



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PVDF-
HFP/LiClO₄ PARA APLICAÇÕES EM ELETRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO**

RODRIGO LAVAREDA DOS SANTOS

MANAUS – AM

2026

RODRIGO LAVAREDA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PVDF-
HFP/LiClO₄ PARA APLICAÇÕES EM ELETRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz

MANAUS – AM

2026

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

-
- S237d Santos, Rodrigo Lavareda dos
Desenvolvimento e caracterização de membranas PVDF HFP/LiClO₄
para aplicações em eletrólitos de estado sólido / Rodrigo Lavareda dos
Santos. - 2026.
48 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Yurimiler Leyet Ruiz.
Orientador(a): Lianet Aguilera Dominguez.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus (AM),
2026.
1. Pvdh-hfp. 2. Perclorato de Lítio. 3. Eletrólitos de estado sólido. 4.
Baterias. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Dominguez, Lianet Aguilera. III.
Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título
-

RODRIGO LAVAREDA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PVDF-HFP/
LiClO₄ PARA APLICAÇÕES EM ELETRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Manaus, 21 de julho 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Orientador – UFAM)

Prof. Dr. Fidel Guerreiro Zayas (2º Examinador / UFAM)

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva (3º Examinador / UFAM)

O segredo para alcançar grandes feitos está em não temer os tropeços e quedas ao longo do caminho. A verdadeira vitória não está em um destino sem falhas, mas na persistência diante dos desafios. Se você acreditar em seu sonho, as dificuldades se tornam apenas degraus.

Nelson Mandela

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde e sabedoria para seguir sempre em frente. Obrigado por ser a minha força e o meu guia em todos os momentos. A ti, Senhor, toda a honra e toda a glória.

À minha querida mãe, Perpétua Lavareda, que nunca mediu esforços para me ensinar o caminho do bem e sempre me apoiou em todas as etapas da minha vida. Obrigado por acreditar no meu sonho quando tomei a decisão de me mudar para a capital antes da maioridade e por me ajudar todos os dias em tempos difíceis que jamais esquecerei. Ao meu querido pai, Raimundo Santana, que me deu a melhor educação, hoje não se encontra mais entre nós, mas serei eternamente grato onde quer que esteja.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pelo apoio e incentivo à pesquisa, fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao professor que me estendeu a mão quando mais precisei, meu orientador, Dr. Yurimiler Leyet Ruiz, e à sua esposa, Dra. Lianet Aguilera, por toda a paciência, o empenho e o sentido prático com que me orientaram neste trabalho e naqueles que realizei durante a graduação e, agora, no mestrado. Obrigado por todos os ensinamentos.

Ao professor que me estendeu a mão quando mais precisei, meu orientador, Dr. Yurimiler Leyet Ruiz, e à sua esposa, Dra. Lianet Aguilera, por toda a paciência, o empenho e o sentido prático com que me orientaram neste trabalho e naqueles que realizei durante a graduação e, agora, no mestrado. Obrigado por todos os ensinamentos.

À minha noiva, Maria Isabelle Leão Pedrosa, que esteve ao meu lado em todos os momentos desta etapa, ajudando e incentivando. Agradeço pelas inúmeras vezes em que ensaiei esta defesa tendo apenas ela como plateia e por, mesmo não sendo a sua área de atuação, sempre encontrou algo e sugestões para me ajudar.

A todos os colegas do grupo de pesquisa LPMAT que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a elaboração do presente estudo, por todas as sugestões e disponibilidades nas prévias, pela paciência, pela atenção e pelo apoio nos momentos difíceis.

Enfim, quero demonstrar o meu agradecimento a todos aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização da presente dissertação. Muito obrigado pelo apoio e incentivo!

