

*DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2009*  
*2.<sup>a</sup> Menção Honrosa SPM*

## BATERIAS DE FILME FINO DE PAPEL

B. BRÁS<sup>(1)\*</sup>, I. FERREIRA<sup>(1)</sup>

(1) Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Dept. de Ciências dos Materiais, Campus da FCT-UNL, Quinta da Torre, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal

\* brubras@gmail.com

**ABSTRACT:** This article summarizes the *production and characterization of thin film paper batteries*, in which the paper plays the role of the solid electrolyte and of the physical support of the devices. These batteries present great flexibility and are produced by means of thin film deposition techniques. These are all-solid-state batteries and they are able to regenerate the electric characteristics without external power supply.

Batteries with different substrates were analysed, namely tracing-paper, usual copy paper and recycled paper.

The Copper / Aluminum structure shows an open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.5 to 0.6V. This was taken as the reference structure and the work performed had four main topics: *i- Influence of the thickness of the electrodes; ii-Influence of an extra  $LiAlF_4$  layer; iii-Effect of paper impregnations with salt solutions; iv-Different types of electrodes.*

Analysis of the effects of vacuum,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , temperature and relative humidity on the electrical performances of the paper batteries were made. The later causes a variation of three orders of magnitude in current, when relative humidity changes from 40 to 90%.

The technology was demonstrated by using a prototype battery comprising an association in series (3V) of the reference structure for actuating a paper transistor. The prototype efficiently controlled the *ON* and *OFF* states of the transistor. Therefore it was demonstrated the proof of concept that paper batteries can be used in electronic circuits, namely in paper circuits.

**Keywords:** Paper batteries, thin film batteries, paper electronics, paper transistors, auto rechargeable batteries.

**RESUMO:** Este artigo reporta o trabalho de *produção e caracterização de baterias de filme fino de papel*, no qual o papel desempenha as funções de suporte físico e de electrólito do dispositivo. Estudaram-se maioritariamente baterias de papel vegetal, normal e reciclado.

Extremamente flexíveis, os dispositivos operam no estado sólido, são concebidos recorrendo a técnicas de deposição de filmes finos e regeneram as suas características eléctricas sem necessidade de aplicação de uma potência externa.

A estrutura de referência *Cobre/Papel/Alumínio* apresenta uma tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 0,5V a 0,6V. O estudo, baseado nesta estrutura, recaiu sobre quatro abordagens principais: *i- Influência da espessura dos eléctrodos; ii- Introdução de uma camada de  $LiAlF_4$ ; iii- Efeito da impregnação do papel com soluções salinas; iv - Diferentes pares de eléctrodos.*

Analysaram-se os efeitos do vácuo, de uma atmosfera rica em  $O_2$ ,  $N_2$  e  $CO_2$ , e os efeitos da humidade relativa e da temperatura do meio no desempenho eléctrico das baterias de papel. Uma variação entre 40 e 90% na humidade relativa do meio causa uma variação de três ordens de grandeza na corrente do dispositivo.

O demonstrador da tecnologia consistiu na actuação do canal de um transístor de papel. Uma associação em série (com 3V) da estrutura de referência comutou eficientemente os estados *ON* e *OFF*, confirmando-se a aplicabilidade das baterias em circuitos electrónicos (de papel).

**Palavras-chave:** Baterias de papel, baterias de filme fino, electrónica do papel, transístores de papel, baterias auto-recarregáveis

### 1. INTRODUÇÃO

Tanto numa perspectiva ambiental como económica, é inevitável o crescimento das energias renováveis no futuro próximo. Intrinsecamente aliado a esse desenvolvimento está também o dos métodos de armazenamento da energia. Estes

tenderão a ser mais eficientes, fiáveis, económicos e benignos ambientalmente.

As baterias fazem parte da imensa lista de dispositivos de armazenamento de energia. A aptidão para armazenar directamente electricidade (por exemplo através de bobinas superconduto-

ras) está actualmente bastante limitada, pelo que geralmente se recorre à conversão de outra forma de energia em electricidade. Os processos mais usuais geram energia eléctrica a partir de energia potencial, cinética, térmica ou química. Destes, os sistemas electroquímicos apresentam uma vantagem fundamental: a conversão entre energia química e eléctrica ocorre numa só etapa, maximizando a eficiência do processo.

As baterias são dispositivos que convertem a energia química armazenada nos seus materiais activos em energia eléctrica, por meio de reacções químicas [1]. Existem diversos tipos de células electroquímicas de armazenamento de energia, sendo classificados de acordo com as reacções químicas que tomam lugar e pelas suas características estruturais e geométricas. A elevada variedade de sistemas existentes reflecte-se no elevado número de aplicações possíveis para os sistemas electroquímicos [2].

De acordo com o seu princípio de funcionamento, as baterias são caracterizadas em primárias (não recarregáveis, nas quais as reacções electroquímicas associadas são irreversíveis) e secundárias (podem ser recarregadas diversas vezes, fenómeno associado com a reversibilidade das reacções químicas). Nas baterias recarregáveis, após a sua utilização, a aplicação de um campo eléctrico externo força a ocorrência das reacções inversas às que ocorrem espontaneamente durante a descarga. Os reagentes necessários às reacções electroquímicas retornam à sua forma inicial, o que significa que a bateria está apta a fornecer electricidade novamente.

Existe ainda uma terceira subclasse de baterias, as células de combustível (*fuel cells*). Estes dispositivos, contrariamente aos dois casos anteriores, operam durante a alimentação de um combustível. Enquanto o seu fluxo não cessar, as células de combustível produzem electricidade continuamente. Na configuração mais simples, os reagentes gasosos utilizados são o oxigénio e o hidrogénio, produzindo-se água e calor. Num futuro próximo, espera-se que este fenómeno seja um dos grandes impulsionadores da reforma energética de que a actual sociedade carece [3].

As baterias sofreram, especialmente após a Segunda Guerra Mundial, avanços tecnológicos progressivos que possibilitaram um aumento da sua densidade energética, segurança e tempo de vida.

Na electrónica portátil, também a massa do dispositivo é crucial. Esta indústria tem evoluído para uma crescente miniaturização dos dispositivos ao que está associado um decréscimo das suas exigências energéticas. Tal viabiliza que possam ser alimentados por fontes de alimentação (nomeadamente por baterias de filme fino) que até agora se mostravam incapazes de suprir energeticamente aparelhos de maior consumo.

Também na vertente biomédica, as baterias de pequenas dimensões representam cada vez mais uma alternativa cativante para suprir as necessidades energéticas de inúmeros dispositivos *wireless* autónomos, tais como pequenos implantes médicos ou aparelhos de audição [4]. Nestas aplicações, cerca de metade do volume dos dispositivos diz respeito ao armazenamento de energia, tornando-se portanto um dos aspectos que urge otimizar.

Independentemente da aplicação, é evidente a necessidade de integrar eficientemente as baterias com os restantes componentes electrónicos. Neste aspecto, as tecnologias das baterias recarregáveis convencionais não são suficientemente atractivas. Adicionalmente, as baterias tradicionais contêm electrólitos líquidos que, normalmente, apresentam na sua constituição solventes orgânicos inflamáveis e bastante voláteis. A descoberta de electrólitos sólidos para aplicações em baterias melhora a segurança do dispositivo e previne o risco de derrame do electrólito líquido [4-7]. Caso a tecnologia necessária ao fabrico das baterias seja compatível com a de microelectrónica (ex: deposição de filmes finos através de técnicas como a pulverização catódica ou a evaporação térmica), estas são passíveis de integração nos próprios circuitos electrónicos. Consequentemente, as fontes de alimentação podem ser produzidas durante a concepção do circuito. Tal permite a auto-alimentação dos dispositivos, que adquirem um tempo de vida longo. Assim, prevê-se no futuro próximo um papel marcante das baterias recarregáveis de estado sólido (*rechargeable all-solid-state batteries*) em dispositivos portáteis autónomos [2].

A principal inovação dos dispositivos concebidos neste trabalho é a utilização de papel como suporte físico e também como elemento activo do dispositivo, actuando como o electrólito sólido da bateria.

O uso de celulose (e/ou seus derivados) como separador em baterias é referido em algumas publicações. Porém, esses dispositivos requerem geralmente a introdução de soluções electrolíticas para a sua activação ou uma prévia impregnação com soluções salinas [8-12]. Estes procedimentos visam a incorporação dos iões necessários para a ocorrência de reacções electroquímicas durante a utilização da bateria. Os dispositivos desenvolvidos funcionam totalmente no estado sólido e sem necessidade de incorporação de outros compostos após o processo de fabrico do papel.

Os electrólitos sólidos, tal como os líquidos, devem apresentar características de bons condutores iónicos e maus condutores electrónicos, de modo a permitirem a mobilidade iónica mas não a electrónica, entre o ânodo e o cátodo. Desta forma, os iões atravessam o electrólito enquanto os electrões são forçados a percorrer um circuito externo, tornando possível o aproveitamento do fluxo de electrões (corrente) por parte de uma carga externa à bateria.

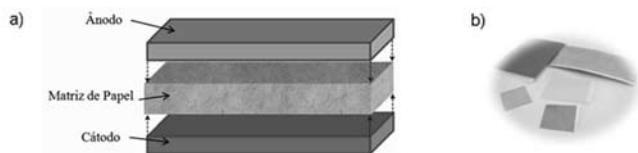
### 1.1. Baterias de papel

O papel é um recurso pouco dispendioso e abundante, o que aliado à baixa quantidade de material necessária no fabrico dos eléctrodos torna as baterias de papel atraentes do ponto de vista económico, tecnológico e ambiental.

As baterias de filme fino tradicionais apresentam uma elevada percentagem, tanto em massa como em volume, de materiais passivos do ponto de vista electroquímico (nomeadamente o suporte físico e o encapsulamento) relativamente aos elementos activos (electrólito, cátodo e ânodo). Consequentemente, a densidade energética (Wh/Kg ou Wh/m<sup>3</sup>) dos dispositivos é bastante baixa, pois a percentagem de elementos não activos pode atingir o valor de 70% em peso e ainda superior em vo-

lume [13]. Nas baterias em papel, uma vez que a matriz não é somente o electrólito sólido do dispositivo mas também o seu suporte físico, o teor de materiais inertes é drasticamente reduzido.

