



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Andrade Melhôr

Fabrico e caracterização de
microbaterias em estado sólido

Bruno Andrade Melhôr
Fabrico e caracterização de
microbaterias em estado sólido

UMinho | 2014

Outubro de 2014



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Andrade Melhôr

Fabrico e caracterização de
microbaterias em estado sólido

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de
Mestre em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Luís Gonçalves

Outubro de 2014

DECLARAÇÃO

Bruno Andrade Melhor

Endereço eletrónico: a56779@gmail.com

Telefone: 912755396

Número do Bilhete de Identidade: 12729077

Título dissertação tese

Fabrico e caracterização de microbaterias em estado sólido

Orientador:

Professor Doutor Luís Gonçalves

Ano de conclusão: 2013/2014

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores

Nos exemplares das teses de doutoramento ou de mestrado ou de outros trabalhos entregues para prestação de provas públicas nas universidades ou outros estabelecimentos de ensino, e dos quais é obrigatoriamente enviado um exemplar para depósito legal na Biblioteca Nacional e, pelo menos outro para a biblioteca da universidade respectiva, deve constar uma das seguintes declarações:

1. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;
2. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE/TRABALHO (indicar, caso tal seja necessário, nº máximo de páginas, ilustrações, gráficos, etc.), APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, , MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;
3. DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, 17/12/2014

Assinatura:



Agradecimentos

Para alcançar esta meta académica que é a realização desta dissertação contei com o apoio e ajuda de muitas pessoas que quero desta forma agradecer.

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais por toda a educação e princípios que me deram e pelo esforço e apoio que me ofereceram durante o período académico.

Agradeço à minha família pelos momentos de união, diversão e alegria.

Quero agradecer ao meu orientador professor Luís Gonçalves do Departamento de Eletrónica Industrial e Computadores da Universidade do Minho, pela orientação no decorrer desta dissertação.

Quero também agradecer ao João Ribeiro e ao Rui Sousa pela enorme ajuda prestada no decorrer dos trabalhos que foram realizados. Quero também agradecer aos colegas do Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1 pela boa disposição.

Nesta parte destinada aos agradecimentos tenho ainda que agradecer aos meus amigos pelos momentos de distração, diversão e companheirismo. Agradeço também aos colegas da Alínea A, pelo apoio.

Por fim quero agradecer à minha namorada e companheira de vida pelo apoio em todos os momentos, carinho e por nunca me ter deixado desistir.





Resumo

A dissertação apresentada neste documento tem como objetivo o estudo de métodos e técnicas de caracterização de uma bateria em estado sólido. Pretende-se que este estudo leve a uma melhoria na forma como se aplicam as técnicas de caracterização em baterias a fabricar no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1. Uma bateria em estado sólido consiste num dispositivo de armazenamento de energia, em que todos os seus constituintes estão no estado sólido. Relativamente a outras baterias já existentes, a maior diferença está no facto de o eletrólito estar no estado sólido, enquanto nas demais este se encontra no estado líquido ou de gel. Esta característica traz consigo vantagens no campo da segurança e longevidade dos sistemas em que esta estará inserida, pois é eliminado o problema de derrame do eletrólito que danifica os circuitos. Outras das vantagens da bateria em estado sólido está nas técnicas que são utilizadas para efetuar o seu fabrico (PVD- *physical vapor deposition*). Ao recorrer a este tipo de técnicas torna-se possível a inserção de baterias em sistemas que recorram às mesmas técnicas de fabrico, como é o caso de circuitos integrados, micro sensores, *smart cards* entre outros.

Uma característica muito importante neste tipo de baterias é a capacidade de ser carregada recorrendo a técnicas de *energy harvesting*. Estas técnicas de carregamento consistem em aproveitar fontes de energia (solar, radiofrequência, térmica, vibrações, entre outros), que estão presentes no ambiente em que está inserida, para se carregar.

Uma bateria é constituída essencialmente por três partes principais: o ânodo (elétrodo negativo) o eletrólito e o cátodo (elétrodo positivo), o mesmo se verifica em baterias em estado sólido Alguns dos materiais que podem constituir cada uma destas três partes de uma bateria em estado sólido são, o LiCoO_2 para o cátodo o LIPON para o eletrólito e o lítio para o ânodo.

Estes materiais são depositados recorrendo a técnicas de deposição PVD. O LiCoO_2 e o LIPON são depositados recorrendo à técnica de *RF Sputtering*. No caso da deposição do lítio é utilizada a técnica de evaporação térmica.

Para efetuar a análise da bateria foi utilizado o potencióstato Gamry 600, onde se submeterá a bateria a testes de caracterização.

Palavras-Chave: Microbaterias, estado sólido, LiCoO_2 , LIPON, Li





Abstract

The main goal of this project is to study the methods and techniques necessary to characterize a battery at a solid state.

It is intended that this study leads to an improvement in the way how these techniques are applied during the manufacturing of this type of batteries in the Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1. A solid state battery is an energy storage device in which all its components are in the solid state. Compared to other existing batteries, the biggest difference is that the electrolyte is in solid form, while in the other batteries it is in a liquid state or gel.

This feature brings more advantage in terms of security and longevity of the systems in which this will be inserted because the risk of electrolyte leakage that leads to the damages of circuitry does not exist.

Other advantages of a solid state battery are the techniques that are used to perform their manufacture (PVD-physical vapor deposition). Using this type of techniques it is possible to apply batteries in systems which use the same techniques of manufacturing, such as integrated circuits, micro sensors, smart cards among others.

A very important feature of this type of batteries is the ability to be charged using energy harvesting techniques. These charging techniques use energy sources, which are present in the environment in which it is located, to charge the batteries.

A battery has three main parts: the anode (negative electrode), electrolyte and cathode (positive electrode). The materials that make up each of these three parts in a solid battery are the LiCoO₂ for the cathode, LIPON for the electrolyte and lithium for the anode.

These materials are deposited using PVD deposition techniques. The LiCoO₂ and LIPON are deposited using RF Sputtering technique. In the case of lithium deposition is used the technique of thermal evaporation. To perform the battery analysis a potentiostat Gamry 600 was used, where it underwent tests for battery characterization.

Keywords: Microbatteries; Solid State; LiCoO₂; LIPON; Li





Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice.....	ix
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
Lista de gráficos	xiv
Lista de Acrónimos e Siglas	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Motivação e tópicos de investigação	1
1.3. Objetivos do trabalho.....	2
1.4. Organização do documento	4
2. ESTADO DA ARTE.....	7
2.1. Evolução das Baterias.....	7
2.2. Baterias de filme fino.....	15
2.3. Caracterização de baterias de filme fino	18
3. TEORIA DAS BATERIAS	23
3.1. Cátodo	24
3.1.1. Constituintes do Cátodo.....	26
3.2. Eletrólito	28
3.2.1. Constituintes do Eletrólito.....	30
3.3. Ânodo	32
3.3.1. Constituintes do Ânodo.....	32
4. TÉCNICAS DE FABRICO	35
4.1. Deposição de Filmes Finos	35
4.2. Técnicas PVD (<i>Physical Vapor Deposition</i>)	36
4.2.1. Evaporação Térmica Resistiva	36



4.2.2.	Evaporação Feixe de Eletrões.....	38
4.2.3.	Pulverização Catódica	39
5.	TESTES ELETROQUÍMICOS.....	45
5.1.1.	EIS.....	45
5.1.1.1.	Diagrama de Bode.....	47
5.1.1.2.	Diagrama de <i>Nyquist</i>	49
5.1.1.3.	Modelos equivalentes	50
5.1.1.4.	Método para obtenção dos parâmetros	53
5.1.2.	Cronopotenciometria/Cronoamperometria.....	54
5.1.3.	Voltametria cíclica	55
6.	FABRICO DE CARACTERIZAÇÃO	59
6.1.	Célula de impedância.....	59
6.1.1	Análise EIS a um polímero.....	74
6.2.	Alterações de Script no Gamry 600	79
6.3.	Análise da bateria Cymbet CBC012-D5C.....	89
6.4.	Plano de testes	105
7.	CONCLUSÕES.....	107
7.1.	Considerações finais	108
7.2.	Trabalho futuro.....	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111



Índice de Figuras

Figura 1 - Constituição de uma bateria (sem encapsulamento).....	4
Figura 2 - Máquina de eletricidade estática criada por Francis Hauskbee [5].....	9
Figura 3 - Jarra de Leiden [6].....	10
Figura 4 - Luigi Galvani a proceder à sua experiência [7].....	11
Figura 5 - Pilha de Volta [96].....	12
Figura 6 - Pilha alcalina [97].....	14
Figura 7 - Exemplo de baterias produzidas pela empresa Cymbet [32].....	17
Figura 8 - Exemplo de bateria produzida pela empresa Thinerger [35].....	18
Figura 9 - Exemplo de análise SEM (esquerda) e XRD (direita) [38].....	19
Figura 10 - Exemplo da técnica cronopotenciometria (esquerda) e cronoamperometria (direita).....	20
Figura 11 - Teste de cronopotenciometria, no gráfico é indicado o valor de espessura do cátodo no início de cada curva [41].....	20
Figura 12 - Resultado de uma voltametria cíclica [43].....	22
Figura 13 - Processo de descarga e carga [44].....	23
Figura 14 - Estrutura em camadas do material LiCoO_2 (esquerda), estrutura tridimensional do material LiMn_2O_4 (direita) [44].....	25
Figura 15 - Evaporação térmica, imagem do interior da câmara de deposição.....	37
Figura 16 - Evaporação feixe por elétrons.....	38
Figura 17 - Imagem do equipamento de evaporação por feixe de elétrons no interior da câmara de deposição.....	39
Figura 18 - Processo de pulverização catódica [86].....	41
Figura 19 - Equipamento <i>Rf Magnetron Sputtering</i> , com alvo de LiPON no interior da câmara de deposição....	42
Figura 20 - Representação vetorial da impedância.....	47
Figura 21 - Exemplo de um diagrama de Bode obtido através de um teste EIS a uma bateria Cymbet CBC012-D5C.....	48
Figura 22 - Diagrama de <i>Nyquist</i> , e pontos mais importantes.....	49
Figura 23 - Modelo equivalente de <i>Randles</i> (esquerda) e exemplo de resposta do modelo a um sinal (direita). 51	51
Figura 24 - Modelo de <i>Randles</i> com CPE e impedância de Warburg.....	51
Figura 25 - Circuito equivalente de <i>Randles</i> para altas frequências (esquerda) e para baixas frequências (direita).....	53
Figura 26 - Exemplo de um teste de cronoamperometria. Tensão constante (esquerda) e a resposta em corrente (direita).	54
Figura 27 - Tensão aplicada durante um teste de voltametria cíclica [97].....	56
Figura 28 - Resultados típicos de processos reversíveis, irreversíveis ou quasi-reversíveis [87].	56
Figura 29 - Representação da amostra com rodela de alumínio colada na parte superior.....	60
Figura 30 - Célula de impedância - constituição e explicação.....	61



Figura 31 -Célula de impedância- vista para o seu interior.....	62
Figura 32 - Controlador de temperatura <i>Red Lion T16</i> (esquerda), resistência de aquecimento 2 k Ω , 50 W (direita).....	63
Figura 33 - Caixa de aquecimento da célula de impedância, com indicação da localização das resistências de aquecimento.....	63
Figura 34 - Célula de impedância- ligações ao exterior.....	64
Figura 35. Pormenores de desenho da célula de impedância.....	65
Figura 36. Célula de impedância durante um teste de temperatura.....	68
Figura 37. Menu do <i>Sequence Wizard</i>	79
Figura 38. Ferramentas de controlo disponíveis no <i>Sequence Wizard</i>	80
Figura 39 - Declaração da variável <i>ILimitMin</i> ao <i>Script</i> da <i>Cronoamperometria</i>	82
Figura 40 - Adicionar as variáveis no <i>Script</i> do <i>SequenceWizard</i>	85
Figura 41 - Variáveis no <i>Script sequenceCHRONOAMP</i>	86
Figura 42 - Condições de paragem no <i>sequenceCHRONOAMP</i>	86
Figura 43 - Menu do <i>SequenceWizard</i> , a) antes das alterações, b) após efetuadas as alterações, aparecimento da pasta <i>Special Scripts</i>	87
Figura 44 - Sequência escolhida para o testar as alterações nos <i>Scripts</i>	87
Figura 45 - Parâmetros escolhidos para testar as alterações aos <i>Scripts</i>	88
Figura 46 - Bateria <i>Cymbet CBC012-D5C</i>	89
Figura 47 - Intervalo de valores de tensão com que deve ser efetuado o carregamento.....	91
Figura 48 - Sequência para teste de 150 ciclos de carga/descarga.....	94
Figura 49 - Resultado dos 150 ciclos de carga/descarga.....	95
Figura 50 - Constituição do teste de análise EIS.....	98
Figura 51. Resultado do teste de voltametria cíclica.....	104



Índice de Tabelas

Tabela 1 – Baterias Cymbet.....	17
Tabela 2 - Comparação entre materiais que podem constituir o cátodo.....	27
Tabela 3 - Valores de condutividade iónica de vários tipos de eletrólito [52].....	29
Tabela 4 - Cronologia de baterias com eletrólito em estado sólido.	30
Tabela 5 - Características do LiPON.....	31
Tabela 6 - Características do lítio.....	33
Tabela 7 - Materiais que podem constituir o elétrodo negativo.....	33
Tabela 8 – Resumo/exemplo de deposições realizadas no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1.....	43
Tabela 9 - Parâmetros do controlador de temperatura.	66
Tabela 10 - Valores obtidos da operação <i>auto-tune</i>	67
Tabela 11 - Valores finais de temperatura para cada <i>set-point</i> e tempo de estabilização.....	69
Tabela 12 - Valores obtidos no teste da condição para Set-Points com intervalos de 20°C.....	71
Tabela 13 - Valores obtidos no teste da condição para set-points com intervalos de 15 °C.....	72
Tabela 14 - Valores obtidos no teste da condição para Set-Points com intervalos de 10°C.....	73
Tabela 15 - Valores dos parâmetros do primeiro teste EIS para o eletrólito de polímero.....	74
Tabela 16 - Declaração da variável <i>ILimitMin</i> nas secções de código.....	82
Tabela 17 - Incorporação das condições de paragem do teste e de <i>delay</i> na aquisição dos pontos iniciais.....	84
Tabela 18 – Valores dos parâmetros utilizados nos testes de carga/descarga.	94
Tabela 19 - Evolução da corrente no decorrer dos 150 ciclos de carga/descarga.	95
Tabela 20 - Valores de capacidade obtidos ao longo dos 150 ciclos carga/descarga.	96
Tabela 21 - Valores dos parâmetros na análise EIS.....	99
Tabela 22 - Valores de resistência e condutividade para bateria carregada e descarregada obtidos a partir de aproximação ao longo de 100 ciclos de carga e descarga.....	101
Tabela 23 - Comparação entre valores obtidos (ou aproximações) e valores do <i>datasheet</i> da bateria.....	103
Tabela 24. Valores utilizados nas diferentes técnicas de caracterização.....	106



Lista de gráficos

Gráfico 1 – Resposta da temperatura no interior da célula à função de auto-tune, com set-point de 45 °C. ...	67
Gráfico 2 - Teste de temperatura de 35 °C a 95 °C com subida de 10 °C.	68
Gráfico 3 - Teste da condição para set-points com intervalos de 20 °C.	71
Gráfico 4 - Teste da condição para Set-Points com intervalos de 15°C.	72
Gráfico 5 - Teste da condição para Set-Points com intervalos de 10°C	73
Gráfico 6. Representação das quatro análises EIS. Set Point 1 = 26 °C; Set Point 2 = 36 °C;.....	75
Gráfico 7. Comportamento da temperatura durante as análises EIS. Set Point 1 = 26 °C; set point 2 = 36 °C.	76
Gráfico 8. Representação das quatro análises EIS equipamento do laboratório de Braga. Set Point 1=28,9°C; Set Point 2=37,6°C; Set Point 3=45,8°C; Set Point 2=55,7°C.	77
Gráfico 9. Comparação entre análises EIS feitas na célula de impedância e no equipamento do laboratório de Braga.....	78
Gráfico 10 - Resultados do teste feito às alterações dos Scripts.....	88
Gráfico 11 - As três fases de carregamento de uma bateria.	90
Gráfico 12 - Carregamento em corrente (cronopotenciometria).	92
Gráfico 13 - Período de tempo em que é necessário esperar que a tensão estabilize.	93
Gráfico 14 - Evolução da capacidade ao longo dos 150 ciclos de carga/descarga.	97
Gráfico 15 - Diagrama de <i>Nyquist</i> com aproximação de um dos testes de EIS.....	100
Gráfico 16 - Evolução do valor da impedância com o número de ciclos de carga/descarga.	102



Lista de Acrónimos e Siglas

PVD – *Physical Vapor Deposition*

EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

SEM – *Scanning Electron Microscope*

XRD – *X-Ray Diffraction*

SOC – *State of Charge*

DOD – *Depth of Discharge*

RMS – *Root Mean Square*

V - Volt

A – Ampere

W – Watt

Hz – Hertz

°C – Graus centígrados

% - Percentagem

S/cm – Condutividade iónica

u – Peso atómico

Å - Angstrom

Rf –Radio frecuencia





1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é fazer entender o que será feito nesta dissertação explicando quais as vantagens das baterias de filme fino, de que forma se enquadram na área das baterias, as vantagens, os problemas atuais e de que forma o trabalho efetuado poderá ajudar no avanço na produção de uma bateria de filme fino em estado sólido.

1.1. Enquadramento

Este tema de dissertação tem como objetivo o estudo e desenvolvimento de um plano relativo à caracterização de uma microbateria em estado sólido. Este estudo sobre baterias em estado sólido vem no seguimento de temas de dissertação realizados em anos anteriores. Pretende-se que exista uma continuação no estudo dos materiais e caracterização destes. Também é pretendido que se encontre solução para alguns problemas verificados na caracterização de alguns materiais, de forma a conseguir-se obter no futuro baterias com melhores características do que as anteriormente fabricadas.

O trabalho é iniciado fazendo um estudo do estado da arte seguido da análise da informação obtida em trabalhos anteriores passando depois para a investigação sobre formas de contornar os problemas verificados anteriormente. O objetivo é o estudo de técnicas de caracterização que se devem aplicar a uma bateria em estado sólido de filme fino. Para a correta utilização das técnicas é necessário entender o que é possível obter a partir de cada teste, como o realizar, em que condições e de que forma estes alteram ou degradam a bateria.

1.2. Motivação e tópicos de investigação

Desde a descoberta da energia elétrica, um dos objetivos que sempre se tentou alcançar foi o de conseguir armazenar energia. Embora a armazenagem de energia já exista quase desde a descoberta da energia elétrica (através da pilha de Volta) [1], existiu sempre o problema da quantidade de energia que é possível armazenar por unidade de volume ou peso. O problema passa pela densidade energética das baterias ser baixa e não permitir



que nelas se armazene quantidades de energia que permitam alimentar sistemas de elevada potência de forma simples e barata.

Parte da motivação para realizar este trabalho advém desta necessidade de surgir algo que possa dar resposta ao problema de armazenagem de energia de forma eficiente, barata e de fácil uso. Com o aparecimento de dispositivos móveis como o computador portátil, o telemóvel, veículos elétricos entre outros, a necessidade de transportar uma elevada quantidade de energia, num pequeno volume, capaz de alimentar estes dispositivos de forma a se tornarem mais leves e mais autónomos ganhou ainda mais relevo.

Neste tema de dissertação o objetivo é estudar a bateria de estado sólido e os métodos de a caracterizar. Esta nova tecnologia poderá ser a resposta para alguns problemas e limitações que as baterias apresentam atualmente. Esta nova tecnologia de baterias em estado sólido, possibilita o uso de baterias em dispositivos que anteriormente não seria possível [2]. O facto de as baterias serem fabricadas recorrendo a técnicas de deposição *Physical Vapour Deposition* (PVD), acrescentando a característica de o seu eletrólito estar no estado sólido, possibilita a inserção desta bateria em aplicações que no passado seriam impossíveis tais como circuitos integrados, *smart cards*, aplicações médicas etc. Esta restrição no seu uso estava relacionada tanto por questões de segurança (devido ao perigo de derrame do eletrólito), como pela dimensão que apresentavam.

Em resumo a motivação prende-se com o desejo de querer contribuir para uma evolução/revolução no universo das baterias (novos materiais e técnicas) e que toda a evolução técnica/científica que for alcançada tenha uma efetiva repercussão na vida da população assim como no paradigma de armazenamento de energia.

1.3. Objetivos do trabalho

O objetivo principal desta dissertação é o de estudar uma bateria em estado sólido (Figura 1) assim como a realização dos testes necessários para a caracterizar. Para se alcançar este objetivo, é necessário ultrapassar alguns dos problemas verificados em estudos anteriores . Alguns desses problemas prendem-se com a incapacidade de automatizar os testes de caracterização, as condições em que se realizavam os testes não serem as ideais e o conhecimento sobre a degradação da bateria quando sujeita às técnicas de análise e caracterização ainda não estarem bem conhecidas.



Para que se possa caracterizar uma bateria em estado sólido da melhor forma possível foram delineadas três fases do trabalho a realizar:

1 – Alteração do script do programa *Framework*, que faz parte do potencióstato *Gamry 600*. A alteração de alguns dos scripts, tem como finalidade obter um maior controlo e capacidade de autonomia. É pretendido que ao utilizar a ferramenta *Sequence Wizard*, seja possível agendar análises e que o programa decorra de forma autónoma. A alteração destes scripts na prática irá permitir que o utilizador prepare uma sequência de análises à bateria, sem que seja necessário a interrupção das análises por parte deste. Estas alterações são importantes visto que algumas análises podem demorar muito tempo (dias), acrescentando também um maior grau de repetibilidade e exatidão relativamente ao momento em que estas análises são interrompidas.

2 - Analisar a bateria Cymbet CBC012-D5C. Foi escolhida esta bateria por ser semelhante à bateria que se pretende fabricar, tanto em termos de capacidade como de fabrico, pois esta bateria também é de estado sólido. O objetivo de analisar esta bateria é o de perceber melhor o seu funcionamento, quais as melhores formas de proceder ao seu carregamento e as alterações que esta sofre ao longo dos ciclos de carga e descarga, relativamente ao valor de capacidade, impedância e reversibilidade.

3 - Desenhar e testar uma célula de impedância que responda à necessidade de ter uma célula dedicada ao estudo de eletrólitos sólidos. Depois de desenhada e construída será necessário caracterizar termicamente a célula e realizar testes de impedância a um material conhecido para que seja possível comparar com os valores obtidos num equipamento genérico. Este teste tem como finalidade verificar o bom funcionamento da célula de impedância.

Após a conclusão destas três fases pretende-se desenvolver um plano de caracterização pormenorizado e fundamentado em informação resultante do trabalho realizado ao longo da dissertação, para uma bateria em estado sólido a fabricar num futuro próximo.

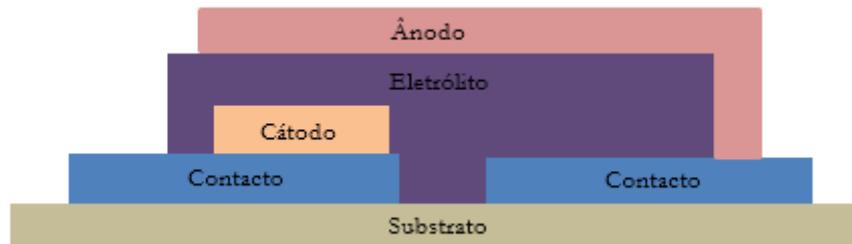


Figura 1 - Constituição de uma bateria (sem encapsulamento).

1.4. Organização do documento

No presente capítulo é apresentado o enquadramento do tema de dissertação, a motivação que levou ao seu desenvolvimento, os tópicos que serão alvos de investigação, os objetivos propostos a serem realizados e a organização geral do documento.

No segundo capítulo será abordado o estado da arte relativo a baterias. O capítulo é iniciado com um estudo sobre a evolução das baterias até aos tempos mais recentes. É também estudado as baterias de filme fino em estado sólido, em que ponto se encontra esta tecnologia e os fabricantes que as comercializam.

No terceiro capítulo serão apresentadas as principais considerações resultantes da revisão da literatura sobre baterias de filme fino, nomeadamente a sua constituição, modo de funcionamento e materiais que podem constituir cada uma das suas partes.

O quarto capítulo é dedicado à explicação de técnicas de fabrico de baterias de filme fino em estado sólido, sua caracterização e técnicas de deposição nomeadamente o conjunto de técnicas PVD.

No quinto capítulo serão apresentados os testes eletroquímicos que serão utilizados para caracterizar uma bateria em estado sólido. Serão estudadas as técnicas cronopotenciometria, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica. Estas técnicas serão utilizadas para caracterizar a bateria.

O sexto capítulo é dedicado à apresentação dos resultados obtidos. Nesta parte será explicado o trabalho realizado relativamente à alteração dos scripts do potencióstato *Gamry 600*, testes à bateria *Cymbet CBC012-D5C*, desenho e testes à célula de



impedância e análise de deposições. Neste capítulo será ainda elaborado um plano para a caracterização de uma bateria.

No último capítulo serão apresentadas as conclusões resultantes do trabalho efetuado, serão também propostas um conjunto de sugestões de trabalho futuro.





2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo será feito o percurso desde os primórdios da descoberta da eletricidade passando por épocas em que foram feitos avanços importantes na área da eletricidade mas também na área das baterias. Este percurso é importante para dar um maior entendimento acerca das inúmeras descobertas e avanços que foram necessários alcançar para se chegar ao estado atual de evolução das baterias.

Este capítulo terá também um especial foco nas baterias de filme fino, onde será feita uma explicação sobre o que é uma bateria de filme fino, quais os materiais que foram sendo utilizados, os materiais mais recentes, as técnicas para depositar os materiais e as evoluções que foram feitas ao longo do tempo até se atingir o ponto atual de evolução nas baterias de filme fino. Neste campo também se descrevem quais as empresas assim como os diferentes tipos de baterias de filme fino que estas comercializam.

As técnicas de caracterização também serão abordadas neste capítulo, onde será explicado quais as técnicas que se utilizam para caracterizar um bateria de filme fino. Serão dados ainda exemplos de casos onde estas técnicas foram empregues.

2.1. Evolução das Baterias

A eletricidade representa um papel de grande importância na sociedade atual, estando presente em quase todos os aspetos da vida diária dos seus cidadãos. A eletricidade adquiriu uma enorme importância no modo de vida das sociedades atuais, pois foi esta que teve o poder de transformar o modo de vida de todo o planeta. O facto de ser possível transformar a eletricidade em iluminação, calor, movimento mecânico entre outros, demonstra o poder que esta tem. Através da energia elétrica é possível aquecer uma casa, iluminar cidades, mover máquinas que possibilitem o aumento de produção de comida ou bens, comunicar a longas distâncias ou criar máquinas que processem informação acelerando assim o avanço tecnológico. O impacto que trouxe foi incalculável e é quase impossível pensar numa sociedade como se conhece hoje sem o poder da eletricidade.

Embora pareça que a energia elétrica sempre existiu e que sempre teve a importância que tem atualmente foi apenas em 1875 que surge datado a primeira utilização de eletricidade



para iluminação. Esta primeira utilização foi em Paris na *Gare du Nord* onde colocaram um gerador elétrico acionado por máquinas a vapor que produzia energia elétrica suficiente para iluminar a gare [3].

Mesmo que o aparecimento e a utilização da eletricidade pelo cidadão seja bastante recente, o estudo deste fenómeno remonta à Grécia antiga onde Tales de Mileto (624-547BC) se apercebeu da propriedade eletrostática do Âmbar (resina fossilizada). Também Theophrastus e Aristóteles nessa mesma época escreveram sobre as propriedades que observavam no Âmbar [4].

Embora muitos outros presenciassem os efeitos da eletricidade ou do campo magnético gerado por esta, como o exemplo de Haward, que em 1676 aquando de uma viagem marítima reparou que ao passar por uma tempestade um dos relâmpagos fez com que a bússola indicasse momentaneamente os pólos em ordem inversa, só em 1705 é que se iniciou o verdadeiro estudo e tentativa de entendimento e domínio desta força. Uma experiência levada a cabo por Francis Huskbee onde, ao colocar a sua mão sobre uma esfera de vidro em vácuo fez surgir uma luz, conseguindo assim criar uma máquina que produzia eletricidade estática com o movimento (Figura 2). A importância desta invenção passa pela utilização que esta teve por outros cientistas que a utilizaram em experiências que permitiram um maior entendimento e domínio sobre o fenómeno da eletricidade que se vivia na época.

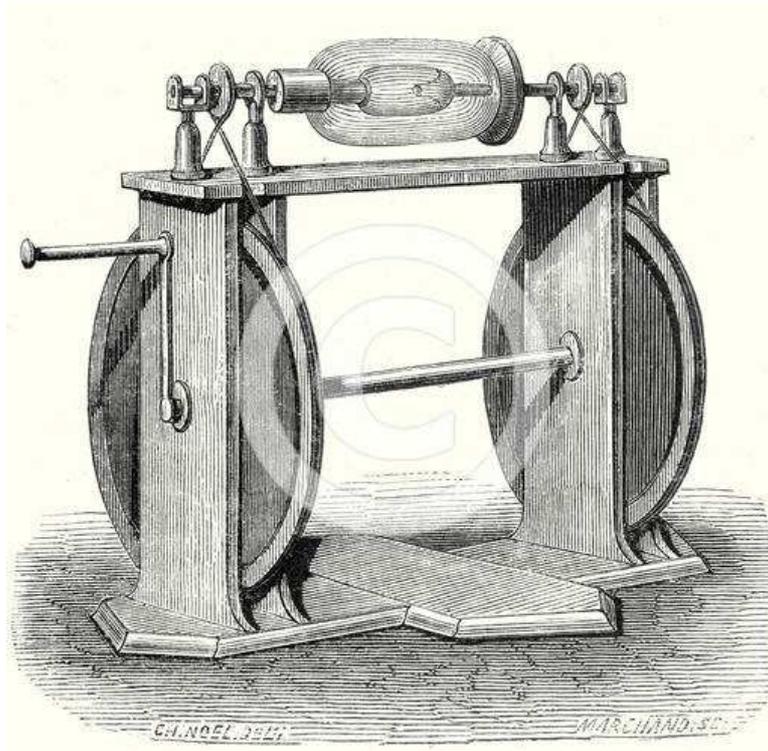


Figura 2 - Máquina de eletricidade estática criada por Francis Hauskbee [5]

Mais concretamente, esta invenção foi bastante útil para que em 1720 Stephen Gray, conseguisse chegar à conclusão que nem todos os materiais permitem que a energia flua através delas, classificando assim os materiais em condutores e isolantes. Em 1745 Pieter Van Musschenbroek cria a primeira forma de armazenar energia, com a invenção da jarra de Leiden. Utilizou a máquina de Francis Hauskbee conectada a uma jarra com água na tentativa de armazenar a energia produzida por esta no interior da jarra. Ao fim de muitas tentativas e após um descuido conseguiu finalmente o seu objetivo, a jarra de Leiden é o equivalente ao que conhecemos hoje por condensador.

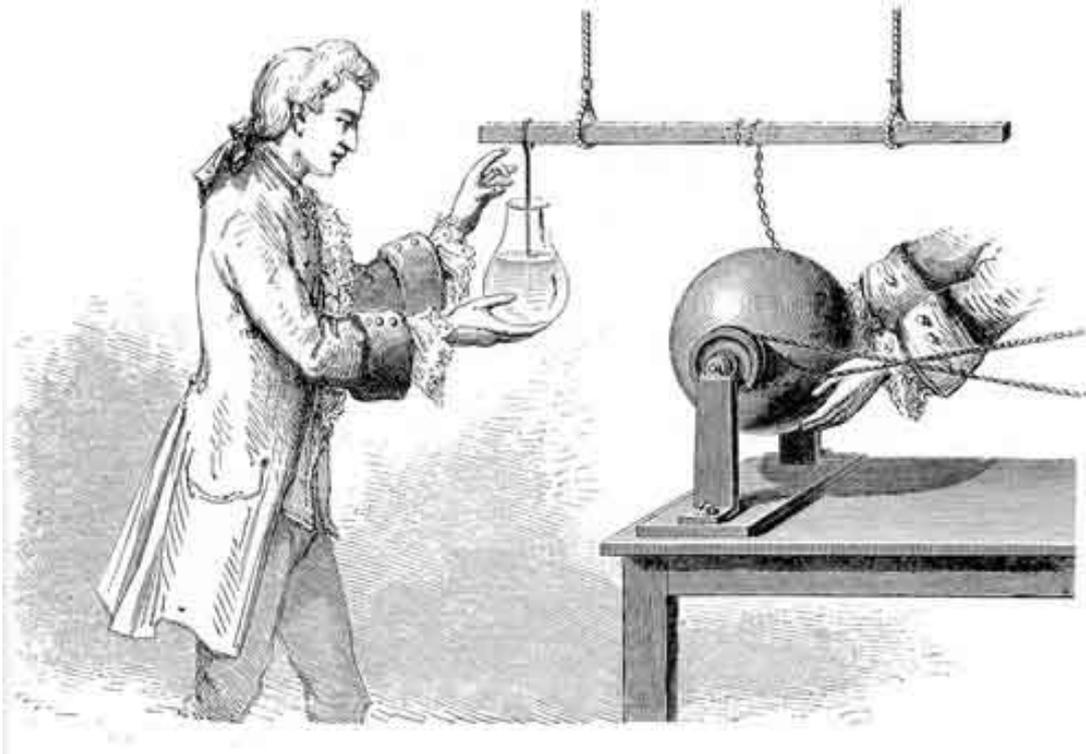


Figura 3 - Jarra de Leiden [6]

Embora tenha sido Pieter Van Musschenbroek a criar a jarra de Leiden (Figura 3), foi em 1752 que Benjamin Franklin explicou o seu funcionamento, ao criar o conceito de cargas positivas e cargas negativas.

A eletricidade conquistava cada vez mais o mundo científico e académico da época, o interesse sobre este fenómeno levou a questionar como seria possível que alguns animais tivessem a capacidade de gerar energia. O estudo de um desses animais por parte de Henry Cavendish em 1772, permitiu-lhe chegar à conclusão que efetivamente o animal em questão produzia energia elétrica. Embora tenha chegado a esta conclusão, uma dúvida permanecia, sobre o facto do choque gerado pelo animal, que em circunstância alguma gerava faísca. A procura por uma resposta levou-o a criar uma teoria que dava à eletricidade duas dimensões, uma seria a diferença de potencial e outra a intensidade. Concluiu portanto que o animal gerava baixas diferenças de potencial, mas com intensidades elevadas daí o choque recebido por um destes animais ser tão eficaz no seu objetivo de matar as suas presas.

