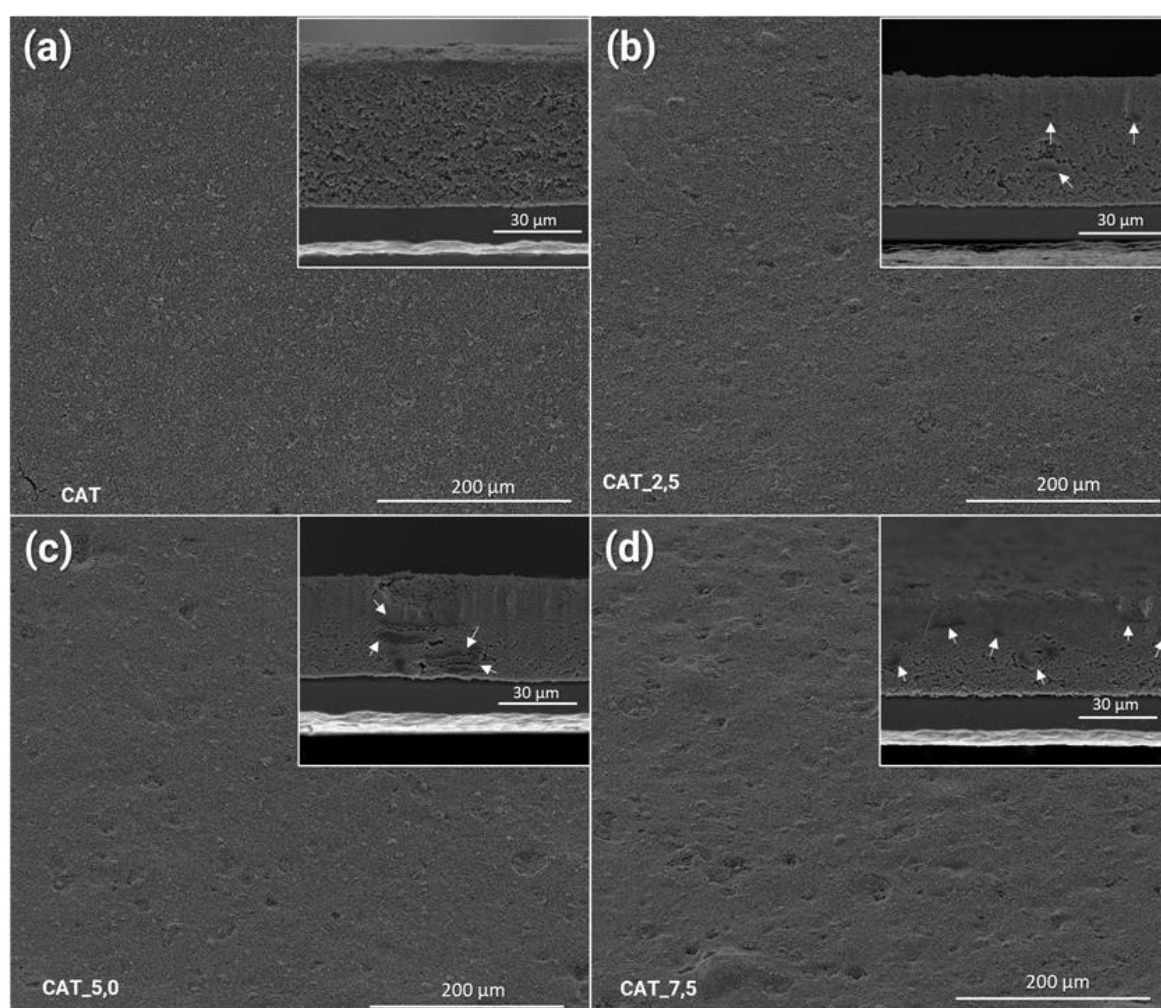


Figura 4.2: Imagens de SEM da superfície e de corte (*inset*) das amostras de cátodos desenvolvidas, com ampliações de 500× e 3000 ×, respetivamente. (a) CAT; (b) CAT_2,5; (c) CAT_5,0; (d) CAT_7,5. As microsferas presentes encontram-se identificadas por uma seta de cor branca.

As imagens de corte (imagens *inset* na Figura 4.2) comprovam mais uma vez que há uma distribuição homogênea das partículas dos diversos componentes constituintes dos cátodos e que

existe uma microporosidade, devido à diferença de tamanhos associados às diferentes partículas, conjuntamente com o processo de evaporação do solvente. A porosidade é vantajosa na medida que aumentam a área superficial de contacto entre os cátodos e o eletrólito, o que melhora o transporte dos iões de lítio [129]. As partículas dos diferentes componentes constituintes são realçadas através das várias formas e contrastes, sendo possível verificar que as partículas de maior dimensão, e em maior abundância, representam o material ativo (LFP), enquanto as partículas de menor tamanho, esféricas e de tonalidade ligeiramente mais clara correspondem ao material condutor (C45). O polímero aglutinante é também identificado com uma tonalidade mais clara. Para todos estes materiais observa-se uma boa dispersão entre partículas [130]. É de mencionar que não é presenciada a existência de aglomerados de partículas do mesmo tipo de material.

Resumidamente, as microsferas encontram-se bem dispersas e incorporadas na pasta catódica, contudo nas amostras de CAT_5,0 e CAT_7,5, para além da microporosidade é evidenciada a existência de ligeiras fissuras. O aparecimento destas fissuras sugere que uma maior quantidade de microsferas influencia a agregação das partículas do cátodo devido ao seu maior tamanho e há menor capacidade do polímero aglutinante em envolver as partículas mais pequenas. O aparecimento destas fissuras tem um impacto negativo que certamente irá afetar o seu correto funcionamento quando aplicadas nas baterias. As espessuras dos diferentes cátodos foram medidas e são de 51,4, 49,5, 35,7 e 34,0 μm , para as amostras CAT, CAT_2,5, CAT_5,0 e CAT_7,5, respetivamente, ou seja, para uma maior quantidade de microsferas a espessura total tem tendência a diminuir, devido ao facto de ficarem mais compactas (menor porosidade) durante a evaporação do solvente.

4.2. Caracterização química

4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier

Com a técnica de FTIR-ATR foi possível avaliar a estrutura química dos cátodos e se esta foi alterada pela adição das microsferas termoplásticas Expancel®. Como tal, foram realizados os espectros de FTIR-ATR das amostras de cátodos desenvolvidas e das microsferas Expancel®, Figura 4.3.

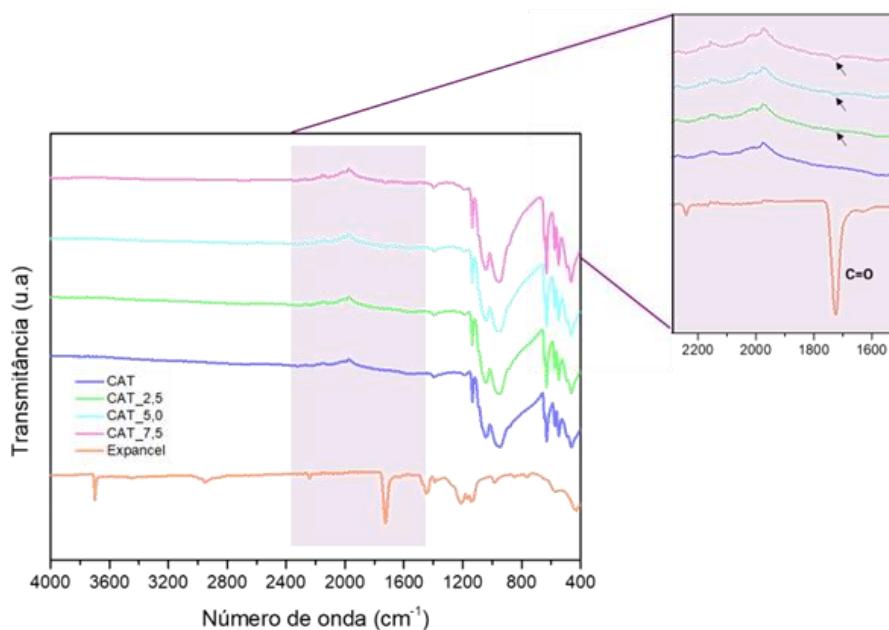


Figura 4.3: Espectros de FTIR-ATR, das amostras de cátodo concebidas, bem como o espectro relativo às microsferas Expancel®.

Em relação ao espectro de FTIR das microsferas Expancel® são identificadas as eventuais bandas relativas aos seus monómeros de CDV, do AN e do MMA, onde estão representadas as respectivas vibrações de alongamento do grupo -CH_2 a 2987, 2953 e 2926 cm^{-1} [131, 132]. A única banda exclusiva indicadora da presença do monómero de AN encontra-se a 2241 cm^{-1} e é inerente ao grupo nitrilo, $\text{C}\equiv\text{N}$. A vibração de ligação do grupo carbonilo, $\text{C}=\text{O}$ do monómero de MMA é também identificada aos 1724 cm^{-1} bem como as vibrações de alongamento C-O do grupo éster, que apresentam uma banda ampla que geralmente varia entre os 1260 e os 1000 cm^{-1} . As vibrações de torção do -CH_2 e -CH_3 dos diferentes monómeros são também identificadas aos 1436, 1449 e a 1471 cm^{-1} [132, 133]. Dada a confidencialidade do fabricante não existem informações sobre todos os componentes integrantes na formulação da Expancel®, existindo, portanto, outras bandas no espectro de FTIR-ATR que poderão ser relativas a esses componentes desconhecidos.

As bandas características do PVDF-TrFE-CFE apesar de apresentarem uma baixa intensidade, dado que foi utilizado apenas 10% em massa de polímero aglutinante, são visíveis nos cátodos. Nos espectros de FTIR-ATR dos cátodos destaca-se a existência de algumas das bandas das ligações presentes no PVDF-TrFE-CFE, na zona da impressão digital [134], entre as quais a absorção aos 1400 cm^{-1} , indica a vibração de torção no plano dos grupos -CH_2 , a banda a 950 cm^{-1} é atribuída à vibração de torção do -CH_2 acoplada com a vibração de alongamento assimétrico da ligação C-C [99, 135]. A banda a 1188 cm^{-1} é indicadora do alongamento assimétrico e da torção do CF_2 e as bandas a 840 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento simétrico do -CF_2 e da ligação C-C e a banda a 883 cm^{-1} é concebida

também ao alongamento assimétrico e á torção do $-CF_2$. Em relação á identificação da fase cristalina do P(VDF-TrFE-CFE), dado que o processamento foi realizado a 80 °C é promovida a nucleação da fase β , portanto a banda típica do polímero PVDF-TrFE-CFE que aparece em torno dos 840 cm^{-1} identifica a fase β ferroelétrica do polímero [99, 136].

Relativamente às ligações pertencentes ao material ativo de LFP são identificadas as bandas largas por volta dos 1139, 1094, 1069, 1043 e 956 cm^{-1} correspondem à vibração de alongamento assimétrico dos grupos fosfato P-O. A presença das vibrações O-P-O simétricas e assimétricas de alongamento podem ser vistas partir das bandas de 646, 630, 575 e 548 cm^{-1} com uma pequena contribuição da vibração do grupo fosfato. As bandas a 494 e 462 cm^{-1} devem-se aos iões de lítio tendo vibrações translacionais próximas dos átomos de oxigénio vizinhos na estrutura de olivina do LFP [137].

