



PRODUÇÃO DE SEPARADORES DE BATERIAS DE ÍON LÍTIO

Baldissera, R. F.^{1,2}, Henriques, M. E. P.¹, Ligabue, R. A.^{1,2}, Pires, M. J. R.^{1,2}

1 - Escola Politécnica, 2 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Av. Ipiranga 6681, Porto Alegre, CEP 90619-900, RS.

mpires@pucrs.br

RESUMO

Os separadores são parte essencial para a segurança e eficiência de baterias. Em geral são constituídos de membranas microporosas, onde o íon lítio pode migrar entre ânodo e cátodo sem causar um curto-circuito na bateria. Os separadores são fabricados em geral utilizando polímeros como polipropileno (PP), PE, PVC, PVDF, entre outros, por diferentes métodos de fabricação. O objetivo desse trabalho é fabricar separadores utilizando PP contendo cargas (zeólita e óxido de grafeno) num processamento a seco por alongamento mecânico do polipropileno. O alongamento utilizado nos testes foi de 0.5 até 60 mm/min em temperaturas de 25 até 120°C. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que ocorre a formação de poros, porém a carga zeólita mostra uma formação diferente se comparado a utilização de óxido de grafeno ou agente β nucleante.

Palavras-chave: Bateria íon lítio, Separadores, Alongamento, Fase β .

INTRODUÇÃO

Separadores para baterias de íon lítio são parte essencial para a segurança e eficiência da bateria, podendo ser feitos de inúmeros polímeros (polipropileno, polietileno, PVC, poliimida, celulose, etc) e materiais compósitos (zeólitas, sílica ou óxido de grafeno junto com a matriz polimérica como PVDF). Esses separadores são membranas microporosas, onde o íon lítio consegue ser transportado entre ânodo e cátodo sem causar um curto-circuito na bateria (MUN & WON, 2021; MURALI, BANIHASHEMI & LIN, 2023; ZHANG et al., 2016).

A produção de separadores de polipropileno isotático (PPi) com microporos pode ser feita a partir de dois métodos, o método úmido, onde é adicionado um agente porogênico dissolvido no polímero, após lavagem remove-se o agente restando somente os poros; no método seco, o polímero é submetido a um alongamento que causa a deformação e formação dos microporos (MUN e WON, 2021). O método úmido é mais oneroso e produzem efluentes, enquanto o método seco é o mais utilizado devido a facilidade de implementação em uma linha de produção. Entretanto, na produção do separador de PP é necessário assegurar a mudança de fase α para

β , o que facilita a formação dos poros e melhora as propriedades mecânicas como resistência ao impacto (VARGA, 2002).

O alongamento necessário para a formação dos poros pode ser feito de duas formas, uniaxial ou biaxial, sendo que o biaxial pode ser realizado simultâneo ou sequencial. No processo simultâneo o filme polimérico é alongado em duas direções ao mesmo tempo, direção da máquina extrusora (*Machine Direction MD*) e a direção transversal (*Transversal Direction TD*) (MUN & WON, 2021). No processo sequencial o alongamento ocorre em etapas. Ambos os processos podem ocorrer sob aquecimento para facilitar o alongamento (CAPT et al., 2003; MUN e WON, 2021). Na Tabela 1 são mostrados diversos estudos utilizando esses processos.

Para geração dos poros nos filmes por alongamento é necessário controlar três parâmetros, temperatura, percentual de alongamento e velocidade de estiramento. Esses parâmetros apresentam grandes variações entre os trabalhos de literatura (Tabela 1) indicando que não existem um procedimento padrão.

Tabela 1. Tipos e condições utilizadas no alongamento de filmes de PP na direção da máquina (MD) e direção transversal (TD).