A primeira bateria surge no seguimento desta era, em que a eletricidade foi estudada intensamente e onde vários cientistas com diferentes ideologias que variavam entre o cristianismo fundamentalista onde todas as explicações tinham a intervenção divina e o iluminismo onde a razão predominava e onde tudo era questionado.

Foi neste ambiente que uma disputa científica e ideológica entre Alessandro Volta e Luigi

Galvani originou um dos maiores avanços desta era.

Até este momento a comunidade científica não tinha a certeza o que era a eletricidade assim como o facto de alguns animais terem a capacidade de a produzirem, adensando ainda mais o mistério sobre este fenómeno. Luigi Galvani iniciou então uma experiência com um sapo, onde aplicou eletricidade produzida a partir da máquina de Huskbee a um nervo de uma das pernas do sapo e onde verificou que esta se movia, atribuindo esse movimento a uma denominada por ele “eletricidade animal” que residiria no interior de cada animal e que fazia com que os músculos se movessem. Esta ideia foi refutada por Alessandro Volta que afirmou que o movimento se deveu à eletricidade estática gerada pela máquina de Huskbee. A partir desta questão Luigi Galvani preparou outra série de experiências (Figura 4) nas quais não usava a máquina de eletricidade estática. Ao invés, apenas colocava um sapo seguro por um fio e tocava num nervo deste com outro metal, o que originava o mesmo movimento verificado nas experiências anteriores. Para Luigi Galvani esta foi a prova da existência da eletricidade animal que afirmara anteriormente que existia.



Figura 4 - Luigi Galvani a proceder à sua experiência [7]

Intrigado com este acontecimento Alessandro Volta prosseguiu na tentativa de encontrar uma explicação lógica para o sucedido. Encontrou a resposta ao perceber que dois metais diferentes podem gerar eletricidade e que o movimento se deveu a esse facto e não devido à eletricidade animal. Para comprovar o seu pensamento colocou uma série de rodela de metal separados por papel embebido em ácido e ao fim de empilhar várias rodela (Figura 5), comprovou a sua ideia refutando a ideia de Luigi Galvani.

Com esta descoberta ficou claro que a eletricidade não tinha nada a ver com fenómenos transcendentes e permitiu pela primeira vez armazenar energia e utilizá-la quando necessário. Ainda hoje as baterias têm um papel importantíssimo na sociedade em que se vive.

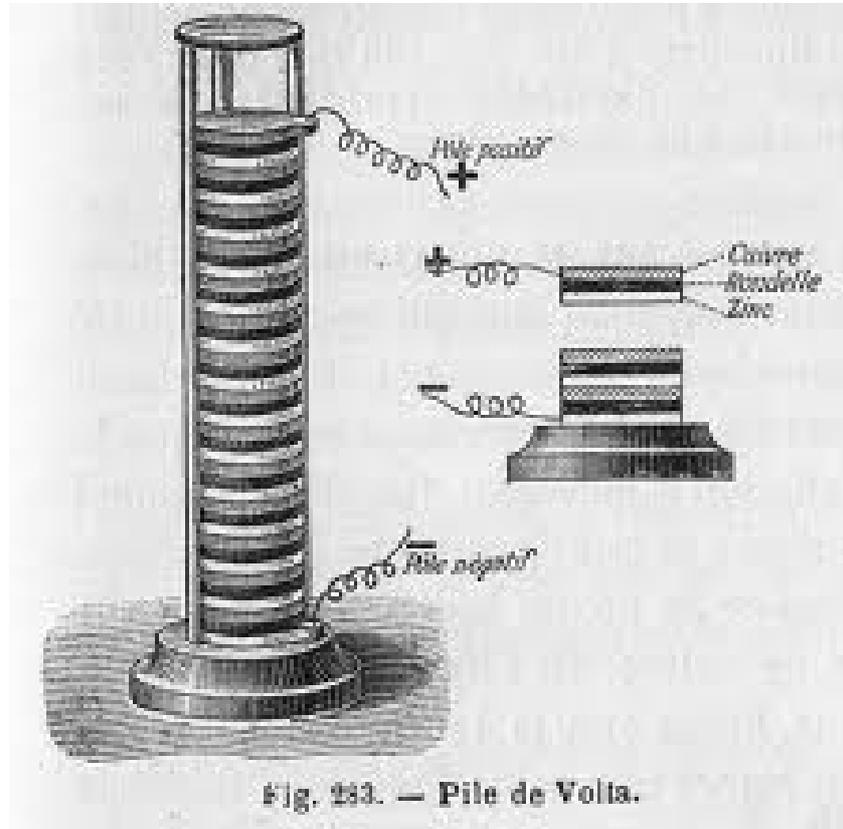


Fig. 233. — Pile de Volta.

Figura 5 - Pilha de Volta [96]

No ano de 1802, William Cruickshank desenvolveu a primeira bateria elétrica capaz de ser produzida em larga escala. O método desenvolvido por Cruickshank consistia em soldar folhas de cobre em formato quadrangular com folhas de zinco de tamanho e formas iguais. Depois de soldadas as placas, estas eram colocadas dentro de uma caixa de madeira que seria selada com cimento após encher a caixa com um eletrólito líquido[8].

Em 1835 John Daniell, iniciou experiências na tentativa de melhorar a pilha desenvolvida por Volta. O seu trabalho resultou na primeira bateria capaz de fornecer corrente elétrica de forma constante durante um longo período de tempo [8], [9].

Ainda na década de 30 desse século, William Robert Grove, um advogado e juiz com um especial interesse por ciência, conseguiu algumas melhorias ao criar uma bateria de platina e zinco mergulhado em ácido sulfúrico. Embora essa bateria tivesse problemas relativos a libertação de gases tóxicos, esta foi utilizada pelas companhias de telégrafo. Em 1839, criou a primeira *Fuel Cell*, utilizou o oxigénio e o hidrogénio produzido na eletrólise da água, para os recombinar e produzir eletricidade[10], [11].



Em 1860, Gaston Planté deu um avanço tecnológico significativo ao produzir a primeira bateria possível de ser recarregada. Esta bateria de chumbo-ácido é a bateria com mais sucesso de entre todas as baterias e ainda é usada atualmente, sobretudo em veículos como automóveis e similares[12].

O engenheiro francês Georges Leclanché inventa em 1866 a primeira pilha de célula seca que tinha como desvantagem ser bastante pesada e tendia a partir-se facilmente. Ao longo do tempo foi sendo melhorada. Atualmente, as pilhas que descendem da pilha de Leclanché têm um uso bastante diversificado, principalmente dispositivos móveis de baixa potência como lanternas, rádios portáteis etc [13].

Como foi referido a bateria de Leclanché foi assistindo a evoluções ao longo do tempo, uma dessas evoluções foi feita pelo cientista alemão, Carl Gassner. A maior evolução foi feita no eletrólito usado. Gassner utilizou como eletrólito uma pasta de cloreto de zinco, a bateria deixou assim de ter parte líquida o que facilitava em muito o seu manuseamento e aumentava a sua durabilidade. Esta bateria tinha um potencial de 1,5V e uma capacidade de 146-202 Ah/kg [14].

Em 1899, o sueco Waldmar Jungner, inventou a bateria de níquel-cádmio, na qual o níquel representava o eletrodo positivo e o cádmio o eletrodo negativo. Passados dois anos Thomas Edison apresentou um *design* alternativo substituindo o cádmio por ferro [8], [10].

Em 1932 Schlecht e Ackerman, alcançaram muitas melhorias na bateria de Edison conseguindo que esta tivesse maiores correntes de carga e uma maior longevidade. A bateria de níquel-cádmio como hoje se conhece apenas ficou disponível em 1947, quando Neumann foi bem sucedido na tentativa de selar a bateria [15].

A procura por uma bateria que tivesse uma melhor performance levou à criação em 1949 da pilha alcalina de pequenas dimensões, por Lewis Urry nos laboratórios da empresa *Ever Ready*. Esta bateria foi melhorada por Samuel Ruben em 1953 e só em 1959 foi comercializada pela mesma empresa (*Ever Ready*). Na época em que foi comercializada foi um grande avanço tecnológico, pois permitiu que pequenos dispositivos fossem alimentados por um período bastante superior relativamente às restantes baterias presentes no mercado. A pilha alcalina (Figura 6) ainda é utilizada atualmente e é estimado que se usem anualmente cerca de 15 milhões de pilhas deste género. A importância da descoberta de Lewis Urry pode ser compreendida pelo facto de ainda hoje o uso deste tipo de baterias ser utilizadas assim como no número de prémios que este cientista recebeu[14], [16].

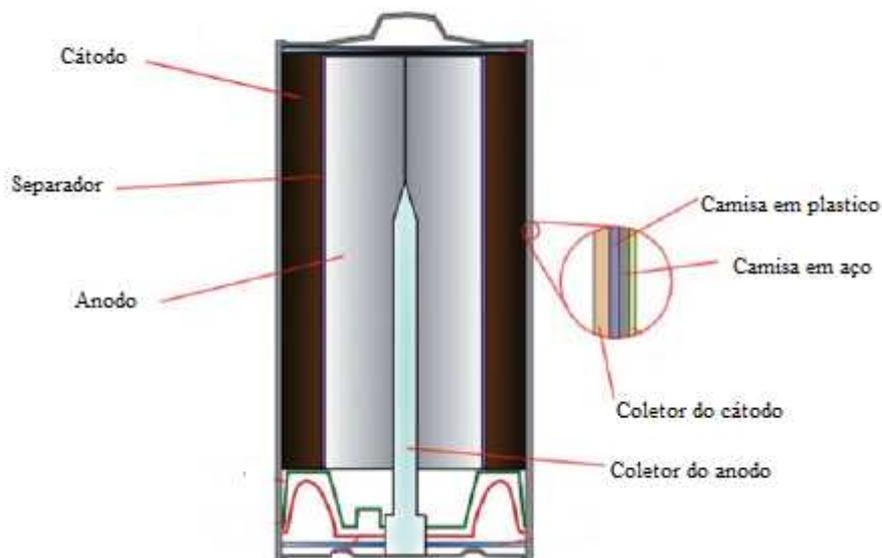


Figura 6 - Pilha alcalina [97]

A necessidade de fontes de energia com maior densidade energética para serem usadas em equipamento de pequena potência, levou os investigadores a pesquisarem sobre baterias baseadas em iões de Lítio. A bateria de iões de lítio foi comercializada em 1991, pela empresa japonesa Sony[17]. A pesquisa sobre baterias baseadas em lítio começou bastante antes, em 1912 Gilbert Newton Lewis foi pioneiro na tentativa de produzir uma bateria deste tipo [8]. Existiram muitas tentativas mas devido à instabilidade do lítio muitas fracassaram. John Goodenough em 1970 iniciou um estudo que resultou num grande avanço no caminho da comercialização das baterias de lítio. O motivo que o levou a iniciar esta pesquisa foi a crise energética que se vivia na altura. A necessidade que a Sony tinha em criar uma bateria que fosse capaz de alimentar o telemóvel móvel que pretendia produzir, levou a que unisse esforços com Goodenough. Esta união resultou na produção e comercialização da bateria de iões de lítio em 1991 [18]–[20].

Mais recentemente tem sido estudado a tecnologia de baterias de filme fino em estado sólido. Este tipo de baterias tem como características principais o facto de o eletrólito estar em estado sólido, eliminando o risco de derrame do eletrólito e também tem a capacidade de estar integrada em sistemas que recorram às técnicas de deposição PVD [21].



2.2. Baterias de filme fino

A bateria de filme fino em estado sólido tem um conceito relativamente simples, que passa pela sobreposição de finas camadas (μm) de materiais que constituem uma bateria (ânodo, eletrólito e cátodo) [22].

A primeira bateria de filme fino foi criada pela empresa Hitachi Co., em 1982. Era uma bateria que recorria a técnicas de deposição *Chemical Vapor Deposition* (CVD) e PVD [23].

Na época este tipo de baterias não teve sucesso, porque a capacidade deste tipo de baterias é muito reduzida e na época não existiam aplicações em que fosse útil utilizar uma bateria deste género. Contudo atualmente já existem variadas aplicações para baterias de pequenas capacidades onde as baterias de filme fino de estado sólido podem ser utilizadas, aproveitando assim o desenvolvimento que tem sido feito desde a sua criação [22].

Esta evolução tem sido realizada por várias empresas ao longo do tempo. Na década de 80 a empresa *Union Carbide Corporation and Everyday Battery Co, Ltd* desenvolveu baterias com eletrólitos sólidos e com ânodos em lítio metálico. Nos anos 90, a mesma empresa aperfeiçoou a bateria conseguindo alcançar mais de 1000 ciclos entre 1,5V e 2,8V com uma densidade máxima de $135\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A *Bellcore* também foi uma das empresas que produziu baterias em estado sólido utilizando LIPON como eletrólito conseguindo mais de 150 ciclos, com uma tensão entre 3,5V e 4,3V e uma densidade energética de $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Mais recentemente foram feitos progressos por parte do *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) utilizando o LIPON como eletrólito e recorrendo à técnica de deposição *RF Sputtering*, conseguindo alcançar mais de 10000 ciclos [24].

A bateria é constituída por um cátodo cristalino como é o exemplo do LiCoO_2 ou LiMn_2O_4 . A importância de ter um cátodo cristalino ao invés de um amorfo está no aumento de 30% de capacidade que a bateria pode fornecer assim como uma reduzida perda de capacidade ao longo dos ciclos de carga/descarga [25].

Relativamente ao eletrólito é usado um material com uma condutividade iónica elevada e com uma resistência eléctrica igualmente elevada, para que impeça a passagem de eletrões e que por outro lado promova a passagem de iões. Um dos materiais mais utilizados como eletrólito é o LIPON [25].



As baterias de lítio são normalmente categorizadas em função do material do ânodo. Existe o tipo “*Li-Batteries*”, com lítio metálico como constituinte do ânodo. O lítio metálico é um material com características quase ideais para constituir o ânodo. As características são a capacidade de 3860 mAh/g, baixa densidade ($0,59\text{g/cm}^3$) e o menor potencial eletroquímico em relação ao hidrogénio (-3,040 V) [26]. A desvantagem na utilização deste material é o facto de surgirem dendritos de lítio. Dendritos de lítio são depósitos de lítios que são formados em locais específicos na superfície dos elétrodos e que aumentam constantemente até criarem um curto-circuito na bateria [27].

Outro tipo de denominação é “*Li-ion Batteries*”, onde o ânodo é óxido de metal ou de nitreto [28]. Um dos maiores desafios no fabrico deste tipo de baterias está na criação de um *design* que permita manter a integridade do elétrodo ao longo de um número elevado de ciclos. O problema está no aparecimento de camadas isolantes que limitam a reversibilidade da bateria [29].

Existe ainda um terceiro tipo de bateria de lítio denominada de “*Li-free Batteries*”, neste tipo de baterias o ânodo é o próprio contacto que muitas das vezes é de cobre [28].

Este conceito de baterias é antigo e consiste em fabricar uma bateria com um coletor apropriado onde na primeira carga da bateria é formada uma camada de lítio (*electroplating*), proveniente do cátodo. O lítio presente neste tipo de baterias é fornecido apenas pelo cátodo na primeira carga. Este tipo de baterias tem a desvantagem de originar dendritos e grãos de lítio metálico [30].

As baterias de filme fino em estado sólido contam já com algumas empresas que fabricam e comercializam este tipo de baterias em diferentes tamanhos, formatos (encapsulada ou bare die) e capacidades.

Uma das empresas com maior destaque é a *Cymbet*, esta empresa americana conta com um grande número de baterias com capacidades que variam entre $1\mu\text{Ah}$ e os $50\mu\text{Ah}$ e com encapsulamentos do tipo QFN (*Quad Flat No-Leads*), DFN (*Dual Flat No-Leads*) e em formato *Bare Die*, (Figura 7), para ser inserido dentro do encapsulamento de um circuito integrado (Tabela 1).



Figura 7 - Exemplo de baterias produzidas pela empresa Cymbet [32]

Esta empresa possui baterias como é o exemplo da CBC012-D5C, onde no interior do encapsulamento apenas existe a bateria e baterias como a CBC3150-D9C que no seu interior tem integrado um circuito que tem a capacidade de controlar a tensão de carregamento, valores de *cut-off* e com capacidade de controlar mais nove baterias que não tenham o circuito de controlo de carregamento [31].

Tabela 1 – Baterias Cymbet

Referencia	Capacidade μAh	Dimensão mm x mm x μm	Encapsulamento	Controlo
CBC050-M8C	50	8 x 8	QFN	Não
CBC3150-D9C	50	9 x 9	DFN	Sim
CBC050-BDC	50	5,7 x 6,1 x 200	Bare Die	Não
CBC012-D5C	12	5 x 5	DFN	Não
CBC3112-D7C	12	7 x 7	DFN	Sim
CBC012-BDC	12	2,85 x 3,55 x 200	Bare Die	Não
CBC3105-R4C	5	4 x 5	DFN	Sim
CBC005-BDC	5	1,75 x 2,15 200	Bare Die	Não
CBC001-BDC	1	1,37 x 0,85 x 200	Bare Die	Não

Outra empresa que se dedica ao fabrico e comercialização de baterias em estado sólido é a *Infinite Power Solutions*. As baterias produzidas por esta empresa têm algumas diferenças relativamente às da empresa anteriormente apresentada como é possível verificar na Figura 8. A primeira diferença está no encapsulamento, o tipo de encapsulamento utilizado por esta empresa não permite os processos de soldadura

industrial e também não é disponibilizada em formato *Bare Die*. Por outro lado as capacidades (mAh) apresentadas por estas baterias são bastantes superiores existindo baterias que vão dos 130 μ Ah até aos 2 mAh e com uma tensão de 4,1V [32] embora a dimensão também seja superior (entre 12,7mm x 12,7mm e 50,8mm x 25,4mm).



Figura 8 - Exemplo de bateria produzida pela empresa Thinergy [35]

As baterias são constituídas por um cátodo de LiCoO_2 , um ânodo de lítio metálico e um eletrólito de LIPON [33].

Por fim, outra empresa de relevo nesta matéria é a Ilika, uma spin-out da Escola de Química da Universidade de Southampton, anunciou no início deste ano que conseguiu fabricar uma bateria em estado sólido com elevados valores de capacidade, superiores aos registados até agora, o que possibilita o seu uso em aplicações mainstream. Foi também desenvolvido um método de fabrico simples que possibilita a produção em grande escala [34].

2.3. Caracterização de baterias de filme fino

A caracterização de uma bateria de filme fino é necessária para perceber o seu funcionamento, parâmetros e comportamento.

Para realizar a caracterização é necessário recorrer a dois tipos de abordagem, uma eletroquímica como é o exemplo da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e outra não eletroquímica como o *Scanning Electron Microscope* (SEM) [35] ou *X-Ray Diffraction* (XRD) (Figura 9) [36]. As técnicas de abordagem eletroquímicas são utilizadas essencialmente para obter imagens aumentadas das superfícies com o objetivo de verificar a uniformidade da deposição e qualidade dos filmes (SEM) e também para verificar a estrutura cristalina de um determinado material (XRD) [37] J.B.Bates *et al.*[38] utilizaram as técnicas SEM e XRD (Figura 9) para

verificar a cristalinidade e a qualidade das amostra de deposições de LiCoO_2 , por *Rf Sputtering* e sujeitas a *annealing* 700°C . Através da utilização destas técnicas conseguiram concluir que para amostras com cerca de $1\mu\text{m}$ de espessura 90% dos grãos estavam orientados e que para amostras mais finas com $0,05\mu\text{m}$ era possível obter 100% de orientação dos grãos (recorrendo ao XRD). Também foi possível detetar o aparecimento de fissuras no material no que suspeitam ser devido ao encolhimento do filme depois do *annealing* (recorrendo ao SEM).

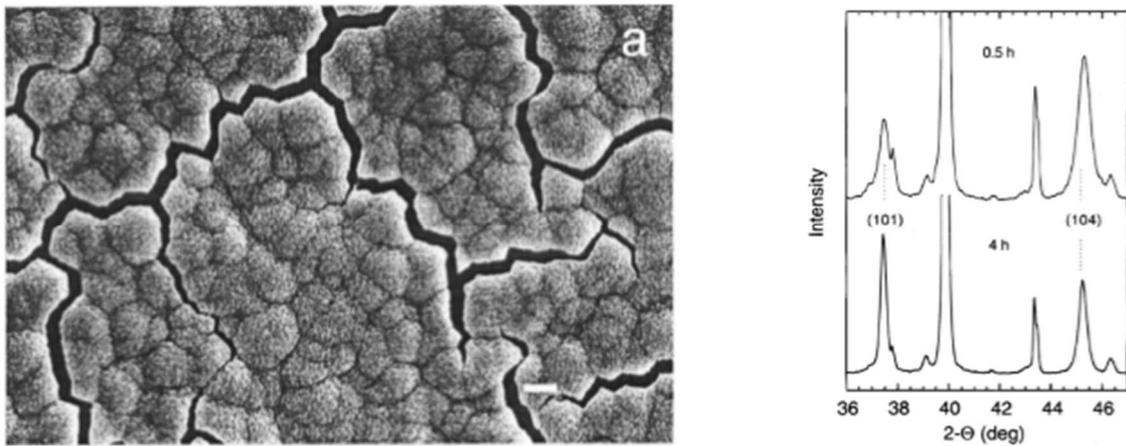


Figura 9 - Exemplo de análise SEM (esquerda) e XRD (direita) [38]

A abordagem não eletroquímica engloba técnicas como a já mencionada EIS a cronopotenciometria, cronoamperometria e a voltametria cíclica. Estas técnicas fornecem valores que ajudam a caracterizar baterias mas também têm a capacidade de ajudar a perceber o seu comportamento com o número de ciclos de carga/descarga.

As técnicas de cronoamperometria e cronopotenciometria (Figura 10) funcionam em conjunto visto que a primeira é utilizada para realizar o carregamento da bateria ao aplicar uma tensão constante na mesma, enquanto a técnica cronopotenciometria realiza a operação de descarga da bateria aplicando uma corrente fixa. Através destas duas técnicas é possível obter o valor da capacidade da bateria, um dos parâmetros mais importantes.

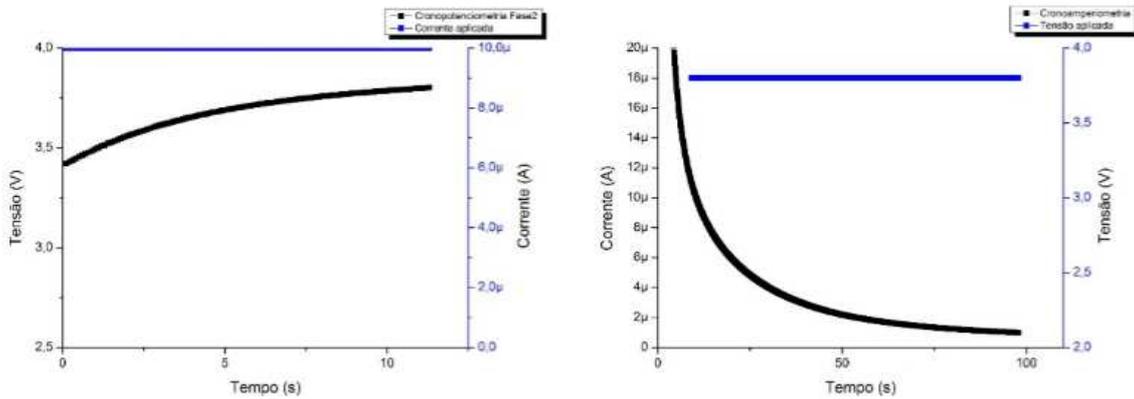


Figura 10 - Exemplo de um carregamento recorrendo às técnicas cronopotenciometria (esquerda) e cronoamperometria (direita)

Ao realizar ciclos de carga/descarga é possível perceber como se comporta a bateria e como o valor de capacidade vai decrescendo com o aumento do número de ciclos. Esta análise é importante para conseguir atribuir uma estimativa do número máximo de ciclos que a bateria poderá realizar [39].

Esta técnica foi utilizada por N.J.Dudney *et al.* [40], para determinar a capacidade de uma bateria em estado sólido fabricada no *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL). O trabalho desenvolvido teve como objetivo produzir baterias com diferentes tipos de cátodos (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 cristalino e LiMn_2O_4 nano cristalino) tendo cada uma delas o mesmo material no ânodo (lítio).

No teste foi medida a capacidade de cada uma das baterias, utilizando a técnica de cronopotenciometria (método de corrente constante) para as descarregar. Após obtidos os valores de capacidade estes foram normalizados em relação à área ativa da bateria sendo desta forma mais fácil de perceber quais as dimensões necessárias para obter um determinado valor de capacidade pretendido.

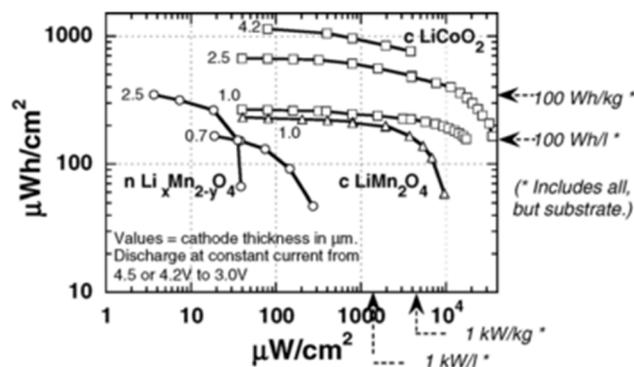


Figura 11 - Teste de cronopotenciometria, no gráfico é indicado o valor de espessura [41]



Após analisar os dados obtidos (Figura 11), foi possível concluir que o material para o cátodo que obteve melhores resultados em termos de densidade energética foi o LiCoO_2 . Através dos testes realizados foi conseguido obter um valor de capacidade para baterias com cátodo de LiCoO_2 , de 1mWh/cm^2 . Foi também possível determinar o período de tempo necessário para recarregar a bateria com cátodo de LiCoO_2 , (20 minutos), assim como verificar se os valores de corrente a que a bateria é sujeita neste processo é capaz de a deteriorar.

A técnica de EIS fornece valores de impedância ao longo dos ciclos de carga/descarga sendo que a forma como os seus gráficos se vão alterando ajuda também a perceber como se alteram os interfaces e os materiais que constituem a bateria. O facto de serem obtidos os valores de impedância a partir deste teste facilita o cálculo da condutividade tanto para materiais isolados como para baterias completas [41].

Esta técnica foi utilizada por Wendler *et al.*[41], para descobrir o valor do coeficiente de difusão em amostras de LiPON com a espessura de 20nm. Para o teste de EIS foi utilizado uma gama de frequências entre 40Hz até 110MHz aplicando um sinal AC com 50mV de pico a pico. O objetivo dos testes realizados era o de tentar perceber se a técnica EIS poderia ser aplicada na caracterização de amostras com uma boa repetibilidade em relação aos valores alcançados. Foi concluído através dos dados obtidos que a técnica EIS poderia ser usada para caracterização de materiais com um boa repetibilidade.

Relativamente à técnica de voltametria cíclica (Figura 12) esta é utilizada para comprovar a reversibilidade da bateria fabricada, ou seja, verificar se a bateria é recarregável ou não [42] e também para analisar atividade eletroquímica [43]. Y.Liu *et al.* [43], utilizaram a técnica de caracterização voltametria cíclica para verificar os picos de corrente de oxidação de baterias com diferentes ânodos.

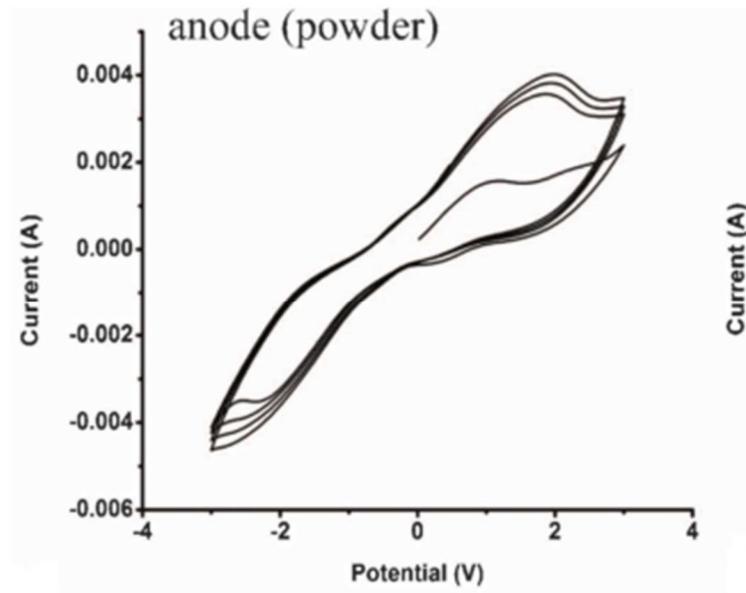


Figura 12 - Resultado de uma voltametria cíclica [43]

O trabalho realizado por Y.Lui *et al.*[43] é também um bom exemplo no que se refere ao processo e conjunto de técnicas que é necessário utilizar para caracterizar novos materiais. O caso em análise trata da produção e caracterização de uma bateria flexível. Para caracterizar esta bateria foi necessário recorrer a técnicas como XRD para caracterizar a cristalinidade do eletrólito de polímero utilizado e também para caracterizar a estrutura de outros materiais envolvidos. Para determinar a condutividade elétrica recorreram à técnica EIS e como já foi referido, utilizaram a voltametria cíclica para caracterizar a atividade eletroquímica. Por fim foram utilizados ciclos de carga e descarga para completar a caracterização da bateria.

Este caso prático demonstra a necessidade do uso de várias técnicas sendo que cada uma fornece uma parte da informação e ao reunir a informação proveniente de cada técnica de caracterização é possível caracterizar uma bateria por completo.

Estas técnicas serão mais aprofundadas no capítulo 5 deste documento que é dedicado a testes eletroquímicos. Nesse capítulo será estudado o funcionamento e que valores se podem obter a partir de cada teste eletroquímico.

3. TEORIA DAS BATERIAS

O princípio de funcionamento de uma bateria consiste na transformação de energia química em elétrica [44], [45]. As baterias são usadas essencialmente para duas funções, a primeira e mais importante é o uso como fonte de energia em equipamentos portáteis, enquanto a segunda é o armazenamento de energia proveniente de outra fonte, como por exemplo a energia gerada pela travagem de um veículo [46]. De salientar que nem todas as baterias têm a capacidade de ser recarregadas, dividindo-se assim em duas categorias, baterias primárias se não recarregáveis e baterias secundárias se recarregáveis [45].

Uma bateria consiste num eléctrodo negativo, eléctrodo positivo e um eletrólito. O eletrólito tem a função de impedir a passagem de eletrões de um eléctrodo para o outro (elevada resistência elétrica), permitindo apenas a passagem de iões entre os eléctrodos (elevada condutividade iónica) [47].

No processo de descarga (Figura 13) os iões positivos deslocam-se do ânodo (eléctrodo negativo) para o cátodo (eléctrodo positivo) através do eletrólito. Os eletrões deslocam-se do ânodo para o cátodo através de um caminho externo onde será conectada a carga, originando assim a corrente elétrica. Por convenção o sentido positivo da corrente é contrário ao do movimento de eletrões [44].

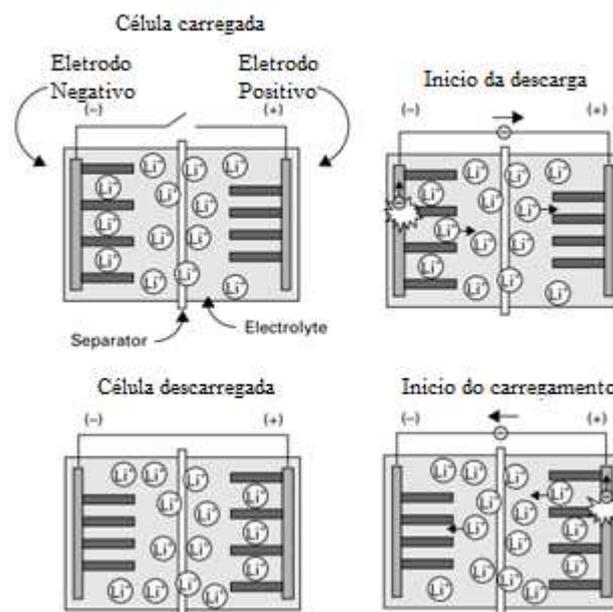


Figura 13 - Processo de descarga e carga [44].



Assim sendo é necessário que os materiais que constituem cada uma destas partes tenham características que permitam obter uma bateria com boa performance. O ânodo deve ser um material que facilmente liberte elétrons (reação de oxidação), enquanto o material escolhido para o cátodo deve ser um material que tenha facilidade em integrar íons (reação de redução) [44]. Relativamente ao eletrólito e como já foi mencionado deve ser um material que tenha uma alta resistência elétrica e elevada condutividade iônica.

Existem algumas características que ajudam a avaliar o estado atual de uma bateria, tais como o estado de carga (*State of charge* - SOC), que dá o valor em percentagem da capacidade atual relativamente à carga máxima da bateria. Por outro lado existe o parâmetro profundidade de descarga (*Depth of Discharge* – DOD), que representa o valor percentual da descarga que a bateria apresenta. Relativamente a valores de tensão existem dois parâmetros um é o valor da tensão em circuito aberto e o outro é o valor da tensão aos terminais da bateria, ou seja, quando esta tem uma carga ligada aos seus terminais. Existe ainda um outro parâmetro relativo ao estado da bateria, a resistência interna. Este parâmetro reflete a eficiência da bateria e a estabilidade da mesma, pois quanto maior for o valor da resistência interna menor será a quantidade de energia entregue à carga (diminuição de capacidade) [36] visto que aumentará também o calor produzido nas reações de carga e descarga o que aumenta a degradação das características da bateria.

Em termos de utilização de uma bateria é necessário ter atenção a valores como a tensão nominal, tensão de corte (limite mínimo de tensão permitida), valor de capacidade (pode ser apresentado de várias formas), normalmente representado em Amperes-hora (Ah), ou num submúltiplo, número de ciclos carga/descarga que a bateria poderá fazer até que atinga um determinado estado de degradação, valor máximo de corrente que a bateria pode fornecer de forma constante e tensão e corrente de carregamento [48].