Como é possível verificar na Figura 4.3, a adição das microsferas não induziu a nenhuma alteração estrutural, apresentando todos os cátodos as mesmas bandas de absorção, há exceção de uma pequena banda presente apenas nos cátodos com Expancel® localizada a 1724 cm^{-1} , que apesar de muito pouco intensa se torna ligeiramente crescente nos cátodos com maior concentração de microsferas e que é reveladora da presença de uma banda característica do grupo carbonilo correspondente ao monómero residual de MMA existente nas microsferas [96].

4.3. Caracterização térmica

4.3.1. Análise termogravimétrica

O TGA foi utilizado para avaliar a estabilidade térmica das amostras. Esta análise é crucial, uma vez que, o trabalho é centrado na utilização da temperatura para aplicar um efeito de expansão nas microesferas, o que irá inutilizar o cátodo antes da sua degradação. Com esta análise é também possível avaliar o efeito da presença das microsferas termoplásticas Expancel® na estabilidade térmica das amostras e determinar a sua temperatura de degradação. Na Figura 4.4, estão presentes as curvas termogravimétricas do cátodo convencional (CAT) e dos cátodos com diferentes percentagens de Expancel® (CAT_2,5, CAT_5,0, CAT_7,5).

Na Figura 4.4 observa-se a degradação das microsferas termoplásticas dos 30 °C aos 280 °C. A degradação das microsferas inicia-se aos 85 °C com uma perda em massa de 40%, como expectável, dado que a expansão se inicia entre os 80-95°C. Esta degradação deve-se há perda do gás presente no seu interior, pois quando aquecidas o involucro termoplástico amolece e o hidrocarboneto líquido encapsulado transforma-se num gás o que aumenta a pressão interna e consequentemente leva a um

aumento do volume das microsferas, isto é, à sua expansão, o aquecimento continuado faz com que estas microsferas rompam.

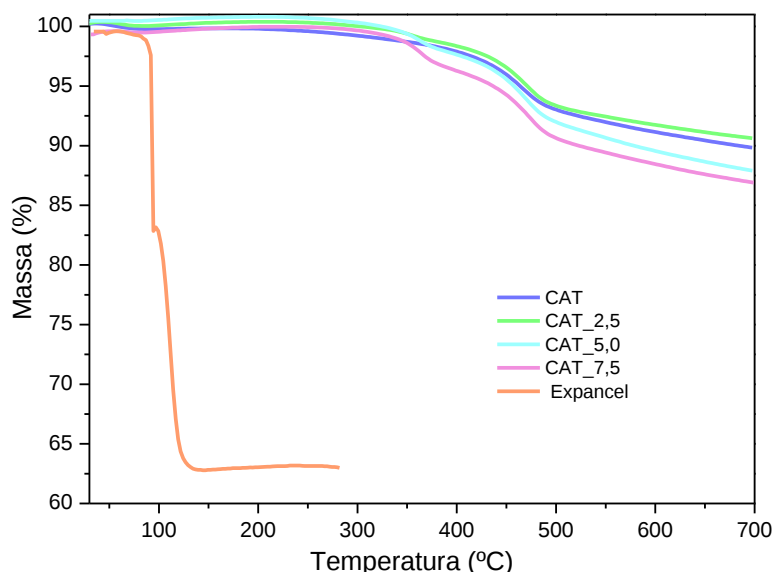


Figura 4.4: Curva de TGA dos cátodos preparados e das microsferas.

O processo de degradação da amostra CAT ocorre em apenas um patamar de degradação que se inicia a uma $t_{\text{onset}} = 361^{\circ}\text{C}$, apresentando uma degradação total de 9,9 %, que está associada à perda integral do PVDF-TrFE-CFE. Esta degradação é atribuída à quebra das ligações carbono-hidrogênio (C-H), seguida pela libertação das moléculas de HF, levando à formação das ligações duplas de carbono-carbono [99, 138]. Em contrapartida nas amostras CAT_2,5, CAT_5,0 e CAT_7,5 a degradação dá-se em dois patamares, sendo este patamar adicional, associado à presença das microsferas e que se encontra sobreposto com o patamar relativo à degradação do PVDF-TrFE-CFE. Com o aumento da quantidade das microesferas nos cátodos é verificado um aumento de perda de massa neste patamar de 1,4 %, 2,7 % e 3,3 % para o CAT_2,5, CAT_5,0 e CAT_7,5. Neste patamar relativo às microesferas a $t_{\text{onset}} \approx 260^{\circ}\text{C}$, o que poderá ser explicado pelo facto da primeira etapa de degradação do monómero de CDV apresentar uma $t_{\text{onset}} \approx 250^{\circ}\text{C}$ e dos restantes monómeros a uma $t_{\text{onset}} \approx 280^{\circ}\text{C}$ e de $t_{\text{onset}} \approx 290^{\circ}\text{C}$, no que diz respeito ao AN e ao MMA, respetivamente [139-141]. A degradação total destes cátodos foi de 9,6 %, 12,8 % e 13,0 %, do cátodo de menor concentração de Expancel® para o cátodo com maior concentração, respetivamente.

Como o erro associado às medições de todas as amostras é de $\pm 2,0\%$, isto poderá explicar as diferenças entre a amostra de CAT e CAT_2,5, dado que esta última apresenta uma perda de massa

total menor que a amostra de CAT. Deste modo, a incorporação das microsferas termoplásticas utilizadas não induz a alterações significativas na estabilidade térmica dos cátodos.

No que concerne às degradações do C-LFP e do C, tal como reportado na literatura, estas são posteriores à gama de temperaturas em que foi efetuada a análise, isto é, depois dos 700 °C [142, 143].

4.4. Condutividade elétrica

A incorporação das microsferas Expancel® nos cátodos poderá afetar não só a condutividade iônica, mas também a condutividade elétrica. As condutividades elétricas e iônicas são bastante importantes na medida em que estes valores podem ditar as propriedades gerais da bateria, incluindo a sua capacidade e ciclo de vida. A condução elétrica no cátodo é importante, pois está relacionada com a necessária entrada e saída dos eletrões durante o processo de carga e descarga no material ativo [144]. Uma alta resistividade elétrica pode ser considerada responsável pelos baixos valores de difusão, estando esta normalmente associada à resistência das partículas dos elétrodos, dos aditivos condutores, da rede de percolação dos aditivos nos elétrodos e dos coletores de corrente [145].

Neste contexto, o método de prova de quatro pontas, é uma técnica aplicada para medir resistências de filmes finos e é geralmente utilizada para medir a condutividade elétrica em elétrodos das LIBs. Esta foi utilizada para avaliar a condutividade elétrica dos cátodos fabricados [146].

Os valores de condutividade elétrica obtidos pelo teste de prova de quatro pontas para as diferentes amostras de cátodo encontram-se apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de condutividade elétrica DC medidos para as amostras de cátodo concebidas à temperatura ambiente e após a aplicação de 90 °C. Medições efetuadas à temperatura ambiente.

<u>Amostra de Cátodo</u>	<u>Condutividade elétrica (S.m⁻¹)</u>	
	<u>À temperatura ambiente</u>	<u>Após aplicação de 90 °C</u>
CAT	18,3 ± 1,7	2,6 ± 0,4
CAT_2,5	6,182 ± 0,002	0,84 ± 0,03
CAT_5,0	0,601 ± 0,001	0,14 ± 0,02
CAT_7,5	0,341 ± 0,001	0,067 ± 0,002

Como evidenciado na literatura, os aditivos condutores, como o negro de fumo são componentes essenciais das LIBs, dado que, a condutividade elétrica é limitada na maioria dos materiais de elétrodos especialmente a baixa condutividade elétrica da maioria dos materiais catódicos utilizados comercialmente, no caso concreto do LFP [147]. Por este motivo a utilização do negro de fumo permite a formação desta rede estrutural interconectada das vias condutoras, que favorecem significativamente a percolação elétrica ao nível dos vários cátodos [148]. Contudo é de evidenciar ainda que o recobrimento de carbono do material ativo utilizado, permite elevar significativamente o valor da condutividade elétrica do LFP, tendo sido obtidos valores de condutividade nos cátodos com uma ordem de grandeza oito vezes maior que o valor do LFP no estado puro (10^{-7} S.m^{-1}) [147].

Na Tabela 4.1, á temperatura ambiente observa-se que a adição de 2,5% de microsferas diminui para mais de metade a condutividade elétrica do cátodo. Com o aumento da percentagem de microesferas para 5,0 e 7,5% o valor da condutividade chega a diminuir uma ordem de grandeza. Este efeito pode ser explicado não só pelo carácter isolador das microesferas, devido aos polímeros termoplásticos que as compõem que tendem a ser isoladores elétricos e térmicos [149, 150], como também pelo simples facto de se ter sacrificado a quantidade de material condutor para a adição das microsferas.

A impedância geral da bateria á temperatura ambiente não será significativamente afetada pela condutividade elétrica dos cátodos no caso do CAT e do CAT_2,5, pois os seus valores de condutividade elétrica são uma ordem de grandeza superiores ao da condutividade iónica da solução eletrolítica utilizada ($\sigma_i = 1,16 \text{ S.m}^{-1}$). Contrariamente, no caso do CAT_5,0 e CAT_7,5, a impedância geral da bateria irá ser afetada significativamente [29]. Em conclusão, as amostras de CAT e CAT_2,5, apresentam um valor de condutividade elétrica adequado comparando com outros trabalhos presentes na literatura, pelo que se demonstram ser mais adequados para a utilização em baterias [151].

O comportamento *thermal shutdown* pode ser visualizado pela dependência da condutividade elétrica DC com a aplicação da temperatura (90 °C) como exibido na Tabela 4.1. A condutividade elétrica do cátodo de CAT quando sujeito a 90 °C, leva a uma diminuição na condutividade dos 18,3 S.m^{-1} á temperatura ambiente para os 2,6 S.m^{-1} aos 90 °C. Esta diminuição não demonstra ser suficiente para afetar o conjunto das reações eletroquímicas. Os cátodos com Expancel® demonstram um efeito notável na diminuição da condutividade elétrica aos 90 °C, dado que os valores obtidos estão muito abaixo (pelo menos uma ordem de grandeza) para o correto funcionamento quando aplicados nas baterias, nomeadamente no cátodo de CAT_7,5 em que esta diminuição é realmente abrupta e condutividade passa a ser de 0,067 S.m^{-1} .

Geralmente, nas LIBs é estritamente proibido o funcionamento a temperaturas superiores aos 100 °C, temperatura a partir da qual a segurança das baterias é considerada incerta, por esta razão o uso das microsferas Expancel® pode fornecer um mecanismo de desligamento da bateria a uma temperatura apropriada [152].