Alongamento	Sentido MD		Sentido TD		Velocidade	Referência
	Temp. °C	Alongamento %	Temp. °C	Alongamento %		
Uniaxial	25	40	-	-	-	(SADEGHI, AJJI & CARREAU, 2007)
	100	40	-	-	-	"
	25	35	-	-	50 mm/min	(SAFFAR et al., 2014)
	140	60	-	-	50 mm/min	"
	100	50 a 200	-	-	50 mm/min	(DAI et al., 2016)
	25	35	-	-	100 mm/min	(WANG et al., 2017)
	130	60	-	-	50 mm/min	"
Biaxial Simultâneo	155	100	155	100	-	(CAPT et al., 2003)
	155	317,65	155	317,65	50 mm/s	(BEHRENDT et al., 2006)
	140	300	140	300	2 %/s	(DING et al., 2019)
	130	300	130	300	5 %/s	(DING et al., 2022)
	100	173	100	173	2 %/s	(DING et al., 2019)
Biaxial Sequencial	100	300	140	300	2 %/s	"

Dentro deste contexto, o objetivo desse trabalho é produzir, em escala laboratorial e com equipamentos simples, separadores de polipropileno contendo cargas como zeólita e óxido de grafeno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes precursores

Os filmes utilizados nesse estudo foram preparados utilizando polipropileno isotático (PPI, Proxess H33, Braskem) por prensagem a quente, utilizando agente nucleante e diferentes cargas (óxido de grafeno e zeólita 4A). Os métodos de preparação e a caracterização desses filmes estão descritos em BALDISSERA et al. (2024). Foram escolhidos três filmes que apresentaram as melhores características (homogeneidade e melhor distribuição de cargas) e elevada formação de fase β . As características e métodos de preparação desses filmes estão descritos no Tabela 2.

Tabela 2. Características e métodos de preparação dos filmes de polipropileno (PP) contendo agente beta nucleante (1%, pimelato de cálcio) e as cargas (zeólita 4 A – ZA; óxido de grafeno - OG).

Código	Método de preparação	Carga tipo	Carga (%)	Cristalinidade (%)	Fase Beta $k\beta$ (%)
PP	Solução etanólica de estearato de cálcio e ácido pimélico.	-	0	46,4	94,3
PP_ZA	Suspensão etanólica de estearato de cálcio, ácido pimélico e zeólita 4A (5%).	ZA	5	46,9	96,1
PP_OG	Suspensão etanólica de estearato de cálcio, ácido pimélico e óxido de grafeno (0,5%).	OG	0,5	47,8	94,6

Dispositivo de alongamento

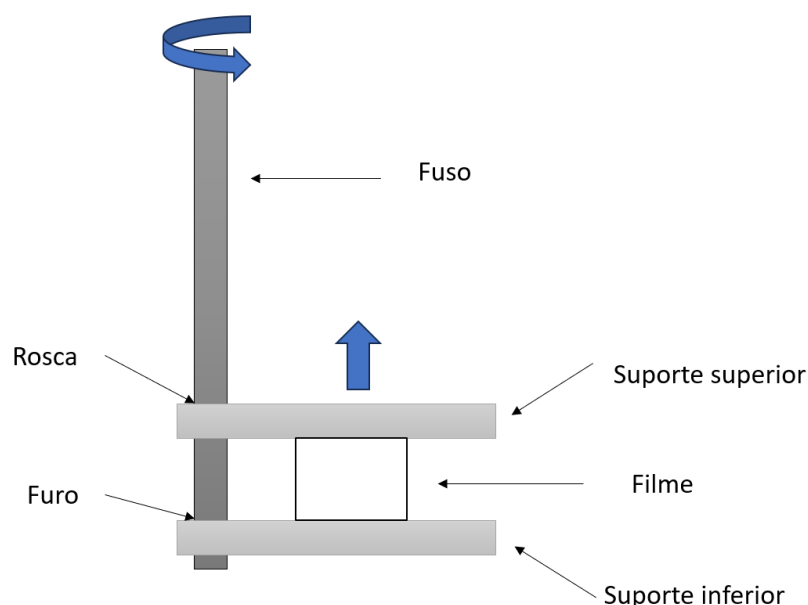
Foi construído um dispositivo baseado em máquina de teste universal, adaptado do trabalho de DING et al. (2019), com uma câmara ambiental para controle de temperatura. O dispositivo foi projetado pelos autores e a fabricação foi feita no Centro de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico da PUCRS (IDEIA).