Nos dispositivos desenvolvidos, as fibras das faces laterais da matriz são revestidas com materiais apropriados para a formação do cátodo e do ânodo (fig.1). O campo eléctrico gerado pelos eléctrodos é o impulsionador da migração iónica no interior da matriz.



**Fig. 1.** a) Esquema das baterias de papel e b) fotografia de baterias produzidas.

Os eléctrodos, que podem ser formados por uma ou várias camadas de materiais sobrepostas, são depositados por técnicas de filmes finos, com especial relevo para a pulverização catódica, evaporação térmica resistiva e assistida por canhão de electrões. Os dispositivos estão especialmente vocacionados para aplicação directa em circuitos electrónicos flexíveis em papel e podem mesmo ser construídos durante as etapas de concepção do circuito electrónico.

Os materiais constituintes dos eléctrodos têm de ser cuidadosamente equacionados, considerando-se diversos factores como a série electroquímica [14], a facilidade de deposição, a abundância e o valor monetário, o interesse tecnológico, e ainda os regulamentos governamentais, os custos ambientais e as implicações para a saúde humana dos materiais em questão.

É de destacar a simplicidade de processamento da estrutura com os eléctrodos de Cobre (cátodo) e Alumínio (ânodo), uma vez que ambas as camadas podem ser efectuadas por evaporação térmica. Esta foi a *estrutura de referência* neste trabalho, originando dispositivos com apenas dois filmes finos que atingem tensões consideráveis (0,5 a 0,6V).

Neste trabalho, foram construídas baterias em papel normal de impressão (branco), em papel vegetal de arquitecto (bastante menos espesso) e também em papel reciclado. Pretendeu-se inferir acerca do material mais viável como electrólito.

A flexibilidade do dispositivo final permite-lhe suportar constrangimentos geométricos muito acentuados e como tal adaptar-se a diversas aplicações, sem perda de propriedades eléctricas. Também o facto de o papel actuar como electrólito sem quaisquer tratamentos é, obviamente, essencial. Adicionalmente, este tipo de matrizes apresenta na sua constituição razoáveis teores de espécies iónicas que tornam possível o fluxo de iões no electrólito. As espécies iónicas são introduzidas durante o processo de fabrico da indústria papelreira, na forma de aditivos e outro tipo de pastas.

De referir que, dependendo do papel em questão, a sua composição química é variável e a própria estrutura pode ser mais ou menos compacta e permeável ao movimento das cargas,

alterando por completo o comportamento electroquímico da bateria.

A versatilidade dos dispositivos fabricados torna o seu campo de aplicação bastante vasto, nomeadamente na electrónica flexível e descartável, permitindo com a sua integração uma alimentação energética auto-sustentável de diferentes sistemas electrónicos integrados. Esta potencialidade torna-se actualmente ainda mais relevante do ponto de vista tecnológico após o desenvolvimento recente, no CENIMAT, dos *displays* electrocromáticos em papel e também dos transístores de papel [15, 16]. Os circuitos/dispositivos electrónicos constituídos por estes elementos carecem de uma fonte de alimentação auto-sustentável que possa fazer parte integrante do dispositivo, tornando-os mais facilmente adaptáveis a aplicações reais, como por exemplo etiquetas inteligentes.

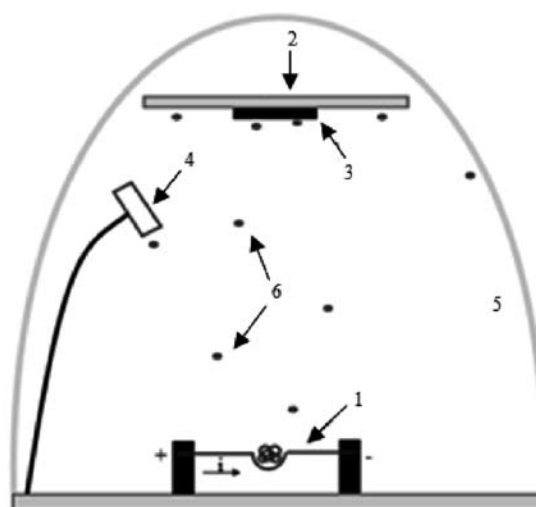
## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como electrólito sólido foram estudados diferentes tipos de papel. Os estudos recaíram maioritariamente sobre papel normal de impressão (Navigator Universal, 80g/m<sup>2</sup>), papel vegetal (Renova VA/A, 38g/m<sup>2</sup>) e papel reciclado (100% Reciclado Cópia 2000, 80g/m<sup>2</sup>).

### 2.1 Deposições de filmes finos

Os filmes finos foram depositados através de sistemas de Evaporação Térmica Resistiva, Evaporação Térmica assistida por Canhão de Electrões e de Pulverização Catódica por Radiofrequência assistida por Magnetron. Estas três técnicas físicas de deposição de vapores permitem a deposição de filmes de elevada pureza à temperatura ambiente, pelo que não ocorre a degradação do substrato.

A Evaporação Térmica Resistiva permitiu a evaporação de materiais de elevada pureza (>99,99%), inicialmente na forma de pó ou de fio (fig. 2 e 3).



**Fig. 2.** Esquema da câmara de deposição. O material a depositar encontra-se inicialmente num cadinho através do qual circula uma corrente eléctrica. As elevadas temperaturas atingidas causam a vaporização do material e a sua subsequente deposição no interior da câmara. 1) Cadinho com pó do material, 2) porta-substratos, 3) amostras, 4) medidor de espessuras, 5) campânula de vidro, 6) partículas vaporizadas.



Fig. 3. Cadinho de tungstênio com fluoreto de lítio e alumínio.

As deposições obedeceram às condições apresentadas na tabela 1, tendo sido obtidos filmes finos metálicos (como cobre e alumínio) e suas ligas, óxidos metálicos (como o de tungstênio ou vanádio), ligas ternárias (como fluoreto de lítio e alumínio), entre outros compostos.

Tabela 1. Condições da Evaporação Térmica Resistiva.

Parâmetro	Gama de Valores
Pressão inicial	$5 \times 10^{-6}$ a $1 \times 10^{-5}$ mbar
Pressão final	$1 \times 10^{-5}$ a $9 \times 10^{-5}$ mbar
Corrente	60 a 210A

Tal como a evaporação térmica resistiva, a Evaporação Térmica assistida por Canhão de Electrões é efectuada em condições de alto vácuo. Este sistema permite a obtenção de películas de elevada pureza, tendo sido utilizado na deposição de filmes finos metálicos de ouro, prata e alumínio. As condições de deposição dos filmes finos são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Condições de Deposição.

Parâmetro	Gama de Valores
Pressão Inicial	$< 6 \times 10^{-6}$ mbar
Temperatura Inicial	Ambiente (20°C)
Pressão Final	$< 9 \times 10^{-6}$ mbar
Corrente	0,02 a 0,15 A
Razão Evaporação	1 a 20 Å/s

Recorrendo à Pulverização Catódica de Radiofrequência assistida por Magnetrão depositaram-se óxidos condutores e transparentes (TCOs – Transparent Conductive Oxides), tendo sido depositados Óxido de Zinco dopado com Gálio (GZO) e Óxido de Índio dopado com Zinco (IZO).

Para a deposição de IZO, utilizou-se um alvo de elevada pureza (99,9%) de óxido de índio e óxido de zinco numa proporção de 87:13 (p/p). Na deposição de GZO, utilizou-se um alvo de elevada pureza (99,995%) de óxido de zinco e óxido de gálio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) numa proporção de 95:5 (p/p). Na tabela 3 apresentam-se as condições das deposições.

Tabela 3. Condições de deposição de TCOs.

Parâmetro	Gama de Valores
P inicial	$< 7 \times 10^{-6}$ mbar
P inserção $\text{O}_2$	$2 \times 10^{-5}$ a $1 \times 10^{-3}$ mbar
P inserção $\text{O}_2 + \text{Ar}$	$1 \times 10^{-3}$ a $5 \times 10^{-5}$ mbar
P deposição	$1 \times 10^{-3}$ a $5 \times 10^{-3}$ mbar
Caudal Ar	1 a 30 sccm
Caudal Oxigénio	0,5 a 5 sccm
Potência Incidente	130 a 280W
Potência Reflexa	1 a 10W
$V_{dc}$ Bias	-170 a -370V
Distância alvo – substrato	10 a 20cm

## 2.2 Caracterização dos filmes finos

Na caracterização dos filmes finos depositados efectuaram-se ensaios de perfilometria e de microscopia electrónica de varrimento.

Sendo a superfície do papel bastante irregular, acrescentou-se em todas as deposições um vidro de forma a caracterizar e comparar mais convenientemente a espessura dos filmes depositados. Utilizou-se um perfilómetro Veeco Dektak<sup>3</sup>, com uma ponta de diamante de 12,5µm de raio e uma força ajustável de 10 a 50mg. Com uma resolução máxima de 10 Å na vertical numa faixa entre 100 Å a 655k Å, o varrimento horizontal pode ser ajustado entre 50µm e 30mm.

A análise das amostras por microscopia electrónica de varrimento foi efectuada recorrendo a um Microscópio Electrónico de Efeito de Campo, modelo S-4100 da Hitachi, com potencial de aceleração de 500V a 30kV e resolução de 15 Å. Utilizou-se também um equipamento mais recente, da mesma marca, modelo SU-70. As imagens foram obtidas utilizando um ângulo de inclinação de 40°. As amostras de papel foram previamente revestidas com Carbono.

## 2.3 Caracterização eléctrica das baterias

Para a caracterização eléctrica das baterias foram efectuados ensaios de Curvas I-V, Voltametria Cíclica e Descargas com Resistências de valor conhecido. Recorreu-se ainda à técnica de Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier num substrato de papel vegetal de modo a analisar o tipo de ligações presentes no papel.

A partir das Curvas I-V (ensaios de voltametria de varrimento linear), determinou-se a corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) e a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), definida como a tensão de equilíbrio na ausência de ligações eléctricas aos eléctrodos. Estes valores correspondem ao máximo de corrente e de tensão fornecidos pelas baterias.