4.5. Comportamento eletroquímico

4.5.1. Ciclos de Carga e Descarga

A ciclagem das baterias refere-se ao processo de carga e descarga de uma célula eletroquímica. Com estes ensaios é possível verificar as capacidades e desempenho das baterias através da repetida inserção/desinserção do íon de lítio nos materiais do elétrodo. Por conseguinte, esta avaliação é importante neste trabalho para avaliar se a presença das microsferas Expancel® afeta o comportamento eletroquímico dos cátodos e a sua ciclagem a longo prazo. Como tal, será possível aferir sobre a estabilidade do cátodo e a sua performance [125], realizando diferentes estudos da performance de carga e descarga dos diferentes cátodos à temperatura ambiente a diferentes taxas (C/8, C/5, C/2, 1C e 2C) a um intervalo de tensão compreendido entre 2,5 V e 4,2 V, Figura 4.5.

Na Figura 4.5(a) está representada os perfis de carga e descarga relativos ao cátodo de CAT_2,5, onde se encontram representados os perfis de tensão do quinto ciclo de carga e descarga, após a formação da camada SEI, para as várias taxas de C/8 a 2C. Apenas estão demonstrados os perfis para a amostra CAT_2,5, pois as restantes amostras apresentam uma resposta similar, já que foram todas elaboradas com o mesmo material ativo. Os perfis observados são característicos das partículas de LFP, uma vez que apresentam um *plateau* característico de tensão em torno dos 3,2 V e 3,6 V. É notável, que este *plateau* se apresenta a uma tensão próxima dos 3,45 V, o que é indicador da presença da reação redox de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, através de uma transição de primeira ordem entre o LiFePO_4 e o FePO_4 [153]. É ainda observável uma queda óhmica quando são utilizadas taxas mais rápidas, pois no caso da taxa 2C, observa-se um aumento da linha oblíqua que representa um comportamento de armazenamento que implica uma diminuição da taxa de difusão dos iões de Li^+ [148]. Além disso, quando a taxa de carga/descarga é aumentada, o respetivo *plateau* é alterado, devido a um efeito de polarização no interior da bateria o que resulta numa diminuição da sua capacidade. As capacidades de descarga obtidas no CAT_2,5 são de 156, 154, 143, 124 e 84 mAh.g⁻¹, para a taxas de C/8, C/5, C/2, 1C e 2C, respetivamente.

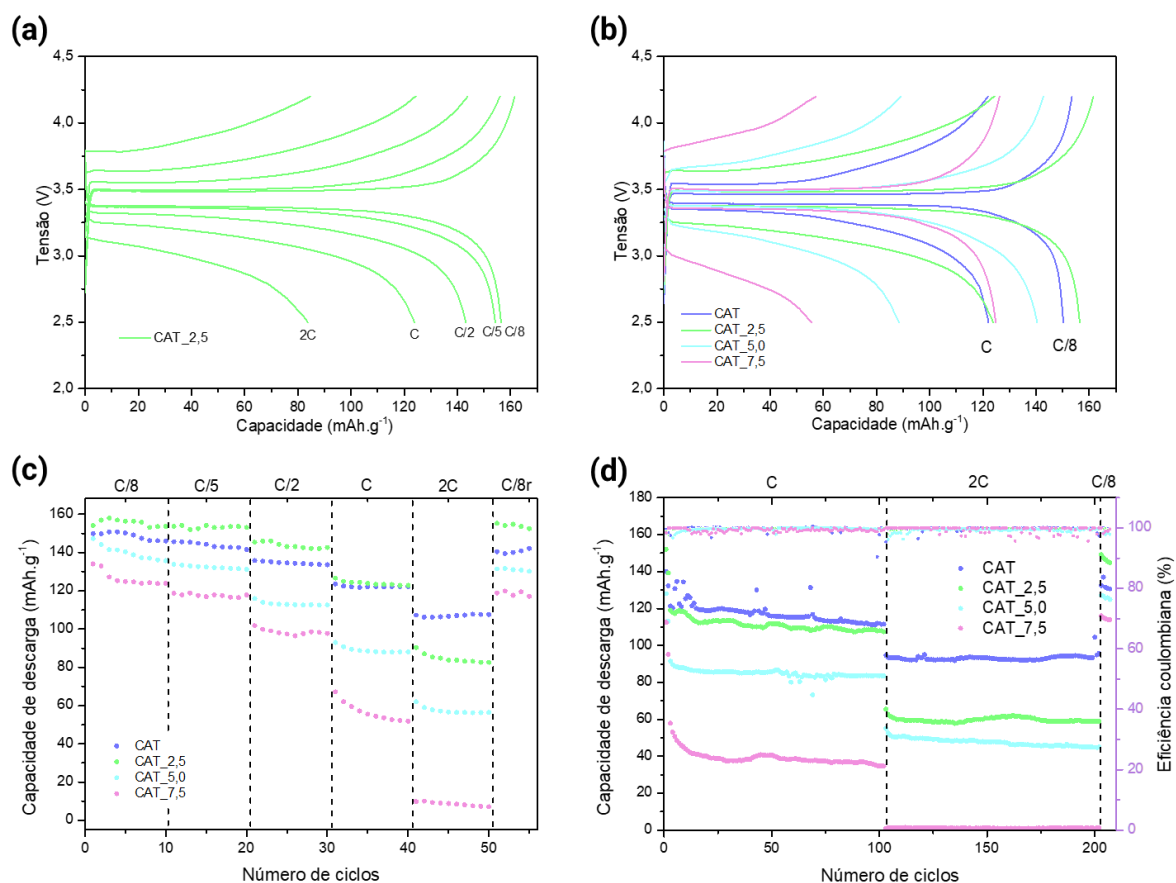


Figura 4.5: (a) Perfis de carga e descarga do quinto ciclo da amostra CAT_{2,5} às taxas de C/8 a 2C; (b) Perfis de descarga de todas as amostras de cátodo ao quinto ciclo a taxas de C/8 e C; (c) Capacidade de descarga de todas as amostras às diferentes taxas (C/8 – 2C) inclusive uma de recuperação a C/8r; (d) Capacidade de descarga durante 100 ciclos, dos diferentes cátodos quando ciclados a C, 2C, C/8r e respetiva eficiência coulombiana.

Na Figura 4.5(b) é possível verificar a influência que a adição das microsferas Expancel® tem no desempenho dos cátodos e consequentemente no desempenho eletroquímico da bateria de todas as amostras ao quinto ciclo de carga a descarga às taxas C/8 e 1C. Tal como analisado na figura anterior todas as amostras apresentam um *plateau* característico do LFP, nas taxas C/8 e 1C. Os valores de capacidade de descarga obtidos às taxas de C/8 são de 150, 156, 140 e 124 mAh.g⁻¹ e à taxa de 1C são de 122, 124, 88 e 56 mAh.g⁻¹ para o CAT, CAT_{2,5}, CAT_{5,0} e CAT_{7,5}, respetivamente. A diminuição da capacidade de descarga nos cátodos é em torno de 19%, 21%, 37% e 45%, respetivamente para as amostras CAT, CAT_{2,5}, CAT_{5,0} e CAT_{7,5}. Através destes resultados pode-se concluir que a amostra do CAT_{2,5} apresenta melhor performance quando comparado com as outras amostras, apresentando melhores valores de capacidade de descarga do que o cátodo convencional de CAT, mantendo aproximadamente o mesmo valor de diminuição de capacidade entre as taxas C/8 e 1C.

As diferenças observadas no comportamento eletroquímico das diferentes amostras são atribuídas não só ao valor de polarização que depende de uma combinação de transportes e perdas

ômicas, mas também à contribuição da cinética da transferência de carga da reação. Estas diferenças também estão relacionadas com a interface de contato que existe entre o eletrólito e a superfície do cátodo. Uma vez que as amostras foram realizadas segundo o mesmo protocolo, sendo a única diferença a adição das microesferas a diferentes concentrações, é evidente que estas estão na origem dos efeitos observados. Por este motivo, a utilização dos cátodos CAT_5,0 e CAT_7,5 pode ser crítico na medida que apresentam maior concentração o que acaba por afetar negativamente a performance. Estes resultados estão de acordo com os resultados de SEM e da condutividade elétrica apresentados anteriormente.

Na Figura 4.5(c) é comparado o desempenho dos cátodos, atendendo à sua capacidade de descarga a diferentes taxas. Em todas as amostras é verificada uma perda de capacidade de carga à medida que a taxa é aumentada devido ao efeito de polarização já mencionado. De modo geral observa-se que a adição das microesferas aumenta a capacidade de descarga dos cátodos quando utilizado 2,5% (CAT_2,5), com 5,0 e 7,5% (CAT_5,0 e CAT_7,5) as microesferas acabam por afetar negativamente a capacidade de descarga, chegando a valores próximos de 10 mAh.g⁻¹ (CAT_7,5 à taxa de 2C). O efeito observado está de acordo com os resultados de condutividade elétrica, analisados anteriormente, onde as duas amostras com maior concentração apresentam valores de condutividade elétrica muito baixas. Observa-se que a amostra CAT_2,5 apresenta maior capacidade de descarga em todas as taxas estudadas, exceto à taxa de C onde os valores sobrepõem-se com as do cátodo CAT (122 mAh.g⁻¹) e à taxa de 2C onde o cátodo CAT apresenta maiores valores de capacidade de descarga (108 mAh.g⁻¹). Os resultados obtidos de capacidade de descarga à taxa de C/8 são de 142, 155, 131 e 120 mAh.g⁻¹ para as amostras CAT, CAT_2,5, CAT_5,0 e CAT_7,5, respetivamente. É de salientar que após o estudo a diferentes taxas, foram realizados ensaios à taxa inicial de C/8, denominadas C/8r (taxa de recuperação), onde verifica-se que todas as amostras apresentam, de forma geral, um valor de capacidade de descarga próxima da taxa inicial, evidenciando o seu carácter reversível.

De modo a determinar a capacidade da bateria ao longo de diversos ciclos de carga e descarga, foram realizados 100 ciclos de carga e descarga à taxa de 1C e outros 100 à taxa de 2C. Na Figura 4.5(d) é possível visualizar nestes resultados uma estabilidade das capacidades de descarga em todas as amostras às taxas C e 2C. Foram calculadas as respetivas eficiências coulombianas para todas as amostras e todas apresentam um valor próximo dos 100%, indicando que as capacidades de carga e descarga estão bastante próximas uma da outra. Às diferentes taxas é verificada uma ligeira diminuição no valor de capacidade de descarga ao longo dos ciclos devido à perda da eficiência no processo de oxidação-redução, resposta expectável de acordo com a literatura, devido ao número de

ciclos a que a bateria está limitada por consequência da degradação dos materiais aplicados nesta [117]. A diminuição da capacidade está também relacionada com as limitações cinéticas, devido às altas taxas utilizadas [125]. Tal como referido anteriormente a amostra CAT é a amostra com maior capacidade a taxas mais rápidas, enquanto o CAT_2,5 sofre uma diminuição mais significativa a estas taxas, contudo, a taxas mais lentas (C/8 até C/2) é a bateria com melhor desempenho. Porém é de referir que o cátodo CAT, não apresenta as propriedades desejadas de *thermal shutdown*, já que não tem as microesferas na sua constituição.