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a preparação, caracterização e análise de filmes de PVDF-HFP (poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)) dopados com perclorato de lítio (LiClO_4) em diferentes concentrações (0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e 12,5% em relação ao PVDF-HFP). A dopagem com LiClO_4 visa melhorar as propriedades de condutividade iônica do material, tornando-o potencialmente adequado para aplicações em dispositivos eletroquímicos, como baterias e supercapacitores. O PVDF-HFP apresenta diversas vantagens, como boa flexibilidade, alta estabilidade térmica e resistência química, além de boa processabilidade, que o tornam um material ideal para aplicações em baterias de estado sólido e outros sistemas de armazenamento de energia. Sua estrutura semicristalina e suas características poliméricas permitem um bom controle sobre a condutividade iônica, especialmente quando dopado com compostos como o LiClO_4 , que melhora as propriedades eletroquímicas e amplia a aplicabilidade em dispositivos de alto desempenho. A caracterização dos filmes foi realizada por meio de diversas técnicas analíticas: difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio mecânico de tração, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de impedância complexa (EIC). A análise por DRX foi utilizada para investigar a estrutura cristalina dos filmes e a formação da fase β , associada a melhores propriedades piezoelétricas e de condutividade. O FTIR permitiu a análise das ligações químicas e das interações entre o PVDF-HFP e o LiClO_4 , fornecendo informações importantes sobre os mecanismos de dopagem e as modificações estruturais resultantes. A EIC forneceu informações quantitativas sobre a resistência elétrica dos filmes, observando-se que a amostra AM4 (7,5%) apresentou o melhor desempenho, com a menor resistência, da ordem de $8,9 \times 10^4 \, \Omega$, o que a torna adequada para aplicações em baterias de estado sólido. As análises térmicas por TGA e DSC demonstraram a elevada estabilidade térmica das membranas, com decomposição principal acima de $450 \, ^\circ\text{C}$, e a difração de raios X (DRX) indicou a redução da cristalinidade das membranas com a incorporação do LiClO_4 , condição que favorece o transporte iônico. Os ensaios de tração revelaram que o LiClO_4 reduz a rigidez e aumenta a flexibilidade das membranas, sendo a composição de 7,5% também a de melhor compromisso entre resistência mecânica e flexibilidade. Essas análises permitiram avaliar de forma abrangente o comportamento do PVDF-HFP dopado com LiClO_4 , destacando suas propriedades físicas, mecânicas e elétricas para uso em dispositivos eletroquímicos avançados.

Palavras-chave: PVDF-HFP, Perclorato de Lítio, eletrólitos de estado sólido, baterias.

SUMMARY

This work aims at the preparation, characterization, and analysis of PVDF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) films doped with lithium perchlorate (LiClO_4) at different concentrations (0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, and 12.5% relative to PVDF-HFP). Doping with LiClO_4 aims to improve the ionic conductivity of the material, making it potentially suitable for applications in electrochemical devices such as batteries and supercapacitors. PVDF-HFP offers several advantages, such as good flexibility, high thermal stability, and chemical resistance, in addition to good processability, which make it an ideal material for solid-state batteries and other energy storage systems. Its semicrystalline structure and polymeric characteristics allow good control over ionic conductivity, especially when doped with compounds such as LiClO_4 , which enhances the electrochemical properties and broadens its applicability in high-performance devices. The films were characterized by means of several analytical techniques: X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), mechanical tensile testing, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and electrical impedance spectroscopy (EIS). XRD analysis was used to investigate the crystalline structure of the films and the formation of the β -phase, associated with improved piezoelectric and conductivity properties. FTIR enabled the analysis of the chemical bonds and interactions between PVDF-HFP and LiClO_4 , providing important information about the doping mechanisms and the resulting structural modifications. EIS provided quantitative information on the conductivity of the films; the sample with 7.5% LiClO_4 exhibited the best performance, with the lowest resistance, on the order of $2.0 \times 10^4 \Omega$, making it suitable for solid-state battery applications. The thermal analyses (TGA and DSC) demonstrated the high thermal stability of the membranes, with the main decomposition above 450°C , and indicated that the sample with 7.5% LiClO_4 has the lowest crystallinity of the series, in agreement with its superior conductive performance. The tensile tests revealed that LiClO_4 reduces the stiffness and increases the flexibility of the membranes, with the 7.5% composition also providing the best compromise between mechanical strength and flexibility. These analyses allowed a comprehensive evaluation of the behavior of LiClO_4 -doped PVDF-HFP, highlighting its physical, mechanical, and electrical properties for use in advanced electrochemical devices.