Nas medições de voltametria de varrimento linear, a imposição de limites de varrimento e do degrau entre as medições (*step size*) são os cuidados a ter. Efectuaram-se ensaios entre os limites de -1V e +1V, com uma velocidade de varrimento de 55mV/s. Para a determinação de curvas I-V recorreu-se a um electrómetro – *Keithley 617 Programmable Electrometer* – acoplado a uma placa de aquisição de dados – *National Instruments GPIB*. Os ensaios foram controlados através do software *K-curves*, desenvolvido no CENIMAT.

Pretendendo-se averiguar o efeito das condições ambientais no desempenho dos dispositivos, foram efectuados diversos testes nos quais se monitorizou a corrente de curto-circuito do dispositivo em função do tempo. Foram realizados estudos em vácuo e com atmosferas ricas em  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , e  $\text{CO}_2$ , e testou-se também o efeito da variação da temperatura e da humidade no dispositivo.

A voltametria cíclica foi empregue no sentido de avaliar a estabilidade e a durabilidade das amostras. Nestes testes recorreu-se ao potenciostato *Reference 600* da *Gamry Instruments*. Durante as medições, os eléctrodos de referência e auxiliar

encontraram-se curto-circuitados, pelo que a diferença de potencial imposta pelo equipamento está referenciada ao próprio ânodo da bateria e não a um eléctrodo de referência.

Na fig. 4a encontra-se esquematizado o circuito utilizado no estudo da descarga dos dispositivos (1) através de uma resistência fixa (2). Conectou-se o terminal negativo dos dispositivos a uma resistência (2) de valor conhecido. Ligou-se o terminal positivo do dispositivo à massa, sendo a carga (2) conectada à entrada inversora do electrómetro (3). A entrada não-inversora encontra-se ligada à massa, pelo que se cria uma massa virtual entre a bateria e a resistência. Consequentemente, o circuito construído é idealmente equivalente ao do esquema apresentado na fig. 4b.

Esta configuração permite a monitorização da corrente  $i$  que passa no circuito. Um computador (4) conectado a uma placa de aquisição de dados (*Global Labs DT2812a*) regista o ensaio experimental, permitindo assim monitorizar a variação da corrente no circuito em função do tempo de descarga e também a diferença de potencial aos terminais da bateria. A multiplicação da corrente pela duração do ensaio representa a capacidade (energia armazenada) do dispositivo electroquímico.

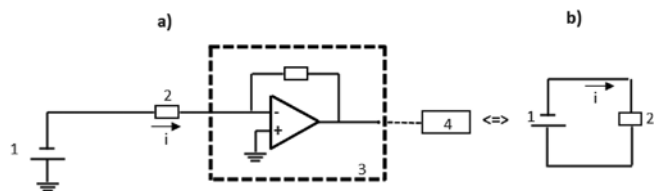


Fig. 4. Esquema do circuito de descarga.

Os ensaios de espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) foram efectuados no equipamento *Nicolet 6700 FT-IR* da *Thermo Electron Corporation*. Os testes foram realizados em modo de transmitância, numa gama de números de onda entre  $400\text{cm}^{-1}$  e  $4000\text{cm}^{-1}$ . Um espectro foi obtido numa amostra de papel vegetal em condições ambientes (40% humidade relativa,  $24^\circ\text{C}$ ). Subsequentemente, a mesma amostra foi mantida numa atmosfera relativa de 80% durante cerca de 10 minutos, sendo em seguida colocada no interior do espectrofotómetro para nova análise.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Espessura e densidade dos papéis utilizados

Na tabela 4 são apresentadas a espessura e a densidade dos papéis utilizados.

Tabela 4. Espessura e densidade das matrizes utilizadas.

Matriz	Espessura (mm)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
Papel Vegetal	0,065	0,58
Papel Normal	0,118	0,68
Papel Reciclado	0,115	0,70

A densidade das matrizes foi calculada a partir da gramagem e da espessura do papel. O papel vegetal é o menos denso e o menos espesso dos três tipos de papel testados, o que pode facilitar a migração iónica através do papel.

#### 3.2. Análise de Microscopia Electrónica de Varrimento

As figuras 5 e 6 mostram a morfologia superficial dos diferentes tipos de papel.

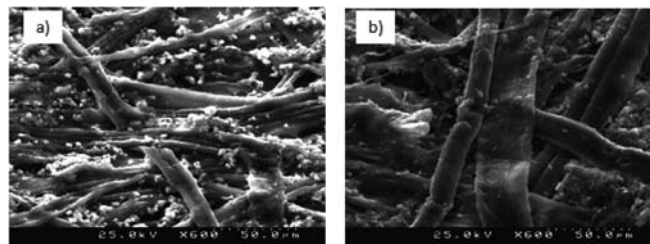


Fig. 5. Imagem de SEM obtida com um ângulo de inclinação de  $40^\circ$  de: a) Papel Normal, b) Papel Reciclado.

A morfologia do papel normal de impressão é bastante irregular, conforme se observa na fig. 5a. Este papel apresenta na sua constituição diversos compostos, o que poderá ser uma vantagem na utilização como electrólito sólido em baterias – devido à presença de espécies iónicas. No entanto, é de salientar que os iões podem não estar disponíveis para a condução se forem pouco móveis na matriz de fibras. O papel reciclado (fig. 5b) é morfologicamente muito semelhante ao papel branco.

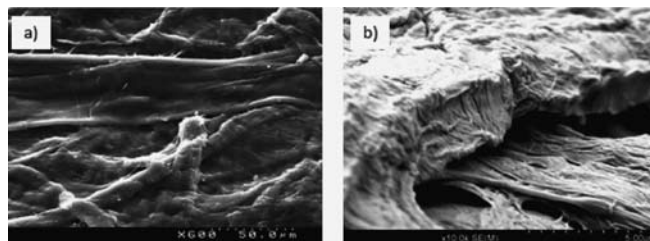


Fig. 6. Imagem de SEM obtida com um ângulo de inclinação de  $40^\circ$  de: a) Papel Vegetal com ampliação de 600x, b) Papel Vegetal com ampliação de 10000x.

O papel vegetal (fig. 6) apresenta um revestimento lustroso que cobre toda a superfície. Por outro lado, é visível na imagem de maior ampliação que as fibras são formadas por aglomerados de nanofibras. Esse facto é responsável por uma maior porosidade, o que potencia a absorção de maior quantidade de soluções (caso das impregnações) ou de agentes atmosféricos (como o vapor de água), bem como uma melhor difusão de cargas no interior da matriz. Estes factores, aliados à menor espessura da matriz, podem facilitar a sua aplicação como electrólitos sólidos em baterias.

A imagem de SEM da fig. 7 representa a morfologia da superfície do papel normal com um revestimento de 600nm de SiO e Cu.

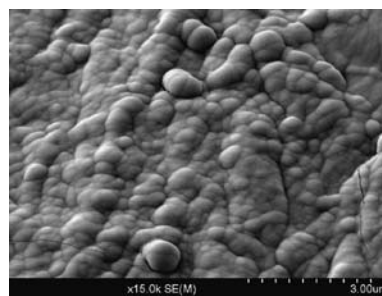


Fig. 7. Imagem de SEM de Papel Normal revestido com diferentes camadas de filmes finos.

Embora a superfície do papel seja bastante rugosa, os filmes depositados são contínuos e uniformes, resultando num bom revestimento das fibras superficiais do papel. Devido à irregularidade da superfície da matriz, a área de interface entre o papel (electrólito) e os eléctrodos é maximizada, pelo que o comportamento dos dispositivos é otimizado.

### 3.3. Caracterização Eléctrica dos Dispositivos

O dispositivo constituído por Cobre / Papel / Alumínio é o mais simples e fácil de produzir. Foram escolhidos estes eléctrodos por terem demonstrado resultados bastante satisfatórios e por serem abundantes na natureza, baratos e ecológicos.

A fig. 8 mostra a curva I-V desta estrutura com uma área de  $10\text{cm}^2$ .

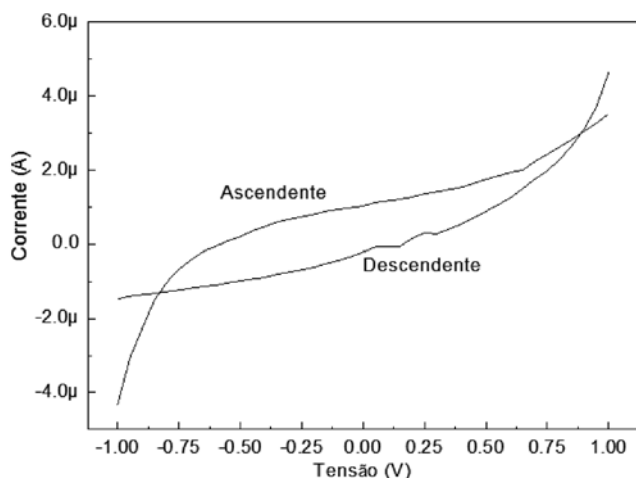


Fig. 8. Curva I-V de uma amostra em papel vegetal com ânodo de Al e cátodo de Cu e  $10\text{cm}^2$  de área superficial.

Os resultados obtidos indicam um potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de  $-0,60\text{V}$  e corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) de  $1 \times 10^{-6}\text{A}$ .

O valor da potência, obtido através dos valores de corrente e de tensão da figura anterior, indica um máximo de  $0,21\mu\text{W}$  obtido para uma tensão de  $0,35\text{V}$  e uma corrente de  $5,92 \times 10^{-7}\text{A}$ .

Partindo desta estrutura, estudou-se o efeito da espessura dos materiais dos eléctrodos, o efeito da introdução de uma camada extra de iões de lítio ( $\text{LiAlF}_4$ ), impregnações do papel com soluções salinas e a influência do tipo de eléctrodos.

#### 3.3.1. Efeito da espessura dos materiais de eléctrodo

Nesta análise apenas se estudaram estruturas com o ânodo de Alumínio e o cátodo de Cobre (tabela 5). A tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) foram obtidos a partir dos dados das curvas I-V. Os resultados obtidos para os três tipos de papel estudados encontram-se resumidos na tabela 5.