4.5.2. Espetroscopia de impedância eletroquímica

A impedância interna de uma bateria é uma característica importante que tem um efeito direto na sua tensão, capacidade de taxa e eficiência. A impedância é geralmente definida como a oposição ao fluxo de corrente através da bateria, geralmente a impedância, aumenta em função do envelhecimento da bateria devido à degradação dos materiais dos elétrodos, eletrólito e contatos elétricos dentro da célula [117]. Os altos valores impedância numa célula eletroquímica são indicadores de um baixo desempenho de taxa e de baixa eficiência energética, por isso é importante medir impedância de forma a entender a sua origem [125].

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi estudada antes e após a ciclagem das *half-cell*, estes resultados encontram-se apresentados nas Figuras 4.6(a) e 4.6(b), respetivamente. Através destes resultados, é possível aferir que a incorporação das microesferas Expancel® nos cátodos afeta não só a condutividade elétrica, mas também a condutividade iónica.

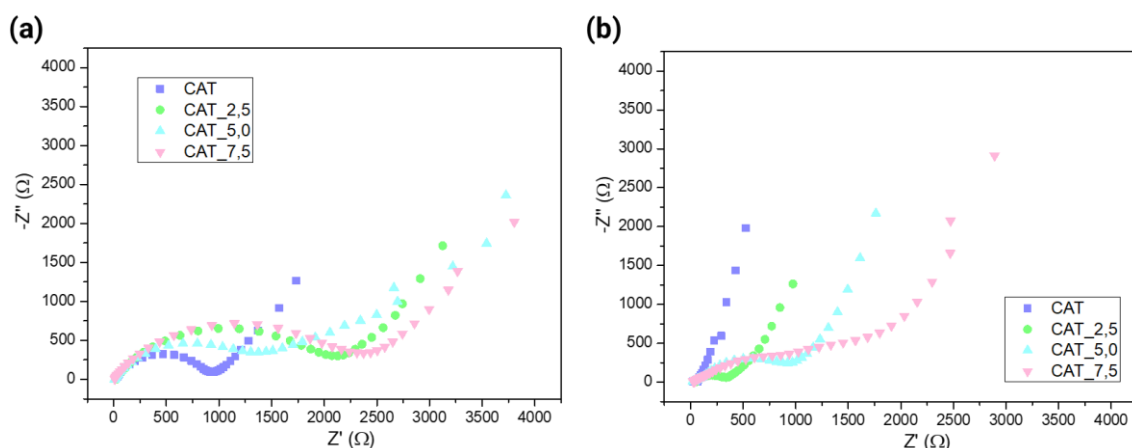


Figura 4.6: Gráficos de Nyquist para as diferentes baterias (a) antes e (b) depois da ciclagem.

Como espectável, os gráficos de Nyquist obtidos para as amostras apresentam os dois semicírculos característicos (sobrepostos) a alta e média frequência seguidos por uma “linha reta” a

baixa frequência. Os semicírculos mencionados são característicos da contribuição das várias resistências, como mencionado previamente na seção 3.2.5.1, representadas pela sua resistência ôhmica. O primeiro semicírculo é intrínseco à SEI e o segundo semicírculo é definido pelo processo de resistência de transferência de carga pelos elétrodos. A linha reta que se apresenta a baixas frequências representa a impedância de Warburg e está correlacionada com a difusão de íons de Li^+ [118]. Comparando ambos os gráficos de Nyquist, antes e depois da ciclagem, observa-se que a adição das microsferas influencia a resistência total das baterias, pois os cátodos com maior concentração de microsferas apresentam um semicírculo localizado a maior resistência. Além disso, a resistência total diminui após a ciclagem para todas as amostras. As resistências totais obtidas para as *half-cells* encontram-se presentes na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de resistência para todas as amostras antes e depois da ciclagem.

	<u>Antes da ciclagem (Ω)</u>	<u>Depois da ciclagem (Ω)</u>
CAT	906,3	44,0
CAT_2,5	2165,7	345,6
CAT_5,0	1576,1	1138,0
CAT_7,5	2417,4	1854,2

Os resultados obtidos sugerem que há um processo de ajuste dos componentes internos das baterias após a ciclagem, ou seja, uma melhor infiltração de eletrólito no interior do eletrodo, uma melhor distribuição dos materiais do eletrodo e uma estrutura mais compacta do eletrodo, o que leva à redução da resistência total após a ciclagem [154]. Resumidamente, os resultados mostram que após a ciclagem, as baterias exibem um aumento na difusão do lítio, do que antes da ciclagem, devido à formação de SEI e da impregnação do eletrólito [155].

Atendendo aos resultados da Tabela 4.2 averigua-se e como já esperado que a presença das microsferas Expancel® no cátodo com maior concentração de microsferas, o CAT_7,5, leva a uma maior resistência e o cátodo convencional sem microsferas, o CAT, exibe uma resistência bastante mais baixa depois da ciclagem.

4.6. Estudo do efeito de *thermal-shutdown*

O propósito deste subcapítulo é confirmar a existência do efeito de *thermal shutdown* nos cátodos concebidos com as microsferas, comparando com o cátodo convencional (CAT), que não

apresenta este atributo e que consequentemente irá favorecer o conjunto de reações que levam à cascata de eventos que decorrem durante a fuga térmica, representando, portanto, potencial perigo térmico.

A propriedade *thermal shutdown* nos cátodos de LFP com Expancel® foi avaliada com recurso à análise da morfologia e pelo desempenho eletroquímico. Para tal, as amostras foram caracterizadas por SEM, espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e pelos ciclos de carga-descarga galvanostática, à temperatura ambiente e a 90 °C (temperatura ao qual é verificada a expansão volumétrica das microesferas).

4.6.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento

As imagens em corte obtidas pelo SEM após a ciclagem aos 90 °C, Figura 4.7, permitem avaliar a morfologia do cátodo após acionada a propriedade *thermal shutdown*.

Em comparação com as imagens SEM dos cátodos antes de estes serem sujeitos à temperatura de 90 °C (Figura 4.2), verifica-se um aumento da porosidade das amostras e o aparecimento de fissuras mais evidentes nas amostras com as microesferas (CAT_2,5, CAT_5,0 e CAT_7,5). Comparando as amostras após estas serem expostas à temperatura de 90 °C, observa-se que o cátodo CAT, Figura 4.7(a), não apresenta diferenças expressivas exibindo uma estrutura mais íntegra do que os cátodos com Expancel®. Nos cátodos com as microesferas, Figura 4.7 (b)-(d), devido ao colapso da estrutura é visível a sua desagregação, sendo que as fibras do separador conseguiram entrar no interior da estrutura ocupando os espaços proporcionados pela desagregação dos seus componentes, por exemplo, na Figura 4.7(c) é possível verificar que a fibra da membrana de Whatman penetrou na totalidade a espessura do CAT_5,0. Como expectável, Figura 4.7(d), o CAT_7,5 apresenta uma deterioração considerável da sua estrutura, com fissuras consideráveis entre os seus componentes, pois apresenta uma maior quantidade de microesferas.

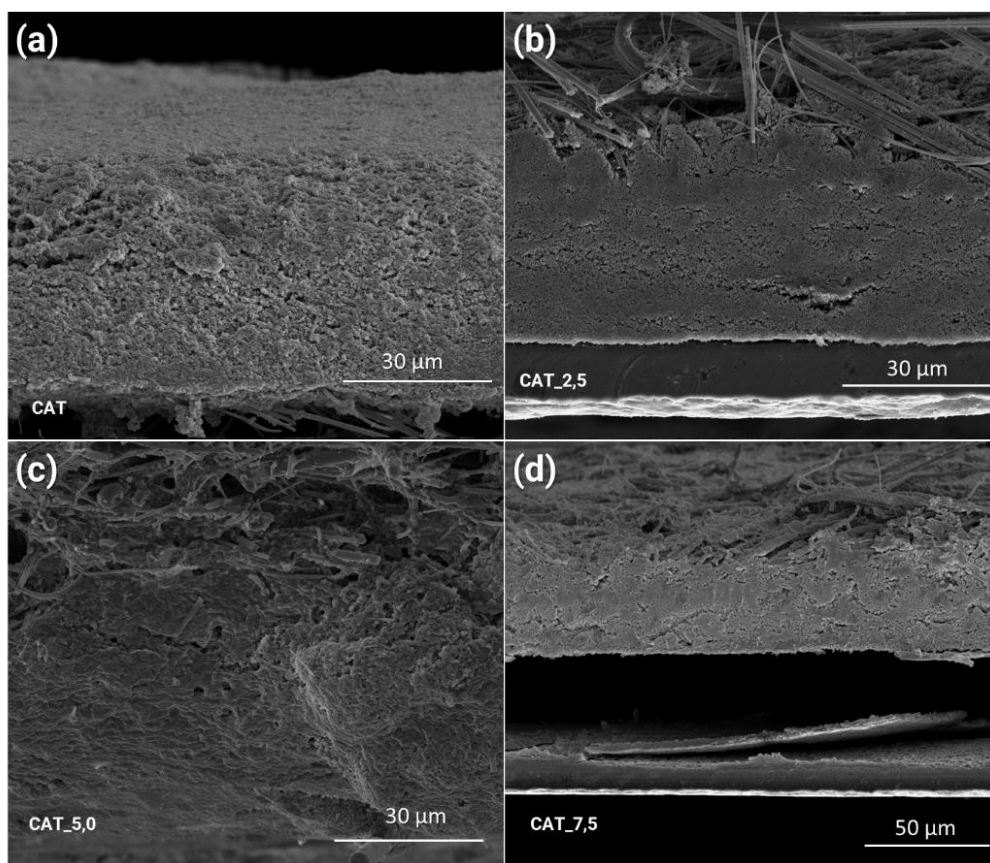


Figura 4.7: Imagens de SEM em corte da morfologia das amostras de cátodos após a ciclagem aos 90 °C, magnificação de 3000 × no CAT e CAT_2,5 e magnificação de 3000× e 1500 × para o CAT_5,0 e CAT_7,5, respectivamente.

Verifica-se que quanto maior a quantidade de microesferas, maior a deterioração e aparecimento de fissuras nos cátodos. Para o cátodo CAT_7,5 (Figura 4.7(d)) esta deterioração é de tal forma que é observada um rompimento no próprio cátodo e separação entre o coletor de corrente e o cátodo. De salientar ainda, que com apenas 2,5% (CAT_2,5) é verificada uma alteração morfológica significativa na estrutura do cátodo.

4.6.2. Espetroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 4.8, os gráficos de Nyquist obtidos à temperatura ambiente são compostos por um semicírculo bem definido nas altas frequências e uma linha inclinada a baixas frequências, representando a transferência de carga interfacial e a difusão de Li^+ para o LFP. Em termos de resultados, Tabela 4.3, à temperatura ambiente o CAT apresenta uma resistência de 1093 Ω e os cátodos CAT_2,5, CAT_5,0 e CAT_7,5 possuem uma resistência de 1217, 1458 e 3385 Ω , respectivamente. Com a aplicação da temperatura de 90 °C, as resistências passam a ser de 440, 2269, 2965 e 6912 Ω , na mesma ordem apresentada anteriormente. Observa-se, portanto, que com a

aplicação da temperatura de 90 °C todas as resistências totais das baterias com as microesferas aumentam.