Na Figura 1 é mostrado um esquema básico do dispositivo que consiste de um fuso, acoplado a um motor de passo, montado no suporte superior com a mesma rosca do fuso. Ao se girar o fuso um movimento linear gera um alongamento no filme que é fixado nos suportes inferior e superior.

Parte do dispositivo (suportes e fuso) foi colocado dentro de uma estufa e o motor de passo e os controladores foram montados na parte externa, evitando o aquecimento da parte sensível ao calor. O motor de passo é controlado por um

microcontrolador EPS32, esse se comunica por um cabo USB com o computador, onde uma interface é instalada para controle de velocidade e direção.

Figura 1. Esquema simplificado do dispositivo desenvolvido para o alongamento controlado dos filmes de PP visando a formação de poros.



Condições de processo de alongamento

Foram feitos alongamentos uniaxiais ou biaxiais sequenciais, pois são de mais fácil implementação. As velocidades testadas foram de 0,5 a 60 mm/min em temperaturas de 25 a 100°C. Alongamentos variaram dependendo do comportamento do filme, entre 30 e 150 %.

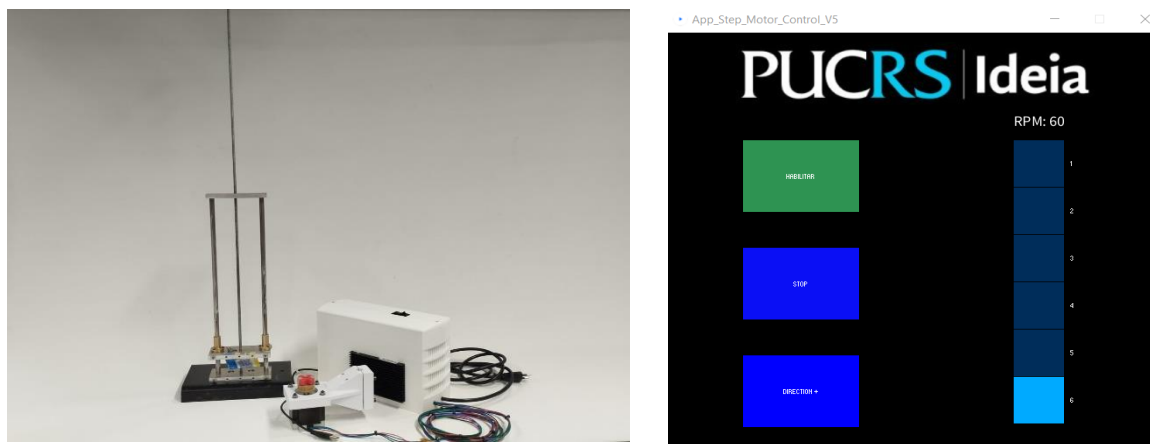
Caracterização das membranas microporosas

A análise morfológica, para observar defeitos e formação de poros na preparação de filmes de PPI, foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Microscópio Inspect 50 FEI). As amostras foram depositadas em stub com auxílio de uma fita adesiva de carbono e metalizada com ouro duas vezes para aumentar a condutividade do material na análise e aumentar resistência do material ao feixe de elétrons, possibilitando magnificação maior e melhor visualização dos poros. Foi utilizado feixe de elétrons de 20kV com magnificação de 500 até 160.000 vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são apresentadas imagens da última versão do dispositivo para o alongamento. Microcontrolador, driver e motor ficam a uma distância segura da estufa, sem sofrer efeitos do calor. Testes mostraram que o deslocamento foi de acordo com a rotação do motor em uma relação 1:1. Esse comportamento era esperado para um fuso com rosca M6 (passo de 1 mm), não sendo necessário o uso de um sensor encoder para garantir a medida de rotação e deslocamento.