Os resultados indicam que a espessura dos eléctrodos não influencia significativamente o  $V_{oc}$  nem a  $J_{sc}$  das baterias, especialmente nos dispositivos produzidos em papel vegetal. Depreende-se que é apenas necessário garantir uma espessura suficiente para que o papel fique revestido com filmes pouco resistivos e sem quebras (sem zonas isoladas), permitindo uma recolha eficaz das cargas. A densidade de corrente de curto-circuito é bastante superior no papel vegetal. De forma geral, os resultados indicam que as baterias feitas com papel vegetal apresentam as melhores características eléctricas ( $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ ), enquanto as amostras em papel reciclado as piores. Este facto deve-se provavelmente ao tipo de iões contidos nos diferentes tipos de papel e a outros factores como a sua espessura e densidade.

Tabela 5. Efeito da espessura dos Eléctrodos.

	Amostra	Espessura das camadas de Cu e Al (e1<e2<e3)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (nA/cm <sup>2</sup> )
Papel Vegetal	B1	Al(e1) / papel / Cu(e1)	0,61	124,0
	B2	Al(e2) / papel / Cu(e2)	0,60	100,0
	B3	Al(e3) / papel / Cu(e3)	0,59	103,0
Papel Normal	B1	Al(e1) / papel / Cu(e1)	0,55	65,7
	B2	Al(e2) / papel / Cu(e2)	0,40	60,8
	B3	Al(e3) / papel / Cu(e3)	0,43	65,9
Papel Reciclado	B1	Al(e1) / papel / Cu(e1)	0,43	6,15
	B2	Al(e2) / papel / Cu(e2)	0,55	6,74
	B3	Al(e3) / papel / Cu(e3)	0,44	8,92

#### 3.3.2. Introdução de fonte de iões

Na tentativa de analisar o efeito da adição de uma fonte de iões extra, relativamente aos iões contidos no próprio papel resultantes do processo de fabrico, foi realizado um estudo onde se introduziu um filme fino de  $\text{LiAlF}_4$  na estrutura. Foram também efectuadas impregnações de iões de lítio no papel.

##### a) Camada de $\text{LiAlF}_4$

Introduziu-se uma camada de  $\text{LiAlF}_4$  entre o papel e o cátodo e também sobre ambas as faces do papel. Os resultados obtidos através dos ensaios de curvas I-V estão resumidos na tabela 6 para o caso do papel vegetal.

Verificou-se uma diminuição da tensão de circuito aberto e da densidade de corrente de curto-circuito quando a camada de  $\text{LiAlF}_4$  foi colocada entre o papel e o cátodo. Quando colocada em ambas as faces, ocorre um aumento do  $V_{oc}$  e uma diminuição significativa de  $J_{sc}$ . O estudo foi repetido para várias espessuras de  $\text{LiAlF}_4$  e nos restantes tipos de papel (normal e reciclado), mas em nenhum caso se observou um aumento de  $J_{sc}$  relativamente à estrutura mais simples Al/papel/Cu.

**Tabela 6.** Efeito da introdução de uma camada de  $\text{LiAlF}_4$  em papel vegetal.

Amostra	Estrutura (nm: e1<e2<e3)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (nA/cm <sup>2</sup> )
B1	Al / papel / Cu	0,61	124,0
B6	Al / papel / $\text{LiAlF}_4$ (e2) + Cu	0,47	57,6
B7	Al / papel / $\text{LiAlF}_4$ (e3) + Cu	0,53	75,0
B8	Al+ $\text{LiAlF}_4$ (e2) / papel / $\text{LiAlF}_4$ (e1)+ Cu	0,72	32,4

**b) Impregnação de fontes de iões**

Impregnou-se papel vegetal e normal com as soluções indicadas na tabela 7. Após a impregnação, deixaram-se as membranas (papéis) ao ar o tempo necessário para evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente, foram depositados os eléctrodos de Cobre e Alumínio.

**Tabela 7.** Soluções das impregnações (V=3ml).

Solução	Solvente	Composto	Concentração (w/v) (%)	Massa (mg)
1	água	LiOH	0,5	15
2			3,0	90
3	água	$\text{LiClO}_4$	0,5	15
4			3,0	90
7	álcool	$\text{LiClO}_4$	0,5	15
8			3,0	90
9	acetona	LiI	0,5	15
11	álcool	LiI	0,5	15

Na tabela 8 apresenta-se a variação da massa das matrizes impregnadas, ou seja, a percentagem em peso do composto impregnado – permaneceu na matriz após a evaporação do solvente. Destaque para a variação de massa no caso das soluções a 3% (w/v) que, por conterem maior quantidade de composto, causam uma variação de massa superior às soluções de 0,5% (w/v).

**Tabela 9.** Principais resultados das Impregnações.

Amostra	Solução	$V_{oc}$ (V)		$J_{sc}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	
		Vegetal	Normal	Vegetal	Normal
B1	-	0,61	0,55	124,0	65,7
1	LiOH	0,61	0,47	84,7	10,30
2	(H <sub>2</sub> O)	0,55	-	28,0	-
3	$\text{LiClO}_4$	0,62	0,62	154,0	88,7
4	(H <sub>2</sub> O)	0,57	0,69	35,6	448,0
7	$\text{LiClO}_4$	0,66	0,59	412,0	612,0
8	(álcool)	0,56	0,52	815,0	2230,0
9	LiI (acetona)	0,58	0,48	169,0	44,5
11	LiI (álcool)	-	0,57	-	104,0

Tal como esperado, as diferentes amostras não aparentam diferenças significativas a nível de diferença de potencial.

Os resultados demonstram que, numa matriz de papel vegetal ou papel normal, as soluções de LiOH e LiI não introduzem melhorias significativas na corrente de curto-circuito. Por outro lado, as amostras impregnadas com  $\text{LiClO}_4$  em etanol levam a um aumento muito significativo da densidade de corrente, nomeadamente de 124nA/cm<sup>2</sup> para 815nA/cm<sup>2</sup> em

**Tabela 8.** Variação da massa da matriz com as impregnações.

Solução	Variação Massa (%)	
	Papel Normal	Papel Vegetal
1	6,86	11,52
2	-	61,75
3	6,67	17,82
4	53,53	64,42
7	8,20	23,77
8	46,04	97,61
9	5,47	16,82
11	9,28	-

As maiores variações de massa ocorrem no papel vegetal, pois a sua estrutura menos densa permite uma maior impregnação de solução. Exemplificando o caso da amostra 8 em papel vegetal, ocorreu um aumento de massa para cerca do dobro do valor inicial. A mesma solução em papel normal provocou um aumento de cerca de 50% da massa inicial.

A tabela 9 mostra os principais resultados das impregnações. Os ensaios foram efectuados à temperatura ambiente (25°C) e com uma humidade relativa de 43%.

papel vegetal no caso da amostra 8. O mesmo se verifica no papel normal, com  $J_{sc}$  da ordem dos 2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  na amostra 8. O aumento da concentração de  $\text{LiClO}_4$  de 0,5% para 3% contribui para melhorar o valor de  $J_{sc}$ . Nas amostras com melhor desempenho mediu-se a estabilidade do valor da corrente de curto-circuito durante aproximadamente 400 segundos. Os resultados estão representados na fig. 9.

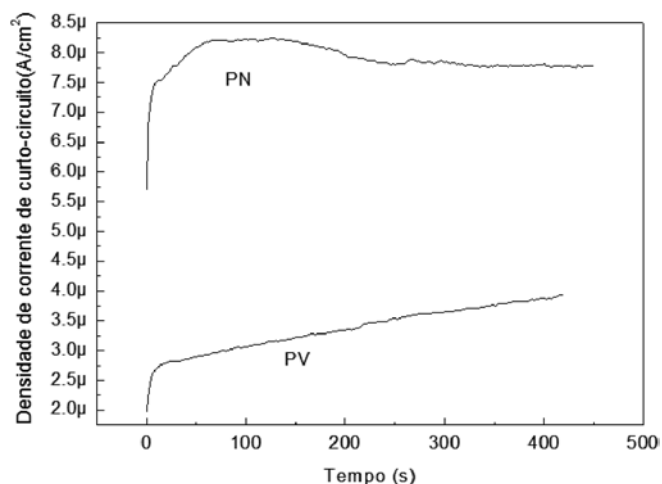


Fig. 9. Densidade de corrente de curto-circuito nas amostras impregnadas com  $\text{LiClO}_4$  (3% w/v) em etanol. PN corresponde ao Papel Normal e PV corresponde ao Papel Vegetal.

No caso do papel vegetal, ocorre um aumento de  $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $2,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$  imediatamente após o início do ensaio e durante os primeiros 25s. O papel normal exibe inicialmente um comportamento semelhante, aumentando de  $5,75\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $8,25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . No restante período de ensaio, no papel vegetal verifica-se uma variação incremental enquanto no papel normal o valor da densidade de corrente de curto-circuito tende a estabilizar em cerca de  $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , após os 100 segundos iniciais.

Note-se também que a amostra de papel vegetal estudada possui uma área superficial de  $7,14\text{cm}^2$ , apresentando uma corrente entre 20 a  $30\mu\text{A}$ . A amostra de papel normal apresenta uma área superficial de  $6,96\text{cm}^2$ , sendo a corrente por ela debitada superior a  $52\mu\text{A}$ .

As baterias desenvolvidas apresentam uma propriedade muito interessante: a **recuperação**. Ao contrário das baterias tradicionais, as características eléctricas são regeneradas sem qualquer tensão aplicada, até estabilizarem nos valores iniciais. Tal característica é comum a todas as estruturas desenvolvidas, incluindo as mais simples (Cu/papel/Al).

O tempo necessário para restabelecimento das propriedades eléctricas depende da estrutura das camadas e da matriz do

dispositivo. Assim, as baterias produzidas não são necessariamente dispositivos descartáveis, na medida em que podem ser reutilizadas repetidamente sem ser necessária uma etapa de recarga com consumo energético (como a que ocorre nas baterias recarregáveis tradicionais).

O fenómeno de recuperação é exemplificado na fig. 10, onde as medidas foram obtidas em contínuo. Nos primeiros 25s do ensaio, observou-se a estabilidade da tensão de circuito aberto (cerca de  $0,46\text{V}$ ). Em seguida, colocou-se a bateria em curto-circuito de modo a ocorrer a sua descarga. Por fim, ligaram-se novamente os terminais da bateria ao medidor. Verifica-se um aumento imediato do  $V_{oc}$ . Após 300 segundos de recuperação, a tensão aos terminais da bateria é 91% do valor inicial.