Tabela 4.3: Valores de resistência para todas as amostras à temperatura ambiente e aos 90 °C.

	<u>Temperatura ambiente (Ω)</u>	<u>90 °C (Ω)</u>
CAT	1093	440
CAT_2,5	1217	2269
CAT_5,0	1458	2965
CAT_7,5	3385	6912

Por comparação dos resultados de impedância das baterias da amostra sem as microesferas com as restantes, observa-se que após a aplicação da temperatura a amostra sem microesferas (CAT) apresenta uma resistência total que é semelhante à obtida à temperatura ambiente. Contrariamente, as amostras com as microesferas apresentam uma resistência total muito superior após aplicação da temperatura. No caso do cátodo CAT_7,5 aos 90°C, decorre um aumento na resistência total da bateria maior que nas restantes chegando a valores de 6912 Ω . Contudo, no cátodo CAT não se verifica, muito pelo contrário verifica-se uma diminuição da resistência para mais de metade, o que é bastante preocupante no ponto de vista da segurança, dado que irá favorecer toda a cascata de eventos que levam à fuga térmica [59].

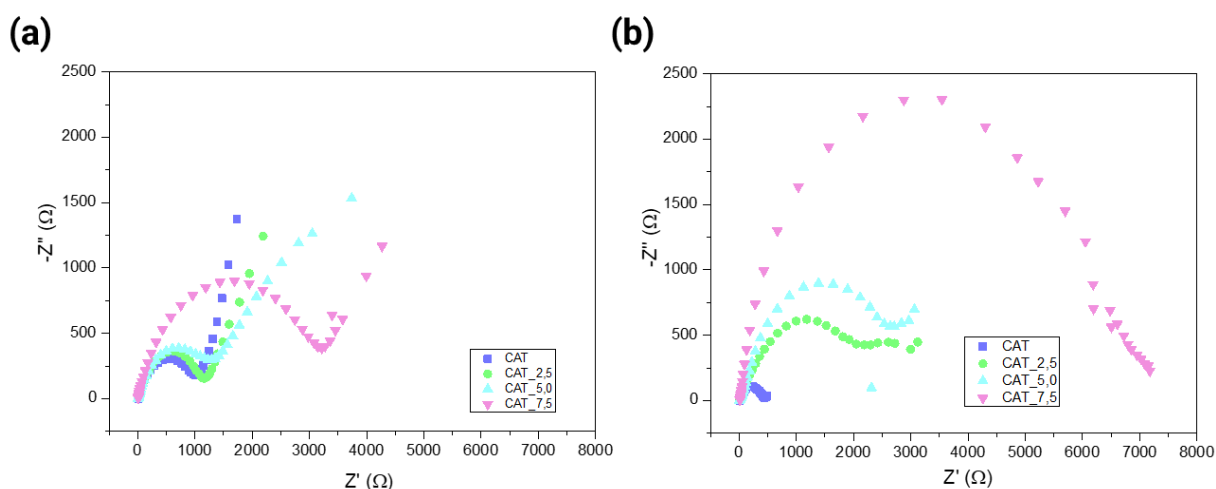


Figura 4.8: Gráfico de Nyquist obtido na medição de impedâncias das amostras de cátodo (a) à temperatura ambiente; (b) à temperatura de 90 °C.

4.6.3. Voltametria Cíclica

A avaliação por CV neste trabalho permite verificar se as reações de oxidação-redução ocorreram neste tipo de baterias e encontra-se presente na Figura 4.9(a). Nesta imagem verifica-se que todos os cátodos exibem à temperatura ambiente um par de picos redox reversíveis, não apresentando nenhum par adicional de picos que poderia ser indicador da presença de impurezas eletroativas provenientes da adição das microesferas [156]. Os picos redox correspondem à transformação das fases $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, que indicam que as reações de inserção desinserção do íon de lítio no material ativo são reversíveis, em que o pico anódico corresponde à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (carga), e o pico catódico à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (descarga)[157].

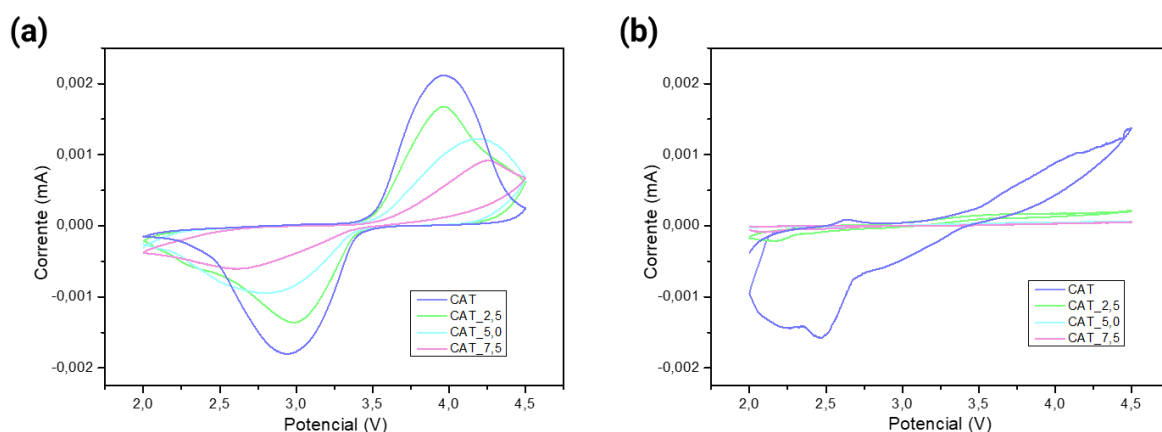


Figura 4.9: Curvas da voltametria cíclica das amostras de cátodo: (a) À temperatura ambiente; (b) À temperatura de 90°C.

À temperatura ambiente, o comportamento do CV dos cátodos com microesferas é ligeiramente diferente às do cátodo convencional, sugerindo que uma maior quantidade de microesferas Expancel® afeta de certa forma a inserção normal de Li^+ no elétrodo de LFP. Como indicado na literatura, quanto maior a simetria entre o pico de oxidação-redução, melhor a reversibilidade eletroquímica, e consequentemente a bateria apresentará melhor performance. Neste sentido o CAT_5,0 e CAT_7,5 são os que apresentam menos simetria, pelo que presumivelmente terão menos performance, visto que, têm picos mais amplos, o que poderá indicar uma baixa difusão do Li^+ e baixa condutividade elétrica do LFP durante os processos de oxidação e de redução [158]. Os potenciais à temperatura ambiente dos picos de oxidação e redução dos cátodos elaborados encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Potenciais do pico catódico e anódico dos cátodos fabricados resultantes da análise à temperatura ambiente.

<u>Amostras de cátodo</u>	<u>Pico catódico (V)</u>	<u>Pico anódico (V)</u>	<u>Diferença de potencial entre os picos (V)</u>
CAT	3,97	2,94	1,02
CAT_2,5	3,97	2,98	0,99
CAT_5,0	4,23	2,82	1,41
CAT_7,5	4,24	2,64	1,60

A diferença de potencial entre o pico anódico e catódico reflete sobre a cinética eletroquímica dos cátodos desenvolvidos, e como é possível confirmar mais uma vez nos dados presentes na Tabela 4.4, com o aumento crescente da quantidade de Expancel® o pico catódico desloca-se para potenciais mais altos, enquanto o pico anódico se desloca para potenciais mais baixos e a diferença de potencial entre os picos aumenta, confirmando mais uma vez que há uma maior polarização nos cátodos com maior quantidade de microsferas. Esta alteração origina uma maior dificuldade na inserção e desinserção dos íons de lítio nas partículas do material ativo, o que está em concordância com os resultados obtidos na condutividade iônica e elétrica e com o desempenho apresentados nos ciclos de carga e descarga. Nestes resultados denota-se também que o CAT_2,5, com uma concentração mais baixa de microsferas, não apresenta diferenças significativas na diferença de potencial quando comparado com o CAT.

O efeito de *thermal shutdown* também é retratado pela análise de CV, verifica-se que aplicada uma temperatura de 90 °C, Figura 4.9(b), as intensidades dos picos diminuem e deformam-se ligeiramente no CAT, indicando um colapso parcial da estrutura, sendo ainda possível identificar a presença dos picos redox, o que significa que a bateria apesar de apresentar diferenças na inserção-desinserção do lítio, continua a funcionar. Contrariamente, os cátodos com Expancel® exibem uma forma sem picos, um *loop* de corrente, sem os respetivos picos redox, comprovando mais uma vez o desligamento (*shutdown*) das reações do eletrodo a alta temperatura. Os cátodos elaborados neste estudo refletem um comportamento similar ao retratado por outros autores que produziram cátodos com a mesma propriedade, tanto na resposta presente na análise de EIS como no CV, mas onde foram utilizados outros materiais [159].

4.6.4. Ciclos de carga descarga

De forma a avaliar a propriedade *thermal shutdown* dos cátodos em baterias *half-cell*, foram realizados ensaios de carga e descarga à taxa de C/5 onde após alguns ciclos à temperatura ambiente foi aplicada uma temperatura de 90 °C e registado os valores de capacidade. Devido ao efeito conjunto da expansão térmica (proveniente das microesferas) e o aumento de resistência interna (devido à degradação do cátodo) é plausível uma alteração na resposta das diferentes baterias preparadas quando aplicada a temperatura. Os dados obtidos para estes ensaios estão demonstrados na Figura 4.10(a).

À temperatura ambiente todos os cátodos exibem um comportamento de inserção/desinserção de Li^+ altamente reversível com capacidades de descarga nos dois primeiros ciclos similares aos já observado no subcapítulo 4.5. Quando aplicada a temperatura ao terceiro ciclo a meio da carga, os cátodos com Expancel® sofrem uma queda abrupta na sua capacidade de descarga, terminando de forma efetiva os transportes iónicos e eléctricos. Este efeito demonstra uma função notável de desligamento dependente da temperatura, ao contrário do cátodo convencional, o CAT, que após a aplicação da temperatura necessitou de 9 ciclos de carga e descarga para desligar de forma efetiva. Através destes resultados pode-se perceber que a existência das microsferas na pasta catódica fornece uma proteção térmica conveniente e que o efeito é independente da quantidade de microsferas utilizadas na pasta catódica. Das diferentes amostras com as microesferas, a opção mais viável será a amostra CAT_2,5 pois com pouca quantidade de microesferas o desligamento da bateria dá-se de forma efetiva, apresentando também uma maior performance entre as taxas C/8 e C.

O mecanismo de proteção de segurança concebido neste trabalho para construção de LIBs mais seguras encontra-se ilustrado na Figura 4.10(b). A temperaturas normais de operação a carga e descarga ocorrem normalmente, uma vez que a célula atinge uma temperatura elevada, aos 90 °C, as partículas que integram o cátodo desconectam-se na sua maioria devido à expansão volumétrica das microesferas, o que leva a uma diminuição abrupta na condutividade elétrica e iónica originada pela quebra das vias elétricas, iónicas e de percolação do lítio da estrutura do cátodo, evitando assim que a fuga térmica ocorra.