3.1. Cátodo

O material que constitui o eletrodo positivo (cátodo), deve ter como principal característica o facto de ser capaz de integrar facilmente na sua estrutura átomos de lítio provenientes do ânodo. Os materiais mais utilizados na constituição do cátodo em baterias disponíveis no mercado são óxidos metálicos [45].

Um dos aspetos que diferenciam os materiais que são utilizados para fabricar o cátodo reside na sua estrutura. Existem dois tipos principais de estruturas, uma em camadas e outra em “*spinel*” (tridimensional) como é possível visualizar na Figura 14. Os materiais como LiCoO_2 apresentam uma estrutura em camadas sendo que os átomos de lítio se alojam no espaço entre cada uma das camadas de LiCoO_2 (Figura 14). Relativamente à estrutura em “*spinel*”, o LiMn_2O_4 é um dos materiais que apresenta este tipo de disposição (Figura 14). Neste tipo de configuração a estrutura é tridimensional de forma a criar túneis que serão preenchidos pelos átomos de lítio [45].

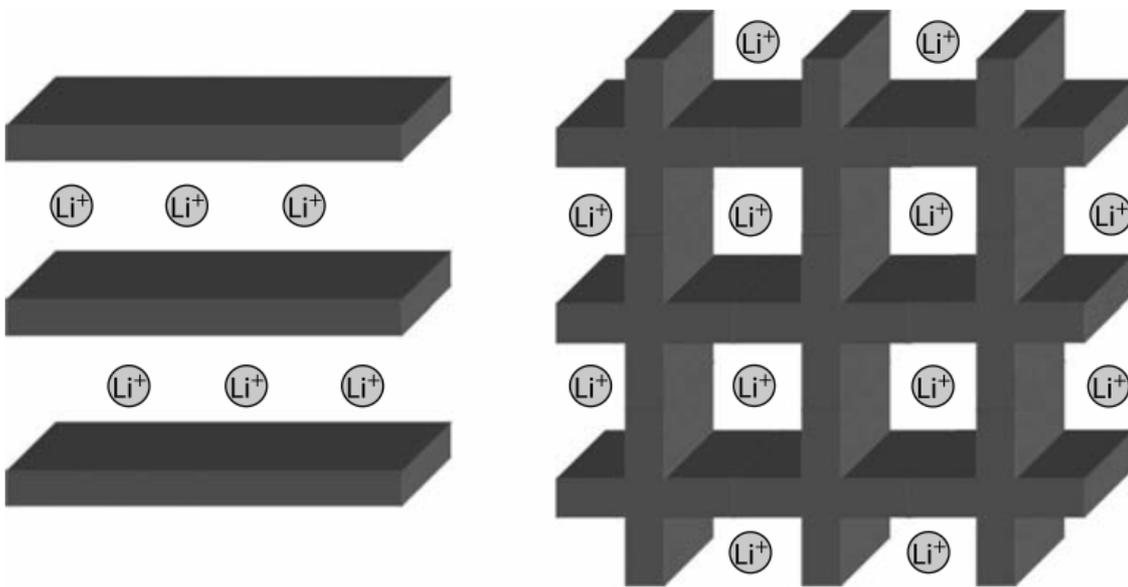


Figura 14 - Estrutura em camadas do material LiCoO_2 (esquerda), estrutura tridimensional do material LiMn_2O_4 (direita) [44].

Quando os materiais assumem umas destas estruturas considera-se que o material está cristalizado. A importância do material estar na sua forma cristalizada está relacionado com a melhoria na performance do material e consequentemente da bateria. O LiCoO_2 pode chegar a ter um aumento de 30 % de capacidade relativamente à sua fase amorfa assim como um aumento no número de ciclos de carga descarga sem perder características [25].

Embora idealmente se pretenda que os materiais assumam a sua fase cristalina, esta não é obtida logo após a sua deposição. No caso do LiCoO_2 , que é depositado através de *Rf*



Sputtering é necessário submeter o material a elevadas temperaturas (*annealing*) para que a sua estrutura se reorganize em camadas [25].

3.1.1. Constituintes do Cátodo

É no cátodo que ocorre a reação de redução, ao serem inseridos na sua estrutura íões do elemento que constitui o ânodo (elétrodo negativo). Esta reação de redução só é possível graças à estrutura cristalina dos materiais que constituem o cátodo. Alguns dos materiais que se destacaram, por permitirem a inserção de lítio nas suas estruturas foram o TiS_2 e V_6O_{13} . Uma das vantagens que estes materiais trazem ao fabrico de células está no facto de serem estáveis em contacto com a atmosfera ambiente, ao contrário do Lítio que oxida com bastante facilidade.

O desenvolvimento de novos materiais originou uma alteração na composição dos cátodos, passando estes a conter lítio na sua constituição permitindo baterias com tensões superiores ao se realizar a operação de remoção do lítio [56]. Esta estratégia permite também uma alteração no ânodo da bateria visto que este poderá estar livre de lítio, possibilitando o fabrico da bateria em contacto com o ar. Para ficarem operacionais é necessário realizar um primeiro carregamento de modo a transferir o lítio do cátodo para o ânodo [56].

Esta técnica teve um grande impacto quando a *Sony Energytec*, comercializou uma bateria com esta tecnologia. O material utilizado para o fabrico do cátodo foi o LiCoO_2 , atualmente este material ainda é um dos mais utilizados. Embora o LiCoO_2 seja o material de eleição, o LiNiO_2 mostra ser um material que pode vir a substituir o LiCoO_2 , pois é menos dispendioso e um pouco menos tóxico [57]. No entanto atualmente ainda é difícil preparar o LiNiO_2 , pois é difícil impedir os íões de níquel de se alojarem nas camadas de lítio, o que resulta numa perda de capacidade. O domínio do LiCoO_2 , relativamente a outros materiais está relacionado primeiramente com as suas características e também por ter sido alvo de maior estudo e conseqüentemente um maior conhecimento sobre o seu comportamento, forma de preparar e utilizar este material. Foi documentado pela primeira vez em 1980 por *J.B. Goodenough et al* [57], onde refere as características e vantagens face a outros materiais utilizados na altura. Ficou demonstrado que o LiCoO_2 tem o dobro de tensão em circuito aberto e um valor de densidade energética de 1,11 kWh/Kg relativamente ao lítio.



Outro material utilizado é o LiMnO_2 , que também apresenta uma estrutura alfa NaFeO_2 (estrutura romboédrica), mas foi detetado que se for removido mais de 50 % do lítio a estrutura transforma-se no tipo *Spinel*. Este problema pode ser contornado com a substituição de Manganês (Mn) por Crómio (Cr), esta mudança tem o problema da toxicidade do Crómio [56].

Um dos materiais que podem representar a estrutura *Spinel* é o LiMn_2O_4 que embora tenha menos 10 % de capacidade relativamente ao LiCoO_2 e uma perda de capacidade gradual o LiMn_2O_4 é mais facilmente sintetizado e não é tóxico. A capacidade teórica deste material tem o valor de 148 mAh/g [56].

Existe ainda um outro grupo de materiais com uma estrutura em *Olivine*. O material mais interessante neste tipo de estrutura é o LiFePO_4 , que tem como principal vantagem o facto de ser composto por materiais pouco dispendiosos e não tóxicos tendo uma capacidade teórica de 170 mAh/g, este valor é superior ao LiCoO_2 . O facto de ser muito mais seguro quando sujeito a altas temperaturas torna-o opção para um grande número de aplicações, como é o exemplo de veículos elétricos [56]. Os materiais e algumas das suas características estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação entre materiais que podem constituir o cátodo.

Material	Vantagens	Desvantagens	Estrutura	Capacidade
LiCoO_2	Tensão Vs. Li de 4,5V	Toxicidade elevada	Layered	274 mAh/g
LiMnO_2	Baixa Toxicidade	Instabilidade	Layered	272 mAh/g
LiNiO_2	Menos dispendioso e tóxico	Difícil preparação Atmosferas muito controladas	Layered	195 mAh/g
LiMn_2O_4	Não tóxico e pouco dispendioso	Baixo valor de capacidade	<i>Spinel</i>	148 mAh/g
LiFePO_4	Pouco dispendioso e não tóxico	Baixa condutividade elétrica	<i>Olivine</i>	170 mAh/g

Relativamente ao potencial os materiais podem ser divididos em dois grupos de elétrodos positivos, o primeiro grupo constituído por cátodos de baixa tensão (2,2 – 2,3 V Vs. Li)



e um segundo grupo com tensões mais elevadas (~ 4 V), que são utilizados em conjunto com eléctrodos negativos com base de carbono.

Entre os materiais do primeiro grupo é possível encontrar materiais como o óxido de vanádio que tem como principais características a capacidade de inserir na sua estrutura uma elevada quantidade de lítio, baixo custo e na forma de V_2O_5 (estrutura em camadas)[58], ter uma capacidade de 442 mAh/g [59]. Um dos métodos para realizar a sua deposição é o *Rf Sputtering* [55]. Baterias de lítio onde o eléctrodo positivo seja o óxido de vanádio podem alcançar uma tensão em circuito aberto de 3,5 V-3,6 V [60].

No segundo grupo os materiais mais comuns têm estruturas em camadas como é o caso do $LiCoO_2$ ou o $LiNiO_2$ ou estruturas tridimensionais *Spinel* como o caso do $LiMn_2O_4$. O $LiCoO_2$ é um dos materiais mais utilizados dado o seu elevado valor de capacidade (274mAh/g) sendo também o material escolhido para baterias em estado sólido. Neste material é importante obter uma estrutura em camadas pois melhora a capacidade de recarregamento da bateria [61]. Para obter a fase cristalina é necessário submeter o filme de $LiCoO_2$ a elevadas temperaturas. B.Wang *et al.*[36] utilizaram o método de *annealing* em amostras de $LiCoO_2$ depositadas através do método *Rf Sputtering*. Após a deposição foi aplicada uma temperatura entre os 600 °C e os 700 °C durante um período de 2 horas. Verificaram através de análises XRD que o material apresentava uma estrutura cristalina e que também possuía bons valores de descarga (1 mA/cm²), como consequência do elevado coeficiente de difusão dos iões de Lítio nos filmes do cátodo. Foi ainda verificado uma boa reversibilidade e uma baixa perda de capacidade por ciclos 0,001% - 0,002%.

3.2. Eletrólito

Como referido anteriormente, o material que constitui o eletrólito deverá ter uma elevada resistência eléctrica a fim de impedir a passagem de electrões obrigando estes, a passarem por um caminho externo, onde estará conectada a carga e uma boa condutividade iónica, permitindo a passagem dos iões para que estes se desloquem de um eléctrodo para o outro.

Para que um material possa ser candidato a eletrólito necessita de ter algumas características que permitam a sua inclusão numa bateria. O material necessita de ter boa condutividade iónica ($LiPON$ com $1,6 \times 10^{-6} S/cm$) [49], elevada resistividade eléctrica ($LiPON$ com $10^{14} \Omega cm$) [50], electroquimicamente estável e visto que estará em contacto

com outros materiais necessita ainda de ser compatível com os materiais que constituem o cátodo e o ânodo [46]. Estas propriedades podem ser encontradas em materiais na fase amorfa [51].

Tabela 3 - Valores de condutividade iónica de vários tipos de eletrólito [52].

Eletrólito	Condutividade $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
Líquidos	$1 - 5 \times 10^{-1}$
Sal Fundido	10^{-1}
Inorgânico (Gel)	$5 \times 10^{-1} - 10^{-1}$
Orgânico (Gel)	$10^{-3} - 10^{-2}$
Polímero (Gel)	$10^{-7} - 10^{-3}$
Inorgânico Sólido	$10^{-8} - 10^{-5}$

É possível encontrar eletrólito em três estados, líquido, gel e sólido. O eletrólito líquido apesar de ter valores superiores de condutividade iónica (Tabela 3) relativamente aos restantes tem a desvantagem de necessitar de um invólucro totalmente hermético, que torna a bateria mais pesada sendo que o risco de libertar o eletrólito estará sempre presente [53]. O elevado risco e instabilidade demonstrada por baterias com eletrólito líquido originou a criação de baterias secas. A primeira bateria comercialmente disponível foi criada por Carl Gassner em 1886, tendo como base a bateria criada por Leclanché [44]. O facto de o eletrólito estar na forma de um gel, reduziu o risco no seu uso e também o seu peso da bateria o que possibilitou um uso mais generalizado em equipamentos tais como brinquedos, lanternas etc. Atualmente o desenvolvimento neste tipo de baterias está relacionado com a tentativa de redução do impacto ambiental, ao tentar eliminar materiais como o mercúrio, cádmio e outros metais pesados [45].

Tendo em conta os riscos associados a eletrólitos líquidos existiu sempre uma tentativa de produzir uma bateria em estado sólido. Surgia assim a necessidade de criar um

eletrólito inorgânico sólido de forma a tornar possível a utilização de baterias em ambientes nos quais o perigo de derrame do eletrólito não possa existir.

3.2.1. Constituintes do Eletrólito

A maioria das baterias é constituída por dois elétrodos sólidos separados por um eletrólito líquido. Os eletrólitos em estado líquido demonstram algumas vantagens face aos eletrólitos em estado sólido relativamente ao valor de condutividade iónica mas também porque reduzem o problema resultante da variação de volume nos elétrodos [56].

Tabela 4 - Cronologia de baterias com eletrólito em estado sólido.

Data	Eletrólito	Log Condutividade $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Célula
1950-1960	AgI	-5	Ag/V ₂ O ₅
1960-1965	Ag ₃ SI	-2	Ag/I ₂
1965-1972	RbAg ₄ I ₅	-0,5	Ag/Me ₄ NI ₅
1965-1975	Beta-alumina	-1,5	Na-Hg/I ₂ ,PC
1970-1975	LiI (Al ₂ O ₃)	-5	Li/PbI ₂
1970-1980	LiI	-7	Li/I ₂ (P2VP)
1978-1985	LiX-PEO	-7	Li/V ₂ O ₅
1980-1986	LiIOPS	-3,3	Li/TiS ₂
1983-1987	MEEP	-4	Li/TiS ₂
1985-1992	SPE	-3	Li/V ₆ O ₁₃
1985-1992	LiIOPS	-4,7	Li/TiS ₂



1990-2000	LiPON	-5,6	Li/a-V ₂ O ₅
1992-2000	LiPON	-5,6	LiC ₆ /LiCoO ₂
1992-2000	LiPON	-5,6	LiC ₆ /Li _x NiO ₂

A descoberta de isolantes elétricos em estado sólido (Tabela 4) com valores de condutividade iónica que permitissem o seu uso como eletrólitos marcou o início de uma nova era de baterias [56]. Um dos problemas no uso de eletrólitos em estado sólido reside na variação de volume [62] que ocorrem nos elétrodos devido à inserção e remoção de íões de lítio. Quando se fabrica uma bateria com eletrólito em estado sólido esta variação de volume cria *stress* nos filmes levando à sua degradação [63], daí o uso de eletrólitos em estado não sólido atenuarem este problema, pois conseguem acomodar mais facilmente esta variação. O estudo sobre eletrólitos em estado sólido tem recebido muita atenção devido ao reconhecimento das vantagens que os eletrólitos em estado sólidos têm, pois permitem o uso de baterias em ambientes que de outra forma não seria possível [56] como é o caso de circuitos integrados, micro sensores, *smart cards*, estimuladores neuronais entre outros.

Um dos materiais que atualmente é mais utilizado com eletrólito em estado sólido é o LiPON (Tabela 5). O uso deste material possibilitou o fabrico de baterias em estado sólido com uma vida útil longa, estabilidade quando em contacto com lítio metálico, tolerância à elevada temperatura usada na soldagem por fluxo, permitindo desta forma o seu uso em circuitos integrados [25].

Tabela 5 - Características do LiPON.

Propriedade	Valor
Condutividade iónica	$1,6 \times 10^{-6} S/cm$ [64]
Ponto de fusão	400 °C [28]
Densidade	2,32 g/cm ³ - 2,42 g/cm ³ [64]
Resistividade	$10^{14} \Omega.cm$ [64]



Em 1970 foi comercializada a primeira bateria com eletrólito em estado sólido (eletrólito de LiI com condutividade de $\sim 5,5 \times 10^{-7}$ S/cm), com o objetivo de fornecer energia a *pacemakers* [53]. Atualmente um dos eletrólitos em estado sólido mais utilizados é o LiPON, (Tabela 5) desenvolvido pelo *Oak Ridge National Laboratory* [65]. Este material é depositado numa atmosfera de Azoto (N_2) recorrendo à técnica *Rf Sputtering* e a sua espessura pode variar entre 0,7 μm a 2 μm [52]. O valor de condutividade iónica do material é de 1×10^{-13} S/cm mas, ao ser utilizada esta técnica de deposição é possível alcançar valores de condutividade iónica na ordem dos 2×10^{-6} S/cm [66].

3.3. Ânodo

É no ânodo ou elétrodo negativo que ocorre a reação de oxidação, reação esta que possibilita a libertação de eletrões e posterior passagem destes pelo circuito externo da bateria [45]. O ânodo deve ser composto por materiais que libertem com facilidade eletrões de valência [54] que tenham uma elevada condutividade elétrica [55] e uma baixa densidade.

Um dos materiais mais utilizado como ânodo é o lítio devido às suas características físicas (pagina 32). Nas baterias de lítio é relativamente ao material que compõe o ânodo que uma bateria é normalmente classificada, existindo três grupos: baterias de lítio, baterias de iões de lítio e baterias *Li-Free*. As baterias são identificadas como sendo de um destes três grupos dependendo do tipo de ânodo que tenha. Como já foi anteriormente explicado baterias de lítio têm como constituinte do ânodo lítio metálico, baterias de iões de lítio têm ânodos de óxido de metal e baterias *Li-Free*, onde o ânodo não contém lítio podendo mesmo ser o próprio contacto.

3.3.1. Constituintes do Ânodo

O lítio é um material atrativo para fabricar o ânodo de uma bateria em estado sólido devido às suas características (Tabela 6). Tem uma elevada capacidade para um baixo peso e volume [45], é também um material muito eletropositivo o que origina tensões elevadas relativamente aos materiais tipicamente usados como cátodo [45]. Como

desvantagens o lítio apresenta uma alta reatividade quando em contacto com a atmosfera e também apresenta perigo de fogo ou explosão quando em contacto com eletrólitos líquidos [67].

Tabela 6 - Características do lítio.

Propriedade	Valor
Peso Atómico	6,94 u
Ponto de fusão	180,5 °C
Temperatura de evaporação	1347 °C
Densidade	0,534 g/cm ³
Resistividade	9,446 x 10 ⁻⁶ Ω.cm

Entre os metais alcalinos o baixo valor de densidade do lítio mais que compensa o facto de existirem materiais com um valor de tensão ligeiramente superiores, de outros materiais mais pesados [45].

Tabela 7 - Materiais que podem constituir o eléctrodo negativo.

Material	Peso Atómico	Potencial (25 °C, V)	Densidade (g/cm ³)	Ponto de Fusão (°C)
Li (Lítio)	6,94	0,98	0,534	180,5
Na (Sódio)	23,0	0,93	0,97	97,8
Mg (Magnésio)	24,3	1,31	1,74	650
Al (Alumínio)	26,9	1,61	2,7	659
Ca (Cálcio)	40,1	1	1,54	851
Fe (Ferro)	55,8	1,55	7,85	1528
Zn (Zinco)	65,4	1,65	7,1	419
Cd (Cádmio)	112	1,69	8,65	321



Pb (Chumbo)	207	2,33	11,3	327
-------------	-----	------	------	-----

Existem no entanto outros materiais que podem constituir o eletrodo negativo de uma bateria (Tabela 7). Para a escolha de um candidato é necessário ter em consideração alguns aspetos tais como, a sua abundância, custo e toxicidade.

Em termos de capacidade gravimétrica, o silício é o material com melhores características seguidas do alumínio com 25 % do valor do silício. Estes dois materiais ganham também no especto de abundância, visto que são dos mais abundantes no nosso planeta.

Em relação à capacidade volumétrica o silício continua a ser o material com as melhores propriedades (8500 Ah/L), seguido de Sn e Pb com 65 % e 75 % da capacidade do silício[68].

Devido a problemas relacionados com a segurança das baterias com ânodo de lítio metálico, este foi progressivamente substituído por materiais que possuíssem uma estrutura que permitisse o alojamento de iões de lítio, como é o caso do carbono e da grafite que veio colmatar o fraco número de iões de lítio que o carbono consegue intercalar na sua estrutura. A grafite consegue intercalar o dobro de iões de lítio conseguindo assim uma capacidade de 372 mAh/g. Ânodos de grafite são usados comercialmente em baterias de iões de lítio [63]. Mesmo em relação a grafite o Si e Sn apresentam vantagens visto que têm quatro vezes mais inserção de iões de lítio. Tem sido estudado o fabrico de ânodos recorrendo a nano materiais de Si e Sn de forma a combater os problemas da variação de volume [63]. A utilização de materiais nano-estruturados tem a vantagem de aumentar o número de ciclos, pois a capacidade da bateria não diminui tão rapidamente. Esta melhoria é refletida pela boa capacidade que os materiais desta dimensão têm em lidar com a variação de volume, tendo desta forma menos deformações e quebras [63].



4. TÉCNICAS DE FABRICO

Neste capítulo serão abordadas as técnicas de deposição que permitem depositar os materiais necessários para o fabrico de uma bateria.

As técnicas de deposição que serão apresentadas fazem parte do grupo de técnicas de deposição física de vapor (PVD), deste grupo fazem parte as técnicas de evaporação térmica, evaporação por feixe de eletrões e pulverização catódica.

4.1. Deposição de Filmes Finos

Filmes finos surgiram com o aparecimento dos sistemas de vácuo que permitiram o uso destas técnicas, e têm sido especialmente desenvolvidas e estudadas durante os últimos 40 anos, sendo que as primeiras utilizações tiveram como foco a deposição de filmes finos em vidro, desde janelas a óculos de sol e continua atualmente a ser um dos seus principais usos [69].

Na deposição de filmes finos existem dois grupos de técnicas de deposição, PVD e deposição química de vapor (CVD). No grupo de técnicas CVD, o processo consiste na introdução de reagentes gasosos no interior de um reator (câmara de deposição). Os reagentes levam à ocorrência de reações químicas na superfície do material a ser revestido [70].

Para o fabrico de uma bateria em estado sólido utilizam-se essencialmente técnicas de deposição do grupo PVD embora também seja possível a utilização das técnicas CVD para o seu fabrico. A vantagem de se utilizarem técnicas PVD no fabrico das baterias em estado sólido, deve-se o facto de facilitar o fabrico e a inserção da bateria em outros sistemas que recorram ao mesmo tipo de técnicas (por exemplo circuitos integrados).

Para a deposição dos diferentes materiais que constituem cada uma das partes de uma bateria utilizam-se as técnicas PVD, evaporação térmica, evaporação por feixe de eletrões (*E-Beam*) pulverização catódica (*Rf Sputtering*).

A técnica de deposição evaporação por feixe de eletrões será utilizada para depositar materiais como o Titânio (Ti), ou Platina (Pt). Estes materiais constituem os contactos da bateria.



A pulverização catódica é utilizada para depositar os materiais LiCoO_2 e LiPON que são respetivamente cátodo e eletrólito da bateria. A evaporação térmica é a técnica utilizada para a deposição de lítio que na bateria funciona como ânodo.

4.2. Técnicas PVD (*Physical Vapor Deposition*)

As técnicas de deposição que pertencem ao grupo PVD, têm como característica comum o facto da deposição do material ser feita transportando o material do alvo para o substrato no estado sólido [70]. O processo ocorre no interior de uma câmara de vácuo de forma a controlar a atmosfera, podendo ser inserido determinados gases no decorrer da reação (por exemplo Árgon ou Azoto). Os processos PVD têm a vantagem de depositarem filmes finos a temperaturas muito mais baixas do que os processos de CVD, permitindo assim a deposição de um leque mais alargado de materiais [71]. Temos como exemplo a deposição de titânio por evaporação por feixe de eletrões que pode ser depositado a uma temperatura de 63°C no substrato ou a deposição de LiPON por *Rf Sputtering* que atinge no substrato uma temperatura de 58°C . As taxas de deposição deste grupo de técnicas varia entre os 10 e 100 \AA (1-10 nanómetros) por segundo [72] e o ambiente de deposição é mantido a baixas pressões [73].

4.2.1. Evaporação Térmica Resistiva

Este tipo de processo de deposição consiste no aquecimento do material até este evaporar e formar no substrato um filme fino [74]. Na evaporação térmica resistiva (Figura 15) uma quantidade de corrente (entre 140-160 A para o Li) é fornecida ao cadinho que contém o material a depositar, que por efeito de joule é aquecido, evapora e forma um filme no substrato [75].

O processo é composto por quatro etapas sendo a primeira o fornecimento de corrente elétrica que ao passar pelo suporte liberta calor até que o material evapore sendo que como está num ambiente de baixa pressão a sua temperatura de fusão será inferior. A segunda etapa é o movimento das partículas até ao substrato onde acontece a terceira e quarta etapa que é a condensação devido ao facto do substrato estar a uma temperatura muito mais baixa e a respetiva formação do filme fino [76], [77]. A importância de um vácuo com um valor baixo (inferior a 10^{-6} mbar) [77], deve-se à necessidade de criar um

caminho livre entre a fonte de deposição e o substrato e também pelo facto de reduzir a temperatura de fusão dos materiais [76].



Figura 15 - Evaporação térmica, imagem do interior da câmara de deposição.

Este processo permite altas taxas de deposição (por exemplo, 50 Å/s para Li), sem causar danos ou contaminação devido ao elevado vácuo e pouco aquecimento do substrato [73].

Um aspeto importante é o tipo de cadinho a utilizar, é necessário ter atenção a este aspeto porque este precisa de suportar a temperatura de fusão do material, para não contaminar, reagir ou libertar gases [75].

No fabrico de baterias esta técnica é largamente utilizada para a deposição de Li, como é o caso de B.Wang *et al.*[36], J.Souquet *et al.*[78], N.Dudney *et al.*, [79] entre outros.

Esta técnica tem como principais limitações o facto de não ser possível a deposição de materiais com elevado ponto de fusão, a evaporação do metal do filamento pode contaminar o filme, não é possível controlar com precisão a espessura do filme e não se consegue controlar a composição de ligas [73].

4.2.2. Evaporação Feixe de Eletrões

Esta técnica tem o mesmo objetivo que a evaporação térmica resistiva. Na evaporação por feixe de eletrões também se pretende aquecer o material até que este se evapore ou sublime de forma a condensar-se no substrato formando assim o filme fino.

O que diferencia esta técnica da anterior é o método como se processa o aquecimento dos materiais. Esta técnica vem colmatar algumas limitações que a evaporação térmica apresenta como a dificuldade em evaporar materiais com um alto ponto de fusão ou o risco de contaminação por parte do cadinho, pois na evaporação térmica o cadinho também é sujeito à mesma temperatura do material. A evaporação por feixe de eletrões também é capaz de depositar materiais e ligas com elevadas taxas de deposição e controlo da espessura dos filmes [77].

Esta técnica consiste num feixe de eletrões produzido por um filamento incandescente (Figura 16), sendo os eletrões acelerados por uma elevada diferença de potencial (ordem dos kV) [73], [80], sendo direcionados para o alvo através de um campo magnético [81], o filamento é posicionado abaixo do cadinho de forma a eliminar uma possível contaminação por parte do filamento [80]. Para prevenir contaminação por parte do cadinho, este é arrefecido por um fluxo de água que circunda as suas paredes exteriores, evitando que o material do cadinho contamine a deposição [80].

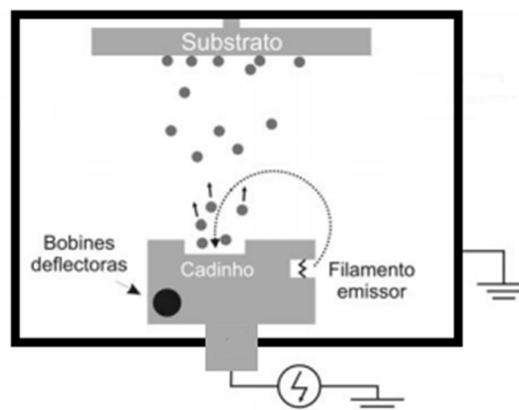


Figura 16 – Evaporação por feixe de eletrões.

Com esta técnica é possível obter taxas de deposição elevadas como é exemplo de alguns materiais depositados como a Pt onde se obtiveram valores de deposição na ordem dos 20 Å/s e para o Ti entre os 7 e 15 Å/s. O equipamento utilizado para realizar a evaporação por feixe de eletrões possui também a capacidade de alojar vários materiais no seu interior

sendo desta forma possível a deposição de vários materiais sem ser necessário abrir a câmara de deposição perdendo dessa forma o vácuo. Estes valores de taxa de deposição foram obtidos através de deposições efetuadas no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1 (Figura 17).

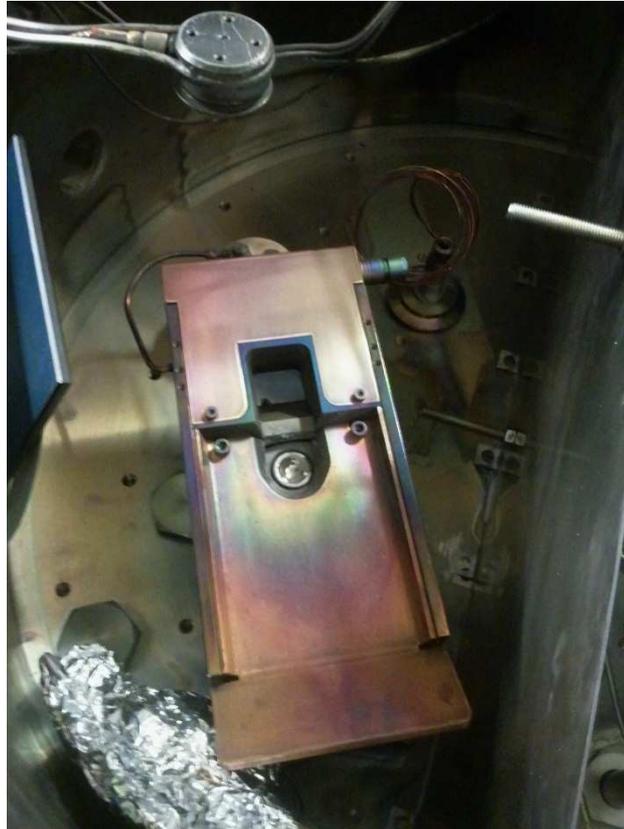


Figura 17 - Imagem do equipamento de evaporação por feixe de eletrões no interior da câmara de deposição.

4.2.3. Pulverização Catódica

Esta técnica foi reportada há mais de um século por Grove (1852) e Plucker (1858). Durante um período superior a um século pensou-se que a pulverização catódica se baseava num processo térmico. Só mais tarde e com a capacidade de adquirir e analisar os dados com mais qualidade se chegou à conclusão que o processo não criava filmes evaporando o material mas sim extraíndo os átomos do alvo através do impacto de iões que eram acelerados através de um campo elétrico [82].

Pulverização catódica consiste na deposição de partículas extraídas da superfície de um alvo através do processo de pulverização [72]. Este processo de vaporização não recorre a um aumento de temperatura do material.



A pulverização ocorre quando as partículas incidentes no alvo possuem um mínimo de energia entre 20 – 40 eV, esta é suficiente para que os átomos do alvo vençam as forças de ligação e que se libertem, sendo que para valores maiores de energia 5 - 50 keV existe um elevado aumento de rendimento pois o impacto no alvo origina a libertação de vários átomos simultaneamente, isto leva a um aumento da temperatura do alvo exigindo a necessidade de ser refrigerado [83].

Esta técnica apresenta uma série de vantagens relativamente às técnicas que recorrem à evaporação dos materiais. A pulverização catódica permite deposições uniformes sobre grandes áreas e controlo preciso da espessura através dos parâmetros do processo. Relativamente a desvantagens a pulverização catódica caracteriza-se por ter um alto custo do equipamento, ter uma reduzida taxa de deposição (J.F.Ribeiro *et al.*[51], obtiveram valores entre 0,4 – 2,5 Å s⁻¹, durante a deposição de LiCoO₂), alguns materiais degradam-se pelo bombardeamento de alta energia e como o processo ocorre a pressões superiores à das técnicas de evaporação pode ocorrer contaminação do filme por parte de impurezas [73].

O processo realiza-se no interior de uma câmara de vácuo aplicando uma tensão entre 300 a 800 V entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo) originando uma descarga elétrica luminosa (plasma) entre ambos [74].

Como o alvo está ligado ao cátodo os iões são acelerados contra ele desprendendo os átomos do material, de seguida estes deslocam-se na direção do substrato colidindo no caminho com o plasma, ao chegar ao substrato o material condensa e forma o filme [81].

Para materiais que sejam isolantes ou de baixa condutividade a técnica *sputtering dc* não funciona sendo necessário recorrer a uma técnica de *sputtering* diferente denominada de *rf sputtering* [84]. Esta técnica consiste em aplicar um sinal *rf* que em sistemas de *sputtering*, comerciais utilizam a frequência de 13,56 MHz [81]. A polarização alternada imposta ao alvo provoca que durante a alternância negativa o cátodo atraia os iões que o polarizam positivamente e durante a alternância positiva os eletrões são atraídos para o alvo. Como a mobilidade dos eletrões é superior à dos iões, estes serão mais atraídos resultando num potencial negativo no alvo. Na prática os iões são atraídos para o alvo devido sobretudo ao potencial negativo gerado pelos eletrões do que propriamente pelo potencial *rf* [83].

No processo de *sputtering*, os eletrões que são retirados do alvo são projetados em todas as direções o que diminui a eficácia do processo. Para aumentar a eficácia foi criado um processo onde se utiliza um campo magnético de forma a confinar o eletrões e o plasma ao campo magnético gerado (pulverização catódica por magnetrão).

A principal vantagem no uso do magnetrão consiste em formar um plasma denso perto do cátodo para que os iões possam ser projetados de encontro ao alvo sem que haja perda de energia durante as colisões [85] como se pode ver na Figura 18.