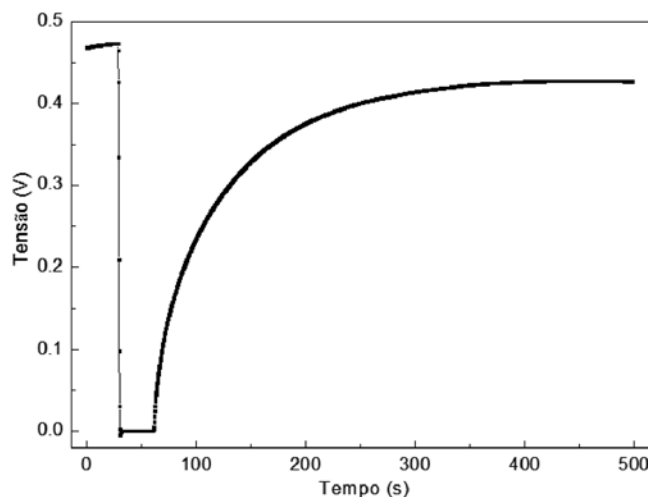


Fig. 10. Recuperação da tensão do dispositivo.

Este fenómeno é igualmente visível após os ensaios de descargas com resistência fixa. Durante o ensaio, a tensão fornecida pelo dispositivo reduz-se gradualmente. No entanto, findo o ensaio, verifica-se a recuperação das condições iniciais, estando novamente apto para nova descarga.

### 3.3.3. Tipos de Eléctrodos

De entre as mais de 40 estruturas analisadas, apresentam-se na tabela 10 algumas das que evidenciaram melhores características. Os valores apresentados foram retirados dos ensaios de curvas I-V.

Tabela 10. Diferentes estruturas e suas características eléctricas.

		Matriz	Ânodo	Cátodo	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{nA}/\text{cm}^2$ )
Amostras	5	PN	Al	$\text{WO}_3/\text{Cu}$	0,69	269
	7	PV	$\text{Al}/\text{LiAlF}_4$	$\text{LiAlF}_4/\text{Cu}$	0,68	158
	8	PV	$\text{Al}/\text{LiAlF}_4$	$\text{LiAlF}_4/\text{WO}_3/\text{Cu}$	0,71	96
	10	PN	Al	$\text{ZnO}/\text{Al}/\text{Cu}$	0,68	177
	16	PV	$\text{Al}/\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{LiAlF}_4/\text{WO}_3/\text{Cu}$	0,78	159
	16	PN	$\text{Al}/\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{LiAlF}_4/\text{WO}_3/\text{Cu}$	0,34	340
	27	PV	$\text{Al}/\text{V}_2\text{O}_5+\text{WO}_3$	Cu	0,63	74
	40	PV	Sn	Cu	0,47	170

O estudo efectuado mostra que a tensão de circuito aberto é significativamente influenciada pelo tipo de materiais utilizados nos eléctrodos. Os melhores resultados, com  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$

simultaneamente elevados, foram obtidos com a introdução de uma camada de  $\text{WO}_3$  no cátodo da estrutura de referência  $\text{Al}/\text{papel}/\text{Cu}$  (amostra 5). O facto da introdução de camadas



de  $WO_3$  mostrar bons resultados leva a que seja viável a realização de baterias para alimentar circuitos electrónicos transparentes e flexíveis em papel.

### 3.4. Efeito das Condições Atmosféricas

Para colmatar deficiências no entendimento dos fenómenos químicos e físicos ocorridos no dispositivo, foram efectuados diversos estudos relativos à influência das condições ambientais.

Pretendeu-se nesta etapa estudar o efeito do vácuo, da temperatura, da humidade e de diferentes gases (como o dióxido de carbono e o oxigénio) no funcionamento da bateria, bem como determinar as melhores condições atmosféricas que optimizam o desempenho dos dispositivos produzidos. Os testes efectuados permitiram concluir que a pressão e humidade da atmosfera são os factores que mais influenciam as características das baterias.

#### 3.4.1. Efeito do Vácuo

Numa câmara de vácuo, com a amostra inicialmente nas condições de pressão atmosférica, humidade e temperatura ambiente, foi monitorizada a variação da corrente do dispositivo em contínuo, tendo-se realizado vácuo até  $10^{-2}$ mbar, seguido de pressurização e novamente vácuo. Os resultados estão representados na fig. 11. A área do dispositivo em estudo é  $14,0\text{cm}^2$ .

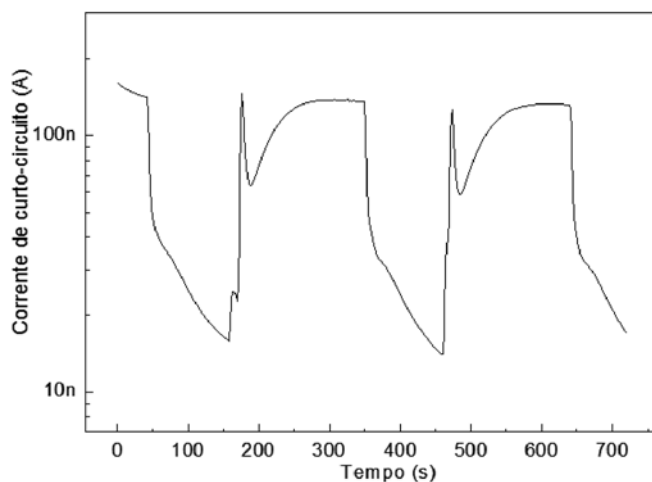


Fig. 11. Efeito do vácuo nas características eléctricas.

Os resultados mostram que a corrente do dispositivo decresce cerca de uma ordem de grandeza, desde que se inicia o processo de vácuo ( $t=40\text{s}$ ) até que se pressuriza novamente a câmara ( $t=160\text{s}$ ). Nessa altura a corrente recupera o valor inicial muito rapidamente, demorando cerca de 100s a estabilizar no valor inicial. Repetiu-se o procedimento, verificando-se um comportamento muito similar nas diversas etapas do ensaio. Conclui-se assim que a atmosfera envolvente influencia significativamente o comportamento da bateria.

#### 3.4.2. Efeito da Humidade

A influência da humidade no desempenho do dispositivo é um dos pontos mais importantes que permite inferir sobre

eventuais fenómenos electroquímicos que estejam envolvidos na produção de energia eléctrica nas baterias de papel. Um higrómetro/termómetro no interior da câmara permite a monitorização da humidade e da temperatura junto à bateria. Variou-se a humidade dentro da câmara e monitorizou-se a corrente de curto-circuito da bateria, a variação obtida está representada na fig.12. Os dispositivos realizados em papel vegetal e papel normal apresentam inicialmente a mesma tensão de circuito aberto, 0,5V.

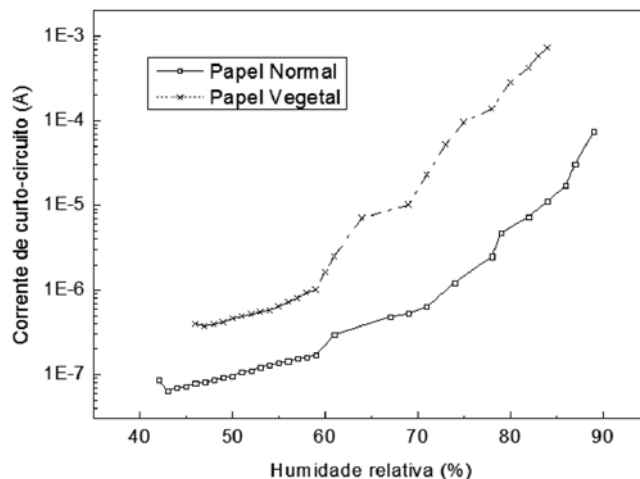


Fig. 12. Relação entre a corrente e a humidade das amostras em papel vegetal e em papel normal.

Os resultados mostram que a corrente da bateria sofre um incremento de três ordens de grandeza quando a humidade varia de 40% até 90%. O comportamento é idêntico nas duas matrizes testadas, papel normal e papel vegetal. Interrompeu-se o ensaio com cerca de 90% de humidade relativa para evitar a degradação dos eléctrodos de filme fino. Findo o ensaio, as baterias permaneceram incólumes e com as propriedades eléctricas idênticas às iniciais. No entanto, tal poderia não ocorrer caso se atingissem humidades superiores a 90%, onde facilmente ocorre a degradação do dispositivo por condensação de água sobre os filmes finos. O gráfico mostra também a existência de um limiar de humidade, a partir do qual a corrente de curto-circuito do dispositivo é mais fortemente influenciada.

Apresentando a mesma estrutura, é notória a diferença na corrente dos dispositivos em papel normal e em papel vegetal. Enquanto a amostra com papel vegetal atinge uma densidade máxima de corrente de  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (84% de humidade relativa), a amostra com papel normal apenas atinge  $7,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (89% de humidade relativa).

Essa disparidade pode ser melhor compreendida tendo em conta que o papel vegetal utilizado é significativamente menos espesso e denso, o que minimiza o número de cargas geradas no interior da matriz e não captadas nos eléctrodos. Esta característica favorece não só uma melhor e maior absorção de vapor de água mas também uma melhor mobilidade das cargas na estrutura do papel vegetal, pelo que a corrente de curto-circuito é maior.

O comportamento observado é coerente com outros estudos [17, 18 e 19]. De facto, a absorção é maximizada perto do limite de saturação, de forma exponencial, sugerindo que as partículas do vapor são absorvidas na forma de multicamadas [17].

A forte interação entre a humidade e a matriz celulósica é espectável. As fibras de celulose têm uma superfície de carácter polar devido à presença de grupos hidroxilo (fig. 13), formando facilmente ligações de hidrogénio (pontes de hidrogénio) com moléculas do vapor de água. A presença dos grupos hidroxilo é a razão para o comportamento hidrofílico das fibras celulósicas, implicando uma elevada absorção do vapor por parte da matriz de papel. Este efeito é variável conforme o tipo de papel utilizado, pois também a existência de certos revestimentos (ceras) inseridos durante o processo de fabrico podem inibir os grupos OH [19]. Em meios húmidos, o estabelecimento destas ligações causa a dilatação da matriz celulósica, pelo que a migração de cargas no interior do papel é facilitada.