Figura 2. Protótipo para alongamento de filmes e o software de controle



A Tabela 3 apresenta os resultados da formação de poros em função das variáveis estudadas no processo de alongamento. Se percebe que filmes finos PP1 (30 a 40 μm) precisam de velocidades lentas (0,5 a 10 mm/min) se comparados aos dados de literatura (> 50 mm/min, ver Tabela 1). Não foi possível obter alongamentos maiores (200 a 300%) como mostrados em alguns trabalhos de literatura (Tabela 2), devido ao rompimento dos filmes testados. Apesar do alongamento obtido ser menor (30 a 50%) houve formação de poros.

Entretanto filmes mais espessos (100 μm , Tabela 3) sofreram alongamentos, sem ruptura, até 150% à 60°C e velocidade de 2 mm/min. A velocidade usada foi abaixo daquelas descritas na Tabela 2, mas a temperatura e alongamento foram semelhantes.

Tabela 3. Resultados dos testes de alongamento (uniaxial e biaxial) para diferentes temperaturas, velocidades e percentuais de alongamento.

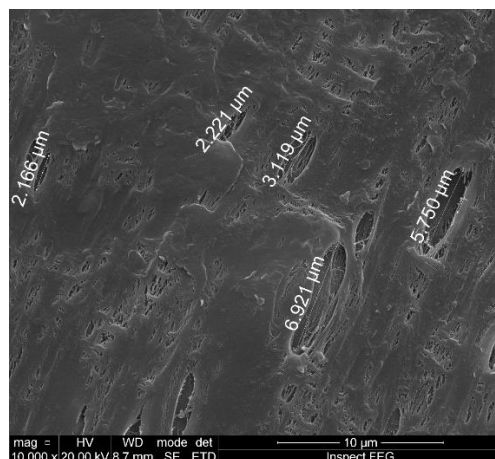
Amostra	Temp. °C	Veloc. mm/min	Alongamento %	Resultado
PP 1	25	0,5	30	Formação de poros e furos
(Espessura 30-40 µm)	25	2	30	Formação de poros e furos
	25	10	30	Formação de poros e furos
	60	2	50	Formação de poros e furos
	60	0,5	100	Ruptura
	60	2	100	Formação de poros e furos
PP 2 (Espessura 100 µm)	60	60	200	Ruptura
	60	0,5	200	Ruptura
	60	20	200	Ruptura
PP_OG 2	60	2	100	Formação de poros e furos
PP_ZA 2	60	2	150	Formação de poros e furos
	100	2	150	Formação de poros e furos

Para alguns filmes verificou-se uma baixa reprodutibilidade dos testes de alongamento que pode estar relacionada a heterogeneidade dos filmes utilizando prensa com aquecimento, criando regiões mais ou menos resistentes ao alongamento. Como resultado verificou-se a formação de poros grandes (> 1 mm) e regiões sem formação de poros.

O filme que apresentou melhor desempenho frente ao alongamento foi o PP_ZA 2 fabricada com zeólita 4A (5%) e agente nucleante (1%). O separador obtido com esse filme obteve melhor distribuição de poros menores e menos defeitos superficiais.

A morfologia dos filmes foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os resultados estão apresentados nas Figuras 3 a 5. Na figura 3 apresenta a imagem do separador PP 1 que sofreram alongamento uniaxial (50%) a 60°C e 2 mm/min. Verifica-se regiões com poros com tamanho desejável (1 µm), porém também com a presença de poros com tamanho maior (2 a 7 µm).