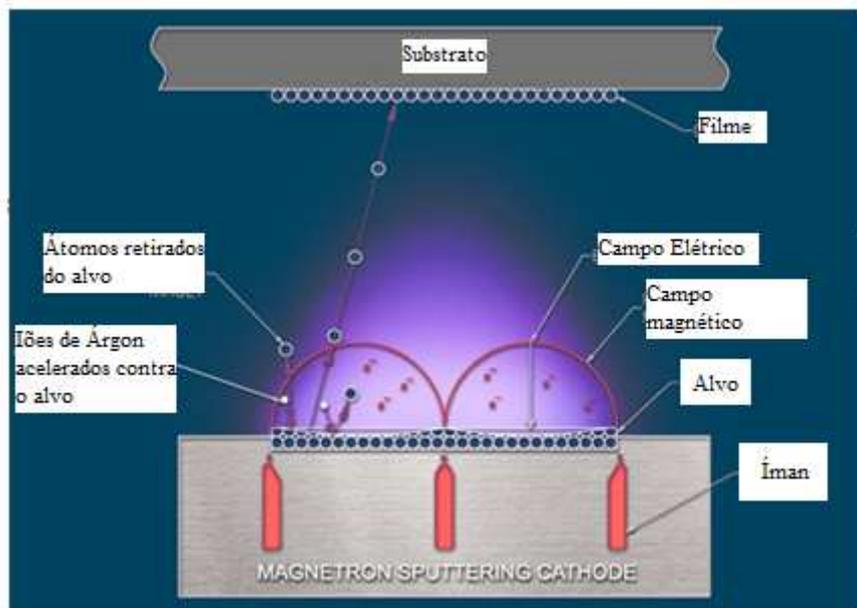


Figura 18 - Processo de pulverização catódica [86].

O uso de *magnetron sputtering* tem a vantagem também de aumentar as taxas de deposição e poder ser aplicado ao *sputtering DC* e *RF*. Com o magnetrão a taxa de deposição aumenta pois existe um confinamento dentro do campo magnético o que faz com que os eletrões não se dispersem, aumentando assim a ionização. Este aumento permite reduzir a pressão do gás de *sputtering*, tornando-o mais direcional e diminui a contaminação do filme pois também se pode reduzir a quantidade do gás [81].

O *sputtering* reativo permite que aconteça uma reação química entre o material (principalmente de metais puros) do alvo e um gás adicional. Recorrendo a esta técnica é possível encontrar novas propriedades pela grande variedade de filmes compostos que podem ser depositados [81], como é o exemplo do LiPON (Figura 19). N.Dudney *et al.* [40] depositou 1 μm de LiPON recorrendo à técnica de deposição *Rf magnetron*

sputtering utilizando um alvo de Li_3PO_4 e realizando a deposição numa atmosfera de azoto.

As vantagens do *sputtering* reativo é a capacidade de produzir filmes finos de estequiometria controlada, poder utilizar elementos simples no alvo com alta pureza aumentando assim a pureza do filme, dispensa do uso de *RF* pois a maioria dos alvos são metálicos o que traz consigo a vantagem de ser mais fácil a sua refrigeração possibilitando o uso de mais potência aplicada e por fim permite que os filmes possam ser depositados em temperaturas inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 19 - Equipamento *Rf Magnetron Sputtering*, com alvo de LiPON no interior da câmara de deposição.

Um bom sistema de *sputtering* deverá ser um sistema onde a qualidade do vácuo seja muito boa para permitir a estabilidade do plasma. Outro aspeto importante é o valor de pressão a aplicar ao processo. Este parâmetro interfere com a qualidade do filme, se o valor de pressão for baixo pode causar *stress* compressivo no filme e se a pressão for demasiado alta pode causar tensão no filme [72].

No processo de *sputtering*, é necessário uma monitorização da potência e tensão aplicada ao alvo. No caso de *Rf Sputtering*, a potência refletida do alvo tem de ser medida, desligando o sistema ou anulando o arco [72] em caso de anomalia. Na Tabela 8 fica um resumo de algumas deposições realizadas no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1 e Aplicações Biomédicas da Universidade do Minho e onde é possível



verificar os valores de taxa de deposição, temperatura e pressão para cada uma das técnicas PVD.

Tabela 8 – Resumo/exemplo de deposições realizadas no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1.

Técnica de deposição	Exemplo de Material	Taxa de deposição	Temperatura	Pressão (mbar)
Evaporação Térmica	Lítio	50 Å/s	~60 °C	~5,2E ⁻⁶
<i>E-Beam</i>	Titânio, Platina	<i>Ti</i> → 7 – 15 Å/s <i>Pt</i> → 20 Å/s	<i>Ti</i> → 50 – 60 °C <i>Pt</i> → 110 – 130 °C	~5,3E ⁻⁶
<i>Rf Magnetron Sputtering</i>	LiPON, LiCoO ₂	<i>LiPON</i> → 0,2 Å/s <i>LiCoO₂</i> → 0,8 Å/s	<i>LiPON</i> → 50 – 60 °C <i>LiCoO₂</i> → 70 – 80 °C	~1,6E ⁻³





5. TESTES ELETROQUÍMICOS

Os testes eletroquímicos são constituídos por um conjunto de técnicas de análise que permitem a caracterização de materiais, sendo que estes podem ser analisados de forma individual ou em conjunto com outros, como é o exemplo da caracterização de uma bateria.

As técnicas que serão abordadas neste capítulo são a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), cronopotenciometria, cronoamperometria e voltametria cíclica. Estas técnicas de caracterização foram escolhidas pois são as que permitem obter valores dos principais parâmetros da bateria como o da condutividade, capacidade, impedância da célula e informação relativa à reversibilidade da bateria.

Neste capítulo será explicado o funcionamento de cada uma das técnicas de análise, a forma de interpretar os dados obtidos e também quais os parâmetros que são possíveis obter através de cada uma destas técnicas. Estes testes eletroquímicos estudam as relações entre correntes elétricas e reações químicas que ocorrem nos elétrodos, eletrólitos ou na interface de dois sólidos [87].

5.1.1. EIS

Espectroscopia de impedância eletroquímica envolve análise de materiais onde a condutividade iónica é predominante como é o caso de eletrólitos líquidos, sólidos, baterias recarregáveis entre outros [88].

A técnica EIS é largamente utilizada para estudar as propriedades estruturais e elétricas de filmes finos com especial importância em áreas como micro e nano eletrónica, ótica, tecnologia de semicondutores e em estudos de corrosão [87]. Uma das suas vantagens está relacionada com o facto de ser um teste não destrutivo [89]. B.Fleutot *et al.* [39] utilizaram esta técnica para caracterizar uma microbateria em estado sólido (Li/LiPONB/TiOS). A técnica foi utilizada para saber qual o valor da condutividade iónica do material que constitui o eletrólito da bateria (LiPONB). Este material foi analisado separadamente aplicando uma gama de frequências de 1 Hz – 10 MHz e uma tensão AC de 50 mV de amplitude. Obtiveram desta forma um valor de condutividade de $2,6 \times 10^{-6} S/cm$. A partir deste artigo é possível perceber que neste tipo de baterias é



necessário ter um tempo de espera ou de “relaxamento” da bateria como é referido antes de iniciar um teste de EIS Esta informação foi bastante útil nos testes de EIS realizados no capítulo 6.3.2 onde foi utilizado um período de 20 minutos de espera, embora em alguns casos esse valor foi documentado como podendo ir até uma hora de período de relaxamento.

A forma mais comum de aplicar esta técnica consiste em medir a impedância ao aplicar uma tensão alternada com uma determinada frequência e amplitude obtendo a amplitude e o desfasamento ou a parte real e imaginária da corrente resultante [90]. A utilização de uma tensão alternada de baixo valor (na ordem dos 10 mV) [91] elimina a polarização do eletrodo e em certas circunstâncias eliminam também o efeito de limite de grão, que são irregularidades na superfície do filme que originam erros nas medições [92]. Para realizar este tipo de medição é necessário recorrer a um potenciômetro que forneça o valor de impedância para cada valor de frequência aplicado sendo que normalmente a gama de valor de frequência que é possível utilizar varia entre 1 mHz e 1 MHz [87], [90]. Esta técnica tem a capacidade de separar no domínio da frequência a contribuição de vários processos físicos como a reação de eletrodo, eletrodo/eletrólito e formação de filmes passivos no eletrodo. A condutividade iônica é o parâmetro que mais frequentemente se procura num teste de EIS [92], [93]. Este valor é possível calcular após se conhecer o valor da impedância do material ou célula. Para o trabalho realizado nesta dissertação os parâmetros mais importantes a obter a partir desta técnica são a impedância da célula e consequentemente a condutividade da mesma.

Impedância é a oposição que um circuito faz à passagem de corrente elétrica. Esta oposição é composta por duas grandezas uma é a resistência e outra é a reactância, podendo a reactância ser capacitiva ou indutiva. A grandeza que transforma a energia em calor é denominada de resistência, mas se por sua vez a oposição não resultar numa libertação de calor por efeito de joule essa oposição é denominada de reactância sendo que esta pode ser indutiva ou capacitiva como já foi referido (reactâncias só existem na presença de uma sinal alternado). É importante também referir que o valor da reactância, tanto indutiva como capacitiva varia com o valor da frequência aplicada ao sistema mantendo o mesmo valor de indutância (L) ou capacidade (C), como pode ser comprovado pelas fórmulas a seguir apresentadas:

$$X_c = \frac{1}{2\pi f C}$$

$$Xl = 2\pi fL$$

À combinação destas três componentes (X_C , X_L e R) dá-se o nome de impedância e é expressa em ohm (Ω). A impedância é constituída então por duas partes uma parte real (resistência) e outra imaginária (reactância) Figura 20.

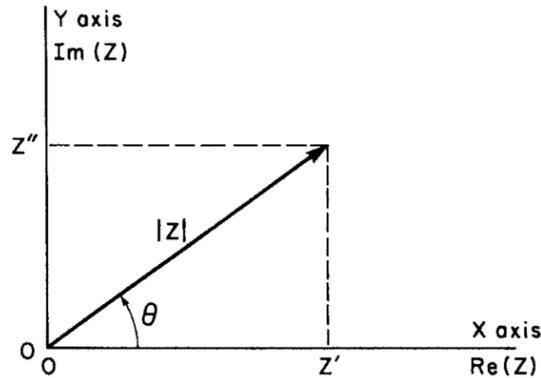


Figura 20 - Representação vetorial da impedância.

Tendo o valor individual da resistência e reactância é possível obter o valor da impedância e do desfasamento utilizando as seguintes fórmulas matemáticas:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$$

O valor de impedância num teste EIS pode ser representado sob a forma de dois diagramas, *Bode* e *Nyquist*. No diagrama de *Bode* é representado o logaritmo do módulo da impedância e o desfasamento para a gama de frequências escolhida para o teste [92], no diagrama de *Nyquist* são apresentados os valores de impedância sendo possível identificar a contribuição da parte real e imaginária.

5.1.1.1. Diagrama de Bode

Como já foi referido anteriormente os dados obtidos num teste EIS, são apresentados sob a forma de dois diagramas, sendo um deles o diagrama de Bode.

O diagrama de Bode representa os dados num gráfico de três eixos como é possível verificar na Figura 21.

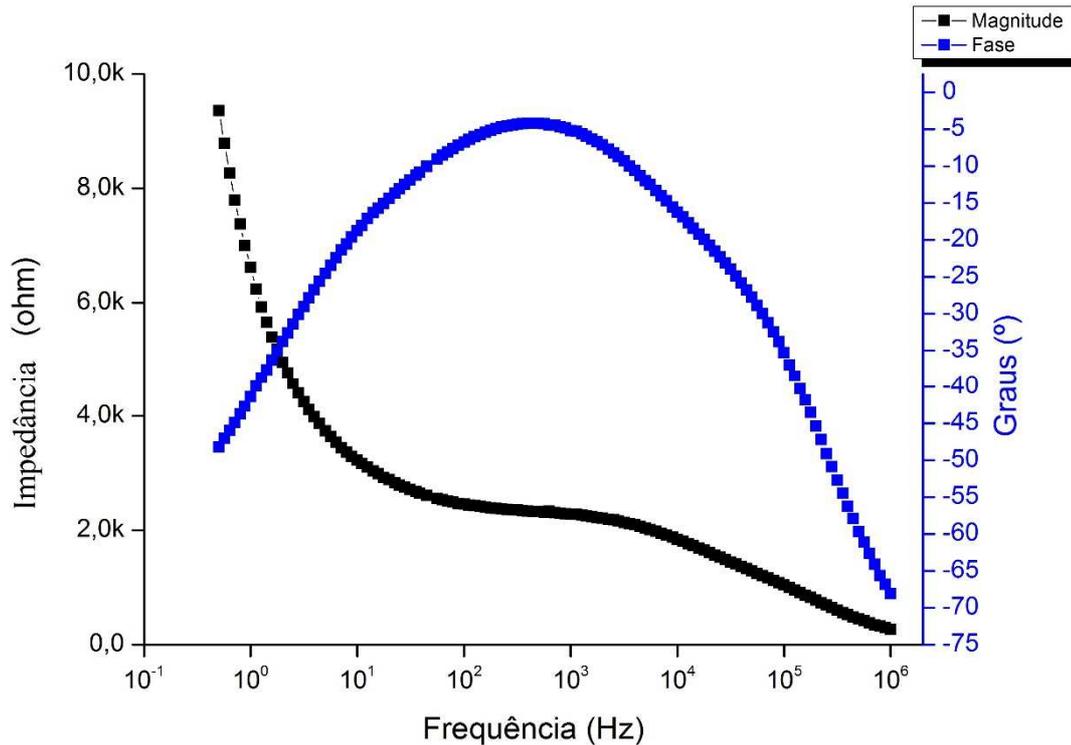


Figura 21 - Exemplo de um diagrama de Bode obtido através de um teste EIS a uma bateria Cymbet CBC012-D5C.

Neste gráfico estão representados os valores referentes à amplitude e desfasamento do sinal obtido. No eixo das abscissas está representado o valor da frequência numa escala logarítmica, no eixo das ordenadas do lado esquerdo está representado o módulo da impedância e no eixo das ordenadas do lado direito é representado o valor do desfasamento.

Nos diagramas de Bode, é possível obter o valor da impedância e do desfasamento para qualquer valor da gama de frequências utilizadas [91]. Uma das vantagens da representação dos dados através do diagrama de Bode é a possibilidade de obter valores das reactâncias indutivas e capacitivas para cada uma das frequências utilizadas. Torna-se útil quando se pretende aplicar modelos equivalentes para realizar uma aproximação e é necessário introduzir no *software*, valores iniciais. Através de um diagrama de Bode pode-se então calcular qual o valor de impedância para baixas frequências e reactância indutiva ou capacitiva para altas frequências. Como será visto no Capítulo 5.1.1.3 estes dados são muito importantes para os modelos equivalentes.

Para obter esses valores de reactância para cada uma das frequências determinadas utilizam-se as seguintes equações:

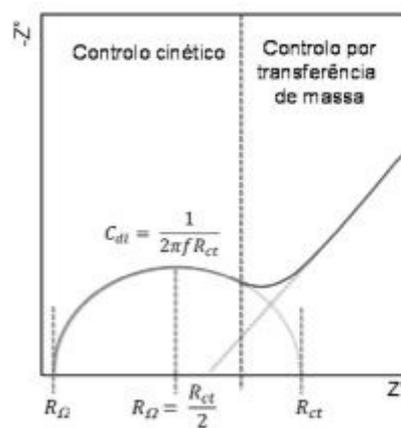
$$X_c = \frac{1}{2\pi f C}, X_l = 2\pi f L$$

O diagrama ao disponibilizar ainda o valor de desfasamento é possível verificar se a célula em questão tem um comportamento resistivo ($\Theta = 0^\circ$), indutivo ($\Theta = -90^\circ$) ou capacitivo ($\Theta = 90^\circ$), ao longo da variação da frequência.

Em resumo o diagrama de Bode pode auxiliar no cálculo dos parâmetros necessários para o modelo equivalente, representa o valor de impedância e desfasamento ao longo da gama de frequências escolhida sendo desta forma possível descobrir mais facilmente o valor de impedância de baixas frequências, proporcionando assim uma descrição mais clara do sistema eletroquímico que está dependente do valor de frequência [91] [93].

5.1.1.2. Diagrama de Nyquist

Os parâmetros que se podem obter do semicírculo do diagrama de Nyquist, são o da resistência da célula, sendo que este valor é representado pela aproximação ao diâmetro do semicírculo (ponto mais à direita do semicírculo), após se obter este valor e tendo o conhecimento sobre a espessura e área da célula é possível calcular o valor da condutividade [93]:



$$\sigma = \frac{1}{R_{ct}} \frac{d}{S}$$

σ – Condutividade
 R_{ct} – Resistência
 d – espessura
 S - Secção

Figura 22 - Diagrama de Nyquist, e pontos mais importantes.

Através da Figura 22 é possível perceber como se apresentam os valores num diagrama de *Nyquist*. O diagrama de *Nyquist*, é composto por dois eixos, o dos YY representa a parte imaginária e o dos XX a parte real. Cada ponto deste gráfico representa um valor de impedância para um determinado valor de frequência onde é também possível visualizar qual a contribuição da componente, imaginária e real para cada um destes valores. Dois dos pontos que são pretendidos obter através deste diagrama são os valores em que o semicírculo encontra o eixo real, pois nestes pontos existe apenas componente real, ou seja a contribuição reativa para estes pontos é nula existindo apenas resistência. É importante referir que os valores de frequência utilizados no teste EIS vão diminuindo ao longo do eixo real, ou seja, os pontos mais à esquerda representam os valores de impedância para altas frequências enquanto os valores mais à direita representam os valores de impedância para baixa frequência.

Este tipo de diagrama tem a vantagem de facilitar a visualização dos efeitos da resistência e extrapolar dados [91] possibilitando a obtenção de mais informações. Por exemplo no caso de o semicírculo não chegar a tocar no eixo real é possível fazer a extrapolação descobrindo assim qual o seu valor (Figura 22). Tem ainda a vantagem de ser possível comparar resultados entre amostras visto que o formato do semicírculo não é afetado pela contribuição resistiva. Relativamente a desvantagens, o diagrama de *Nyquist* não torna evidente qual a frequência de cada ponto, o que dificulta o cálculo do valor de capacidade do eletrodo [91].

Apesar de teoricamente o diagrama apresentar um semicírculo perfeito a maioria das vezes isso não se concretizará. Este poder-se-á apresentar rebaixado ou deformado o que indica uma não homogeneidade de estrutura e da composição dos eletrólitos. Pode também acontecer de o semicírculo não entrar em contacto com o eixo real e isso pode dever-se a uma variação da resistência do eletrólito com a temperatura [93].

5.1.1.3. Modelos equivalentes

A célula eletroquímica é representada na maioria das vezes por uma combinação em série e paralelo de elementos elétricos formando um circuito que tenha uma resposta equivalente à da célula em questão perante o mesmo sinal de excitação [92].

De forma a encontrar o melhor circuito elétrico equivalente é necessário criar um que represente as propriedades físicas/geométricas da célula para que possa ser possível relacionar os valores de cada componente do circuito elétrico equivalente com as alterações eletroquímicas que ocorrem na célula [89].

Um dos modelos equivalentes mais utilizados na aproximação de dados obtidos de uma célula é o circuito de *Randles* (Figura 23), onde é representada a resistência da solução (R_s), a capacidade de dupla camada (C_{dl}) e a resistência de transferência de carga (R_{ct}) [94].

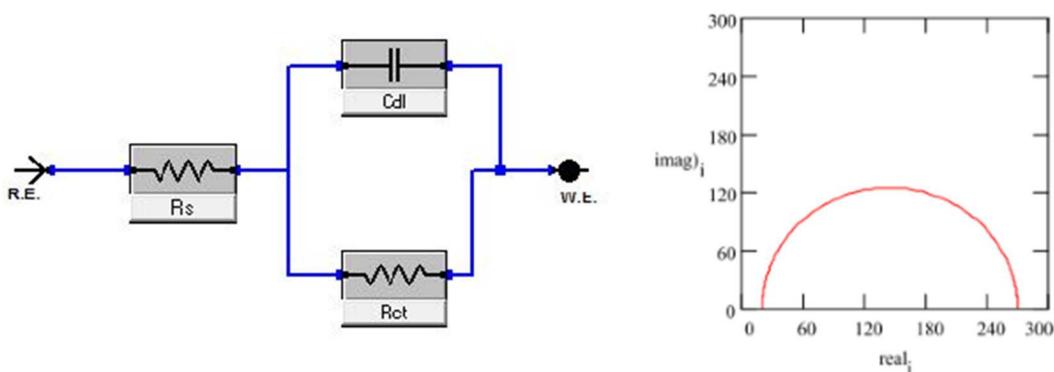


Figura 23 - Modelo equivalente de *Randles* (esquerda) e exemplo de resposta do modelo a um sinal (direita).

O modelo de *Randles*, apresentado é o modelo simplificado, pois sendo um dos modelos mais utilizados foi-se acrescentado diferentes componentes para que a resposta deste seja o mais aproximado possível da resposta de uma célula.

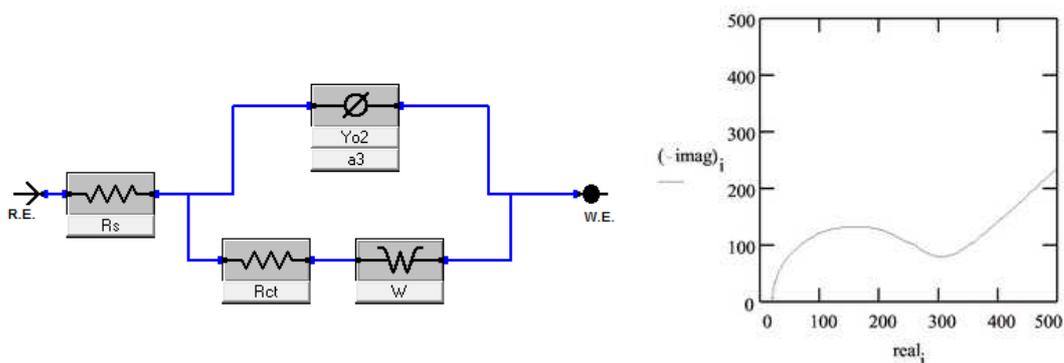


Figura 24 - Modelo de *Randles* com CPE e impedância de Warburg.

Relativamente ao circuito simplificado de *Randles* da Figura 23, foi substituído o condensador C_{dl} , por um *Constant Phase Element* (CPE), pois na maioria das vezes não

se obtêm bons resultados com um condensador ideal. Foi também adicionado a impedância de *Warburg* (W), para representar a difusão (Figura 24).

Todos os elementos utilizados neste modelo equivalente correspondem a alguma propriedade física/geométrica da célula. A resistência R_s , corresponde à resistência da solução. Este valor é representado no diagrama de *Nyquist* pelo ponto mais a esquerda do semicírculo que entra em contacto com o eixo real. A resistência R_{ct} , representa a resistência de transferência de carga ou a resistência de polarização. Resistência de polarização existe quando o potencial de um eletrodo é forçado a ter um valor diferente do seu valor em circuito aberto, isso é chamado de polarização de um eletrodo [94]. Este fenómeno ocorre na EIS pois é aplicado um sinal AC que aplica à célula uma tensão diferente da que tem em circuito aberto. Resistência transferência de carga, pois a transferência de energia tem uma determinada velocidade que está dependente de parâmetros como o tipo de reação, a concentração dos materiais ou do potencial [94].

A impedância de *Warburg* representa a difusão [36]. Difusão pode criar uma impedância chamada de impedância de *Warburg*, esta depende da frequência com que o potencial é perturbado. A frequências mais altas, a impedância de *Warburg*, é muito pequena porque o movimento originado pela reação não é elevado, enquanto a baixas frequências a impedância é mais elevada pois deslocam-se uma distância superior. Num diagrama de *Nyquist*, a impedância de *Warburg*, é representado por uma reta com uma inclinação de 45° [94]. A expressão analítica que representa este elemento é:

$$Z_W = (1 - i)(\sigma/\omega^{1/2})$$

,onde ω representa a frequência angular e σ o coeficiente de difusão de *Warburg*. A impedância de *Warburg*, é colocada em série com a R_{ct} , porque os processos ocorrem em sequência, um representa a transferência de carga e o outro o transporte de massa [89].

Eletrodos sólidos são geralmente caracterizados pela sua porosidade e rugosidade originando que o seu equivalente elétrico não seja um condensador ideal. Para representar este comportamento foi criado o elemento CPE onde é possível parametrizar este elemento para que se comporte como um condensador não ideal [87]. Este elemento apresenta um parâmetro α que pode variar entre 0,5 e 1 sendo que para $\alpha=1$ faz com que o CPE se comporte como um condensador ideal [94].

A capacidade de dupla camada *Double layer capacitance* (C_{dl}), existe no interface entre um elétrodo e o eletrólito. Esta dupla camada é formada por iões que se vão acumulando na superfície do elétrodo formando uma camada com uma espessura na ordem de alguns angströms que vai criar uma camada de isolamento, originando desta forma um condensador, pois são cargas separadas por um isolador. Este valor depende de algumas variáveis como por exemplo a temperatura, concentração iónica entre outros [94].

5.1.1.4. Método para obtenção dos parâmetros

Para obter os parâmetros que são necessários para uma correta utilização dos modelos equivalentes é necessário analisar como se comporta o circuito elétrico equivalente em termos de frequências e analisar o diagrama de *Bode*, de forma a conseguir calcular os parâmetros pretendidos.

Usando como exemplo o circuito de *Randles* da Figura 24, podemos concluir que para frequências elevadas o CPE funciona como um curto-circuito, ficando o circuito equivalente reduzido apenas à resistência R_s . Por outro lado para baixas frequências o CPE atua como um circuito aberto tornando o circuito equivalente numa serie de três componentes que são R_s , R_{ct} e impedância de *Warburg*, como é possível verificar na Figura 25.



Figura 25 - Circuito equivalente de *Randles* para altas frequências (esquerda) e para baixas frequências (direita)

Depois de analisar o modelo equivalente recorre-se ao diagrama de *Bode*, para calcular o resultado de alguns componentes.

Para o caso em que o circuito está sujeito a altas frequências este fica reduzido apenas à resistência R_s . Para saber o valor desta apenas é necessário recorrer ao diagrama de *Bode* e verificar qual o valor de impedância para a frequência mais alta no diagrama, sendo que esse valor corresponde ao valor aproximado de R_s .

Para baixas frequências analisa-se qual o valor de impedância para 1 Hz e subtrai-se o valor de R_s , fica-se assim a saber qual o valor de R_{ct} .

Para descobrir o valor de C_{dl} , utiliza-se a expressão $Z = \frac{1}{2\pi fC}$. Escolhe-se uma frequência de por exemplo 10 Hz e obtêm-se o valor da impedância para essa frequência e substitui-se na expressão, consegue-se dessa forma obter o valor de C_{dl} .

Após obter estes valores aproximados é possível utilizar o *software Echem Analyst* de forma a proceder à aproximação utilizando o modelo equivalente escolhido. Estes valores são essenciais para introduzir no *software* a fim de obter um resultado com um grau de aproximação superior.

5.1.2. Cronopotenciometria/Cronoamperometria

A cronopotenciometria e a cronoamperometria são duas técnicas que possibilitam aplicar corrente e tensão de forma controlada. No caso da cronopotenciometria é possível aplicar uma corrente, positiva ou negativa de forma estável analisando o comportamento da tensão [52]. A cronoamperometria por outro lado tem a capacidade de aplicar uma tensão fixa definida pelo utilizador analisando a variação da corrente (Figura 26).

Estas duas técnicas podem ser utilizadas para realizar a operação de carregamento e descarregamento em baterias, sendo que através deste processo de carga/descarga é possível calcular a capacidade de uma bateria. Uma das limitações da cronoamperometria está relacionada com os elevados valores de corrente que se pode atingir no início do teste [92].

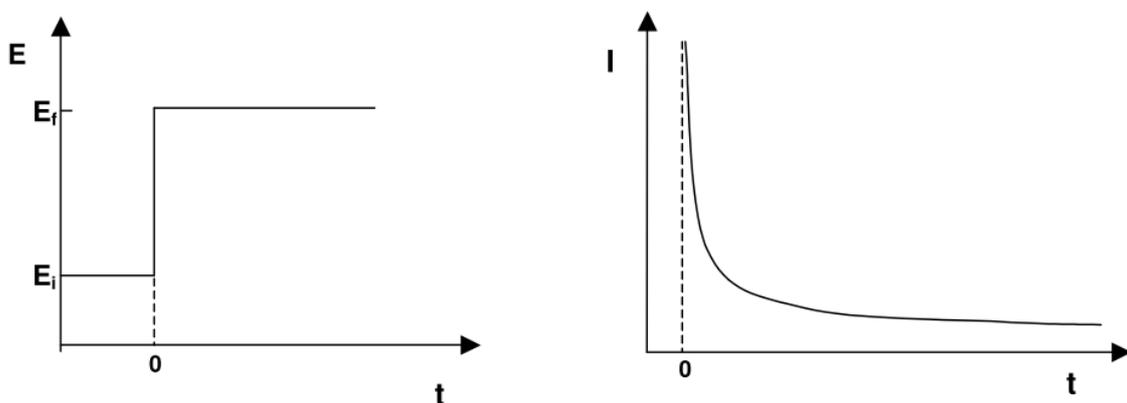


Figura 26 - Exemplo de um teste de cronoamperometria. Tensão constante (esquerda) e a resposta em corrente (direita).

No carregamento de uma bateria é utilizada a técnica de cronoamperometria, sendo aplicada uma tensão desejada pelo utilizador. O teste é dado por concluído quando a



corrente obtida atinge um determinado valor (na ordem dos 10% do valor de capacidade da bateria).

T.L.Kulova *et al.* [95], utilizou a cronopotenciometria para efetuar descargas e demonstrar que filmes finos de a-Si:H depositados por CVD em substratos de aço inoxidável a 250 °C apresentam uma capacidade superior a amostras depositadas à temperatura de 100 °C.

A cronopotenciometria é também chamada de técnica galvanostática pois aplica uma corrente estável entre o eléctrodo de trabalho e o auxiliar [92]. Esta técnica pode ser usada para descarregar uma bateria, ao impor um valor negativo de corrente obtendo dessa forma o valor de tensão a cada instante.

5.1.3. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica utilizada essencialmente como diagnóstico [89], sendo que é a técnica mais usualmente utilizada para obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos [96].

Voltametria consiste na medição de corrente elétrica que flui de um eléctrodo para outro e que é resultante da aplicação de uma potencial eléctrico definido, ambos, corrente e potencial variam com o tempo.

Voltametria cíclica permite realizar estudos cinéticos e mecanísticos de espécies eletroativas a partir da interpretação do voltamograma obtido e é possível recolher informações relativamente aos pontos em que ocorrem os processos de transferência de eletrões de uma dada espécie eletroativa assim como identificar os fenómenos de absorção ou libertação da mesma [87] (início da carga/descarga e fim da carga/descarga). Quando se estuda um sistema pela primeira vez o teste de voltametria cíclica é dos primeiros a ser realizado visto que fornece uma rápida localização dos potenciais de oxidação e redução das espécies electroativas [97].

Para se realizar o teste de voltametria cíclica é aplicada uma tensão que vai sendo aumentada linearmente ao longo do tempo. Após atingir um valor máximo de tensão, esta começa a diminuir linearmente e ao mesmo ritmo, formando uma onda triangular de tensão [89] como é possível observar na Figura 27.

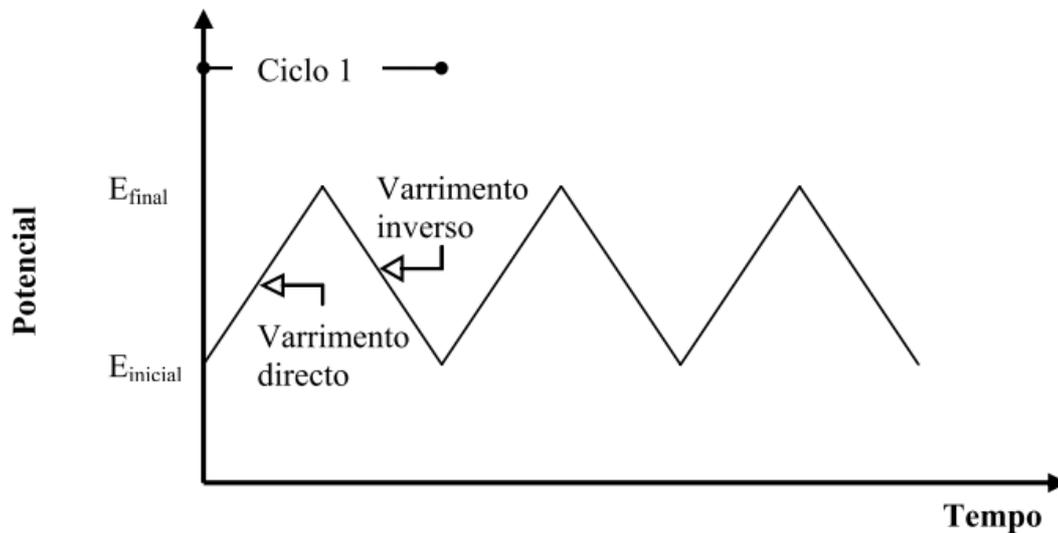


Figura 27 - Tensão aplicada durante um teste de voltametria cíclica [97].

As reações químicas desencadeadas pela variação do potencial aplicado podem ser classificadas como reversíveis, irreversíveis e quasi-reversíveis (Figura 28). Os seus gráficos estão dependentes do tipo de mecanismo de redução do eléctrodo [96] pelo que se pode chegar a conclusões quanto ao tipo de reação apenas pela forma do gráfico. Os efeitos de transferência estão dependentes do tempo de varredura da onda aplicada, sendo que para tempos reduzidos de varredura (testes mais longos), podem-se obter ondas reversíveis enquanto para tempos de varredura elevados (testes mais curtos) podem-se obter ondas irreversíveis ou quasi-irreversíveis [92] é portanto importante encontrar qual o valor de varredura apropriado para cada tipo de processo a fim de obter resultados corretos, pois é possível obter um gráfico do tipo Irreversível de um processo reversível se o valor de varredura for muito elevado.