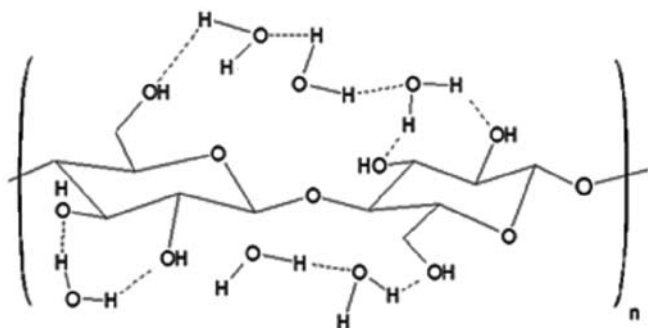


Fig. 13. Esquema representativo de pontes de hidrogénio entre o vapor de água e a celulose.

#### 3.4.2.1. Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier

Esta técnica foi utilizada para melhor compreender as possíveis alterações induzidas pelo nível de humidade no seio da matriz.

Na fig. 14 encontram-se os resultados experimentais da amostra de papel vegetal no estado considerado seco (40% de humidade relativa) e depois de sujeita a uma atmosfera húmida (80% de humidade relativa), onde apesar da baixa espessura do material são visíveis regiões saturadas (entre 3250 e 3600 $\text{cm}^{-1}$  e entre 1200 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ ). Nos espectros são indicados os centros dos picos de absorção – picos “invertidos” – evidenciados pelo *software OMNIC*. A análise FTIR do papel vegetal seco ilustra um espectro coerente com diversos resultados obtidos em papéis de origem celulósica [20, 21, 22, 23 e 24]. No espectro do papel vegetal seco, o pico centrado em 2899 $\text{cm}^{-1}$  está relacionado com o estiramento da ligação CH dos grupos  $\text{CH}_2$  presentes na celulose. O pico de absorção a 1428  $\text{cm}^{-1}$  é característico do estiramento do grupo  $\text{CH}_2$ . Na região saturada 1200 – 1000 $\text{cm}^{-1}$ , o pico detectado pelo software e centrado em 1074 $\text{cm}^{-1}$  deve-se provavelmente à absorção da ligação C-O.

Não pretendendo analisar exaustivamente as ligações presentes no papel, mas sim avaliar o efeito do vapor de água no desempenho do dispositivo, os picos mais interessantes são

os referentes ao grupo hidroxilo O-H. No entanto, o espectro da amostra húmida apresenta mais regiões saturadas que a amostra seca (o sinal detectado por transmissão é muito fraco), na região entre 500-1000 $\text{cm}^{-1}$  e na região 3000-3650 $\text{cm}^{-1}$ . Ainda assim, o espectro da amostra húmida é coerente com a condição seca, estando apenas presentes pequenos desvios nas posições centrais dos picos.

O pico centrado em 617 $\text{cm}^{-1}$  deve-se à deformação fora do plano da ligação OH, o que explica a dilatação da gama de números de onda entre as situações seca e húmida. De modo semelhante, o pico centrado em 1639 $\text{cm}^{-1}$  é resultado da deformação dos grupos OH da água absorvida pela matriz celulósica.

O estiramento da ligação OH ocorre na região 3200 – 3650 $\text{cm}^{-1}$ . No espectro da amostra húmida, o facto do pico a 3567 $\text{cm}^{-1}$  ser bastante mais largo que o correspondente no caso seco indica claramente que o teor de grupos OH aumentou na amostra em análise. Ocorre até uma quase total aglutinação do pico centrado em 2904 $\text{cm}^{-1}$ .

O estudo de Kondo [25] e as referências [26, 27] são relevantes, uma vez que sugerem a atribuição de bandas de absorção a grupos hidroxilos (O-H) livres, na região dos mais altos números de onda. Kondo constatou a existência de picos de absorção (3580 e 3555 $\text{cm}^{-1}$ ) de grupos hidroxilos livres, próximos da banda referente à absorção de grupos OH com ligações intermoleculares de hidrogénio (3485 $\text{cm}^{-1}$ ). Não é possível realizar uma análise idêntica aos resultados experimentais, uma vez que essa região se encontra saturada, no entanto foi detectado pelo software um desvio do pico do estado seco (3409 $\text{cm}^{-1}$ ) para o húmido (3567 $\text{cm}^{-1}$ ), pelo que não é de negligenciar a hipótese de ter aumentado a presença de grupos OH livres no seio da matriz de papel vegetal, mais disponíveis para as reacções electroquímicas do dispositivo.

Os resultados não acusam a quebra das ligações presentes, o que indicia a não degradação da matriz após uma exposição a uma atmosfera com 80% de humidade relativa. Esta observação é importante, pois assim se confirma a viabilidade de utilização das baterias em ambientes húmidos.

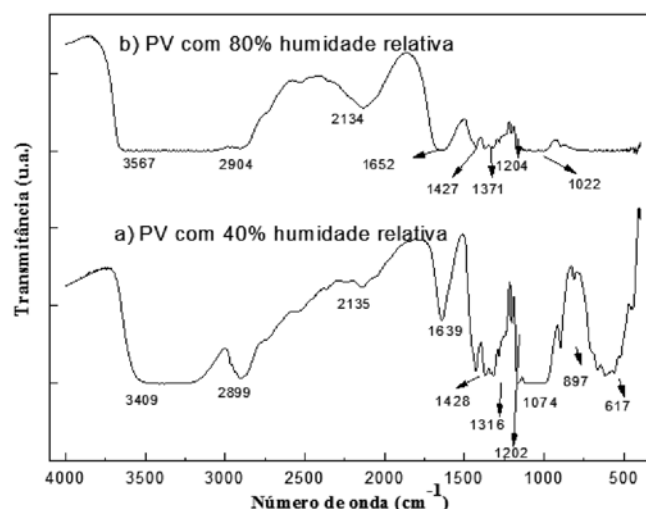


Fig. 14. Espectros de transmitância do papel vegetal seco e no estado húmido.

### 3.4.3. Efeito do Dióxido de Carbono, Azoto, Oxigénio e Temperatura

Foram efectuados estudos com outros agentes gasosos contidos na atmosfera, nomeadamente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ . Nenhum destes gases mostrou ter tanta influência como a humidade nas características eléctricas das baterias de papel.

Ensaio efectuados permitem afirmar que a temperatura é um agente importante no comportamento dos dispositivos, pois é detectável um aumento da densidade de corrente com o aumento da temperatura. De notar que, exceptuando estes estudos, todos os restantes testes foram realizados à temperatura, pressão e humidade (40-50%) ambiente.

### 3.5. Descargas com Resistência de Valor Fixo

O gráfico da fig. 15 mostra a variação da tensão e a capacidade de uma bateria com área de  $14\text{cm}^2$  e tensão de circuito aberto de  $0,75\text{V}$ . A tensão aos terminais da bateria decaiu rapidamente, estabilizando em  $0,5\text{V}$  com uma carga de  $10\text{M}\Omega$  durante mais de 12 horas.

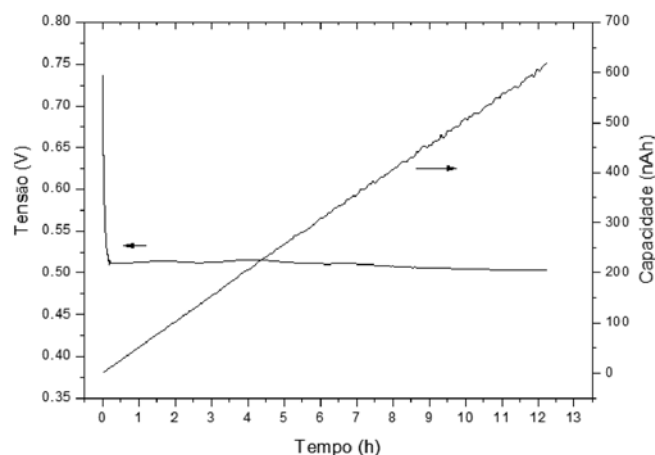


Fig. 15. Descarga da amostra durante mais de 12h através de uma resistência de  $10\text{M}\Omega$ .

Dos resultados experimentais, infere-se que a bateria deverá demorar mais de 115h a descarregar até uma diferença de potencial de  $0,40\text{V}$ . A capacidade do dispositivo (multiplicação da corrente pela duração do ensaio) é de cerca  $0,6\mu\text{Ah}$ , ao longo das 12h de teste.

O comportamento estável que se observa na figura anterior corrobora a hipótese de os agentes atmosféricos contribuírem para um funcionamento contínuo do dispositivo enquanto se mantiverem disponíveis.

Tendo em consideração ensaios anteriores, pode depreender-se que o agente atmosférico mais importante é o vapor de água.

Interessa também avaliar o comportamento do dispositivo quando a carga do circuito é bastante pequena. Espera-se uma corrente substancialmente mais elevada do que no caso anterior e também um decréscimo na diferença de potencial aos terminais da bateria. O gráfico da fig.16 mostra a variação da corrente e da capacidade ao longo do tempo do ensaio, utilizando uma resistência de  $120\Omega$ .

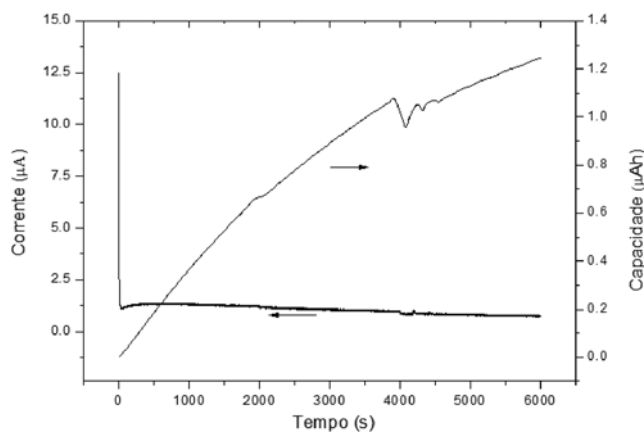


Fig. 16. Descarga da amostra em papel vegetal com uma resistência de  $120\Omega$ .