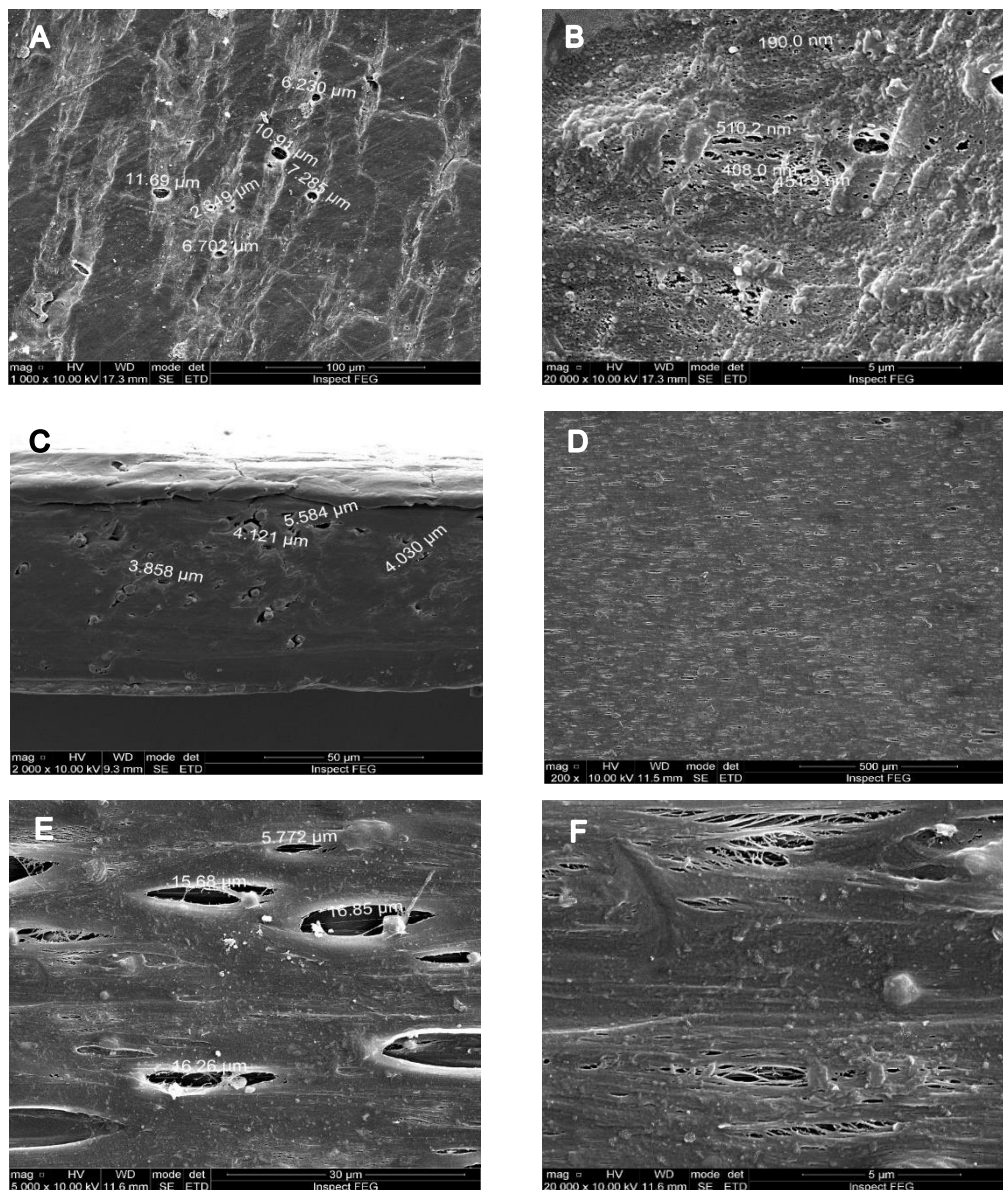
Figura 3. Micrografia de um separador de PP 1, alongado uniaxial (50%) a 60°C e 2 mm/min



O separador PP_ZA 2, que passou por alongamento biaxial, mostrou a formação de poros maiores (2 a 12 μm), como pode ser visto na Figura 4A com a presença simultânea de poros menores que 500 μm (Figura 4B). A Figura 4C apresenta a imagem transversal desse separador observa-se a ocorrência das ligações entre os poros de cada lado do filme, percebe a zeólita visível com pequenos poros aparentes.