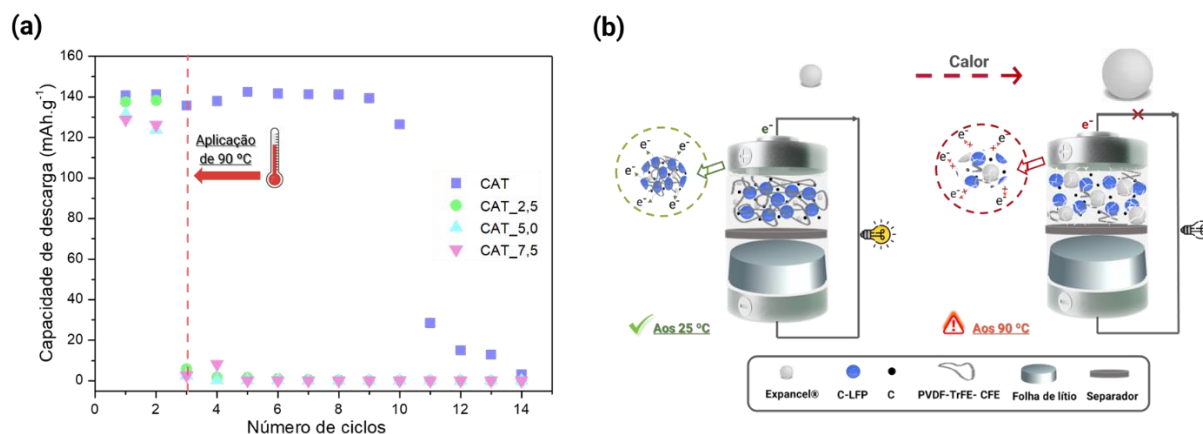


Figura 4.10: (a) Capacidades de descarga dos cátodos antes e após a aplicação da temperatura de 90 °C, efeito *thermal shutdown*; (b) Ilustração esquemática do princípio de funcionamento dos cátodos fabricados com Expancel®, aos 25 °C e após atingir temperatura de risco aos 90 °C.

Confrontando a proposta de proteção apresentada com a de outros estudos, esta demonstra-se ser mais promitente. No trabalho de *Zhang et al.* fabricaram um elétrodo *thermal shutdown* baseando-se no princípio de funcionamento dos compósitos de polímero/carbono com efeito *PTC*, com blendas de nanotubos de carbono com uma mistura de PMMA e PVDF a revestir o substrato de alumínio e a pasta catódica era composta por 80% de LCO, 10% de negro de fumo e 10% de PVDF. Os resultados das capacidades de descarga obtidos por estes autores apresentam um efeito de *thermal shutdown* mais atrasado a uma faixa de temperatura elevadas, entre os 110-120 °C [90].

Na abordagem retratada por *Xia et al.*, utilizaram um polímero de P3AT neste caso o poli(3-deciltiofeno) para recobrir as partículas de LCO, através de um método de secagem por pulverização. Comparando com o cátodo desenvolvido neste trabalho, apresentou uma capacidade de descarga de 153 mAh.g⁻¹ a uma taxa de C/10, e uma função de *thermal shutdown* que só ocorre aos 110 °C [152]. É de ressaltar que os cátodos destes compósitos polímero/carbono são constituídos por partículas sólidas agregadas de grandes diâmetros (>10 mm), e que nos cátodos com uma camada de revestimento de P3AT no substrato de alumínio, muitas vezes formam-se camadas espessas de várias dezenas de micrômetros, que se não for controlada, levam a uma ocupação excessiva do espaço interno e, portanto, causam uma diminuição considerável na densidade energética das baterias [94].

Resumidamente, desenvolveu-se neste trabalho um novo cátodo *thermal shutdown*, o CAT_2,5, que exibiu não só um bom desempenho à temperatura ambiente (156 mAh.g⁻¹ à taxa de C/8), mas também o efeito *thermal shutdown* à temperatura de 90 °C, com uma diminuição da capacidade de descarga para valores próximos de 0 mAh.g⁻¹, fornecendo uma proteção térmica *self-activated* para as LIBs. Devido à sua fácil fabricação, custos e boa compatibilidade com as tecnologias de fabricação

atuais de bateria, este novo tipo de eletrodo pode ser convenientemente utilizado em outros cátodos de inserção de lítio para construir LIBs mais seguras. Destaca-se também que com um material ativo de menor capacidade teórica, conseguiu-se obter valores comparáveis ou até melhores do que outras abordagens de proteção reportadas na literatura [94], onde foram utilizados materiais ativos com maior capacidade como por exemplo LCO e NCM. Para além disso, neste trabalho, foi possível observar o efeito *thermal shutdown* a temperaturas mais adequadas, isto é, ≤ 90 °C [152].

5. Conclusão

Os eventos catastróficos da fuga térmica são geralmente reconhecidos como a principal causa de acidentes relacionados com as LIBs. Para tal os estudos recentes têm-se dedicado para resolver as preocupações de fuga térmica nas LIBs de forma a aumentar a sua segurança. Apesar dos esforços abordados atualmente, as questões de segurança não estão completamente resolvidas. Para além disso, o recurso, a falha e os mecanismos de segurança subjacentes variam para cada bateria, dado as suas diferentes estruturas químicas, como por exemplo, nos tipos de materiais ativos e eletrólitos, estado de carga e as condições abusivas. Assim, são necessários mais esforços dedicados á melhoria da segurança da bateria, além disso, o preço e a aplicabilidade também são fatores importantes que devem ser considerados.

Neste trabalho foi possível desenvolver com êxito um novo cátodo com propriedades *thermal shutdown*. Nos resultados obtidos por SEM verificou-se uma boa dispersão das microsferas incorporadas nos cátodos, apesar de ser verificada a existência de fissuras nos cátodos com maior quantidade de microsferas (5 e 7,5%). Na análise de FTIR comprova-se que a adição das microsferas não induziu a nenhuma alteração estrutural no cátodo, apenas foi visualizada uma banda aos 1724 cm^{-1} referente à presença das microsferas. Foi comprovado que a incorporação das microsferas termoplásticas utilizadas não induz alterações significativas na estabilidade térmica dos cátodos.

A condutividade elétrica e as caracterizações eletroquímicas provam que tanto a condutividade iónica como a condutividade elétrica são significativamente afetadas quando utilizada uma maior quantidade destas microsferas, o que se irá refletir na perda de performance em baterias. Estes factos encontram-se sustentados nos resultados da condutividade elétrica, onde esta é consideravelmente afetada nos CAT_5,0 e CAT_7,5 e nos gráficos de Nyquist, onde se dá também um aumento na impedância geral. A voltametria cíclica está também de acordo, revelando maiores dificuldades na reversibilidade do processo redox no CAT_5,0 e CAT_7,5, em razão dos picos de oxidação-redução exibirem menor simetria e maior diferença de potencial. Os testes de carga descarga confirmam a legitimidade dos resultados, pois os valores de capacidade dos cátodos fabricados de CAT, CAT_2,5, CAT_5,0 e CAT_7,5 foram de 150, 156, 140 e 124 mAh.g⁻¹, respetivamente.

Os resultados experimentais da espectroscopia de impedância, da voltametria cíclica e dos testes de carga-descarga demonstraram que os cátodos com Expancel® tem um desempenho eletroquímico adequado à temperatura ambiente e uma enorme diminuição no desempenho à temperatura de 90 °C. Este comportamento restringe de forma efetiva o encadeamento de reações do

elétrodo a temperaturas elevadas e é capaz de atuar como um mecanismo de segurança de atuação automático para evitar fuga térmica da bateria. Este efeito é devido à expansão volumétrica das microsferas, como observado no SEM, causado pela diminuição repentina na condutividade elétrica, que leva à quebra de todas as vias condutoras elétricas e iônicas, que acabam por desligar a bateria.

De todos os cátodos fabricados, o cátodo de CAT_2,5 é o que apresenta melhor desempenho eletroquímico (às taxas C/8, C/5, C/2 e 1C) do que o cátodo convencional de CAT, á temperatura ambiente. Contudo, quando aplicada a temperatura de 90 °C, o cátodo CAT não apresenta um comportamento de *thermal shutdown*, enquanto o cátodo CAT_2,5 apresenta este comportamento. Uma vez que a temperatura interna alcança os 90 °C, o cátodo transforma-se num estado resistivo, que corta a corrente do elétrodo, portanto, desliga as reações da célula protegendo-a da fuga térmica.

Em suma, com este trabalho desenvolveu-se com sucesso um novo cátodo com propriedades *thermal shutdown* através da incorporação das microsferas termoplásticas Expancel®, com elevada expansão térmica, na pasta catódica. Os cátodos concebidos têm uma temperatura de transição mais apropriada, entre os 80-95 °C, quando comparada com a de outros trabalhos presentes na literatura. Em razão da facilidade de fabricação, custo-benefício e boa compatibilidade com as atuais tecnologias de bateria, a abordagem desenvolvida neste trabalho pode ser convenientemente estendida para outras tecnologias de cátodos, na construção de baterias mais seguras.

6. Referências

1. Di Lecce, et al, *Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations*. Green Chemistry, **2017**. 19(15): p. 3442-3467.
2. Thackeray, M.M. and e. al., *Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, **2012**. 5(7): p. 7854-7863.
3. Wang, Q., et al., *A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies*. Progress in Energy and Combustion Science, **2019**. 73: p. 95-131.
4. Barbosa, J.C., et al. *Recent Advances on Materials for Lithium-Ion Batteries*. Energies, **2021**. 14.
5. Lyu, P., et al., *Recent advances of thermal safety of lithium ion battery for energy storage*. Energy Storage Materials, **2020**. 31: p. 195-220.
6. Manthiram, A., et al., *Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion*. Energy & Environmental Science, **2008**. 1(6): p. 621-638.
7. Qiu, Y., et al., *A review on passive and active strategies of enhancing the safety of lithium-ion batteries*. International Journal of Heat and Mass Transfer, **2022**. 184: p. 122288.
8. Liu, J., et al., *Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design*. Advanced Science, 2018. 5(1): p. 1700322.
9. Zou, K., et al., *Prelithiation/Presodiation Techniques for Advanced Electrochemical Energy Storage Systems: Concepts, Applications, and Perspectives*. Advanced Functional Materials, **2021**. 31(5): p. 2005581.
10. Yang, Y., et al., *Smart Electrochemical Energy Storage Devices with Self-Protection and Self-Adaptation Abilities*. Advanced Materials, **2017**. 29(45): p. 1703040.
11. Yang, Z., et al., *Electrochemical Energy Storage for Green Grid*. Chemical Reviews, **2011**. 111(5): p. 3577-3613.
12. Winter, M., et al., *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chemical Reviews, **2004**. 104(10): p. 4245-4270.
13. Nicolas, A.-V., et al., *Electrochemical Energy Storage*, in *Fundamentals of Electrocatalyst Materials and Interfacial Characterization*. **2019**. p. 187-224.
14. Amirante, R., et al., *Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies*. Energy Conversion and Management, **2017**. 132: p. 372-387.
15. Wang, H., et al., *Redox Flow Batteries: How to Determine Electrochemical Kinetic Parameters*. ACS Nano, **2020**. 14(3): p. 2575-2584.
16. Augustyn, V., et al., *Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage*. Energy & Environmental Science, **2014**. 7(5): p. 1597-1614.
17. M. S. Whittingham, e.a., *History, Evolution, and Future Status of Energy Storage*. Proceedings of the IEEE, **2012**. 100(Special Centennial Issue): p. 1518-1534.
18. Dubal, D.P., et al., *Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries*. Chemical Society Reviews, **2015**. 44(7): p. 1777-1790.
19. Kumar, Y., et al., *Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors*. Journal of Solid State Electrochemistry, **2019**. 23(3): p. 667-692.
20. Yu, G., et al., *Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors*. Nano Energy, **2013**. 2(2): p. 213-234.