Após uma descarga inicial acentuada, a corrente debitada estabilizou em cerca de  $1\mu\text{A}$  durante mais de 6000 segundos de descarga, repetindo o comportamento exibido pela tensão.

### 3.6. Electroquímica dos dispositivos

Os ensaios de voltametria cíclica efectuados permitiram verificar uma elevada estabilidade e durabilidade das baterias de papel, capazes de suportar elevado número de ciclos sem degradação de propriedades. No entanto, não foram visíveis reacções *redox* (identificáveis através de picos de oxidação e redução). Encontra-se na fig. 17 um exemplo de um voltamograma cíclico efectuado numa bateria de papel normal com um cátodo de cobre e um ânodo de alumínio (área superficial de  $45\text{cm}^2$ ), com uma humidade relativa de 48% e temperatura de  $26^\circ\text{C}$ .

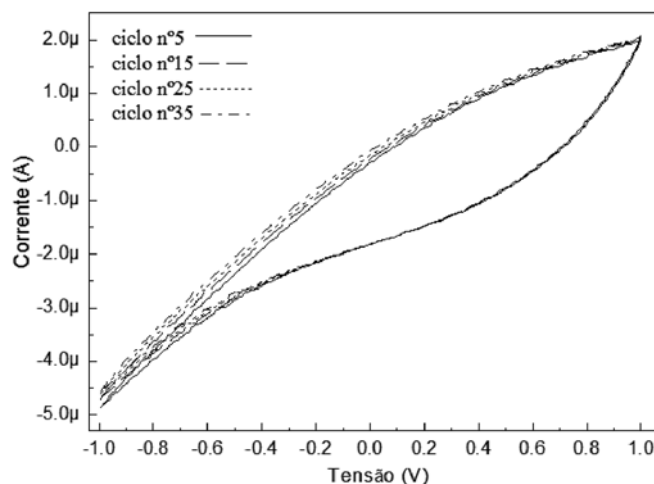


Fig. 17. Voltametria cíclica com velocidade de varrimento de  $10\text{mV/s}$ .

Com o intuito de detectar eventuais reacções numa gama mais alargada de diferenças de potencial, foram também efectuados ensaios entre  $-4\text{V}$  e  $+4\text{V}$ , não se detectando quaisquer reacções *redox*. Acrescente-se ainda que esta situação não é exclusiva da estrutura Cobre / Alumínio, sendo idêntica nas restantes baterias concebidas.

Nestas condições, na conjectura mais provável as cargas resultam de ligações não compensadas no interior da própria matriz de papel, da presença de iões  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  da água ou

do movimento iónico dos metais alcalinos constituintes do papel (os designados *electrólitos naturais*) [28]. Estes fenómenos não originam picos de oxidação nem redução, havendo no entanto um fluxo de cargas no interior da matriz. O papel comporta-se como um condutor iónico mas não electrónico, estando estas ilações de acordo com outros estudos [28, 29].

Os eléctrodos (por exemplo, cobre e alumínio) formam o campo eléctrico causador da migração dos iões no interior da matriz, atraindo-os. Estes movem-se por difusão no interior do papel e, obviamente, quanto maior for a diferença de potencial entre os eléctrodos mais fortemente são atraídas as cargas.

### 3.7. Protótipo

O demonstrador final da tecnologia desenvolvida consiste numa bateria, integrando em série vários elementos numa única folha de papel, capaz de fornecer uma tensão suficiente para o controlo da porta de um transístor de papel (3V), tendo em vista a possível aplicação de alimentação de circuitos electrónicos em papel.

Um transístor é um componente eléctrico de três ou quatro terminais, que actua como um interruptor (*ON/OFF*) à passagem de corrente. Os transístores de papel produzidos no CENIMAT possuem três terminais: a fonte (*source*), o dreno (*drain*) e a porta (*gate*), conforme esquematizado na fig. 18.

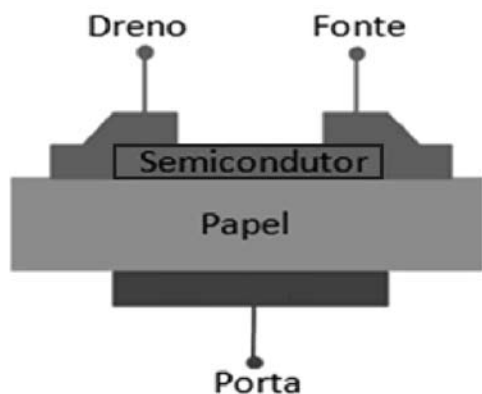


Fig. 18. Transístor de papel [15].

No estado *ON*, um fluxo de cargas (electrões) atravessa o semicondutor, entre a fonte e o dreno ( $I_D$ ). A corrente flui no transístor devido a uma diferença de potencial entre estes dois terminais ( $V_D$ ). No estado *OFF* não passam cargas através do semicondutor, mesmo com a aplicação da tensão  $V_D$ .

A permuta entre os estados é controlada pela tensão na porta ( $V_G$ ), pois a partir de determinado limiar é induzido um *canal* no semicondutor que permite a condução electrónica entre a fonte e o dreno.

A fig. 19 é a curva de transferência do transístor de papel utilizado, para uma tensão no dreno ( $V_D$ ) constante de 15V.

O transístor de papel opera em depleção, pelo que é permitida uma corrente  $I_{D26}$  significativa com 0V na porta, cerca de  $10^{-6}$ A. A curva mostra também que a aplicação de uma diferença de potencial de cerca de -3V interrompe o canal, pois a corrente

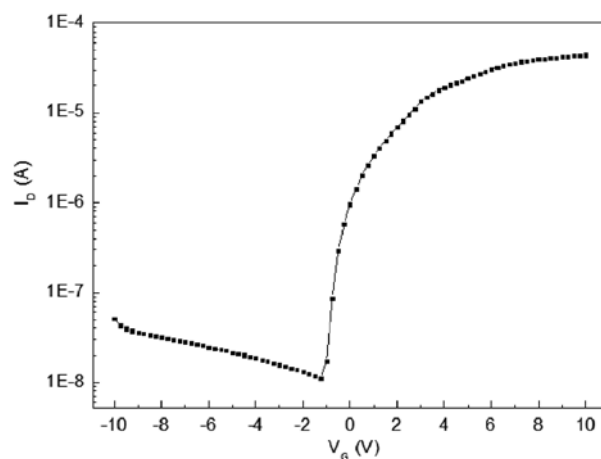


Fig. 19. Curva de transferência do transístor de papel.  $V_D = 15V$ .

correspondente é  $10^{-8}$  A (estado *OFF*) e com cerca de +3V aplicados na porta, a corrente  $I_D$  é da ordem dos  $10^{-5}$ A.

Na montagem experimental, recorreu-se a uma associação em série de 8 baterias (Cobre / Alumínio), concebidas de forma planar numa única folha de papel vegetal (fig. 20). O dispositivo utilizado, extremamente flexível, exhibe uma tensão  $V_{OC}$  de cerca de 3V.



Fig. 20. Flexibilidade da bateria utilizada no fecho do canal do transístor de papel.

Os terminais da bateria foram sucessivamente conectados e desconectados da porta do transístor tendo-se obtido o gráfico da fig. 21, no qual os valores de corrente estão totalmente de acordo com a curva de transferência. É possível visualizar o efeito de corte de corrente alternando entre os estados de tensão negativa aplicada (-3V) e sem tensão aplicada (0V). O valor máximo de corrente é cerca de  $10^{-6}$ A, ocorrendo uma variação de 2 ordens de grandeza entre os dois estados.

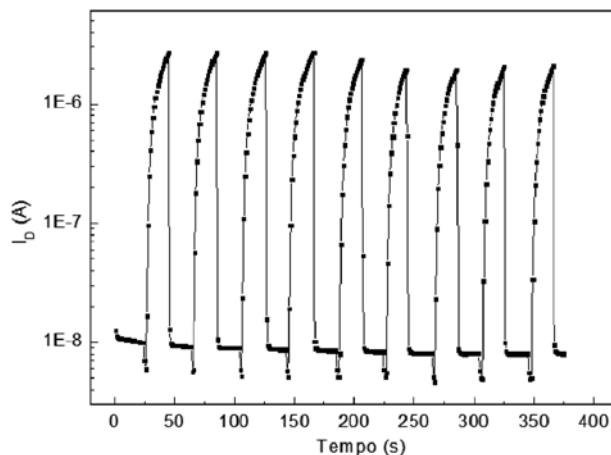


Fig. 21. Corte de corrente no transístor devido à bateria de papel, nas situações de -3V e 0V.  $V_D=15V$ .

O comportamento é reprodutível e estável, tendo-se interrompido o canal 10 vezes durante os 400 segundos do ensaio.

Uma vez que o fluxo de cargas entre a porta e o semicondutor é mínimo, não se verificou quebra na diferença de potencial aos terminais da bateria. Deste modo prova-se a possibilidade de aplicação de baterias de papel no fecho (ou na abertura) do canal de transístores, comprovando-se assim a viabilidade da adaptação das baterias produzidas em circuitos electrónicos, nomeadamente de papel.

#### 4. CONCLUSÕES

A *força motriz* para este trabalho surgiu da crescente necessidade de tornar circuitos da electrónica do papel auto-alimentados. Inserem-se neste caso os *transístores de papel* e os *electrocrómicos em papel*, ambos recentemente desenvolvidos no CENIMAT. A produção de baterias directamente integráveis nestes sistemas é um feito que pode dar origem a produtos electrónicos de baixo custo e descartáveis.

Para além de ser o suporte físico do dispositivo, o papel é também um elemento activo pois actua como electrólito sólido. Contrariamente ao que é prática corrente nos dispositivos de armazenamento de energia com separadores de papel (nomeadamente condensadores electrolíticos), não é necessária a introdução de soluções electrolíticas para a sua activação.

As baterias produzidas exibem um comportamento electroquímico bastante próprio. O pensamento inicial passava pela construção de baterias primárias descartáveis, nas quais os iões que sofrem reacções nos eléctrodos seriam originados na própria constituição do papel (através de aditivos inseridos na pasta do papel durante o seu fabrico).

No entanto, o comportamento surpreendente de recuperação das propriedades eléctricas após descargas, bem como o pronunciado efeito das condições atmosféricas no comportamento da bateria, sugerem um funcionamento misto entre bateria primária, secundária e célula de combustível.