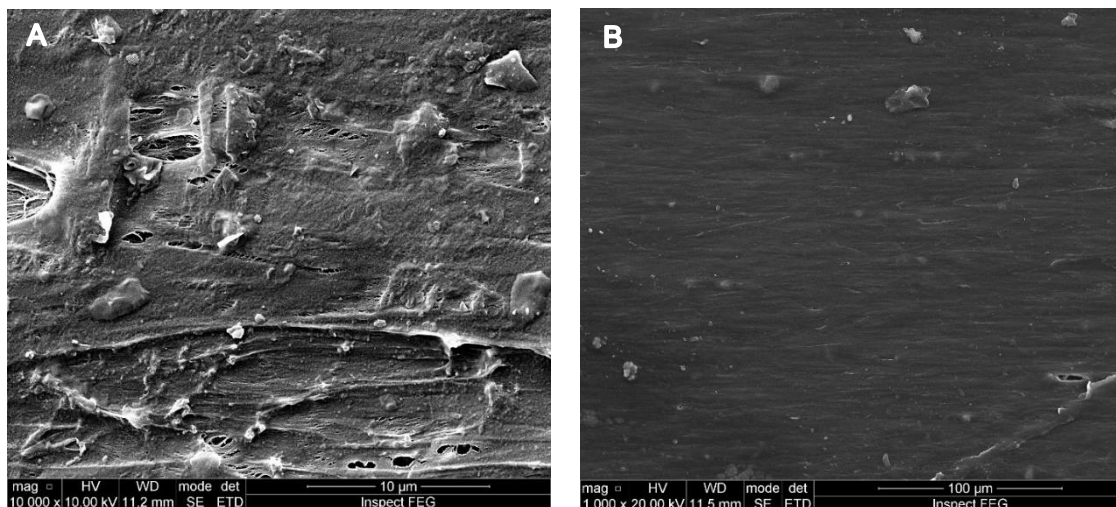
A Figura 4D apresenta um separador feito com o filme PP_ZA 2 que passou por alongamento uniaxial mostra a formação de inúmeros poros, porém o tamanho está acima do desejado de $>1 \mu\text{m}$. Os tamanhos dos poros podem ser vistos na Figura 4E, onde os tamanhos dos poros ficam entre 5 e 16 μm , é possível perceber também que existe uma zeólita em cada poro, mostrando que a zeólita é um catalisador da formação porosa durante alongamento (BISWAS et al, 2004). Percebe que em aumentos maiores se obtém a formação de poros menores, vistos na Figura 4F.

Figura 4. Micrografias MEV de separadores PPZA 2 obtidos com alongamentos biaxiais de 25%, 0,5mm/min a 60°C, imagem de superfícies (A e B) e de corte transversal (C); separadores PPZA 2 obtidos com alongamento uniaxial 150%, 2mm/min a 100°C, imagens superfícies (D, E e F).



Amostras do filme PP_OG 2 mostraram a formação de poros em pequena quantidade em um amostra que sofreu alongamento uniaxial, como pode ser visto na Figura 5A. Outra amostra de filme PP_OG 2 mostrada na Figura 5B em condições idênticas mostrou nenhuma formação poroso, mas percebe um alinhamento onde pequenas linhas são formadas, com aplicação de um segundo alongamento a formação de poros é possível.

Figura 5. Micrografia MEV de separadores PP_OG 2, alongado uniaxial de 200%, 20 mm/min a 60°C, imagens da superfície (A e B).



CONCLUSÃO

O dispositivo de alongamento, construído com materiais de baixo custo, se mostrou efetivo para alongamentos uniaxiais e biaxiais sequenciais de filmes finos de PP.

O uso de pimelato de cálcio e desse agente nucleante com as cargas zeólita 4 A e óxido de grafeno, possibilita a formação de poros durante o processo de alongamento. O tamanho e distribuição desses poros varia em função do tipo de aditivo/carga bem como do processo de prensagem usado na fabricação dos filmes.

Comparando os filmes produzidos por alongamento, aqueles com pimelato e pimelato e óxido de grafeno geraram os melhores resultados apresentando regiões com poros de tamanho e distribuições adequados. Por outro lado, os filmes contendo de pimelato de cálcio e zeólita 4A se mostraram menos apropriados para a fabricação de separadores, com a presença de poros de dimensões acima do desejado.

Para a produção de separadores contendo ou não cargas, é necessárias melhorias na produção dos filmes e/ou condições diferentes de alongamento, para produzir separadores com distribuição e tamanho de poros desejados.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq pelas bolsas concedidas, a Finep e ao PGETEMA/PUCRS pelo apoio financeiro e ao Samuel dos Santos e Eduardo Pereira pela fabricação do dispositivo.