21. Deng, D., *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. Energy Science & Engineering, **2015**. 3(5): p. 385-418.
22. Chen, T., et al., *Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems*. Transactions of Tianjin University, **2020**. 26(3): p. 208-217.
23. Winter, M., B. Barnett, and K. Xu, *Before Li Ion Batteries*. Chemical Reviews, **2018**. 118(23): p. 11433-11456.
24. Hu, Y.-S., et al., *2019 Nobel Prize for the Li-Ion Batteries and New Opportunities and Challenges in Na-Ion Batteries*. ACS Energy Letters, **2019**. 4(11): p. 2689-2690.
25. Gonçalves, R., et al., *Electrode fabrication process and its influence in lithium-ion battery performance: State of the art and future trends*. Electrochemistry Communications, **2022**. 135: p. 107210.
26. Wu, F., et al., *Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, **2017**. 10(2): p. 435-459.
27. Jiang, X., et al., *The impact of electrode with carbon materials on safety performance of lithium-ion batteries: A review*. Carbon, **2022**. 191: p. 448-470.
28. Rowden, B. and N. Garcia-Araez, *Estimating lithium-ion battery behavior from half-cell data*. Energy Reports, **2021**. 7: p. 97-103.
29. Gören, A., et al., *State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate*. Composites Part B: Engineering, **2015**. 83: p. 333-345.
30. Miranda, D., et al., *Theoretical simulation of the optimal relation between active material, binder and conductive additive for lithium-ion battery cathodes*. Energy, **2019**. 172: p. 68-78.
31. Lyu, Y., et al., *An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, **2021**. 11(2): p. 2000982.
32. Zhang, Y.S., et al., *A Review of Lithium-Ion Battery Electrode Drying: Mechanisms and Metrology*. Advanced Energy Materials, **2022**. 12(2): p. 2102233.
33. Fantham, T.L. and D.T. Gladwin, *An overview of safety for laboratory testing of lithium-ion batteries*. Energy Reports, **2021**. 7: p. 2-8.
34. Feng, F., et al., *Propagation mechanisms and diagnosis of parameter inconsistency within Li-Ion battery packs*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2019**. 112: p. 102-113.
35. Cho, K.Y., et al., *Evaluation of slurry characteristics for rechargeable lithium-ion batteries*. Materials Research Bulletin, **2013**. 48(8): p. 2922-2926.
36. Fransson, L., et al., *Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, **2001**. 101(1): p. 1-9.
37. Balakrishnan, P.G., et al., *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, **2006**. 155(2): p. 401-414.
38. Armand, M., et al., *Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments*. Journal of Power Sources, **2020**. 479: p. 228708.
39. Huang, B., et al., *Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications*. Journal of Applied Electrochemistry, **1998**. 28(12): p. 1365-1369.
40. Xia, H., et al., *Nanostructured LiMn₂O₄ and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries*. Progress in Natural Science: Materials International, **2012**. 22(6): p. 572-584.
41. Yamada, S., et al., *Synthesis and properties of LiNiO₂ as cathode material for secondary batteries*. Journal of Power Sources, **1995**. 54(2): p. 209-213.
42. Lung-Hao Hu, B., et al., *Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity*. Nature Communications, **2013**. 4(1): p. 1687.

43. Julien, C., et al. *Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Materials, **2016**. 9.
44. Purwanto, A., et al., *NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts*. Materials Research Express, **2018**. 5(12): p. 122001.
45. Tarascon, J.M., et al., *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries*. Nature, **2001**. 414: p. 359-67.
46. Liu, Z., et al., *Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries*. Chemical Society Reviews, **2019**. 48(1): p. 285-309.
47. Liu, J., et al., *Energy Storage Materials from Nature through Nanotechnology: A Sustainable Route from Reed Plants to a Silicon Anode for Lithium-Ion Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, **2015**. 54(33): p. 9632-9636.
48. Chan, C.K., et al., *High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires*. Nano Letters, **2008**. 8(1): p. 307-309.
49. Zhang, W.-M., et al., *Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries*. Advanced Materials, **2008**. 20(6): p. 1160-1165.
50. Huang, S., et al. *Rational Design of Effective Binders for LiFePO₄ Cathodes*. Polymers, **2021**. 13.
51. Li, H., et al., *Thermal-Responsive and Fire-Resistant Materials for High-Safety Lithium-Ion Batteries*. Small, **2021**. 17(43): p. 2103679.
52. Zhang, J., et al., *An Overview on Thermal Safety Issues of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Application*. IEEE Access, **2018**. 6: p. 23848-23863.
53. Wen, J., et al., *A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions*. Materials Express, **2012**. 2(3): p. 197-212.
54. Feng, X., et al., *Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review*. Energy Storage Materials, **2018**. 10: p. 246-267.
55. Maleki, H., et al., *Effects of overdischarge on performance and thermal stability of a Li-ion cell*. Journal of Power Sources, **2006**. 160(2): p. 1395-1402.
56. Rosso, M., et al., *Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells*. Electrochimica Acta, **2006**. 51(25): p. 5334-5340.
57. Guo, R., et al., *Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries*. Scientific Reports, **2016**. 6(1): p. 30248.
58. Ling, Z., et al., *A hybrid thermal management system for lithium ion batteries combining phase change materials with forced-air cooling*. Applied Energy, **2015**. 148: p. 403-409.
59. McKerracher, R.D., et al., *Advances in Prevention of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries*. Advanced Energy and Sustainability Research, **2021**. 2(5): p. 2000059.
60. Liao, Z., et al., *A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, **2019**. 436: p. 226879.
61. Bravo Diaz, L., et al., *Review—Meta-Review of Fire Safety of Lithium-Ion Batteries: Industry Challenges and Research Contributions*. Journal of The Electrochemical Society, **2020**. 167(9): p. 090559.
62. Chombo, P.V., et al., *A review of safety strategies of a Li-ion battery*. Journal of Power Sources, **2020**. 478: p. 228649.
63. Liu, C., et al. *Phase Change Materials Application in Battery Thermal Management System: A Review*. Materials, **2020**. 13.
64. Sharifi-Asl, S., et al., *Oxygen Release Degradation in Li-Ion Battery Cathode Materials: Mechanisms and Mitigating Approaches*. Advanced Energy Materials, **2019**. 9(22): p. 1900551.

65. Lai, X., et al., *Mechanism, modeling, detection, and prevention of the internal short circuit in lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives*. Energy Storage Materials, **2021**. 35: p. 470-499.
66. Mao, N., et al., *Revealing the thermal stability and component heat contribution ratio of overcharged lithium-ion batteries during thermal runaway*. Energy, **2023**. 263: p. 125786.
67. Bekaert, E., et al., *Chapter One - Electrolytes for Li- and Na-Ion Batteries: Concepts, Candidates, and the Role of Nanotechnology*, in *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, L.M. Rodriguez-Martinez and N. Omar, Editors. **2017**, Elsevier: Boston. p. 1-43.
68. Duan, J., et al., *Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review*. Electrochemical Energy Reviews, **2020**. 3(1): p. 1-42.
69. Wang, Q., et al., *Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery*. Journal of Power Sources, **2012**. 208: p. 210-224.
70. Markevich, E., et al., *Influence of the PVdF binder on the stability of LiCoO₂ electrodes*. Electrochemistry Communications - ELECTROCHEM COMMUN, **2005**. 7: p. 1298-1304.
71. Pasquier, A.D., et al., *Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, **1998**. 145(2): p. 472.
72. Maleki, H., et al., *Internal short circuit in Li-ion cells*. Journal of Power Sources, **2009**. 191(2): p. 568-574.
73. Golubkov, A.W., et al., *Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes*. RSC Advances, **2014**. 4(7): p. 3633-3642.
74. Ping, P., et al., *Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method*. Applied Energy, **2014**. 129: p. 261-273.
75. Pfrang, A., et al., *Chapter Eight - Safety of Rechargeable Energy Storage Systems with a focus on Li-ion Technology*, in *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, L.M. Rodriguez-Martinez and N. Omar, Editors. **2017**, Elsevier: Boston. p. 253-290.
76. Ouyang, D., et al. *A Review on the Thermal Hazards of the Lithium-Ion Battery and the Corresponding Countermeasures*. Applied Sciences, **2019**. 9.
77. Wen, L., et al., *Smart Materials and Design toward Safe and Durable Lithium Ion Batteries*. Small Methods, **2019**. 3(11): p. 1900323.
78. Williard, N., et al. *Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability*. Energies, **2013**. 6, 4682-4695.
79. Xu, B., et al., *Mitigation strategies for Li-ion battery thermal runaway: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2021**. 150: p. 111437.
80. Matthew, E.R., et al., *Electronic cigarette explosion and burn injuries, US Emergency Departments 2015–2017*. Tobacco Control, **2019**. 28(4): p. 472.
81. Lisbona, D., et al., *A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries*. Process Safety and Environmental Protection, **2011**. 89(6): p. 434-442.
82. Kong, L., et al., *Strategies to Solve Lithium Battery Thermal Runaway: From Mechanism to Modification*. Electrochemical Energy Reviews, **2021**. 4(4): p. 633-679.
83. Shi, C., et al., *Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, **2014**. 270: p. 547-553.
84. Li, G., et al., *Effect of FePO₄ coating on electrochemical and safety performance of LiCoO₂ as cathode material for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, **2008**. 183(2): p. 741-748.