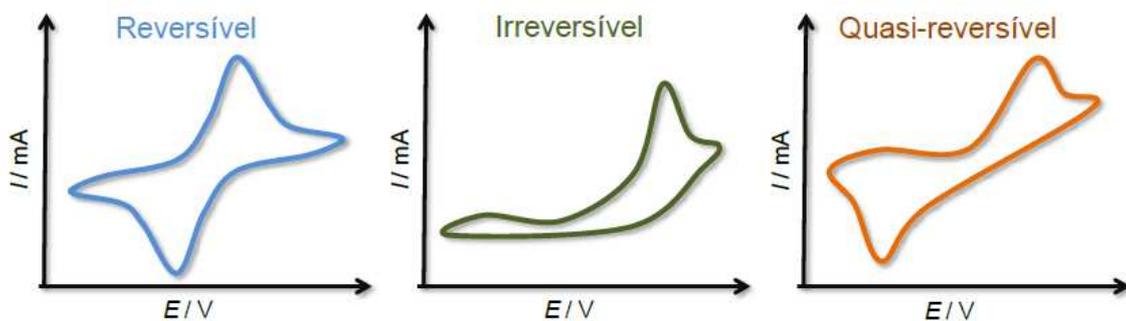


Figura 28 - Resultados típicos de processos reversíveis, irreversíveis ou quasi-reversíveis [87].



No caso de reações reversíveis o gráfico obtido é característico pela simetria originada pelos picos de oxidação e de redução e pela corrente de pico variar linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Ainda outra característica deste tipo de reações é o valor unitário resultante da divisão dos valores de pico de corrente [96].

Para o caso de processo irreversíveis os picos de correntes são reduzidos com pouca definição e distantes [87] sendo que o aspeto mais relevante seja o não aparecimento de um pico de corrente no sentido reverso da corrente [92]. Em relação às reações quasi-reversíveis deteta-se um afastamento dos picos de corrente [92] e uma assimetria no formato do gráfico.



6. FABRICO DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo tem como objetivo o desenho e fabrico de uma célula de impedância, a análise de uma bateria de lítio em estado sólido comercial e a definição de um plano de testes para uma bateria a ser fabricada no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1.

Após fabricada a célula de impedância, foi necessário proceder-se ao estudo sobre o melhor método de obter os degraus de temperaturas pretendidos o mais rápido e estável possível. Ainda nesta parte será feita a análise de um material previamente conhecido a fim de o comparar com os resultados obtidos na célula podendo desta forma avaliar o bom funcionamento da célula.

No decorrer deste capítulo será efetuada a caracterização de uma bateria em estado sólido comercial (*Cymbet CBC012-D5C*) aplicando as técnicas de cronopotenciometria, cronoamperometria, EIS e voltametria cíclica. A utilização destas técnicas têm como objetivo perceber o seu funcionamento e também perceber qual o comportamento da bateria quando estas técnicas lhe são aplicadas. Serão ainda feitas alterações nos *Scripts* cronopotenciometria e cronoamperometria de forma a ser possível o seu uso na ferramenta *Sequence Wizard* de forma autónoma, permitindo assim a realização de testes longos sem a necessidade de acompanhamento por parte do utilizador.

É pretendido que no fim deste capítulo se tenha conseguido cumprir os objetivos anteriormente descritos de forma a produzir um plano de testes a aplicar numa bateria de filme fino que será produzida num futuro próximo no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1.

6.1. Célula de impedância

A célula de impedância permite aplicar a técnica de caracterização EIS com temperatura e atmosfera controladas às amostras produzidas. Até ao momento era utilizada uma célula adaptada a filmes poliméricos sem substrato, o que dificultava a utilização nos filmes-finos com substrato. Um dos maiores problemas estava relacionado com a necessidade de colar uma rodela de alumínio equivalente à que serve de substrato na parte superior da amostra (Figura 29). O material utilizado para unir a rodela de alumínio à amostra é cola

de prata que perde propriedades quando sujeita às temperaturas necessárias para realizar o teste EIS ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Outro fator limitador do equipamento é a não possibilidade de alterar os parâmetros da técnica de análise EIS, tais como a frequência inicial, final e tensão aplicada.

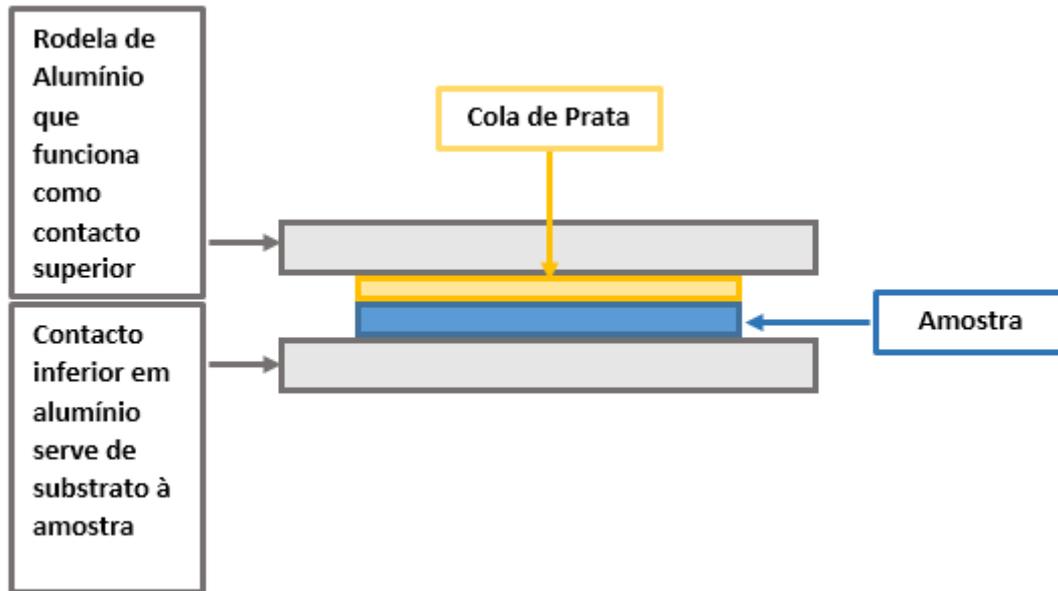


Figura 29 - Representação da amostra com rodela de alumínio colada na parte superior.

No desenho e fabrico da nova célula de impedância teve-se em atenção estes problemas de forma a construir uma célula que permitisse o uso de amostras com uma área ativa de 1 cm^2 onde o contacto superior da amostra estivesse já integrado no equipamento. Foi também prestada atenção a outros aspetos no desenho e fabrico da célula, como é exemplo da sua simetria e contactos em cobre. Para ter a célula de impedância operacional foi necessário desenhar três peças, a célula de impedância (Figura 30), a caixa de aquecimento (Figura 33) e uma caixa exterior para aumentar a estabilidade e isolamento térmico de todo o sistema.

Como é possível perceber através da Figura 33, a caixa de aquecimento acomoda no seu interior a célula de impedância e por sua vez a caixa exterior acomoda a caixa de aquecimento. Na Figura 30 é possível perceber como foi construída a célula de impedância assim como a constituição do seu interior.

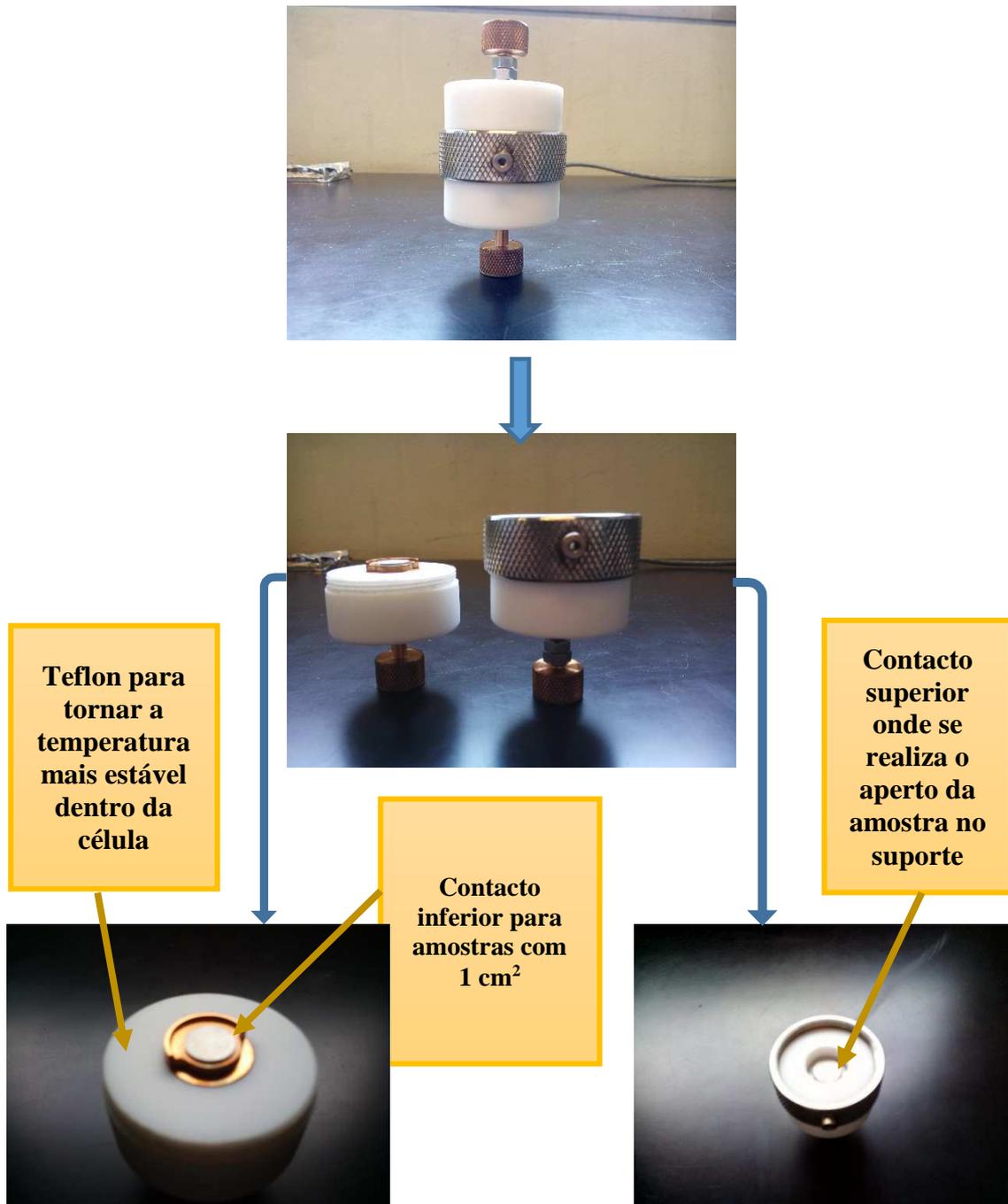


Figura 30 - Célula de impedância - constituição e explicação.

A superfície que fará o contacto com a parte superior da amostra está integrada no parafuso que faz o aperto contra o suporte da amostra. A peça que faz o aperto e contacto superior da amostra foi desenhada garantindo que o contacto superior não rode sobre si mesmo, não danificando assim a superfície da amostra. A figura seguinte (Figura 31) permite um melhor entendimento relativamente à incorporação do contacto na célula de impedância.

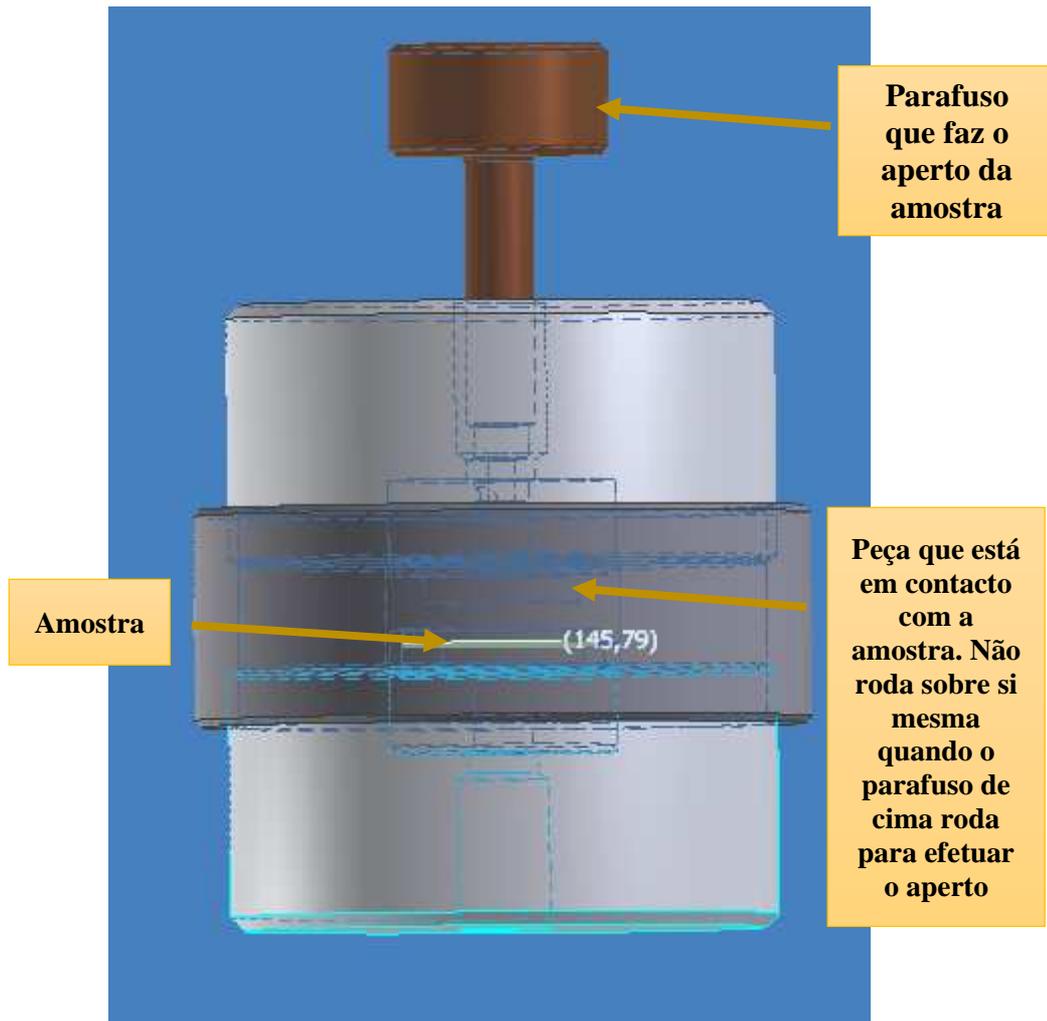


Figura 31 -Célula de impedância- vista para o seu interior.

Os testes de impedância realizados às amostras necessitam ser realizados a diferentes temperaturas. Para ser possível o aquecimento e controlo da temperatura foram incorporadas 4 resistências ($2\text{ k}\Omega$, 50 W) (Figura 32) na caixa que foi desenhada e construída (Figura 33) para acolher a célula de impedância. A célula de impedância possui também um orifício onde é possível colocar um termopar com o objetivo de monitorizar/controlar a temperatura no seu interior. As resistências de aquecimentos serão conectadas a um controlador de temperatura (*Red Lion T16* - Figura 32), que tem como principais características o controlo PID e uma função de *Auto-Tune*, bastante útil para definir os parâmetros do controlo PID.



Figura 32 - Controlador de temperatura *Red Lion T16* (esquerda), resistência de aquecimento 2 k Ω , 50 W (direita).



Figura 33 - Caixa de aquecimento da célula de impedância, com indicação da localização das resistências de aquecimento.

A caixa de aquecimento está equipada com pinos que possibilitam a rápida e fácil ligação das resistências ao controlador e dos contactos da célula de impedância ao potencióstato Gamry600 (Figura 34). A caixa de aquecimento é totalmente produzida em teflon com um interior de aço inox, onde estão ligadas as resistências de aquecimento. O aço inox permite estabilidade térmica no interior da caixa de aquecimento.

Para tornar o equipamento termicamente ainda mais isolante com o exterior foi ainda criada uma caixa onde a caixa de aquecimento é colocada. Esta caixa permite que existam menos perdas de energia aumentando a estabilidade térmica da célula de impedância

permitindo que as mudanças para passos de temperatura mais elevadas sejam feitos mais rapidamente e de forma mais suave.

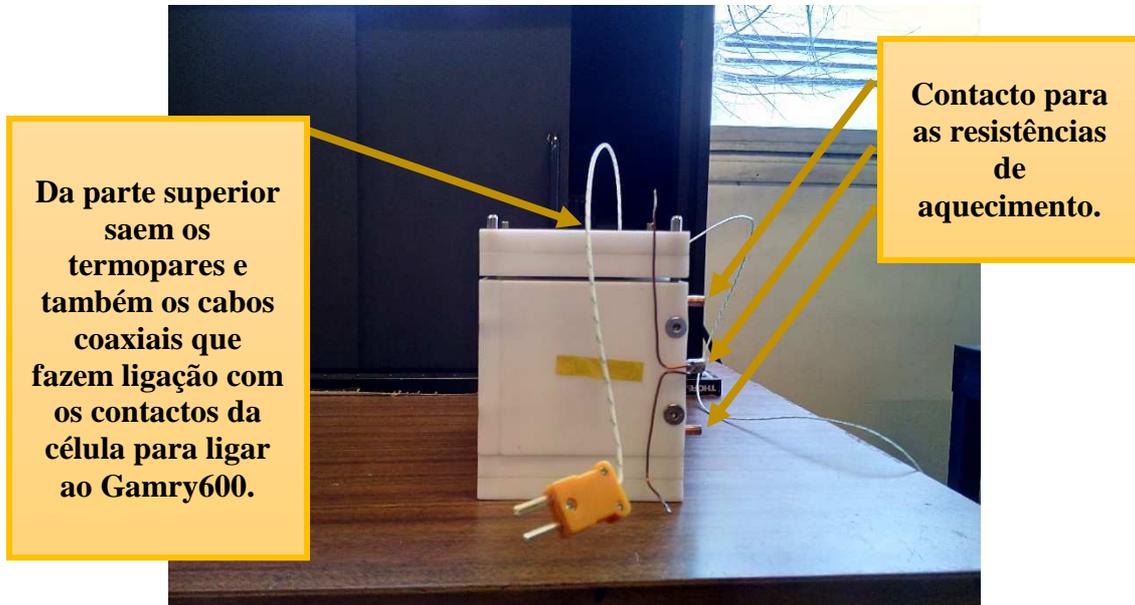
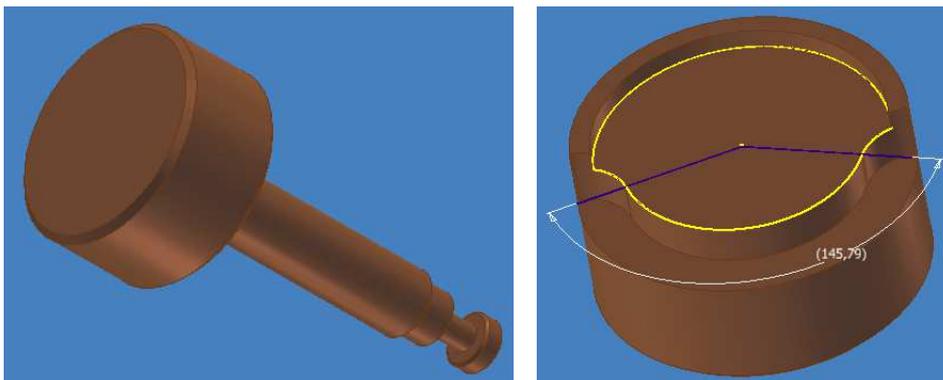


Figura 34 - Célula de impedância- ligações ao exterior.

O trabalho de desenho e desenvolvimento do equipamento foi possível graças à utilização do *software* de desenho *SolidWorks*. É possível verificar nas imagens seguintes alguns dos desenhos no processo de desenvolvimento até ao resultado final.



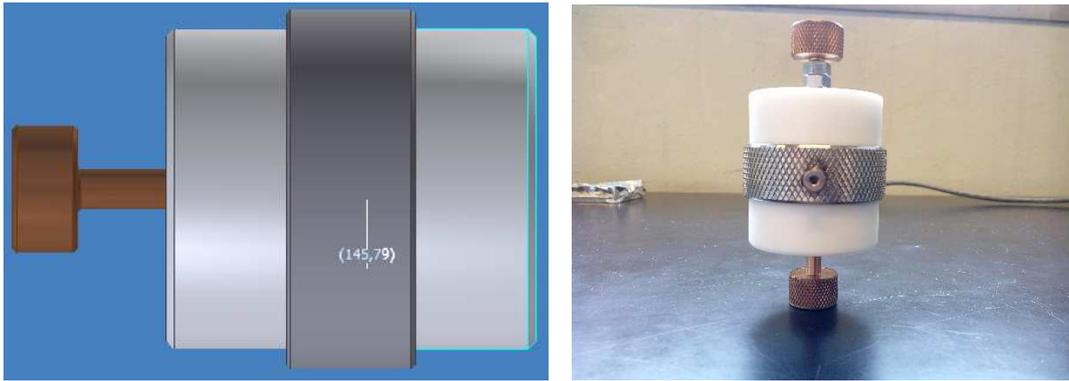


Figura 35. Pormenores de desenho da célula de impedância.

Depois de fabricar a célula foi necessário verificar o seu comportamento térmico, com principal atenção à estabilidade das temperaturas pretendida, tempo de transição entre *Set Points* de temperatura e eliminação de *overshoots*. Iniciaram-se os testes de temperatura da célula fora da câmara de luvas de forma a verificar e testar todos os componentes que constituem o equipamento.

Após estes testes o equipamento foi colocado no interior da camara de luvas (Figura 36) onde se fizeram um total de 26 testes de temperatura os quais variaram entre as 4 e 8 horas de duração.

Os testes foram iniciados com a alteração de parâmetros (Tabela 9) do controlador de temperatura fazendo de seguida um teste de *Auto-Tune* de forma a encontrar os valores para as variáveis PID.

Tabela 9 - Parâmetros do controlador de temperatura.

Display	Parâmetro	Valor	
TYPE	Tipo de input	TC-K	Termopar tipo K.
FLTR	Filtro Digital	1	Valor que varia entre 0 e 4. Serve para filtrar o ruído de verdadeiras alterações de valor.
CHYS	Controlo ON/OFF histerese	2	Para comutar para o controlo ON/OFF basta colocar a variável P = 0. O valor 2 significa que o controlo ON/OFF tem um valor de histerese de 2 °C.
TCOD	<i>Auto-Tune</i>	0	Parâmetro que varia entre 0 e 2. Para o valor 0, serão calculados valores para que o sistema responda mais agressivamente com possibilidade de acontecer <i>overshoot</i> , para o outro extremo o sistema será mais conservador minimizando o <i>overshoot</i> .
DB-2	<i>Deadband</i>	0	Para que a função <i>Auto-Tune</i> calcule este valor é necessário coloca-lo a 0.

Após alterar os parâmetros do controlador de temperatura iniciou-se a função de *Auto-Tune* com um Set-Point de 45 °C. Esta operação teve a duração de 24 minutos embora se tenha continuado a registar valores de temperatura por mais tempo. Esses valores de temperatura podem ser analisados recorrendo ao Gráfico 1.

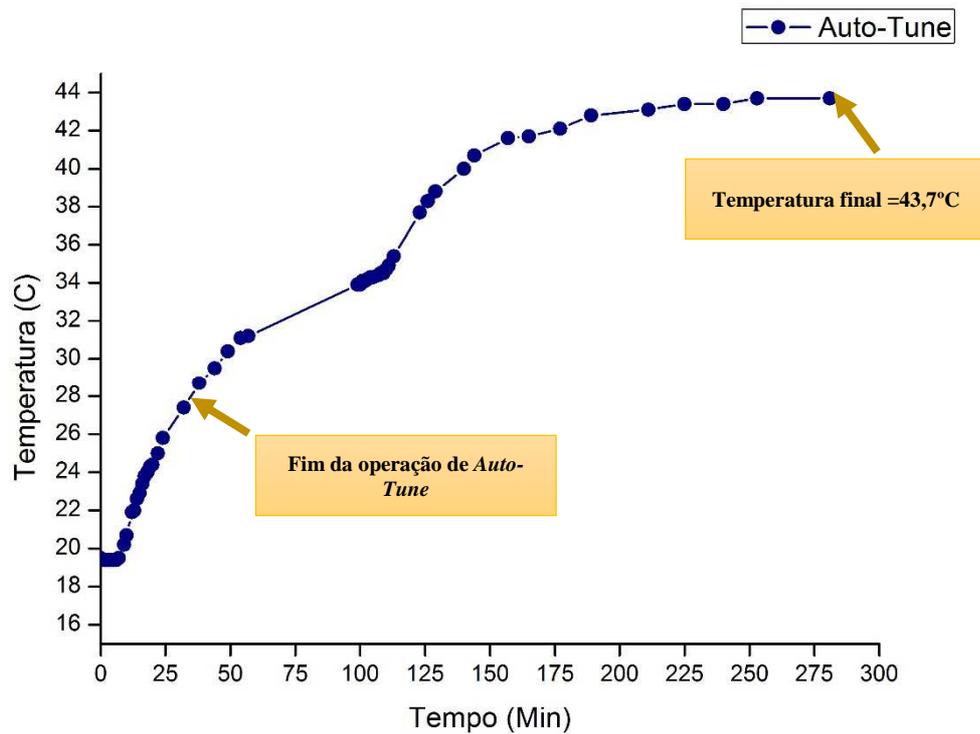


Gráfico 1 – Resposta da temperatura no interior da célula à função de auto-tune, com set-point de 45 °C.

O objetivo da função de *auto-tune* é o de calcular os parâmetros das variáveis do controlo PID (Proporcional, Integrativo e Derivativo) e de outros dois parâmetros do controlador. Os valores que foram obtidos estão representados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores obtidos da operação *auto-tune*.

	Proporcional	Integrativo	Derivativo	Filtro	CHYS
Valores	0,1	391	55	2	2

Os testes que se seguiram tinham como objetivo verificar a existência de *overshoot*, nas mudanças de *set-points* assim como verificar a estabilidade da temperatura final de cada um dos *set-points* escolhidos. O primeiro teste começou com um *set-point* inicial de 35 °C e com subidas de 10 °C até ao valor de 95 °C.



Figura 36. Célula de impedância durante um teste de temperatura.

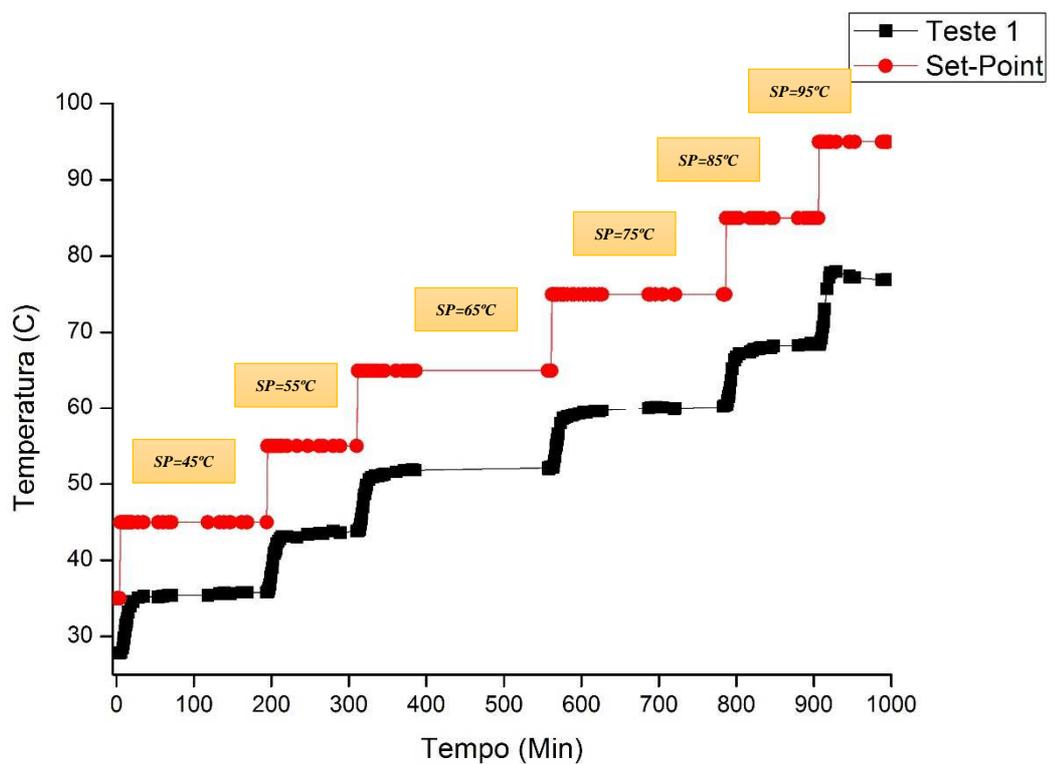


Gráfico 2 - Teste de temperatura de 35 °C a 95 °C com subida de 10 °C.

Como é possível verificar através do Gráfico 2 e da Tabela 11 os valores em que a temperatura estabiliza encontram-se um pouco distantes dos valores de *set-point* escolhidos ($\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Essa diferença não se torna importante visto que o objetivo é de ter a temperatura estabilizada e sem a ocorrência de *overshoot* nas mudanças de *set-points*, de forma a reduzir o tempo de estabilização. O facto de existir uma diferença de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre o valor de *set-point*, e a temperatura no interior da célula deve-se ao facto de o termopar do controlador estar colocado fora da célula originando esta diferença. O termopar do controlador foi colocado fora da célula de impedância porque de outra forma tornar-se-ia mais difícil estabilizar a temperatura no interior da célula visto que a quantidade de teflon entre as resistências origina uma elevada resistência térmica.

Tabela 11 - Valores finais de temperatura para cada *set-point* e tempo de estabilização.

<i>Set-Point</i> ($^{\circ}\text{C}$)	35	45	55	65	75	85	95
Temp.Final ($^{\circ}\text{C}$)	27,8	35,8	43,8	52,2	60,3	68,4	76,9
Tempo estabilização (min)	-	129	140	-	120	90	74

Um dos problemas que foi verificado na realização deste teste foi o tempo que é necessário esperar até que a temperatura estabilize. Para contornar este problema foram criadas três condições nas quais se soma um valor (X) que varia dependendo da diferença entre a temperatura no interior dentro da célula e a caixa do equipamento. O valor de (X) que é somado é retirado assim que a temperatura atinge o valor obtido da soma da variável (X) com o valor *Set-Point* pretendido inicialmente.

Existem diferentes tipos de condições dependendo do intervalo entre os valores de *set-point* ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Foram realizados 12 testes de temperatura dois quais resultaram os 3 conjuntos de condições, um conjunto para cada um dos diferentes intervalos de *set-point*. As condições com melhores resultados foram:

- ***Set Point* com intervalo de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$:**

$$\text{Se } [(Temp.BOX1) - (Temp.cell)] < 5\text{ }^{\circ}\text{C} \Rightarrow X = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$$



$$\text{Se } 5 \leq [(Temp. BOX1) - (Temp. cell)] < 20^\circ C \Rightarrow X = 25^\circ C$$

$$\text{Se } [(Temp. BOX1) - (Temp. cell)] \geq 20^\circ C \Rightarrow X = 30^\circ C$$

- **Set Point com intervalo de 15°C:**

$$\text{Se } [(Temp. BOX1) - (Temp. cell)] < 20^\circ C \Rightarrow X = 30^\circ C$$

$$\text{Se } [(Temp. BOX1) - (Temp. cell)] \geq 20^\circ C \Rightarrow X = 35^\circ C$$

- **Set Point com intervalo de 20°C:**

$$\text{Se } [(Temp. BOX1) - (Temp. cell)] < 15^\circ C \Rightarrow X = 40^\circ C$$

$$\text{Se } [(Temp. BOX1) - (Temp. cell)] \geq 15^\circ C \Rightarrow X = 45^\circ C$$

O objetivo principal a atingir no uso destas condições é o de anular a existência de *overshoot*. Como o sistema é muito isolado termicamente, origina que o arrefecimento demore muito mais tempo que o seu aquecimento. Consequentemente se existir um ultrapassar do valor da temperatura relativamente ao valor no qual esta irá estabilizar, fará como que demore muito tempo a dissipar essa quantidade de calor. Os resultados obtidos podem ser observados nos gráficos e nas tabelas seguintes.

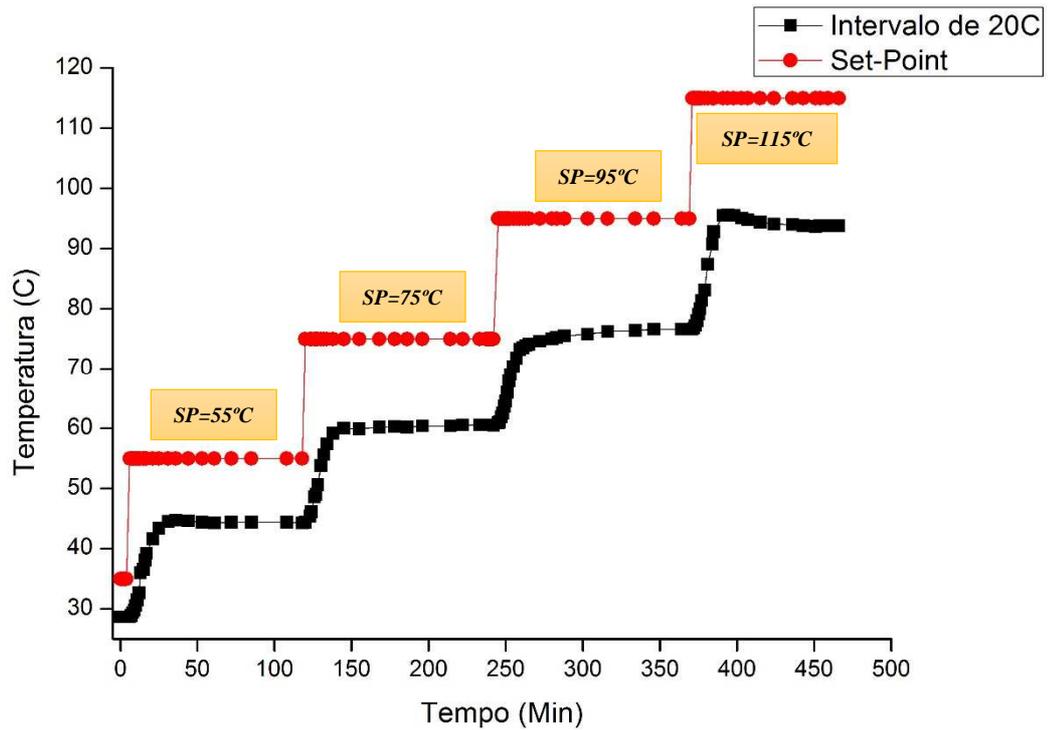


Gráfico 3 - Teste da condição para set-points com intervalos de 20 °C.