REFERENCIAS

BALDISSERA, R. F. et al. Melhoria de propriedades do polipropileno pela mudança de fase utilizando agente nucleante e cargas. **Cbecimat**. Anais...2024.

BISWAS, J., KIM, H., YIM, C. S., CHO, J., KIM, G. J., CHOE, S., & LEE, D. S. Structural effects on the tensile and morphological properties of zeolite-filled polypropylene derivative composites. **Macromolecular Research**, 12(5), 443–450, 2004

BEHRENDT, N., MOHMERYER, N., HILLENBRAND, J., KLAIBER, M., ZHANG, X., SESSLER, G. M., SCHMIDT, H. W., & ALTSTÄDT, V. Charge storage behavior of isotropic and biaxially-oriented polypropylene films containing α - and β - nucleating agents. **Journal of Applied Polymer Science**, 99(3), 650–658, 2006.

CAPT, L. et al. Simultaneous Biaxial Deformation Behavior of Isotactic Polypropylene Films. **Polymer Engineering and Science**. 43(7), 1428–1441, 2003.

DAI, J., SHI, C., LI, C., SHEN, X., PENG, L., WU, D., SUN, D., ZHANG, P., & ZHAO, J. A rational design of separator with substantially enhanced thermal features for lithium-ion batteries by the polydopamine–ceramic composite modification of polyolefin membranes. **Energy & Environmental Science**, 9(10), 3252–3261, 2016

DING, L. et al. Pore formation and evolution mechanism during biaxial stretching of β -iPP used for lithium-ion batteries separator. **Materials and Design**, v. 179, 5 out. 2019.

MUN, S. C.; WON, J. H. **Manufacturing processes of microporous polyolefin separators for lithium-ion batteries and correlations between mechanical and physical properties**. **Crystals**, MDPI, 1 set. 2021.

MURALI, D. R. L.; BANIHASHEMI, F.; LIN, J. Y. S. Zeolite membrane separators for fire-safe Li-ion batteries – Effects of crystal shape and membrane pore structure. **Journal of Membrane Science**, v. 680, p. 121743, ago. 2023.

SADEGHI, F., AJJI, A., & CARREAU, P. Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching. **Journal of Membrane Science**, 292(1–2), 62–71, 2007

SAFFAR, A., CARREAU, P. J., AIJI, A., & KAMAL, M. R. Development of polypropylene microporous hydrophilic membranes by blending with PP-g-MA and PP-g-AA. **Journal of Membrane Science**, 462, 50–61, 2014

VARGA, J. β -modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application. **Journal of Macromolecular Science - Physics**. 41 B(4–6), 1121–1171, jul. 2002.

ZHANG, H. et al. High thermal resistance polyimide separators prepared via soluble precursor and non-solvent induced phase separation process for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 125–133, jan. 2016.

WANG, Z., YANG, W., LIU, G., MÜLLER, A. J., ZHAO, Y., DONG, X., WANG, K., & WANG, D. Probing into the epitaxial crystallization of β form isotactic polypropylene: From experimental observations to molecular mechanics computation. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 55(5), 418–424, 2017.

PRODUCTION OF LITHIUM-ION BATTERY SEPARATORS

ABSTRACT

Separators are an essential part of battery safety and efficiency. They generally consist of microporous membranes where the lithium ion can migrate between anode and cathode without short-circuiting the battery. Separators are generally made using polymers such as polypropylene (PP), PE, PVC, PVDF, among others, using different manufacturing methods. The aim of this work is to manufacture separators using PP containing fillers (zeolite and graphene oxide) in dry processing by mechanically stretching the polypropylene. The elongation used in the tests was from 0.5 to 60 mm/min at temperatures from 25 to 120°C. Scanning Electron Microscopy (SEM) images showed that pore formation occurs, but the zeolite load shows a different formation compared to the use of graphene oxide or β -nucleating agent.

Keywords: Lithium-ion battery, Separators, Stretching, β phase.