85. Bouayad, H., et al., *Improvement of Electrode/Electrolyte Interfaces in High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries by Using Glutaric Anhydride as Electrolyte Additive*. The Journal of Physical Chemistry C, **2014**. 118(9): p. 4634-4648.
86. Yoo, S.H., et al., *Enhancement of the Meltdown Temperature of a Lithium Ion Battery Separator via a Nanocomposite Coating*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2009**. 48(22): p. 9936-9941.
87. Xu, K., *Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond*. Chemical Reviews, **2014**. 114(23): p. 11503-11618.
88. Xia, L., et al., *An electrolyte additive for thermal shutdown protection of Li-ion batteries*. Electrochemistry Communications, **2012**. 25: p. 98-100.
89. Baginska, M., et al., *Autonomic Shutdown of Lithium-Ion Batteries Using Thermoresponsive Microspheres*. Advanced Energy Materials, **2012**. 2(5): p. 583-590.
90. Zhang, X., et al., *Reversible Temperature-Responsive Cathode for Thermal Protection of Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Energy Materials, **2022**. 5(4): p. 5236-5244.
91. Ma, F., et al., *Solid Polymer Electrolyte Based on Polymerized Ionic Liquid for High Performance All-Solid-State Lithium-Ion Batteries*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, **2019**. 7(5): p. 4675-4683.
92. Li, H., et al., *Building a Thermal Shutdown Cathode for Li-Ion Batteries Using Temperature-Responsive Poly(3-Dodecylthiophene)*. Energy Technology, **2020**. 8(7): p. 2000365.
93. Zhang, H., et al., *Poly(3-butylthiophene)-based positive-temperature-coefficient electrodes for safer lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, **2016**. 187: p. 173-178.
94. Ji, W., et al., *Building thermally stable Li-ion batteries using a temperature-responsive cathode*. Journal of Materials Chemistry A, **2016**. 4(29): p. 11239-11246.
95. Griss, P., et al., *Expandable microspheres for the handling of liquids*. Lab on a Chip, **2002**. 2(2): p. 117-120.
96. Andersson, H., et al., *Expandable microspheres—surface immobilization techniques*. Sensors and Actuators B: Chemical, **2002**. 84(2): p. 290-295.
97. Nouryon, *Expancel Microspheres your engineered solution, in <https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/brochure-expancel-the-engineered-solution-global-en.pdf>*, (Acesso a 9 de novembro de **2022**).
98. Curd, M.E., et al., *Geometrical and mechanical characterisation of hollow thermoplastic microspheres for syntactic foam applications*. Composites Part B: Engineering, **2021**. 223: p. 108952.
99. Pereira, N., et al., *High dielectric constant poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) for capacitive pressure and bending sensors*. Polymer, **2021**. 214: p. 123349.
100. Barbosa, J.C., et al., *Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene): A New Binder for Conventional and Printable Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Energy Materials, **2021**. 4(12): p. 14129-14140.
101. Serra, J.P., et al., *Ionic liquid based Fluoropolymer solid electrolytes for Lithium-ion batteries*. Sustainable Materials and Technologies, **2020**. 25: p. e00176.
102. Zhou, W., et al., *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*, in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, W. Zhou and Z.L. Wang, Editors. **2007**, Springer New York: New York, NY. p. 1-40.
103. Vernon-Parry, K.D., *Scanning electron microscopy: an introduction*. III-Vs Review, **2000**. 13(4): p. 40-44.

104. Abd Mutalib, M., et al., *Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*, in *Membrane Characterization*, N. Hilal, et al., Editors. **2017**, Elsevier. p. 161-179.
105. Inkson, B.J., *2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, G. Hübschen, et al., Editors. **2016**, Woodhead Publishing. p. 17-43.
106. Suga, M., et al., *Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials*. Progress in Solid State Chemistry, **2014**. 42(1): p. 1-21.
107. Singh, A.K., *Chapter 4 - Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles*, in *Engineered Nanoparticles*, A.K. Singh, Editor. **2016**, Academic Press: Boston. p. 125-170.
108. Titus, D., et al., *Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques*, in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, A.K. Shukla and S. Irvani, Editors. **2019**, Elsevier. p. 303-319.
109. Dutta, A., *Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, et al., Editors. **2017**, Elsevier. p. 73-93.
110. Țucureanu, V., et al., *FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, **2016**. 46(6): p. 502-520.
111. Ismail, A.A., et al., *Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications*, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, J.R.J. Paré and J.M.R. Bélanger, Editors. **1997**, Elsevier. p. 93-139.
112. Liu, X., et al., *Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions*. Starch - Stärke, **2013**. 65(1-2): p. 48-60.
113. Saadatkhah, N., et al., *Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, **2020**. 98(1): p. 34-43.
114. Loganathan, S., et al., *Chapter 4 - Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials*, in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, et al., Editors. **2017**, Elsevier. p. 67-108.
115. Lu, Y., et al., *Studying Electrical Conductivity Using a 3D Printed Four-Point Probe Station*. Journal of Chemical Education, **2017**. 94(7): p. 950-955.
116. Topcu, A., et al., *Electrical Properties of the Carbon Nano tube (CNT) Reinforced Composite Plates for the PEM Fuel Cell Bipolar Plate Application*. **2021**.
117. Meddings, N., et al., *Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review*. Journal of Power Sources, **2020**. 480: p. 228742.
118. Middlemiss, L.A., et al., *Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy*. Energy Reports, **2020**. 6: p. 232-241.
119. Wang, S., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy*. Nature Reviews Methods Primers, **2021**. 1(1): p. 41.
120. Stroe, D.-I., et al. *Generalized Characterization Methodology for Performance Modelling of Lithium-Ion Batteries*. Batteries, **2016**. 2.
121. Vadhva, P., et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook*. ChemElectroChem, **2021**. 8(11): p. 1930-1947.
122. Kim, T., et al., *Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research*. J. Electrochem. Sci. Technol, **2020**. 11(1): p. 14-25.
123. Joshi, P. and D.S. Sutrave, *A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis*. International Journal of ChemTech Research, **2018**. 11: p. 77-88.

124. Elgrishi, N., et al., *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. Journal of Chemical Education, **2018**. 95(2): p. 197-206.
125. Hu, Y., et al., *Covalent organic framework based lithium-ion battery: Fundamental, design and characterization*. EnergyChem, **2021**. 3(1): p. 100048.
126. Shi, X., et al., *Polymer Electrolyte Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications*. Progress in Energy and Combustion Science, **2021**. 85: p. 100926.
127. Barai, A., et al., *A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells*. Progress in Energy and Combustion Science, **2019**. 72: p. 1-31.
128. Banea, M., et al., *Debonding on command of multi-material adhesive joints*. The Journal of Adhesion, 2016. 93.
129. Estrada Sousa, R., et al., *High performance screen printable lithium-ion battery cathode ink based on C-LiFePO₄*. Electrochimica Acta, **2016**. 196: p. 92-100.
130. Gören, A., et al., *Influence of Solvent Evaporation Rate in the Preparation of Carbon-Coated Lithium Iron Phosphate Cathode Films on Battery Performance*. Energy Technology, **2016**. 4(5): p. 573-582.
131. Alghunaim, N.S., *Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing CoCl₂*. Results in Physics, **2015**. 5.
132. Jenab, A., et al., *The Efficacy of Electrospun PAN/Kefiran Nanofiber and Kefir in Mammalian Cell Culture: Promotion of PC12 Cell Growth, Anti-MCF7 Breast Cancer Cells Activities, and Cytokine Production of PBMC*. International Journal of Nanomedicine, **2020**. Volume 15: p. 717-728.
133. Vijayakumari, G., et al., *Investigation on the Electrical Properties of Polymer metal Nanocomposites for Physiological Sensing Applications*. Physics Procedia, **2013**. 49: p. 67-78.
134. Laudari, A., et al., *Tuning Charge Transport in PVDF-Based Organic Ferroelectric Transistors: Status and Outlook*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. 12(24): p. 26757-26775.
135. Arshad, A.N., et al., *Dielectric and Structural Properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) Filled with Magnesium Oxide Nanofillers*. Journal of Nanomaterials, **2019**. 2019: p. 5961563.
136. Simoes, R.D., et al., *Tailoring the structural properties of PVDF and P(VDF-TrFE) by using natural polymers as additives*. Polymer Engineering & Science, **2009**. 49(11): p. 2150-2157.
137. Li, W., et al., *Ultrathin and uniform carbon-layer-coated hierarchically porous LiFePO₄ microspheres and their electrochemical performance*. The Journal of Supercritical Fluids, **2016**. 116: p. 164-171.
138. Dias, J.C., et al., *Thermal degradation behavior of ionic liquid/ fluorinated polymer composites: Effect of polymer type and ionic liquid anion and cation*. Polymer, **2021**. 229: p. 123995.
139. Dong, X., et al., *Flame retardance enhancement of polyacrylonitrile with dimethyl vinylphosphonate*. Journal of Applied Polymer Science, **2021**. 138(30): p. 50718.
140. Nikolaidis, A.K., et al. *Thermal Degradation Kinetics and Viscoelastic Behavior of Poly(Methyl Methacrylate)/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared via In Situ Bulk Radical Polymerization*. Polymers, **2018**. 10.
141. Gilbert, J.B., et al., *Carbonization of polymers I—Thermogravimetric analysis*. Polymer, **1962**. 3: p. 1-10.
142. Sun, X., et al., *Application of a novel binder for activated carbon-based electrical double layer capacitors with nonaqueous electrolytes*. J Solid State Electrochem, **2013**. 17: p. 2035-2042.
143. Fedorková, A., et al., *Structural and electrochemical studies of PPy/PEG-LiFePO₄ cathode material for Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, **2010**. 55(3): p. 943-947.

144. Park, M., et al., *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, **2010**. 195(24): p. 7904-7929.
145. Satyavani, T.V.S.L., et al., *Effect of particle size on dc conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells*. Engineering Science and Technology, an International Journal, **2016**. 19(1): p. 40-44.
146. Entwistle, J., et al., *Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2022**. 166: p. 112624.
147. Bauer, W., et al., *Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, **2015**. 288: p. 359-367.
148. Gören, A., et al., *High performance screen-printed electrodes prepared by a green solvent approach for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, **2016**. 334: p. 65-77.
149. Porter, D.W., et al., *Pulmonary Toxicity of Expancel® Microspheres in the Rat*. Toxicologic Pathology, **2007**. 35(5): p. 702-714.
150. John, V., *Thermoplastics*, in *Introduction to Engineering Materials*, V. John, Editor. **1992**, Palgrave Macmillan UK: London. p. 249-269.
151. Chen, W.-M., et al., *Self-assembly LiFePO₄/polyaniline composite cathode materials with inorganic acids as dopants for lithium-ion batteries*. Journal of Electroanalytical Chemistry, **2011**. 660(1): p. 108-113.
152. Xia, L., et al., *Temperature-sensitive cathode materials for safer lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, **2011**. 4(8): p. 2845-2848.
153. Yuan, L.-X., et al., *Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, **2010**. 4: p. 269-284.
154. Liu, P., et al., *Electrochemical Impedance Analysis of C/LiFePO₄ Batteries in Cycling Process*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **2018**. 452(3): p. 032088.
155. Gonçalves, R., et al., *Optimized Printed Cathode Electrodes for High Performance Batteries*. Energy Technology, **2021**. 9(1): p. 2000805.
156. Gao, C., et al., *Microwave-assisted synthesis and surface decoration of LiFePO₄ hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance*. Journal of Materials Science, **2017**. 52(3): p. 1590-1602.
157. Hu, Y., et al., *Electrochemical Performance of LiFePO₄/C via Coaxial and Uniaxial Electrospinning Method*. Advances in Chemical Engineering and Science, **2016**. 06: p. 149-157.
158. Rajoba, S.J., et al., *Electrochemical performance of LiFePO₄/GO composite for Li-ion batteries*. Ceramics International, **2018**. 44(6): p. 6886-6893.
159. Li, T., et al., *Temperature-responsive coating endowing LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode materials with improved cycling stability and overheating self-protection function*. Chemical Engineering Journal, **2022**. 434: p. 134645.