Tabela 12 - Valores obtidos no teste da condição para Set-Points com intervalos de 20°C

<i>Set-Point</i> (°C)	35	55	75	95	115
Temp.Final (°C)	28,7	44,3	60,6	76,6	93,8
Tempo estabilização (min)	-	40	56	51	-

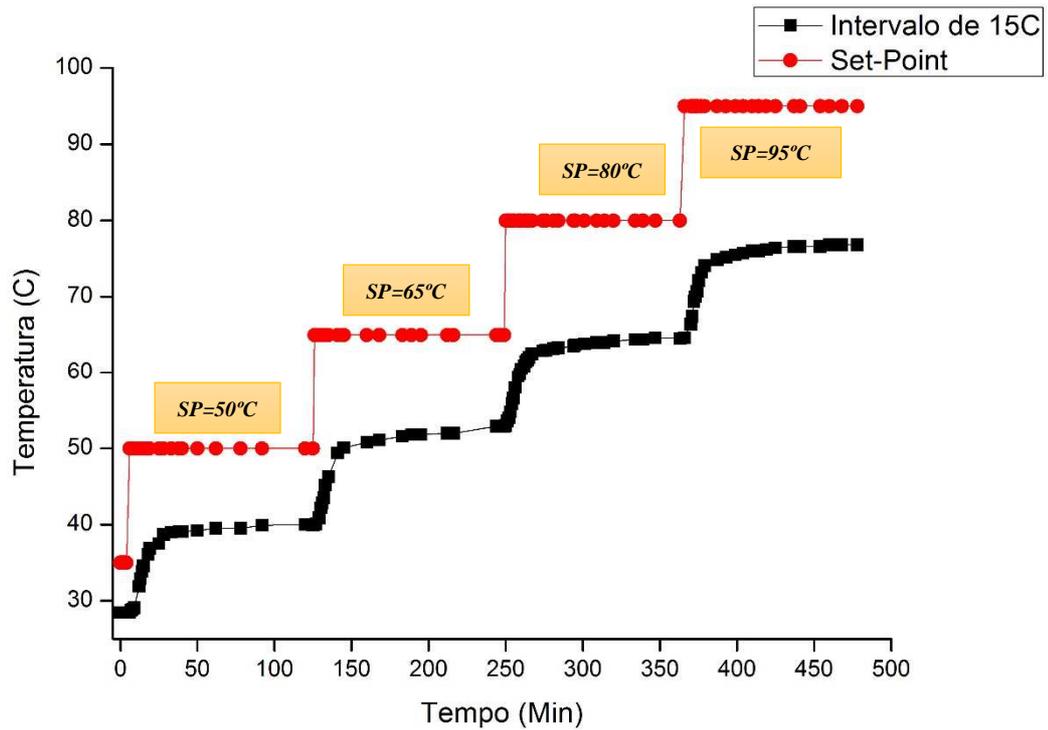


Gráfico 4 - Teste da condição para Set-Points com intervalos de 15°C.

Tabela 13 - Valores obtidos no teste da condição para set-points com intervalos de 15 °C.

<i>Set-Point</i> (°C)	35	50	65	80	95
Temp.Final (°C)	28,5	40	52,9	64,5	76,8
Tempo estabilização (min)	-	60	51	65	54

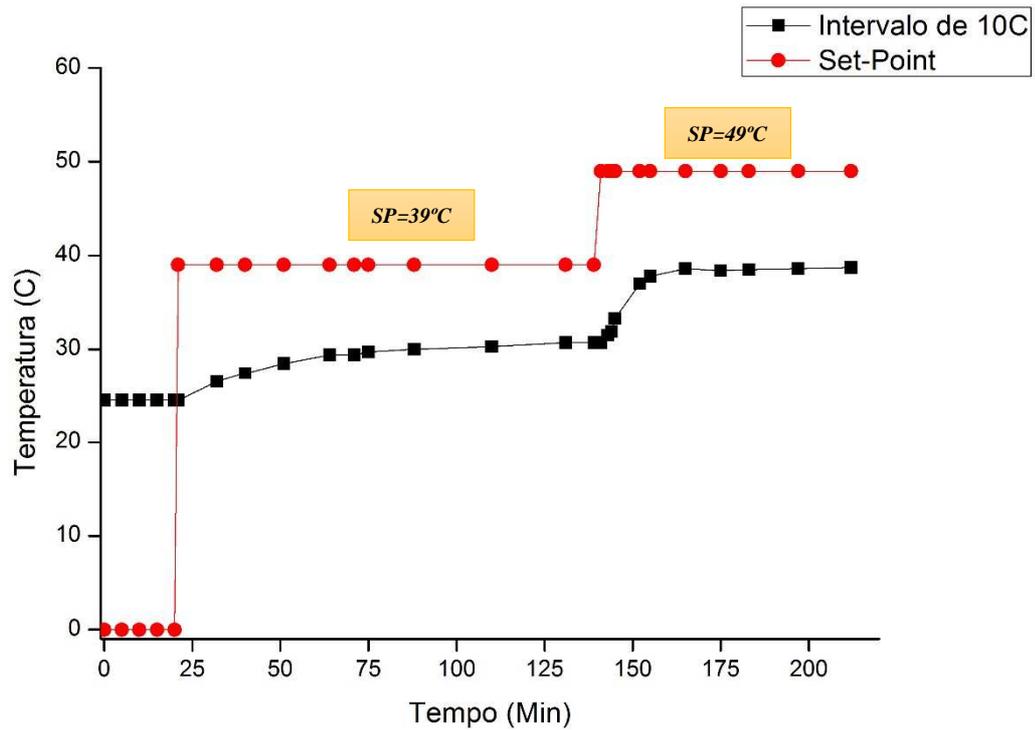


Gráfico 5 - Teste da condição para Set-Points com intervalos de 10°C

Tabela 14 - Valores obtidos no teste da condição para Set-Points com intervalos de 10°C

<i>Set-Point</i> (°C)	39	49
Temp.Final (°C)	30,7	38,7
Tempo estabilização (min)	89	30

Com a utilização das condições é possível uma redução dos *overshoot* e também do tempo de estabilização. Estas reduções permitem realizar testes de uma forma mais flexível e rápida.

6.1.1 Análise EIS a um polímero

Após se ter conseguido estabilizar a temperatura para diferentes intervalos de *set-points*, foi possível realizar testes EIS a um eletrólito polimérico. A escolha deste material está relacionada com o facto de ser um material que oferece facilidade em ser analisado tanto no antigo equipamento como na célula de impedância que foi construída, permitindo desta forma a comparação de valores e validação do bom funcionamento da célula de impedância.

O primeiro teste realizado consistiu em partir da temperatura ambiente da câmara de luvas (26 °C), realizando subidas de 10 °C até atingir o valor de 66 °C. Os parâmetros escolhidos para o primeiro teste EIS foram:

Tabela 15 - Valores dos parâmetros do primeiro teste EIS para o eletrólito de polímero

Parâmetro	Freq.inicial (kHz)	Freq.Final (Hz)	Tensão AC_{rms} (mV)	Area (cm²)	Delay (s)
Valor	65	0,5	18	0,8	120

Os resultados obtidos das análises EIS ao polímero estão representados nos seguintes gráficos:

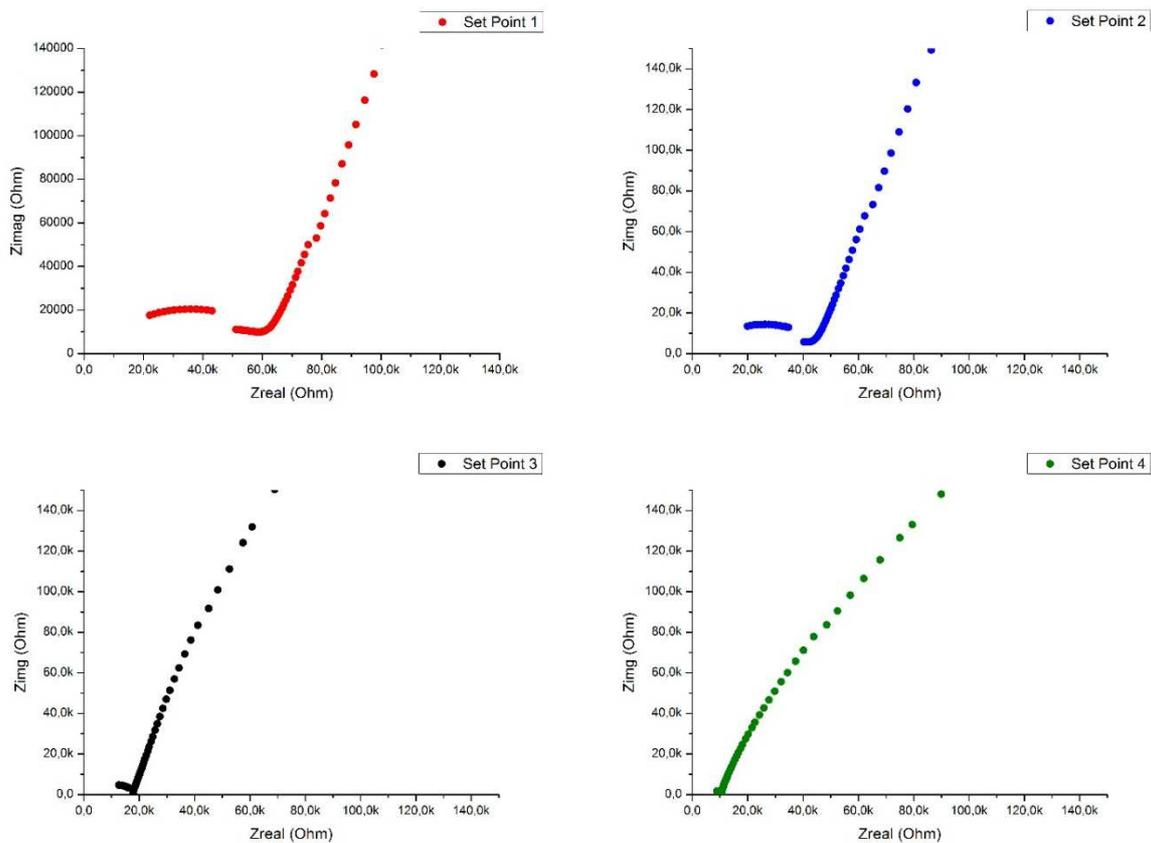


Gráfico 6. Representação das quatro análises EIS. Set Point 1 = 26 °C; Set Point 2 = 36 °C; Set Point 3 = 46 °C; Set Point4 = 56 °C.

Durante os testes de EIS foi registado o valor de temperatura de forma a poder verificar a estabilidade da temperatura na célula. Os valores de temperatura para cada um dos testes EIS representados no Gráfico 6 podem ser visualizados nos seguintes gráficos.

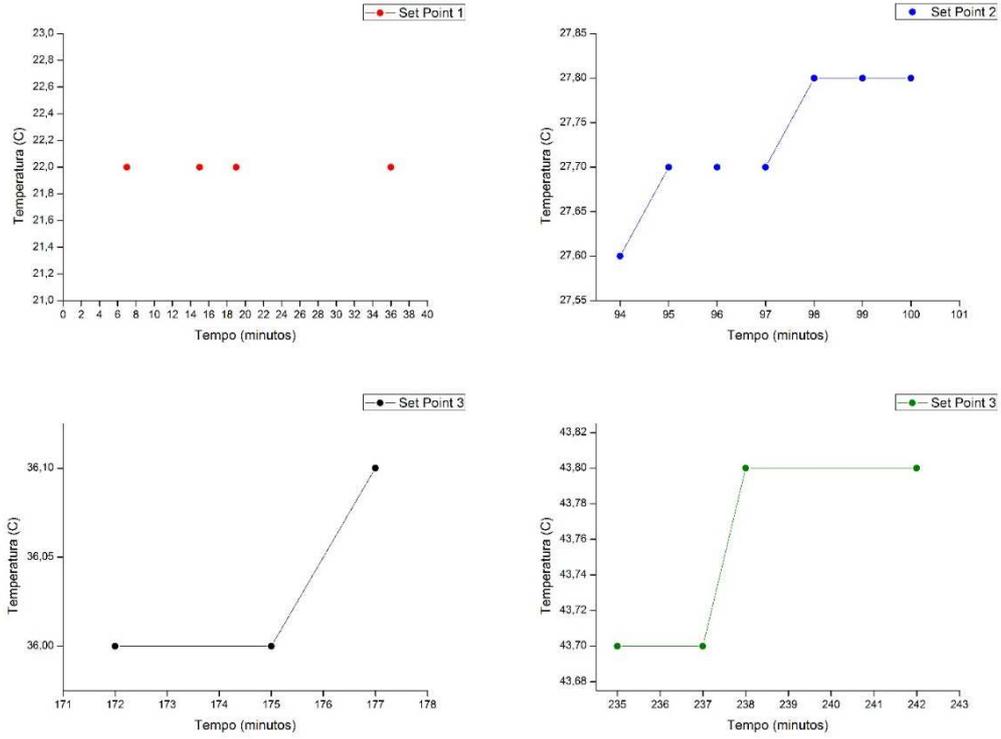


Gráfico 7. Comportamento da temperatura durante as análises EIS. Set Point 1 = 26 °C; set point 2 = 36 °C.

De forma a comparar valores entre a célula de impedância e o equipamento usualmente utilizado no laboratório de Braga, foram realizadas análises EIS ao polímero no equipamento do laboratório de Braga. Os resultados podem ser vistos nos gráficos seguintes:

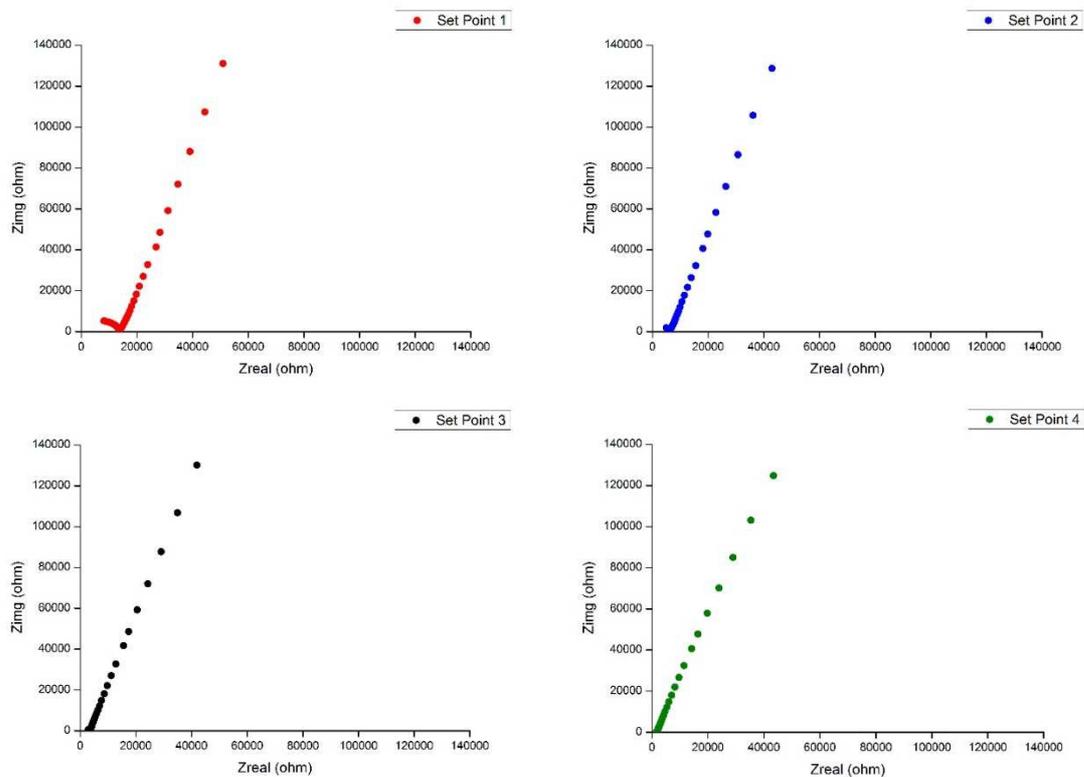


Gráfico 8. Representação das quatro análises EIS equipamento do laboratório de Braga. Set Point 1=28,9°C; Set Point 2=37,6°C; Set Point 3=45,8°C; Set Point 2=55,7°C.

No Gráfico 9 é feita uma comparação entre os resultados obtidos na célula de impedância e no equipamento do laboratório de Braga. Verifica-se nos 4 *Set Points* uma diferença entre os resultados provenientes dos dois equipamentos, sendo que o resultado obtido a partir da célula de impedância mostra sempre um valor de impedância superior à obtida no equipamento do laboratório de Braga. A diferença encontrada entre as análises pode ter como origem a força que é aplicada no aperto da amostra no interior do equipamento que pode variar o valor de impedância obtido ou a temperatura aplicada durante a análise EIS.

Mesmo verificando-se esta diferença é possível concluir que o equipamento está bem construído sem falhas nas diversas partes que o constituem visto que, os gráficos obtidos acompanham os obtidos com o equipamento do laboratório de Braga.

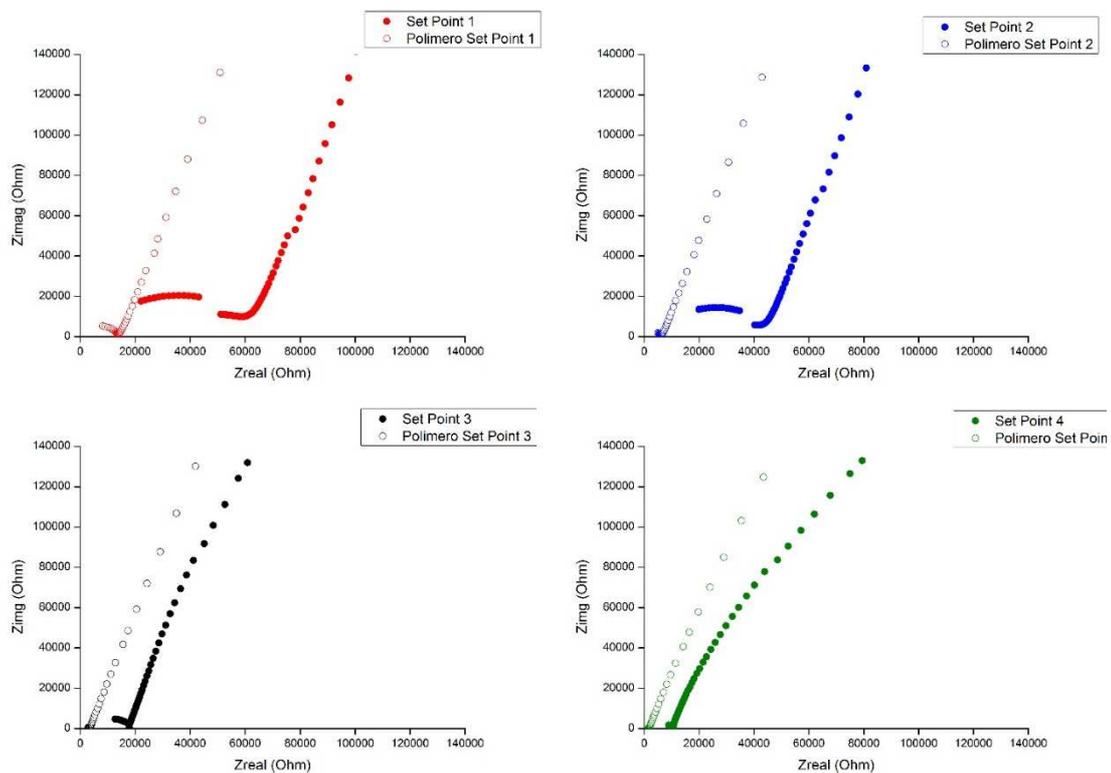


Gráfico 9. Comparação entre análises EIS feitas na célula de impedância e no equipamento do laboratório de Braga.

6.2. Alterações de Script no Gamry 600

O equipamento *Gamry 600*, é um potencióstato que inclui o *software* necessário ao uso de técnicas de caracterização de forma mais intuitiva e rápida. O *software*, é composto por duas ferramentas, uma intitulada de *Framework*, onde o utilizador escolhe um dos muitos testes á disposição e onde introduz os parâmetros que deseja para um determinado teste e outra ferramenta denominada de *Echem Analyst*, onde é possível analisar os dados obtidos dos teste utilizados.

O *Software, Framework* é composto por 5 grupos de técnicas de análise e utilidades que são independentes um dos outros e que são adquiridos separadamente. Os cinco grupos são “*A-Utilities*” onde é possível encontrar ferramentas para calibrar o equipamento ou medição de tensão em circuito aberto entre outras.

Outro grupo de técnicas que é possível encontrar é o “*B-PHE200-Physical Electrochemistry*”, neste grupo é possível encontrar as técnicas de cronoamperometria, cronopotenciometria, voltametria cíclica entre outras que não foram utilizadas no decorrer desta dissertação.

No grupo “*D-EIS300-Electrochemical Impedance*” é possível encontrar a técnica de caracterização espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Os grupos “*C-PV220-Pulse Voltametry*” e “*E-PWR800-Electrochemical Energy*”, têm respetivamente capacidade para fornecer mais opções a nível voltamétrico e de estudo mais dedicado a baterias.

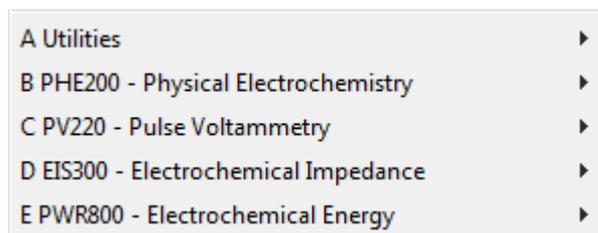


Figura 37. Menu do *Sequence Wizard*.

Este *software*, ainda contempla uma opção *Sequence Wizard* de grande valor, visto que possibilita criar e realizar uma sequência de análises de forma autónoma. Com esta ferramenta é possível utilizar todas as técnicas presentes nos cinco grupos e ainda contém mais algumas utilidades direcionadas para a parte de organização e controlo da sequência

de análises, como é o exemplo de blocos de *Loop* que controla o número de ciclos, tempo ou uma variável externa presente no interior de alguma das técnicas de caracterização. Existe também a hipótese de realizar *Delay*, entre ciclos. Esta ferramenta possibilita assim que se programem sequências de testes que de outra forma seriam bastante difíceis de concretizar visto a duração de algumas das técnicas.

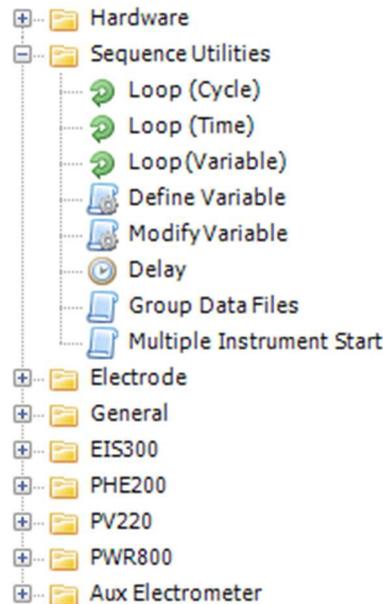


Figura 38. Ferramentas de controlo disponíveis no *Sequence Wizard*.

Apesar das vantagens que a ferramenta *Sequence Wizard* traz para o estudo e caracterização de materiais, esta contém algumas limitações que impossibilitam a utilização desta ferramenta para a criação de sequências que envolvam as técnicas cronopotenciometria e cronoamperometria. As limitações passam pela impossibilidade de controlar a cronoamperometria através de um valor mínimo de corrente. Nesta técnica foi também necessário a eliminação de aquisição de alguns pontos iniciais visto que estes impediam o decorrer do teste. Relativamente à cronopotenciometria o problema detetado estava relacionado com o ignorar do limite máximo de tensão, pois embora o programa permita estabelecer um limite máximo de tensão este não é respeitado pelo script do teste cronopotenciometria. Após contactar o suporte técnico da *Gamry Instruments*, reportando o problema com a cronopotenciometria quando utilizada no *Sequence Wizard*, obteve-se a resposta de que se tratava de um *Bug*.

A solução para este último problema foi relativamente fácil de ultrapassar pois ao ser utilizada a técnica *Repeating Chronopotenciometry*, o problema é ultrapassado. A técnica



Repeating Chronopotenciometry é em tudo idêntica à cronopotenciometria normal, dando apenas a vantagem de estabelecer um número de ciclos.

A resolução do primeiro problema mostrou-se bastante mais complexa visto que foi necessário alterar os *scripts* que constituem a técnica cronoamperometria. Um *script* é um programa de computador especializado, usado para definir e controlar uma sequência de eventos durante um teste [98].

A maior dificuldade na alteração dos *scripts* passou por perceber como funciona a linguagem de programação *Explain* e como estavam interligados os diferentes ficheiros que constituem uma técnica de análise. *Explain* é uma linguagem de programação simples, poderosa e dedicada especialmente para o desenvolvimento dos programas de técnicas de análise. Esta linguagem foi criada tendo como base uma versão da linguagem *SmallTalk*, chamada de *Extalk*. A linguagem *Extalk* era muito pesada para a sua utilização em técnicas de análise, portanto a *Gamry Instruments* redesenhou e simplificou a linguagem criando assim a linguagem de programação *Explain* [98].

Como já foi dito a solução para o problema do teste de cronopotenciometria foi relativamente simples de encontrar enquanto para o teste de cronoamperometria a solução exigia uma alteração nos *scripts* do teste. A alteração foi iniciada recorrendo à ferramenta *Framework*, que tem capacidades de editor/compilador. Foi então escolhido o *script* do teste cronoamperometria na ferramenta *Framework*.

Uma das limitações reside no facto de o teste original não ter um parâmetro para que o teste seja interrompido quando atinge um valor mínimo de corrente, portanto foi necessário adicionar esse parâmetro. Foi então adicionado na secção do código destinado à declaração das variáveis (Figura 39) a linha de código:

```
ILimitMin = QUANT.New ("ILIMITMIN, 1.0, "Limit &Imin (mA)")
```

```
function Main ()
    PstatSelect = FSTATSELECT.New ("FSTAT", "&Pstat")

    Title = LABEL.New ("TITLE", 80, "teste", "Test &Identifier")
    Notes = NOTES.New ("NOTES", 400, NIL, "&Notes...")
    Output = OUTPUT.New ("OUTPUT", "CHRONOA.DTA", "Output &File")

    Area = QUANT.New ("AREA", 1.0, "Electrode &Area (cm^2)")

    Vprestep = POTEN.New ("VPRESTEP", 0.0, FALSE, "Pre-step Voltage (V)")
    Tprestep = QUANT.New ("TPRESTEP", 0.5, "Pre-step Delay &Time (s)")
    Vstep1 = POTEN.New ("VSTEP1", 0.5, FALSE, "Step 1 Voltage (V)")
    Tstep1 = QUANT.New ("TSTEP1", 5.0, "Step 1 Time (s)")
    Vstep2 = POTEN.New ("VSTEP2", 0.1, FALSE, "Step 2 Voltage (V)")
    Tstep2 = QUANT.New ("TSTEP2", 5.0, "Step 2 Time (s)")
    Sample = QUANT.New ("SAMPLETIME", 0.01, "Sa&mple Period (s)")
    Decimate = TOGGLE.New ("DECIMATE", TRUE, "Decimate")
    ILimit = QUANT.New ("ILIMIT", 1.0, "Limit &I (mA/cm^2)")
    ILimitMin = QUANT.New ("ILIMITMIN", 1.0, "Limit &Imin (mA)")
    IModeVector = VectorNew(2)
    IModeVector[0] = "Auto"
    IModeVector[1] = "Fixed"
    IMode = SELECTOR.New("IMODE", IModeVector, 1, "I/E Range &Mode")
```

Figura 39 - Declaração da variável ILimitMin ao Script da Cronoamperometria.

Depois de declarada a variável na função *Main* do script é necessário adicioná-la em mais partes do código (Tabela 16) para que esta variável seja corretamente reconhecida pelo restante *script*.

Tabela 16 - Declaração da variável ILimitMin nas secções de código

<p>Incluir a variável, previamente, definida como um parâmetro da função <i>SetupRestore()</i>.</p>	<pre> result = SetupRestore ("PHE200.SET", "CHRONOAMP" & , PstatSelect.Selector (SELECTOR_ASTERISK) & , Title & , Output & , Area & , Notes & , Vprestep & , Tprestep & , Vstep1 & , Tstep1 & , Vstep2 & , Tstep2 & , Sample & , Decimate & , IMode & , IRange & , ILimit & , ILimitMin & , IRComp & , PFCor & , ECDelay </pre>
---	---



<p>Incluir a variável, previamente, definida como um parâmetro da função <i>Setup()</i>.</p>	<pre>loop result = Setup ("Chronoamperometry" & ,PstatSelect.Selector (SELECTOR_ASTERISK) & ,Title & ,Output & ,Area & ,DLGSPACE.New (6) & ,Notes & ,DLGSPACE.New (6) & ,Vprestep & ,Tprestep & ,Vstep1 & ,Tstep1 & ,Vstep2 & ,Tstep2 & ,DLGSPACE.New (6) & ,Sample & ,Decimate & ,DLGSPACE.New (6) & ,IMode & ,IRange & ,ILimit & ,ILimitMin</pre>
<p>Incluir a variável, previamente, definida como um parâmetro da função <i>SetupSave()</i>.</p>	<pre>result = SetupSave ("PHE200.SET", "CHRONCAMP" & ,PstatSelect.Selector (SELECTOR_ASTERISK) & ,Title & ,Output & ,Area & ,Notes & ,Vprestep & ,Tprestep & ,Vstep1 & ,Tstep1 & ,Vstep2 & ,Tstep2 & ,Sample & ,Decimate & ,IMode & ,IRange & ,ILimit & ,ILimitMin & ,IRComp & ,PFCor</pre>
<p>Incluir a variável nesta secção para que o seu valor fique registado no ficheiro de <i>output</i>.</p>	<pre>Notes.Print1 () Pstat.Print1 () Vprestep.Print1 () Tprestep.Print1 () Vstep1.Print1 () Tstep1.Print1 () Vstep2.Print1 () Tstep2.Print1 () Sample.Print1 () ILimit.Print1 () ILimitMin.Print1 () IMode.Print1 () IRange.Print1 () Decimate.Print1 () Area.Print1 () Electrode.Print1 () FCDelay.Print1 ()</pre>
<p>Incluir a variável, previamente, definida como um parâmetro da função <i>ChronoA()</i>.</p>	<pre>; Run the curve ChronoA (Pstat & ,Electrode & ,Vprestep.VsEref () & ,Tprestep.Value () & ,Vstep1.VsEref () & ,Tstep1.Value () & ,Vstep2.VsEref () & ,Tstep2.Value () & ,Sample.Value () & ,ILimit.Value ()*0.001*Area.Value () & ,ILimitMin.Value ()*0.001*Area.Value () & ,IMode.Value () & ,IRange.Value () & ,IRComp.Value () & ,PFCor.Value () & ,Decimate.Value ()</pre>



Incluir a variável, previamente, definida como um parâmetro da função <i>ChronoA()</i> .	<pre>; Run a ChronoAmp curve from Vstep1 to Vstep2, with a prestep delay function ChronoA(Pstat & ,Electrode & ,Vprestep & ,Tprestep & ,Vstep1 & ,Tstep1 & ,Vstep2 & ,Tstep2 & ,SampleTime & ,ILimit & ,ILimitMin & ,IMode</pre>
--	---

Adicionada a variável nas funções necessárias resta declarar a variável *ILimitMin*, na função responsável por parar o teste e acrescentar a função responsável por ignorar um determinado número de pontos:

`Curve.StopAt (ILimitMin, ILimit, NIL, NIL)`

`Curve.StopAtDelay (10, 10)`

As alterações podem ser analisadas na tabela seguinte:

Tabela 17 - Incorporação das condições de paragem do teste e de *delay* na aquisição dos pontos iniciais.

- Substituir na função <i>Curve.StopAt()</i> o primeiro parâmetro pela variável declarada. - Adicionar a função <i>Curve.StopAtDelay()</i> . Esta função serve para ignorar um determinado número de pontos.	<pre>Curve = CHRONOA.New ("CURVE", Pstat) if (Decimate) Curve.SetDecimation (TRUE, PRESTEPPTS, UNDECSTEPPTS) else Curve.SetDecimation (FALSE, PRESTEPPTS, UNDECSTEPPTS) Curve.StopAt (ILimitMin, ILimit, NIL, NIL) Curve.StopAtDelay (10, 10) Curve.SetPlot (CHRONOA_ITVT, NIL, NIL, NIL)</pre>
---	---

Embora as alterações no script já tenham sido efetuadas, ainda é necessário alterar o script do *Sequence Wizard*, de modo a adicionar o teste de cronoamperometria que foi alterado.

Para efetuar essa alteração é necessário alterar um outro *script*. Esse *script* denomina-se por *sequenceCHRONOAMP*. Todos os *scripts*, que pertencem ao *Sequence Wizard*, iniciam o seu nome como *sequence*.



Para se proceder às alterações é necessário abrir o *script*, *sequenceCHRONOAMP*, procedendo às seguintes alterações que estão presentes na seguinte figura:

```
class CHRONOAMPCUSTOM
    ivar Curve
    ivar Title
    ivar Notes
    ivar Output
    ivar Output_In
    ivar Area
    ivar Vprestep
    ivar Tprestep
    ivar Vstep1
    ivar Tstep1
    ivar Vstep2
    ivar Tstep2
    ivar Sample
    ivar CalcTimeBaixo
    ivar CalcTimeCima
    ivar ILimit
    ivar ILimitMin
    ivar Decimate
    ivar Area
    ivar IMode
    ivar SamplingMode
    ivar IRange
    ivar EQDelay
    ivar IRCComp
    ivar PFCor

cfunction New (argv)
```

Figura 40 - Adicionar as variáveis no *Script* do *Sequence Wizard*.