Keywords: PVDF-HFP, Lithium Perchlorate, solid-state electrolytes, batteries.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA Nº 01 – Exemplo de bateria de estado sólido para uma bateria convencional. Fonte: Adaptado [16].	14
FIGURA Nº 02 – Representação esquemática do mecanismo de condução iônica em eletrólito polimérico sólido. Fonte: Elaboração própria.	16
FIGURA Nº 03 – Três fases do PVDF-HFP que ilustra as estruturas cristalinas α , β e γ . Fonte: Adaptado [26].	17
FIGURA Nº 04 – Representação esquemática do perclorato de lítio (LiClO_4), evidenciando o cátion Li^+ e o ânion ClO_4^- com geometria tetraédrica.	19
FIGURA Nº 05 – Fórmula estrutural da dimetilformamida (DMF).	20
FIGURA Nº 06 – Esquema do preparo do eletrólito sólido de PVDF-HFP com LiClO_4 via evaporação por solvente. Fonte: Elaboração própria.	22
FIGURA Nº 07 – Espectros FTIR das amostras com 0 a 12,5% de LiClO_4 .	25
FIGURA Nº 08 – Difratomogramas de DRX dos padrões de PVDF-HFP e LiClO_4 .	28
FIGURA Nº 09 – Difratomogramas de DRX das membranas de PVDF-HFP contendo 2,5 a 12,5% em peso de LiClO_4 . Observa-se um pico largo entre 18° e 22° (2θ), característico da fase semicristalina do PVDF-HFP. Fonte: Elaboração própria (2026).	29
FIGURA Nº 10 – Deconvolução dos difratogramas de DRX em contribuições cristalina e amorfa das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 : a) 0%, b) 2,5%, c) 5%, d) 7,5%, e) 10% e f) 12,5%.	30
FIGURA Nº 11 – Diagramas de Nyquist das membranas de PVDF-HFP: (a) região de alta impedância (0%; 2,5%; 5,0% e 12,5% de LiClO_4); (b) ampliação da região de baixa impedância (7,5%; 10,0% e 12,5% de LiClO_4).	32
FIGURA Nº 12 – Circuito equivalente ($R_1 C_1$)–($R_2 CPE_1$) empregado no ajuste dos diagramas de impedância. Fonte: Elaboração própria.	33
FIGURA Nº 13 – Curvas de TGA das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 . Fonte: Elaboração própria (2026).	36
FIGURA Nº 14 – Curvas de DTG (derivada da massa) das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 . Fonte: Elaboração própria (2026).	37
FIGURA Nº 15 – Curvas de DSC das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 (convenção exotérmica para cima).	38
FIGURA Nº 16 – Curvas tensão-deformação das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 , obtidas por ensaio de tração. Fonte: Elaboração própria (2026).	41

LISTA DE TABELAS

TABELA Nº 01 – Comparação entre as principais fases cristalinas do PVDF e PVDF-HFP quanto à conformação molecular, polaridade e cristalinidade [31].	17
TABELA Nº 02 – Estrutura química comparativa entre o PVDF e o copolímero PVDF-HFP, destacando suas unidades repetitivas e os monômeros constituintes [31].	18
TABELA Nº 03 – Comparação entre as propriedades estruturais do PVDF e do PVDF-HFP, com ênfase na cristalinidade, conformações polimórficas e flexibilidade mecânica [26].	18
TABELA Nº 04 – Desempenho comparativo entre PVDF e PVDF-HFP em aplicações eletroquímicas, destacando compatibilidade com sais de lítio, condutividade iônica e características morfológicas [31].	18
TABELA Nº 05 – Composição de PVDF-HFP e LiClO ₄ com suas devidas porcentagens.....	21
TABELA Nº 06 – Atribuições das bandas FTIR de PVDF-HFP com diferentes concentrações de LiClO ₄ . As bandas estão relacionadas a grupos funcionais do polímero, presença do sal e transições estruturais, como a formação da fase β.....	27
TABELA Nº 07 – Índice de cristalinidade das membranas de PVDF-HFP obtido por deconvolução dos difratogramas de DRX.	30
TABELA Nº 08 – Parâmetros obtidos no ajuste dos diagramas de impedância por circuito equivalente.	33
TABELA Nº 09 – Resistência elétrica das amostras com diferentes porcentagens de LiClO ₄	34
TABELA Nº 10 – Parâmetros térmicos das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO ₄ obtidos por TGA/DSC.....	40
TABELA Nº 11 – Propriedades mecânicas das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO ₄ obtidas por ensaio de tração (ASTM D882). Fonte: Elaboração própria (2026).	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1. Eletrólitos Sólidos	14
3.2 Mecanismos de condução	15
3.3 PVDF-HFP (Polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)	16
3.3.1 Fase α	16
3.3.2 Fase β	16
3.3.3 Fase γ	17
3.4 Diferenças do PVDF-HFP para o PVDF	18
3.5 LiClO ₄ (Perclorato de Lítio)	19
3.6 Dimetilformamida (DMF)	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Evaporação por Solvente	21
4.2 Preparação do filme polimérico	21
4.3 Modelo de síntese	21
4.4 Caracterizações	22
4.4.1 Difração de Raios X	22
4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	22
4.4.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)	23
4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	23
4.4.5 Ensaio Mecânico de Tração	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	25
5.2 Difração de raios X (DRX)	27
5.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)	31
5.4 Análise Térmica (TGA/DSC)	35
5.5 Propriedades Mecânicas (Ensaio de Tração)	40
6. CONCLUSÃO	43
7. REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por energia trouxe a necessidade de pesquisa em fontes de energia mais sustentáveis e eficientes, especialmente com o aumento do consumo de eletricidade e a busca por alternativas aos combustíveis fósseis. Nas últimas décadas, com o advento de novos dispositivos eletrônicos e a crescente demanda energética, pesquisadores têm se dedicado a encontrar novas fontes de armazenamento de energia. Nesse contexto, as baterias de íons de lítio (LIBs) ganharam atenção especial devido às suas propriedades superiores como alta densidade de energia, alta densidade de potência e longo ciclo de vida, em comparação com as baterias convencionais [1]. As LIBs são amplamente utilizadas atualmente em diversos dispositivos portáteis, além de aplicações que requerem maiores capacidades energéticas, como veículos elétricos e o armazenamento de energia eólica e solar em redes inteligentes. Nesse cenário, as baterias de íons de lítio vêm sendo uma solução ao longo dos anos, desempenhando um papel crucial no armazenamento de energia e na mobilidade elétrica [1].