Pretende-se com o termo “bateria secundária” enfatizar a possibilidade de os dispositivos não serem necessariamente descartáveis, pois a capacidade de regeneração possibilita uma utilização repetida, não sendo necessária uma etapa de recarga com consumo energético.

Com a designação “célula de combustível”, pretende-se salientar a dependência dos agentes atmosféricos gasosos. Nas baterias produzidas, a humidade pode ser mesmo equiparada ao combustível das células de combustível, sem o qual a corrente gerada é mínima.

A estrutura das baterias é simples, consiste no depósito de películas finas sobre ambas as faces do substrato. Os materiais depositados constituem os eléctrodos, podendo ser concebidos na forma de mono-camada ou multi-camada (sucessão de vários materiais sobrepostos na mesma face do papel).

As baterias produzidas denotam uma tecnologia pouco dispendiosa, ecológica e eficiente para alimentação de compo-

entes electrónicos de baixo consumo. Adicionalmente, os dispositivos mantêm o desempenho eléctrico quando são flectidos, torcidos ou encurvados, o que evidencia a sua elevada flexibilidade. São invulgarmente leves, o que é determinante em situações onde a massa é um factor a ter em conta.

Foram estudados substratos de papel vegetal, normal e reciclado. Na globalidade dos casos, a diferença de potencial não varia de modo marcante com o tipo de matriz utilizada, mas sim com o par de eléctrodos escolhido.

Acerca da corrente debitada, a matriz de papel vegetal apresentou características mais interessantes, seguida do papel normal. As baterias em papel reciclado apresentaram densidades de corrente baixas. Este fenómeno deve-se a diferenças composicionais entre as matrizes utilizadas, dimensões das fibras celulósicas, porosidade, densidade e espessura das matrizes.

Na análise do efeito das espessuras dos eléctrodos, observou-se uma fraca influência da espessura nas propriedades eléctricas. Um revestimento contínuo e pouco resistivo sobre o papel é suficiente para facilitar o escoamento de cargas.

Adicionou-se à estrutura de referência uma camada de  $\text{LiAlF}_4$ , suposta fonte de iões de lítio. Pelos resultados obtidos, parece razoável admitir que a corrente não é incrementada pela introdução desta camada.

As matrizes celulósicas foram também alvo de estudos de impregnações. A solução de  $\text{LiClO}_4$  em etanol destacou-se das demais, originando melhorias significativas na corrente. Consideraram-se concentrações de 0,5% e 3% (w/v), surgindo no segundo caso densidades de corrente superiores. Conclui-se que a presença de um maior teor de iões (alcalinos) aumenta a corrente debitada pelo dispositivo.

O estudo efectuado sob condições de vácuo permitiu averiguar a dependência dos dispositivos para com agentes atmosféricos. Assim, analisaram-se ensaios sob atmosferas de oxigénio, azoto e de dióxido de carbono e diferentes humidades relativas. Dos agentes considerados, a humidade do meio é o parâmetro com maior influência nas características eléctricas das baterias. Os testes efectuados revelaram incrementos de 3 ordens de grandeza na corrente de curto-circuito, tanto em papel vegetal como em papel normal. A variação da corrente ocorreu entre as condições de humidade normais no laboratório 40-50% e uma humidade relativa de 90%. Este fenómeno está de acordo com a literatura, pois há mais de 60 anos é conhecido o efeito exponencial da humidade na condução iónica da celulose. Análises de FTIR indicaram a estabilidade do papel em ambientes húmidos. Assim se confirma a viabilidade de utilização das baterias em ambientes mais húmidos quando se pretende maximizar a corrente debitada pelos dispositivos.

Os testes de descarga com resistências fixas permitem simular aplicações reais. Um dos testes consistiu na descarga de um dispositivo com 0,75V de tensão de circuito aberto, que apresentou uma diferença de potencial estável de 0,50V ao longo de 12h de teste. A estabilização das características

eléctricas durante os ensaios de descarga está associada aos agentes atmosféricos. Assim, conclui-se que é possível a operação em contínuo do dispositivo enquanto estes agentes se mantiverem disponíveis, um comportamento análogo ao das células de combustível.

Foram concebidas estruturas planares de 8 a 10 elementos associados em série (estrutura Cobre / Alumínio), produzindo tensões de circuito aberto entre 2,5 e 4V. Este tipo de associação, o protótipo final, possibilitou a comutação entre o estado *ON* e *OFF* de um transístor de papel obtendo-se uma boa resposta eléctrica do dispositivo e a reprodutibilidade dos resultados.

Os dispositivos de papel produzidos são apenas a primeira etapa nesta área tecnológica que se espera desenvolver no futuro próximo. São a demonstração de uma tecnologia passível de integração directa em circuitos electrónicos de papel. Estes poderão ser um dos componentes essenciais da electrónica (descartável) do futuro.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Engenheira Marta Ferro do CICECO da Universidade de Aveiro e à RNME (Rede Nacional de Microscopia Electrónica), nomeadamente ao Pólo de Aveiro (referência do Projecto FCT: Rede/1509/RME/2005), pelas imagens de microscopia electrónica de varrimento e ao Professor Doutor Rui Igreja pela ajuda prestada nos ensaios de descarga das baterias. Este trabalho teve o suporte dos responsáveis do grupo de investigação (grupo de Materiais da Electrónica e Optoelectrónica do CENIMAT/I3N) onde o trabalho foi realizado, Professor Doutor Rodrigo Martins e Professora Doutora Elvira Fortunato, e o financiamento da FCT-MCTES através dos projectos PTDC/CTM/73943/2006, PTDC/EEA-ELC/74236/2006, PTDC/EEA/64975/2006 e PTDC/FIS/74274/2006.

## REFERÊNCIAS

- [1] Linden D e Reddy T, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill Handbooks, 3<sup>rd</sup> Edition, 2002, cap. 1 e 2;
- [2] Besenhard J, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, 1999, cap. 1;
- [3] Dell R e Rand D, *Understanding Batteries*, RSC paperbacks, 2001, cap. 1 e 10;
- [4] Baggetto L et al., *High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration*, *Advanced Functional Materials*, n.º 18 (2008) 1057-1066;
- [5] Patil A et al., *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*, *Materials Research Bulletin*, n.º43 (2008) 1913-1942;
- [6] Minami T et al., *Solid State Ionics for Batteries*, Springer, 2005, cap. 2 e 3;

- [7] Linden D e Reddy T, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill Handbooks, 3<sup>rd</sup> Edition, 2002, cap. 15;
- [8] Nyström G. et al., *Ultrafast All-Polymer Paper-Based Batteries*, *Nano Lett.* (2009), artigo ASAP;
- [9] K. Lee, *Two-step activation of paper batteries for high power generation: design and fabrication of biofluid- and water-activated paper batteries*, *J. of Micromech Microeng.*, n.º 16 (2009) 2312–2317;
- [10] V. Pushparaj et al., *Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper*, *PNAS*, vol. 104 n.º 34 (2007) 13574-13577;
- [11] X. Zhang, Patente WO 096033 A1 (2008);
- [12] M. Hilder et al., *Paper-based, printed zinc-air battery*, *Journal of Power Sources*, vol. 194 (2009);
- [13] Johnson L, Patente US 6,242,129 B1 (2001);
- [14] Lide D, *Handbook of Chemistry and Physics: Electrochemical Series*, Editora CRC, 88<sup>a</sup> Edição, 2007, pp. 8-20 a 8-29;
- [15] Fortunato E et al., *High-Performance Flexible Hybrid Field-Effect Transistors Based on Cellulose Fiber Paper*, *IEEE Electron Device Letters*, vol. 29 n.º 9 (2008) 988-990;
- [16] Martins R et al., *Write-erase and read paper memory transistor*, *Applied Physics Letters*, n.º 93 (2008) 203501.
- [17] Tanaka K, Yamagata K, *Magnetic Resonance Absorption of Protons in Water Adsorbed on Carbon and Cellulose*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 28 n.º 1 (1955) 90-92;
- [18] Svedas V, *Cellulose-water vapour interaction investigated by spectrometric and ultra-high-frequency methods*, *J. Phys D: Appl. Phys.*, n.º 31 (1998) 1752 – 1756;
- [19] *Electrokinetic Properties of Natural Fibres*, disponível em [http://www.bic.com/PDFs/EKAApplicationNotes/A48IA20A\\_NaturalFibres.pdf](http://www.bic.com/PDFs/EKAApplicationNotes/A48IA20A_NaturalFibres.pdf) no dia 1 de Setembro de 2009;
- [20] Correia N, *Produção e Caracterização de Dispositivos Electrocrómicos em substratos à base de Celulose*, tese de Mestrado no Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Nova de Lisboa, 2008;
- [21] Baker M et al., *FTIR Analysis of Coated Papers*, *The Book and Paper Group Annual*, The American Institute for Conservation, vol. 8 (1989);
- [22] Gorassini et al., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Historic Paper Documents as a Preliminary Step for Chemometrical Analysis*, *Multivariate Analysis and Chemometrics Applied to Environ-*

- ment and Cultural Heritage, Mediterranean Meeting, Junho de 2008;
- [23] Calvini et al., *FTIR Analysis of naturally aged FeCl<sub>3</sub> and CuCl<sub>2</sub>-doped cellulose papers*, e-PS, n.º 5 (2008) 1-8;
- [24] Chen G, Huang Y, *Deconvolution Method for Determination of the Nitrogen Content in Cellulose Carbamates*, Chinese Chemical Letters, vol. 12 n.º 4 (2001) 365 – 368;
- [25] Kondo T, *The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose*, Cellulose, n.º 4 (1997) 281 – 292
- [26] Informação do Departamento de Química da Universidade de Michigan, disponível em <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectry/InfraRed/infrared.htm>, acessado a 2 de Setembro de 2009;
- [27] Solomons G, Fryhle C, *Química Orgânica*, 7.ª edição, LTC, 2000, cap. 2;
- [28] O'Sullivan J, *The conduction of electricity through cellulose*, The Journal of the Textile Institute, vol. 38 (1947) 271-306;
- [29] Borch J et al., *Handbook of Physical Testing Paper*, Vol. 2, Editora Marcel Dekker, 2.ª Edição, 2001, cap. 4;