É ainda necessário adicionar estas variáveis na secção de código responsável por receber os argumentos inseridos pelo utilizador, estes têm que ser declarados sempre na mesma ordem para o correto funcionamento do programa.

```
ifunction _Init (argv)

    Title           = argv[0]
    Output          = GROUPEOUTPUT.New (argv[1])
    Output_In      = GROUPEOUTPUT.New (argv[1])
    Notes          = argv[2]
    Vprestep       = argv[3]
    Tprestep       = argv[4]
    Vstep1         = argv[5]
    Tstep1         = argv[6]
    Vstep2         = argv[7]
    Tstep2         = argv[8]
    Sample         = argv[9]
    CalcTimeBaixo  = argv[10]
    CalcTimeCima   = argv[11]
    ILimit         = argv[12]
    ILimitMin      = argv[13]
    Decimate       = argv[14]
    Area           = argv[15]
    IMode          = argv[16]
    SamplingMode   = argv[17]
    IRange         = argv[18]
    EQDelay        = argv[19]
    IRComp         = argv[20]
    PFCor          = argv[21]

    return
```

Figura 41 - Variáveis no *Script sequenceCHRONOAMP*.

Após declarar todas as variáveis é necessário declarar as mesmas funções que foram declaradas no *script* inicial.

```
Curve.StopAt (ILimitMin.Value()*0.001*Area.Value (), ILimit.Value()*0.001*Area.Value (), NIL, NIL)
Curve.StopAtDelay(3, 3)
Curve.SetPlot (CHRONOA_ITVT, NIL, NIL, NIL)
```

Figura 42 - Condições de paragem no *sequenceCHRONOAMP*.

Concluídas as alterações dos scripts é ainda necessário alterar o ficheiro *XML*, com o nome *sequenceSpecial*. As alterações neste tipo de ficheiros (*XML*) refletem-se na forma como é pretendido que os testes que foram alterados apareçam na janela da ferramenta *Sequence Wizard* (Figura 43). Neste tipo de ficheiros é possível criar uma pasta diferente e atribuir um nome que se deseje. Neste caso foi criada uma pasta *Special Scripts* e também foi nomeado o teste alterado (*CHRONOAMPCUSTOM*), como *Chronoamperometry Custom Limits*.

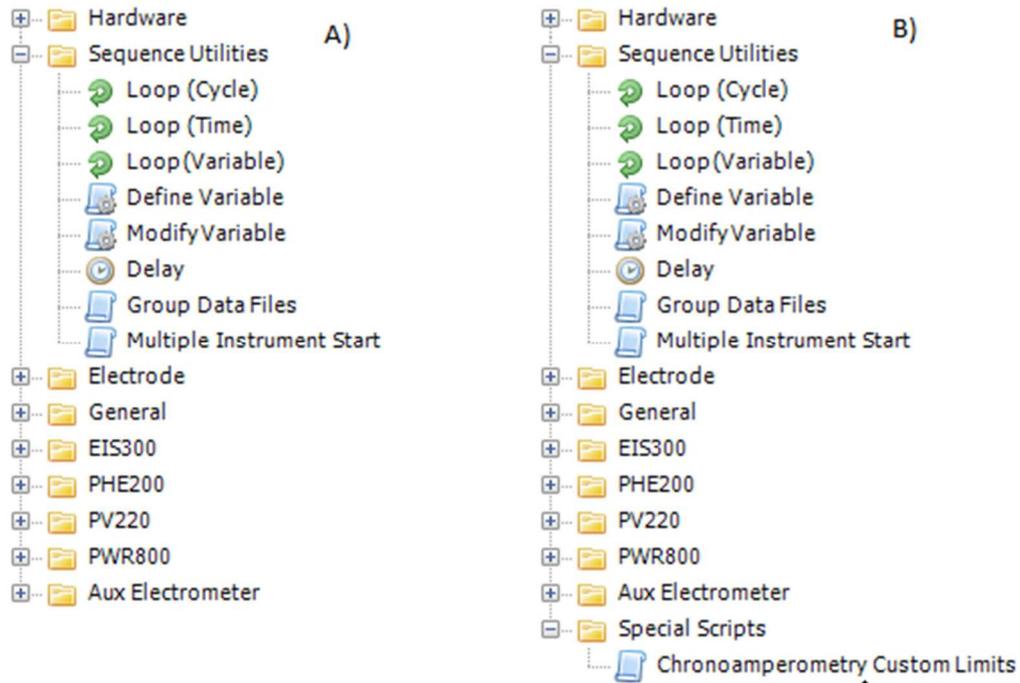


Figura 43 - Menu do *Sequence Wizard*, a) antes das alterações, b) após efetuadas as alterações, aparecimento da pasta *Special Scripts*.

Para confirmar e verificar se as alterações foram realizadas corretamente e se os testes estão a funcionar conforme o pretendido foi realizado um teste no *Sequence Wizard*, (Figura 44) onde se inclui o teste *repeating Chronopotentiometry* e o *Chronoamperometry Custom Limits*.

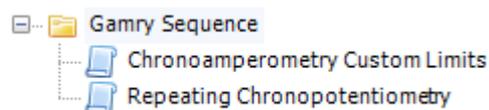


Figura 44 - Sequência escolhida para o testar as alterações nos *Scripts*.

Cronoamperometria	Tensão (V)	Imáx (mA)	Imin (μA)	Área (cm ²)	Tempo
Valores	4,1	10	0,003	0,098	-
Cronopotenciometria	IDescarga (μA)	Umax (V)	Umin (V)	Área (cm ²)	Tempo
Valores	-9	4,2	3,8	0,098	-

Figura 45 - Parâmetros escolhidos para testar as alterações aos Scripts.

Para esta sequência pretende-se que primeiro se carregue a bateria em tensão recorrendo à técnica de cronoamperometria e onde será aplicada na bateria uma tensão de 4,1 V até que a corrente atinga o valor de 1 μA. Depois de carregar a bateria procede-se ao processo inverso, descarregando a bateria impondo uma corrente de -9 μA até que a tensão atinga o valor de 3,8 V (Figura 45). O resultado pode ser analisado através dos gráficos obtidos:

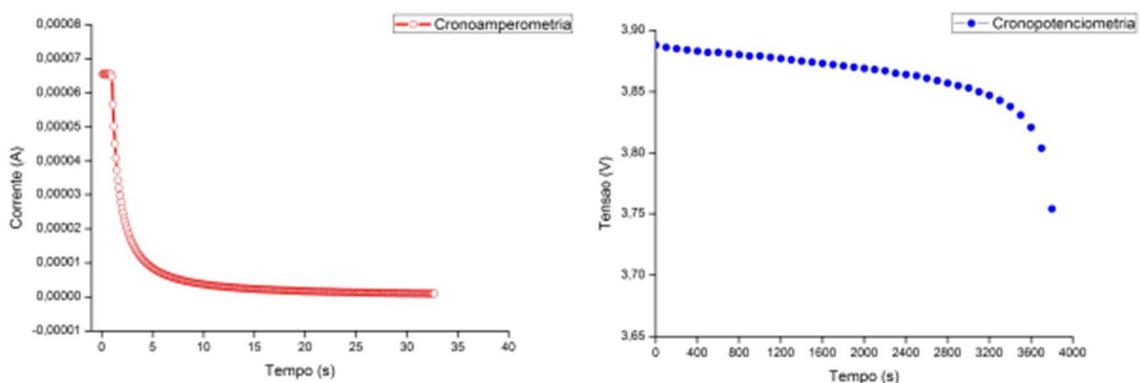


Gráfico 10 - Resultados do teste feito às alterações dos Scripts.

Com estas alterações é possível realizar sequências de testes de forma autónoma, possibilitando uma melhoria nos testes realizados pois permite realizar testes que têm

uma duração de tempo elevada sem exigir a atenção do utilizador para interromper o teste manualmente. A vantagem e importância destas alterações podem ser melhor percebidas no Capítulo 6.3 onde se realizaram diversos testes recorrendo ao *Sequence Wizard* e aos testes de cronopotenciometria e cronoamperometria.

6.3. Análise da bateria Cymbet CBC012-D5C

A bateria *Cymbet CBC012-D5C* (Figura 46), é uma bateria em estado sólido com uma capacidade de 12 μ Ah e com uma dimensão de 5 mm x 5 mm.



Figura 46 - Bateria Cymbet CBC012-D5C.

Esta bateria foi utilizada para estudar as técnicas de caracterização disponíveis no equipamento *Gamry600*, cronopotenciometria, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica. Estas técnicas possibilitam obter valores relativos aos parâmetros da bateria, como capacidade, comportamento com o decorrer do número de ciclos de carga e descarga, impedância e sua variação com o número de ciclos, condutividade e informações sobre a reversibilidade da bateria.

Esta bateria foi escolhida devido à relativa semelhança com a bateria ($\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$, [99]) que se pretende fabricar no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1 da Universidade do Minho.

Ao se realizarem estes testes numa bateria similar com a que se pretende fabricar possibilita que se entenda melhor o funcionamento de cada uma das técnicas de caracterização quando aplicadas a baterias em estado sólido. Sendo possível entender de que forma as técnicas podem degradar as características da bateria, assim como possibilitar o melhor entendimento sobre o comportamento de baterias deste género. Pretende-se perceber como obter o valor de parâmetros através dos dados obtidos e também certificar que as alterações efetuadas nos scripts funcionam perfeitamente.

Outro objetivo que se pretende alcançar no estudo das técnicas de caracterização do equipamento *Gamry600* e da bateria *Cymbet CBC012-D5C* é o de obter dados suficientes para produzir um plano de caracterização para a bateria que será fabricada no futuro.

6.3.1. Ciclos carga descarga (capacidade)

O primeiro teste realizado na bateria *Cymbet CBC012-D5C* foi carga e descarga de 150 ciclos. Para ser possível realizar o teste corretamente foi necessário compreender como se deveria proceder ao carregamento de uma bateria em estado sólido, sendo para isso necessário conhecer o método de carregamento e os valores a aplicar.

Numa bateria, ao valor nominal da sua capacidade é atribuída a letra “C”, ou seja no caso da bateria *CBC012-D5C*, que apresenta uma capacidade de 12 μAh , quando se diz por exemplo que se carrega a bateria a 0,5 C é o mesmo que dizer que se esta a aplicar -6 μA .

O primeiro método a ser utilizado foi o documentado por Grewal *et al.* [100], onde explica que para o carregamento de uma bateria podem existir até 3 etapas, como é demonstrado no Gráfico 11. A primeira etapa de um carregamento de uma bateria, é utilizada apenas se a tensão da bateria estiver abaixo de um valor mínimo de tensão definido pelo fabricante, esse carregamento é efetuado aplicando uma corrente na ordem dos 0,1 C da bateria até que o valor da tensão atinga um valor desejado. Attingido esse valor passa-se para a segunda parte do carregamento, semelhante ao primeiro, pois é aplicada corrente constante, mas nesta etapa a corrente a aplicar é de 1 C da bateria até que o valor de tensão atinga a tensão nominal. Completada a segunda etapa é iniciada uma terceira onde se aplica tensão constante até que a corrente desça até um valor estipulado.

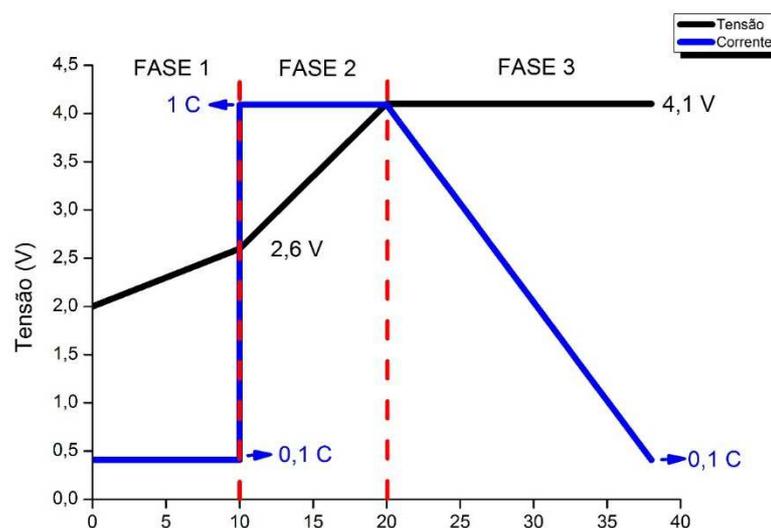


Gráfico 11 - As três fases de carregamento de uma bateria.

No entanto para efetuar o carregamento de uma bateria em estado sólido o método é constituído apenas por uma etapa. O carregamento da bateria é efetuado recorrendo ao método de tensão constante (cronoamperometria). Este método consiste em aplicar uma tensão constante. Para a bateria *Cymbet CBC012-D5C* a tensão a aplicar é de 4,1 V [101]. Considera-se a bateria carregada quando a corrente atingir o valor de 0,1 C, ou seja, 1,2 μ A. Para este género de baterias não é necessário colocar um limite de corrente absorvida pela bateria, visto que esta já é limitada pela impedância interna da bateria. O carregamento em corrente é descartado para este género de baterias visto que têm uma impedância interna superior às restantes baterias de lítio, o que limita a movimentação dos iões de lítio para o ânodo, fazendo com que a tensão tenha uma subida muito rápida não permitindo assim um eficaz carregamento por este método. Um exemplo de tentativa de carregamento em corrente numa bateria em estado sólido está presente na Gráfico 12 O valor de tensão a aplicar no carregamento pode variar entre os 4 V e os 4,3 sendo o ideal 4,1 V, para os restantes valores existe uma degradação mais acelerada da bateria Figura 47.

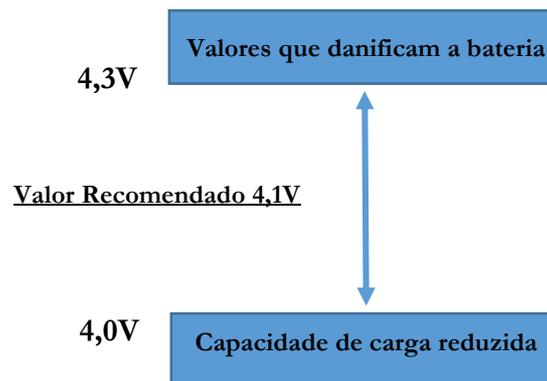


Figura 47 - Intervalo de valores de tensão com que deve ser efetuado o carregamento

No Gráfico 12 é possível visualizar o rápido aumento de tensão que existiu em apenas 10 segundos. Por este motivo procedeu-se ao método alternativo utilizando apenas o carregamento em tensão.

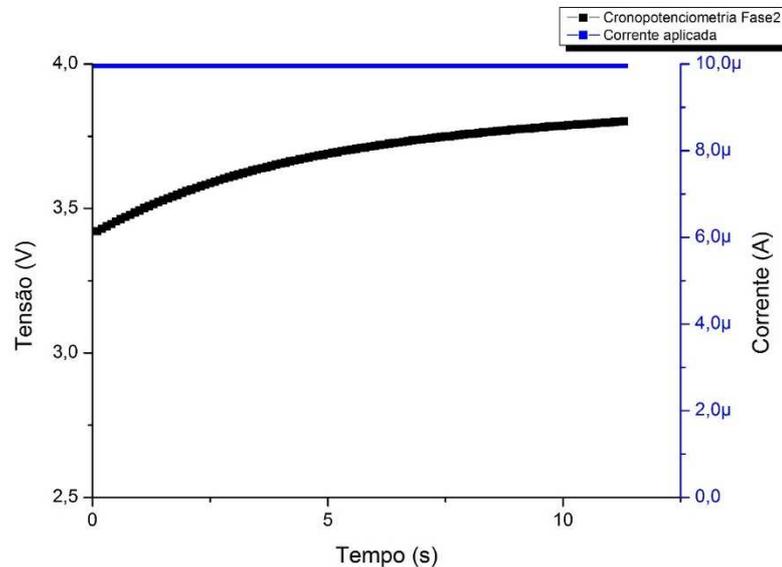


Gráfico 12 - Carregamento em corrente (cronopotenciometria).

Ainda resultante de testes práticos efetuados com a bateria Cymbet CBC012-D5C, identificou-se um período de tempo que é necessário aguardar após o término do carregamento. Este período de tempo é necessário para que a tensão da bateria estabilize. Em determinados testes como EIS, em que é feito por parte do programa uma medição em circuito aberto (OCP) e em que a tensão resultante dessa medição tem interferência no resultado desse mesmo teste mostra a importância deste tempo de espera para que os resultados dos testes sejam os corretos. É referido no artigo *Hysteresis in Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries* [102], o facto de existir um período de relaxação após o carregamento. Esse fenómeno está representado no gráfico seguinte e é resultante de uma de muitas medições da tensão em circuito aberto efetuadas após um carregamento.

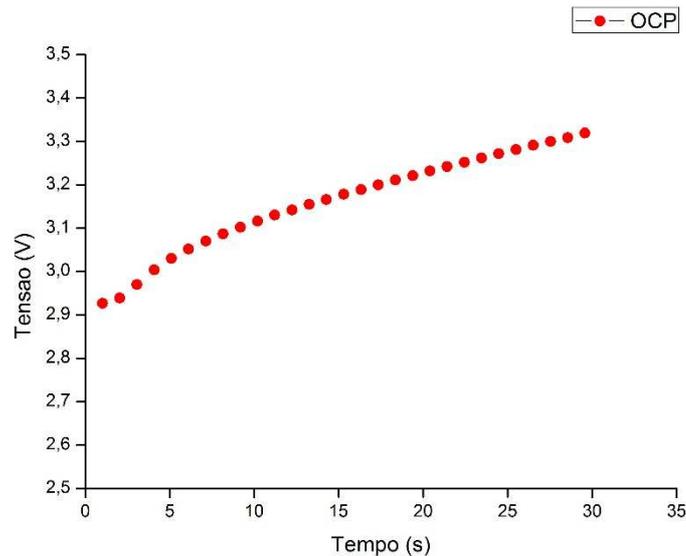


Gráfico 13 - Período de tempo em que é necessário esperar que a tensão estabilize.

Concluído este processo de identificação do melhor método de carregamento para uma bateria em estado sólido, foi possível proceder a um teste de 150 ciclos de carga e descarga. Este teste tem o objetivo de obter a capacidade da bateria e a variação da capacidade ao longo dos ciclos.

Para efetuar os 150 ciclos recorreu-se á ferramenta Sequence Wizard disponibilizada pelo software Framework do equipamento Gamry 600. Devido às alterações efetuadas nos scripts é possível agora programar ciclos de carga e descarga de forma totalmente controlada e fiável, pois é possível limitar a cronopotenciometria e a cronoamperometria através de valores máximos e mínimos de tensão e corrente.

A sequência criada é constituída por um carregamento em tensão (cronoamperometria), onde se aplica uma tensão de 4,1 V durante um período máximo de 1 hora ou até a corrente atingir o limite mínimo de 1,2 μA . A segunda parte da sequência é referente á descarga da bateria onde se descarrega a bateria a -9 μA (0,75 C). A parte da descarga termina quando a tensão atinge um valor mínimo de 3,6 V. Estas duas etapas estão colocadas dentro de um ciclo que vai fazer com que este processo se repita por 150 vezes. A sequência está demonstrada na figura seguinte.

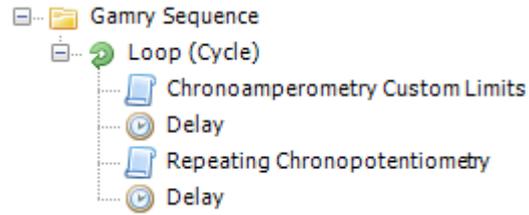


Figura 48 - Sequência para teste de 150 ciclos de carga/descarga.

Na Tabela 18 é possível verificar quais os valores utilizados nos parâmetros de cada uma das técnicas da sequência de testes da Figura 48.

Tabela 18 – Valores dos parâmetros utilizados nos testes de carga/descarga.

Cronoamperometria	Tensão (V)	Imáx (mA)	Imin (μA)	Área (cm²)	Tempo
Valores	4,1	1	1,2	0,098	-
Cronopotenciometria	IDescarga (μA)	Umax (V)	Umin (V)	Área (cm²)	Tempo
Valores	-9	4,1	3,9	0,098	-
Delay	Tensão (V)	Imáx (mA)	Imin (μA)	Área (cm²)	Tempo
Valores	-	-	-	-	20

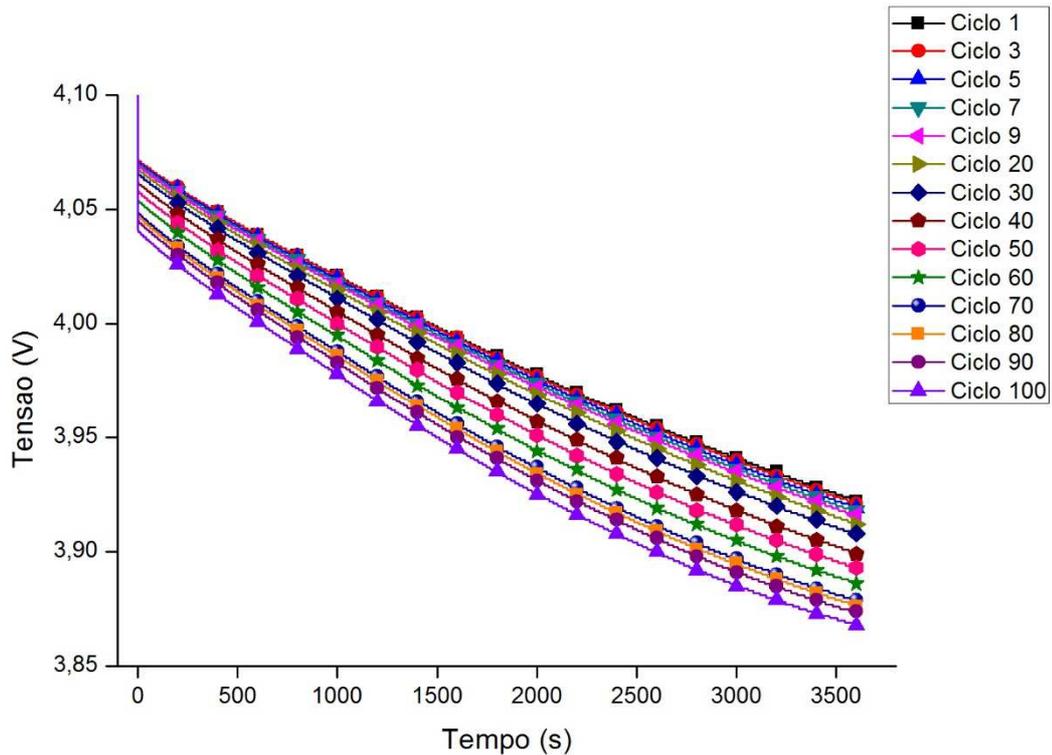


Figura 49 - Resultado dos 150 ciclos de carga/descarga.

Embora o parâmetro de descarga imposto tenha sido de $-9 \mu\text{A}$, na prática esse valor ronda os $-10,49 \mu\text{A}$ para a primeira descarga, sendo que esse valor vai decrescendo com o avançar do número de ciclos. Para o último ciclo o valor de corrente de descarga tem o valor de $-9,2 \mu\text{A}$. A evolução dos valores de corrente aplicada ao longo dos 150 ciclos de carga/descarga estão representados na tabela seguinte:

Tabela 19 - Evolução da corrente no decorrer dos 150 ciclos de carga/descarga.

Ciclos	Corrente
1	$-10,49 \mu\text{A}$
10	$-10,30 \mu\text{A}$
20	$-10,26 \mu\text{A}$
40	$-9,9 \mu\text{A}$
60	$-9,6 \mu\text{A}$
80	$-9,4 \mu\text{A}$
100	$-9,2 \mu\text{A}$
150	$-9,08 \mu\text{A}$



Para obter o valor de capacidade da bateria para cada ciclo de descarga. Os dados foram recolhidos a partir dos gráficos de descarga visto que é na descarga que a bateria fornece energia a uma carga e portanto é esse valor que é útil para compreender quanta energia pode a bateria fornecer. Para calcular a capacidade utilizou-se a ferramenta *Quick Integrate* que está incluída no programa de análise dos dados obtidos *Echem Analyst*.

Os valores apresentados na Tabela 20 representam o valor de capacidade em *Coulomb* (C) em Amperes (A) e também em termos percentuais (%), considerando que a capacidade obtida no primeiro ciclo é a máxima (100%). No final da tabela é apresentado em resultado a diferença de valor entre o primeiro e o último ciclo.

Tabela 20 - Valores de capacidade obtidos ao longo dos 150 ciclos carga/descarga.

Nº do Ciclo	Capacidade		
	mC	µA	%
1	37,77	10,49	100
2	37,76	10,49	100
3	37,68	10,47	99,8
4	37,62	10,45	99,6
5	37,55	10,43	99,4
6	37,49	10,41	99,3
7	37,4	10,39	99
8	37,34	10,37	98,9
9	37,28	10,36	98,7
10	37,19	10,33	98,5
20	37	10,28	98
30	36,62	10,17	97
40	35,95	9,99	95,2
50	35,39	9,83	93,7
60	34,87	9,69	92,3
70	34,24	9,51	90,7
80	34,07	9,46	90,2
90	33,86	9,41	89,6
100	33,5	9,31	88,7

150	32,72	9,03	86,6
Resultado	-5,05 mC	-1,46 μA	-13,4 %

No Gráfico 14 é demonstrado o decréscimo de capacidade ao longo dos ciclos de carga e descarga. Onde é possível ter uma melhor percepção dos 13,4 % ou 1,46 μ Ah de capacidade perdida pela bateria nos 150 ciclos de carga e descarga.

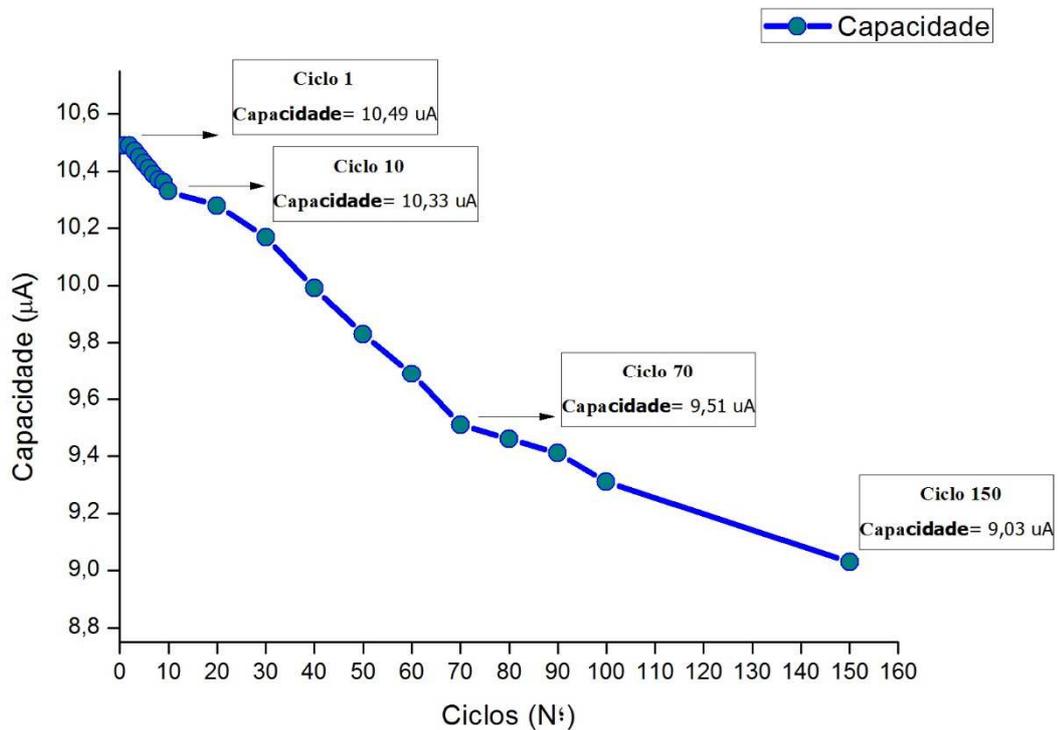


Gráfico 14 - Evolução da capacidade ao longo dos 150 ciclos de carga/descarga.

A perda de capacidade com o aumento do número de ciclos pode ser justificada com aspetos abordados em capítulos anteriores como a reorganização da estrutura dos materiais e a formação de camadas isolantes entre interfaces que se refletem num aumento de resistência interna da bateria e consequente perda de capacidade. A análise ao comportamento da bateria em termos da variação do valor de resistência interna será estudada no capítulo seguinte.

6.3.2. EIS

No estudo de baterias uma das características que é importante estudar é a variação da impedância ao longo dos ciclos de carga/descarga. Este valor é fundamental para definir o tempo de vida útil da bateria. A forma de realizar a análise à resistência interna da bateria é utilizando a técnica EIS ao longo de 100 ciclos de carga/descarga. Para efetuar esta análise recorreu-se á ferramenta *Sequence Wizard*. Para reduzir o tempo de duração do teste a frequência com que os testes EIS foram realizados foram sendo cada vez mais espaçados com o aumento do número de ciclos de carga/descarga.

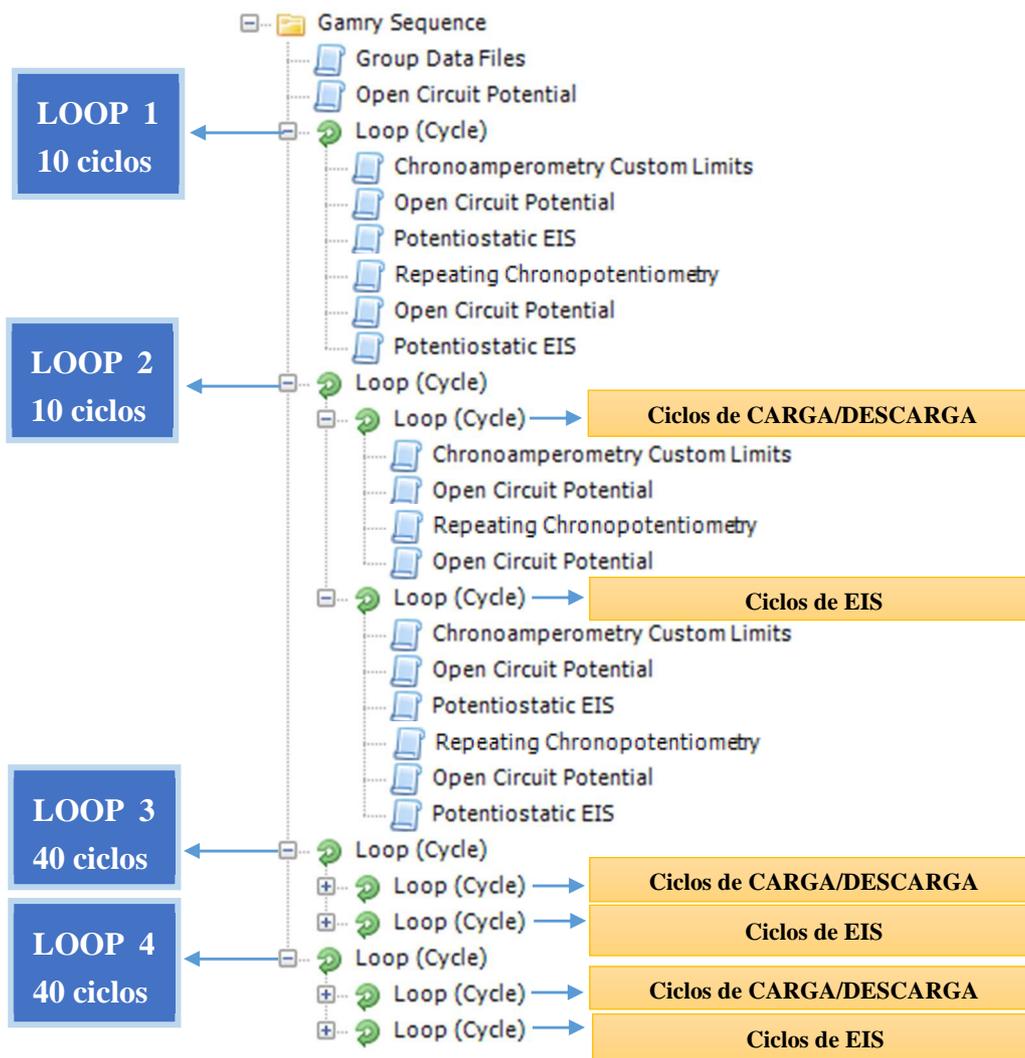


Figura 50 - Constituição do teste de análise EIS.

A sequência é constituída por 4 partes (*Loop 1 – Loop 4*) o que diferencia cada uma destas partes é a frequência com que o teste EIS é realizado (Figura 50). Na primeira parte do teste (*Loop 1*), o teste de EIS é realizado ao fim de cada carga e descarga. Na segunda

parte (*Loop 2*) o teste EIS é realizado a cada 2 ciclos, o mesmo se passa para a terceira e quarta parte (*Loop 3* e *Loop 4*) sendo que o teste para estas partes é realizado a cada 4 e 6 ciclos de carga/descarga respetivamente.

Esta atenção em realizar o teste de EIS com a bateria carregada e descarregada, teve como objetivo descobrir se existia alteração no valor final de impedância para cada uma destas situações.

A sequência foi desenhada desta forma porque é necessário analisar de forma mais cuidada os primeiros ciclos (20 ciclos) de carga e descarga pois a variação de impedância é superior nos primeiros ciclos do que nos restantes. A opção de não realizar testes de EIS em todos os 100 ciclos de carga e descarga teve como base o tempo que demoraria a completar a sequência, pois mesmo tendo em atenção este problema e diminuindo o número de testes EIS por ciclos de carga e descarga esta sequência demorou 10 dias a completar. A medição em circuito aberto (*Open Circuit Potential - OCP*), presente entre cada carga e descarga tem dois propósitos, o primeiro dos quais é verificar a tensão e comparar com a tensão medida no teste de EIS e o segundo motivo da sua inclusão está ligado ao período de relaxação da bateria.

Os parâmetros escolhidos são apresentados na Tabela 21. A escolha destes parâmetros tem como principal objetivo encontrar o equilíbrio entre gama de frequência e tempo de duração do teste. A utilização destes limites de frequência origina resultados onde é possível recolher dados úteis com uma duração em media de 1 hora por teste de EIS.

Tabela 21 - Valores dos parâmetros na análise EIS.

Técnica	AC rms (mV)	Freq.Inicial (kHz)	Freq.Final (mHz)	Área (cm ²)
EIS	10	100	5	0,098

Um dos resultados obtidos do teste EIS está representado no diagrama de *Nyquist* do Gráfico 15. No diagrama pode ser visualizado a aproximação originada pelo circuito elétrico equivalente descrito no capítulo 5.1.1.3. Este gráfico é referente ao teste EIS realizado no 1 ciclo e com a bateria descarregada.

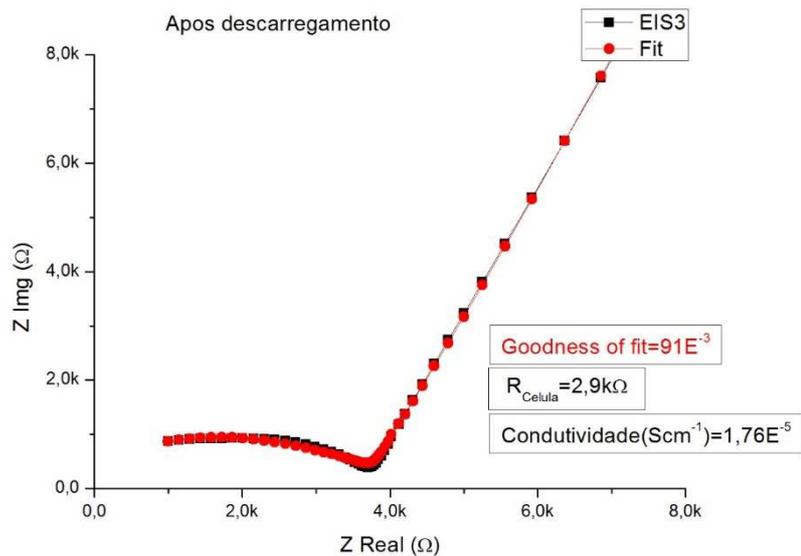


Gráfico 15 - Diagrama de *Nyquist* com aproximação de um dos testes de EIS.

A aproximação foi feita individualmente para os 61 testes de EIS (com bateria carregada e descarregada) utilizando o modelo elétrico equivalente analisado na Figura 24.

Os resultados que foram adquiridos serão demonstrados de duas formas, a primeira através de uma tabela onde são apresentados os valores de impedância resultantes dos testes EIS e o valor de condutividade.



Tabela 22 - Valores de resistência e condutividade para bateria carregada e descarregada obtidos a partir de aproximação ao longo de 100 ciclos de carga e descarga.

Nº Ciclo C/D	Nº Teste EIS	Carregada k Ω	Condutividade $\sigma(S/cm)$	Descarregada k Ω	Condutividade $\sigma(S/cm)$
0	1	--	--	11,4	4,48E ⁻⁷
1	2 e 3	2,38	2,21E ⁻⁶	2,9	1,76E ⁻⁶
2	4 e 5	Erro	Erro	4	1,27E ⁻⁶
3	6 e 7	4,5	1,13E ⁻⁶	4,7	1,08E ⁻⁶
4	8 e 9	4,6	1,10E ⁻⁶	4,9	1,04E ⁻⁶
5	10 e 11	4,7	1,08E ⁻⁶	5	1,02E ⁻⁶
6	12 e 13	4,8	1,06E ⁻⁶	4,9	1,04E ⁻⁶
7	14 e 15	4,8	1,06E ⁻⁶	4,9	1,04E ⁻⁶
8	16 e 17	4,6	1,10E ⁻⁶	4,8	1,06E ⁻⁶
9	18 e 19	4,7	1,08E ⁻⁶	4,7	1,08E ⁻⁶
10	20 e 21	4,4	1,16E ⁻⁶	5	1,02E ⁻⁶
12	22 e 23	4,9	1,04E ⁻⁶	5,1	1E ⁻⁶
14	24 e 25	5,3	9,6E ⁻⁷	5,3	9,6E ⁻⁷
16	26 e 27	5,5	9,3E ⁻⁷	5,6	9,1E ⁻⁷
18	28 e 29	5,7	8,95E ⁻⁷	5,9	8,6E ⁻⁷
20	30 e 31	5,6	9,11E ⁻⁷	5,7	8,95E ⁻⁷
24	32 e 33	5,9	8,64E ⁻⁷	6,1	8,4E ⁻⁷
28	34 e 35	6,5	7,8E ⁻⁷	6,8	7,8E ⁻⁷
32	36 e 37	6,6	7,73E ⁻⁷	6,7	7,61E ⁻⁷
36	38 e 39	7,1	7,18E ⁻⁷	7,3	6,98E ⁻⁷
40	40 e 41	7,4	6,89E ⁻⁷	7,3	6,89E ⁻⁷
46	42 e 43	7,2	7,08E ⁻⁷	7,2	7,08E ⁻⁷
52	44 e 45	7,1	7,18E ⁻⁷	6,9	7,39E ⁻⁷
58	46 e 47	6,7	7,61E ⁻⁷	6,9	7,39E ⁻⁷
64	48 e 49	7,1	7,18E ⁻⁷	6,8	7,5E ⁻⁷
70	50 e 51	6,5	7,85E ⁻⁷	6,7	7,61E ⁻⁷
76	52 e 53	6,9	7,39E ⁻⁷	6,9	7,39E ⁻⁷
82	54 e 55	6,8	7,5E ⁻⁷	7,2	7,08E ⁻⁷
88	56 e 57	7,6	6,71E ⁻⁷	7,6	6,71E ⁻⁷

94	58 e 59	7,6	$6,71E^{-7}$	7,6	$6,71E^{-7}$
100	60 e 61	7,7	$6,62E^{-7}$	7,8	$6,62E^{-7}$

A segunda forma que foi escolhida para representar os dados obtidos foi através de um gráfico onde se utilizaram os dados de impedância relativos aos testes de EIS realizados com a bateria descarregada. Foram utilizados os valores de impedância dos testes realizados com a bateria descarregada pois o primeiro teste EIS foi realizado antes do primeiro carregamento e esse valor é importante para mostrar a evolução da impedância com o decorrer do número de ciclos sendo possível demonstrar a impedância inicial antes de qualquer carregamento e a sua diminuição após o primeiro carregamento.

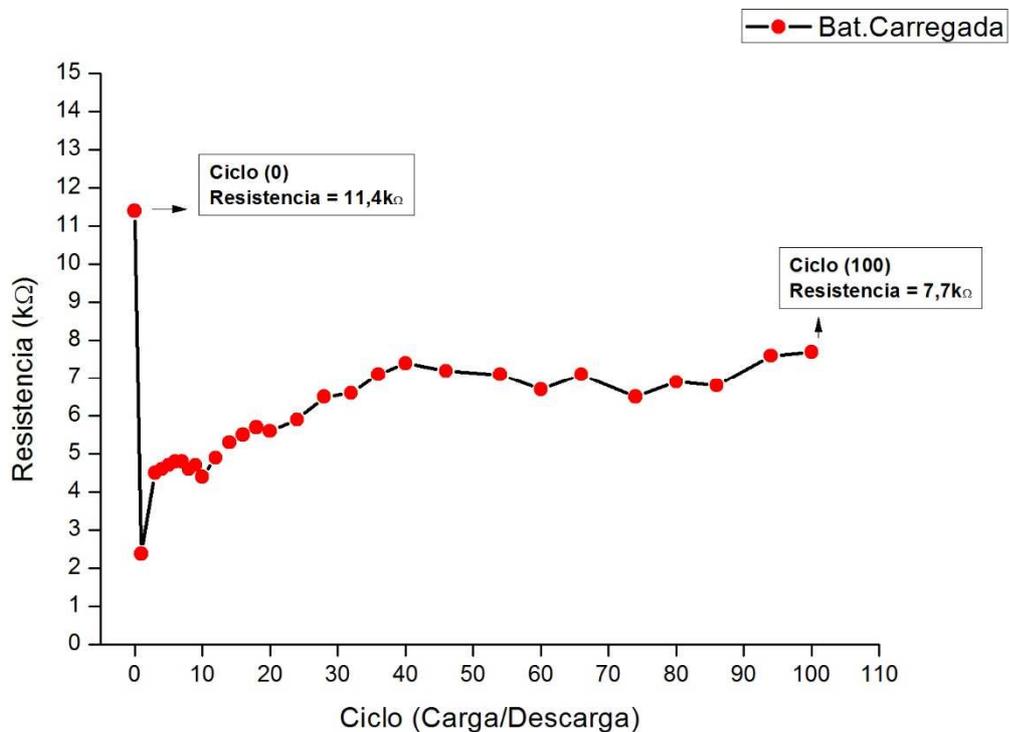


Gráfico 16 - Evolução do valor da impedância com o número de ciclos de carga/descarga.

Através da Tabela 22 e do Gráfico 16 é possível detetar uma diminuição muito acentuada do valor da impedância após o primeiro carregamento. A elevada impedância registada antes do primeiro carregamento poderá estar relacionado com o facto do primeiro carregamento e consequente remoção de lítio do cátodo. O primeiro ciclo de carga/descarga tem um efeito de reorganizar o material tornando o material mais estável

em relação a valores de impedância. No *datasheet* da bateria apenas é fornecido o valor de impedância do 2º ciclo o que poderá ter origem nesta questão. Outra questão que poderá influenciar o valor de impedância inicial pode ser o facto de a bateria ter um valor muito reduzido de tensão (ordem dos 100 mV) de forma a estar preparada para ser sujeita aos processos de soldadura industriais [101]. Comparando com o *datasheet* (Tabela 23), é possível verificar que os valores obtidos estão dentro dos intervalos indicados o que demonstra que o teste de EIS foi bem realizado.

Tabela 23 - Comparação entre valores obtidos (ou aproximações) e valores do *datasheet* da bateria.

	Impedância (kΩ)		Tempo Carregamento 80 % (min)	
	2ºCiclo	1000ºCiclo	2ªCarga	1000ªCarga
DataSheet	2,8 ↔ 4,5	13 ↔ 20	10 ↔ 22	45 ↔ 70
Gamry	4	15,8*	12,3	23**

* 1-O Valor teve origem numa aproximação, o valor real mais próximo que se obteve foi o do ciclo 100 com o valor de 7,7 kΩ.

** 1 - O valor é respetivo ao ciclo 100.

6.3.3. Voltametria Cíclica

O teste de voltametria cíclica foi realizado porque através deste teste é possível obter informação relativa à reversibilidade da bateria. Foram realizados 15 testes de voltametria cíclica onde se variou o valor do *Step Size*, desde 0,01 até 1. Foram realizados vários testes pois o valor de *Step Size* influencia bastante o resultado final, sendo necessário verificar qual o valor deste parâmetro que permite verificar se a bateria em questão é ou não reversível.

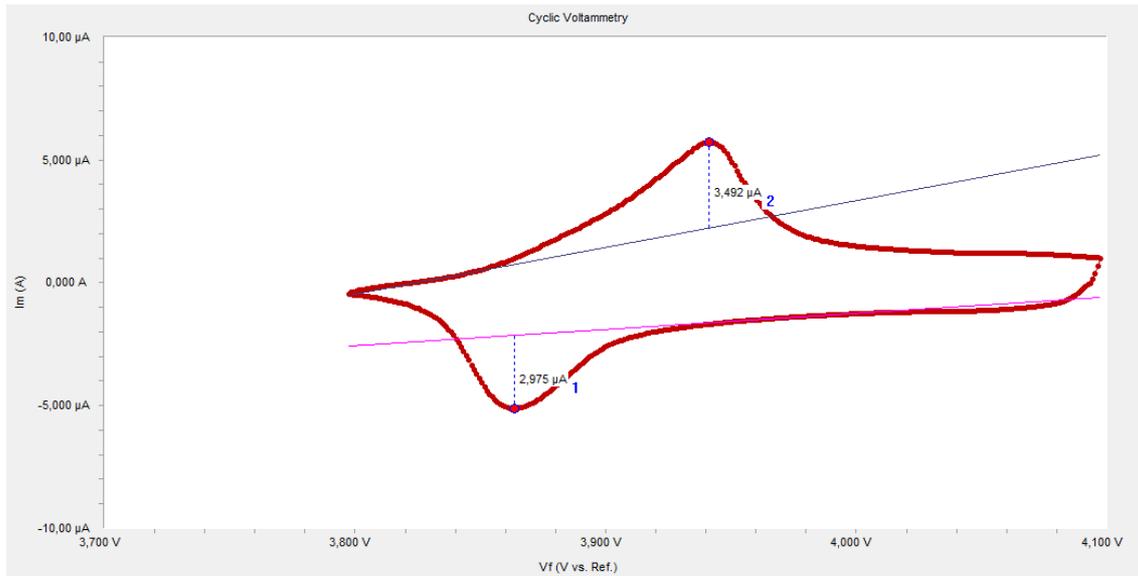


Figura 51. Resultado do teste de voltametria cíclica.

Comparado o gráfico com os gráficos tipo (Figura 28) que se podem obter através de um teste de voltametria cíclica é possível perceber que se esta perante um processo quasi-reversível face às características do gráfico obtido, tais como: afastamento dos picos de corrente e assimetria entre eles. O facto de o teste de voltametria cíclica ter sido realizado no final dos 100 ciclos de carga e descarga acrescido do facto de se ter realizado muitos testes EIS pode ter originado que a bateria tenha perdido algumas das suas propriedades, resultando no gráfico da Figura 51, ou seja, que a bateria já não demonstra ser totalmente reversível.



6.4. Plano de testes

Para realizar uma caracterização de uma bateria em estado sólido a ser produzida, é necessário a elaboração de um plano de testes que antevêja, quais os testes necessários e quais os valores dos parâmetros a utilizar em cada um dos testes.

A elaboração de um plano de teste permite que com maior eficácia e rapidez se consiga caracterizar a bateria, reduzindo a margem de erro de cada um dos testes e automatizando toda a serie de testes necessários.

Na caracterização da bateria será empregue todo o conhecimento que se obteve do estudo das técnicas de análise, dos testes realizados à bateria *Cymbet CBC012-D5C* e das alterações realizadas ao *software* do equipamento *Gamry 600*. O objetivo principal do plano de testes é o de verificar qual a capacidade da bateria, qual a evolução da capacidade com os ciclos de carga e descarga, qual o comportamento da impedância ao longo dos ciclos de carga e descarga de forma a obter uma evolução da condutividade e por fim aplicar a técnica de voltametria cíclica para comprovar a reversibilidade da bateria.

A primeira etapa a realizar no plano de testes é o carregamento da bateria em tensão (cronoamperometria), de forma a obter através do *software Framework* do equipamento de caracterização *Gamry 600*, o valor da capacidade da bateria, sendo possível desta forma calcular quais os valores de corrente que serão utilizados na descarga da bateria. Após a obtenção destes valores é possível passar à segunda fase da caracterização onde se irá avaliar o comportamento da bateria ao longo dos ciclos de carga e descarga realizando inicialmente 10 ciclos de forma a aferir a condição da bateria. Se o resultado destes 10 primeiros ciclos mostrar bons resultados será possível a realização de mais ciclos de forma a estudar de forma mais aprofundada o seu comportamento. Em relação aos ciclos de EIS será necessário a utilização de uma bateria nova de forma a ser possível estudar a variação da impedância nos primeiros ciclos de carga e descarga. O plano a seguir no estudo EIS deverá seguir o que foi aplicado à bateria *Cymbet* desta bateria.



Os valores dos parâmetros que deverão ser usados:

Tabela 24. Valores utilizados nas diferentes técnicas de caracterização.

Cronoamperometria	Tensão (V)	Imáx (mA)	Imin (μA)	Área (cm²)	Tempo
Valores	4,1	1	1,2	1	-
Cronopotenciometria	IDescarga (μA)	Umax (V)	Umin (V)	Área (cm²)	Tempo
Valores	(*)	4,1	3,9	1	-
Delay	Tempo (min)				
Valores	20				
Técnica	AC rms (mV)	Freq.Inicial (kHz)	Freq.Final (mHz)	Área (cm²)	Técnica
EIS	10	100	5	1	EIS

(*) – Valor a calcular na primeira parte do plano de testes

7. CONCLUSÕES

O trabalho realizado nesta dissertação consistiu no desenho e fabrico de uma célula de impedância dedicada à análise de amostras produzidas no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1 da Universidade do Minho. Verificação do comportamento térmico da célula assim como testar quais os melhores parâmetros e formas de obter as temperaturas desejadas de forma estável o mais rápido possível.

Depois de se conseguir otimizar os controlos da temperatura na célula de impedância realizaram-se testes a um material polimérico de forma a efetuar uma comparação entre os valores obtidos na célula de impedância e os valores obtidos no equipamento do Laboratório sediado no pólo de Gualtar. Verificou-se que embora exista uma diferença entre os valores obtidos com a célula que foi desenhada e fabricada com a do laboratório de Braga, essa diferença é proporcional ao aumento e diminuição dos valores obtidos o que demonstra que o teste foi bem realizado, ficando apenas como variável não controlada a pressão que é aplicada pelo contacto na amostra. Relativamente ao desenho da célula pode concluir-se que em termos de manuseamento ainda há questões a melhorar, sendo que o objetivo de facilitar o seu manuseamento no interior da camara de luvas não foi totalmente atingido devido à necessidade de utilização de múltiplas caixas (tanto para o seu suporte como para isolamento térmico), que origina o desperdício de algum tempo (1 hora) para a troca de amostras.

Terminado o trabalho referente à célula de impedância iniciaram-se trabalhos na alteração dos *Scripts* de cronoamperometria e cronopotenciometria de forma a possibilitar o seu controlo com base em tensões e correntes desejadas pelo utilizador. Sendo possível desta forma o uso destas técnicas na ferramenta *Sequence Wizard*, tornando possível a realização de testes de longa duração e de forma autónoma. Os testes realizados às alterações efetuadas nos *Scripts* demonstraram que estas foram realizadas de forma correta permitindo o seu uso na análise à bateria em estado sólido *Cymbet CBC012-D5C*.

A análise à bateria *Cymbet CBC015-D5C* foi outro dos trabalhos realizados nesta dissertação e teve como objetivo o estudo e verificação do modo de funcionamento das técnicas de caracterização cronoamperometria, cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica assim como perceber qual a melhor forma de as aplicar a baterias em estado sólido. Deste estudo foi possível obter informação tanto



do funcionamento da bateria como das técnicas que foram utilizadas. Concluiu-se que o método de carregamento de uma bateria em estado sólido é realizada utilizando a técnica cronoamperometria (apenas em tensão) e que após o seu carregamento é necessário esperar um determinado período de tempo (tempo de relaxação) até ser possível efetuar testes de forma correta. Foram ainda obtidos dados relativos a valores de impedância sendo possível perceber qual a evolução da impedância ao longo do número de ciclos de carga e descarga principalmente nos primeiros ciclos onde essa variação é mais notória.

Para finalizar podemos concluir que os trabalhos realizados no decorrer desta dissertação irão permitir que no futuro sejam aplicados na análise e caracterização de baterias de filme fino a serem produzidas no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1, utilizando o plano de testes que foi criado com a ajuda dos restantes trabalhos que foram anteriormente enunciados.

7.1. Considerações finais

O trabalho realizado nesta dissertação abordou diferentes áreas de conhecimento desde o desenho em *SolidWorks* para fabrico de uma célula de impedância, otimização de controlo de temperatura, reprogramação de *Scripts*, e análise de uma bateria em estado sólido (*Cymbet CBC012-D5C*).

O trabalho realizado tem a vantagem de se complementar apesar de ter abordado áreas distintas. A alteração dos *Scripts* possibilita um melhor estudo da bateria *Cymbet 012-D5C* e o conhecimento obtido das técnicas de análise pode ser utilizado na análise de amostras na célula de impedância.

7.2. Trabalho futuro

Propõe-se uma nova alteração ao *Script* da espectroscopia de impedância eletroquímica para que esta obtenha a partir da entrada de termopar do equipamento *Gamry 600* o valor de temperatura durante o teste de EIS. A recolha do valor da temperatura durante a análise EIS possibilita a verificação se a temperatura teve influência no resultado da análise EIS obtida.



Outra das propostas passa pela análise de uma amostra de LiPON com diferentes espessuras na célula de impedância e comparar com resultado de análises às amostras anteriormente analisadas no laboratório de Braga.

Para melhorar a célula de impedância deve-se melhorar algumas das partes da célula de forma a facilitar o seu manuseamento diminuindo desta forma o tempo na substituição das amostras. Outro dos melhoramentos que devem ser feitos na célula de impedância é o de tentar inserir um sensor de pressão para que seja possível controlar a pressão que é exercida na operação de aperto da amostra no interior da célula. Este aspeto demonstrou ter algum impacto no resultado obtido nos testes de EIS realizados.

Por fim sugere-se a aplicação do trabalho desenvolvido numa bateria de filme fino a ser produzida no Micro Fabrication and Systems Integration Lab. Room 1. Devem ser produzidas amostras no decorrer das deposições decorrentes do fabrico da bateria de filme fino para que estas possam ser analisadas na célula de impedância. Depois de concluído o fabrico da bateria deve proceder-se à análise da bateria utilizando o plano de testes desenvolvido no Plano de testes. Com estes trabalho será possível ter uma caracterização mais profunda e correta que as anteriores e obter um melhor conhecimento sobre a qualidade da bateria produzida.





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Piccolino, “The bicentennial of the Voltaic battery (1800–2000): the artificial electric organ,” *Trends Neurosci.*, vol. 23, no. 4, pp. 147–151, Apr. 2000.
- [2] N. J. Dudney and B. J. Neudecker, “Solid state thin-film lithium battery systems,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 479–482, Oct. 1999.
- [3] W. H. . Armytage, *French Influence on English Education*. 1968.
- [4] I. Lindell, *The Long History of Electricity Table of Contents*. 2009.
- [5] H. Images, “Heritage Images.” [Online]. Available: <http://www.heritage-images.com/Preview/PreviewPage.aspx?id=2502073&pricing=true&licenseType=RM>.
- [6] “Ideias Fora da Caixa.” [Online]. Available: <http://marianaplorenzo.com/2010/10/10/o-lado-positivo-da-pilha---parte-i-historico-e-situacao-atual/>.
- [7] D. Darling, “The Worlds of David Darling.” [Online]. Available: http://www.daviddarling.info/encyclopedia/H/history_of_electricity.html.
- [8] I. Buchmann, *Batteries in a Portable World*, Second Edi. Cadex Electronics Ind., 2001.
- [9] P. E. Pierre R. Roberge, PhD, “Corrosion Doctors.” [Online]. Available: <http://corrosion-doctors.org/Biographies/DaniellBio.htm>. [Accessed: 02-Dec-2013].
- [10] Henry Schlesinger, *The battery: How Portable Power Sparked A Technological Revolution*. 2010.
- [11] S. Institution, “Fuel Cell Origins.” [Online]. Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm>.
- [12] P. Kurzweil, “Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 14, pp. 4424–4434, Jul. 2010.
- [13] Wikienergia, “wikienergia.” [Online]. Available: http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Georges_Leclanché. [Accessed: 04-Dec-2013].



- [14] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, and R. V. Kumar, *High energy density lithium batteries*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, p. 257.
- [15] P. P. L. R. and P. H. L. N. Valer Pop, Henk Jan Bergveld, Dmitry Danilov, *Battery Management Systems - Accurate State-of-Charge Indication for Battery-Powered Applications (Philips Research Book Series)*. .
- [16] D. McLellan, “Lewis Urry, 77; Inventor Created the Long-Life Alkaline Battery,” *Los Angeles Times*, 2004. [Online]. Available: <http://articles.latimes.com/2004/oct/25/local/me-urry25>. [Accessed: 06-Dec-2013].
- [17] L. Ion and R. Batteries, “Technical Handbook 1.”
- [18] J. Goodenough and U. S, “John Bannister Goodenough,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 16, p. 6630, Aug. 2011.
- [19] M. S. Whittingham, “Lithium batteries and cathode materials.,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–301, Oct. 2004.
- [20] C. Murray, “John Goodenough: Li-ion work kick-starts mobile revolution,” *EE Times*, 2012. [Online]. Available: http://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1266277.
- [21] J. J. Klaassen, “(12) United States Patent,” 2004.
- [22] J.kawamura, “Thin Film Batteries,” *Solid State Ionics Batter.*, pp. 64–72, 2005.
- [23] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, and S.-J. Yoon, “Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 8–9, pp. 1913–1942, Aug. 2008.
- [24] I. Seo and S. W. Martin, “New Developments in Solid Electrolytes for Thin-Film Lithium Batteries,” no. 1.
- [25] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, “Thin-film lithium and lithium-ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 33–45, Nov. 2000.
- [26] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang, “Lithium metal anodes for rechargeable batteries,” *Energy Environ. Sci.*, 2014.
- [27] E. Venere, “Analytical theory may bring improvements to lithium-ion batteries,” 2012. [Online]. Available: <http://www.purdue.edu/newsroom/releases/2013/Q1/analytical-theory-may-bring-improvements-to-lithium-ion-batteries.html>. [Accessed: 10-Jan-2014].



- [28] E. De Engenharia, “João Filipe Rodrigues Ribeiro Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido,” 2010.
- [29] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, “Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries.,” *Nature*, vol. 407, no. 6803, pp. 496–9, Sep. 2000.
- [30] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, “‘Lithium-free’ thin-film battery with in situ plated Li anode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 2, p. 517, 2000.
- [31] “Cymbet.” [Online]. Available: <http://www.cymbet.com/>. [Accessed: 26-Feb-2014].
- [32] “<http://www.digikey.com/>.” [Online]. Available: <http://www.digikey.com/product-search/en?FV=fff40006,fffc0480&mnonly=0&newproducts=0&ColumnSort=33&page=1&stock=0&pbfree=0&rohs=0&chp=0&quantity=&ptm=0&fid=0&pageSize=25>. [Accessed: 26-Feb-2014].
- [33] I. P. Solutions, “THI NERGY™ MEC101,” 2010.
- [34] “Ilika.” [Online]. Available: [http://www.ilika.com/World first for Ilika solid state battery.aspx](http://www.ilika.com/World%20first%20for%20Ilika%20solid%20state%20battery.aspx). [Accessed: 26-Feb-2014].
- [35] A. Brazier, L. Dupont, L. Dantras-Laffont, N. Kuwata, J. Kawamura, and J.-M. Tarascon, “First cross-section observation of an all solid-state lithium-ion ‘nanobattery’ by transmission electron microscopy,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 6, pp. 2352–2359, Mar. 2008.
- [36] B. Wang, “Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 10, p. 3203, 1996.
- [37] R. A. S. G. Batista, “Fabrico e Caraterização de Baterias Recarregáveis de Lítio em Estado Sólido,” Universidade do Minho, 2011.
- [38] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, and S. a. Hackney, “Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 1, p. 59, 2000.
- [39] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, and D. Guy-Bouyssou, “Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10289–10296, Dec. 2011.
- [40] N. J. Dudney, “Solid-state thin-film rechargeable batteries,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 116, no. 3, pp. 245–249, Feb. 2005.



- [41] F. Wendler, P. Buschel, O. Kanoun, J. Schadewald, C. C. B. Bufon, and O. G. Schmidt, "Impedance spectroscopy in solid state electrolyte characterization," *Int. Multi-Conference Syst. Signals Devices*, pp. 1–4, Mar. 2012.
- [42] R. E. Measurement, "PHE200 □ Physical Electrochemistry Software," 2000.
- [43] Y. Liu, S. Gorgutsa, C. Santato, and M. Skorobogatiy, "Flexible, Solid Electrolyte-Based Lithium Battery Composed of LiFePO₄ Cathode and Li₄Ti₅O₁₂ Anode for Applications in Smart Textiles," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, p. A349, 2012.
- [44] M. Root, "The TAB Battery Book: An In-depth Guide to Construction, Design, and Use," 2010.
- [45] D. Linden and T. Reddy, "Handbook of batteries," *New York*, 2002.
- [46] C. Vincent, "Modern batteries, An Introduction to Electrochemical Power Sources," 1984.
- [47] C. D. Rahn and C. Wang, *BATTERY SYSTEMS ENGINEERING BATTERY SYSTEMS*. .
- [48] M. I. T. Electric and V. Team, "A Guide to Understanding Battery Specifications, MIT Electric Vehicle Team," no. December, 2008.
- [49] S. Zhao, Z. Fu, and Q. Qin, "A solid-state electrolyte lithium phosphorus oxynitride film prepared by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1–2, pp. 108–113, Aug. 2002.
- [50] N. J. Dudney, "Thin film micro-batteries," *Electrochem. Soc. Interface • Fall 2008*, vol. 17, no. 3, pp. 44–48, 2008.
- [51] J. F. Ribeiro, R. Sousa, J. P. Carmo, L. M. Gonçalves, M. F. Silva, M. M. Silva, and J. H. Correia, "Enhanced solid-state electrolytes made of lithium phosphorous oxynitride films," *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 85–89, Sep. 2012.
- [52] D. Linden and T. Reddy, *Handbook of batteries*. 2002.
- [53] N. Ariel, "Integrated thin film batteries on silicon," Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [54] M. Root, *The TABTM Battery Book*. 2011.
- [55] N. Ariel, "Integrated thin film batteries on silicon," Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [56] Robert A. Huggins, *Advanced Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2009.



- [57] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density," *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, no. 6, pp. 783–789, Jun. 1980.
- [58] "Capítulo 8."
- [59] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, and S.-J. Yoon, "Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 8–9, pp. 1913–1942, Aug. 2008.
- [60] M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, and B. Kaplan, "Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of LiMn₂O₄ positive and V₂O₅ negative electrodes," *J. Power Sources*, vol. 97–98, pp. 798–800, Jul. 2001.
- [61] H. Xia, L. Lu, and G. Ceder, "Growth and Characterization of LiCoO₂ Thin Films for Microbatteries."
- [62] M. W. Westf and P. Chemistry, "Priority Programme 1473 : ., Materials with New Design for Improved Lithium Ion Batteries – WeNDeLIB ""."
- [63] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, and R. V. Kumar, *High energy density lithium batteries*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, p. 257.
- [64] F. Munoz, a Duran, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, and a Rodrigues, "Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 15–16, pp. 574–579, Jun. 2008.
- [65] N. J. Dudney, "Thin Film Micro-Batteries," 2008.
- [66] K. Senevirathne, C. S. Day, M. D. Gross, A. Lachgar, and N. a. W. Holzwarth, "A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure," *Solid State Ionics*, vol. 233, pp. 95–101, Feb. 2013.
- [67] W. H. Meyer, "Polymer electrolytes for lithium-ion batteries.," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 439–48, Apr. 1998.
- [68] D. Larcher, S. Beattie, and M. Morcrette, "Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, 2007.
- [69] J. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [70] "Capítulo 2." [Online]. Available: [http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/3/Capítulo 2.pdf](http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/3/Capítulo%202.pdf).



- [71] “Técnicas de caracterização de materiais.” [Online]. Available: http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material/didatico/tm264_Selecao_Materiais/2010/2010_2/CVD_PVD_2.doc.
- [72] D. M. Mattox, *Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing - Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control* by. New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- [73] P. Tatsch, “Deposição de Filmes Finos,” *V Of. Microeletrônica*, 2000.
- [74] “Deposição física de Vapores / Pulverização,” pp. 4–14.
- [75] H. Felinto and N. Figura, “Materiais e procedimentos experimentais,” vol. 3.
- [76] “Método Experimental.” [Online]. Available: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0210613_06_cap_03.pdf.
- [77] N. Correia, “Produção e caracterização de dispositivos electrocrómicos em substratos à base de celulose,” Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2008.
- [78] J. L. Souquet and M. Duclot, “Thin film lithium batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 3, pp. 375–379, 2002.
- [79] N. J. Dudney, “Nanocrystalline $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ cathodes for solid-State thin-film rechargeable lithium batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 7, p. 2455, 1999.
- [80] L. Pereira, “Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTS,” 2008.
- [81] “TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS.” [Online]. Available: http://www.univasf.edu.br/~joseamerico.moura/index_arquivos/Cap3.pdf.
- [82] M. M. Jakas, “Transport theories of sputtering,” *Philos. Trans. R. Soc. London A*, vol. 362, no. 1814, pp. 139–56, Jan. 2004.
- [83] “Capítulo 1.” [Online]. Available: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/6/5-CAP1.pdf>.
- [84] J. Moura, “Filmes Nanométricos de FeN e AlN Crescidos por Sputtering e Aplicações do Efeito Peltier,” Universidade Federal do rio Grande do Norte, 2010.
- [85] C. Andrade, “Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos TiAlSiN efectuados por PVD,” 2008.
- [86] “Wikipwsia.” [Online]. Available: http://it.wikipedia.org/wiki/Polverizzazione_catodica.



- [87] E. Pinto, “Novos materiais nanoestruturados para aplicações electroquímicas,” Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010.
- [88] J. R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy,” vol. 20, pp. 289–305, 1992.
- [89] A. Santos, “Estudos de adsorção de fosfatidilcolinas em interfaces ar-água e líquido-líquido polarizadas,” 2003.
- [90] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Second Edi. Wiley, 2005.
- [91] T. Advantages and A. T. Note, “Application Note AC-1 Subject : Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Overview.”
- [92] M. J. C. Plancha, “Electrólitos Poliméricos para Sistemas Electroquímicos de Energia,” Instituto SuperiorTécnico, 2008.
- [93] R. Augusta and Z. Armond, “Estudo de Eletrólitos Poliméricos a base de Poliéter por Espectroscopia Raman , Análise Térmica e Condutividade Iônica Estudo de Eletrólitos Poliméricos a base de Poliéter por Espectroscopia Raman , Análise Térmica e Condutividade Iônica.”
- [94] G. Instruments, “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,” no. 1. 2006.
- [95] T. L. Kulova, a. M. Skundin, Y. V. Pleskov, E. I. Terukov, and O. I. Kon’kov, “Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 600, no. 1, pp. 217–225, Feb. 2007.
- [96] W. F. Pacheco, F. S. Semaan, and V. G. K. De Almeida, “Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Abstract : The present work presents a simple and didactic approach regarding some Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos,” vol. 5, no. 4, pp. 516–537, 2013.
- [97] S. Isabel, D. Marcos, and R. Cient, “Avaliação da actividade electroquímica em cogumelos silvestres comestíveis,” 2008.
- [98] G. Instruments, “Programming Reference for Explain.” [Online]. Available: <http://www.gamry.com/application-notes/programming-reference-for-explain/>. [Accessed: 11-Mar-2014].
- [99] B. Martin Lange (Lokeren, BE) Christophe Degraer (Merelbeke and R. more: <Http://www.faqs.org/patents/app/20100104942#ixzz30BzRgdE9>, “SUBSTRATE FOR LITHIUM THIN FILM BATTERY,” .
- [100] H. Grewal, “Li-Ion Battery Charger solution using the MSP430,” no. December, pp. 1–8, 2005.



- [101] “Cymbet EnerChip™ Smart Solid State Batteries Product Overview and User Guide.”
- [102] N. J. Dudney, J. B. Bates, C. D. Evans, and F. X. Hart, “Hysteresis in Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries,” no. April, 1999.