As baterias de íons de lítio são compostas por três principais componentes: ânodo, cátodo e eletrólito. O ânodo serve como o terminal negativo e é responsável por armazenar os íons de lítio durante a carga. O cátodo, composto por materiais como óxidos metálicos, funciona como o terminal positivo e libera os íons de lítio durante a descarga. O eletrólito, que pode ser líquido, sólido ou polimérico, permite o movimento dos íons de lítio entre o ânodo e o cátodo, facilitando as reações eletroquímicas que geram energia elétrica [2].

A principal diferença entre os eletrólitos sólidos e líquidos reside na fase do material e nas propriedades associadas. Os eletrólitos líquidos, compostos por solventes orgânicos e sais de lítio, oferecem alta condutividade iônica e facilidade de fabricação. No entanto, apresentam desafios relacionados à segurança, como risco de vazamentos e inflamabilidade. Por outro lado, os eletrólitos sólidos, que utilizam materiais cerâmicos ou poliméricos, oferecem maior segurança e estabilidade térmica, além de potencializar a densidade energética das baterias. Contudo, a condutividade iônica dos eletrólitos sólidos ainda precisa ser aprimorada para competir com os líquidos em termos de desempenho [4].

Dentre os diversos polímeros utilizados no desenvolvimento de eletrólitos sólidos, destacam-se o polióxido de etileno (PEO) [3], o polimetil metacrilato (PMMA) [6], a poliácridonitrila (PAN) [7] e o álcool polivinílico (PVA) [8]. Esses materiais são amplamente investigados por sua flexibilidade e habilidade de formar complexos com sais de lítio. No entanto, cada um apresenta limitações específicas: o PEO, por exemplo, depende de temperaturas elevadas para atingir condutividade eficaz; o PAN e o PMMA oferecem menor estabilidade térmica ou resistência mecânica; e o PVA, apesar de seu baixo custo e boa processabilidade, apresenta menor estabilidade eletroquímica e alta absorção de umidade, o que restringe seu uso em sistemas mais exigentes.

Nesse contexto, o copolímero PVDF-HFP (fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropileno) surge como uma alternativa altamente promissora. Sua estrutura semicristalina ajustável, elevada rigidez dielétrica, excelente estabilidade térmica e eletroquímica, além da compatibilidade com sais de lítio e solventes orgânicos, fazem dele um dos materiais mais eficientes para a produção de eletrólitos sólidos. A presença das unidades HFP no copolímero reduz a cristalinidade do PVDF puro, aumentando a fração amorfa e, por consequência, favorecendo a mobilidade iônica. Por essas razões, a escolha do PVDF-HFP neste trabalho está fundamentada em critérios técnicos e alinhada com o estado-da-arte para aplicações avançadas em baterias de íon-lítio em estado sólido. [9].

O perclorato de lítio (LiClO_4) é um sal de lítio amplamente utilizado em eletrólitos de baterias devido à sua alta solubilidade em solventes orgânicos e boa capacidade de dissociação iônica. Sua dopagem em matrizes poliméricas como o PVDF-HFP permite a formação de eletrólitos sólidos com alta condutividade iônica e estabilidade térmica. Além disso, o LiClO_4 contribui para a formação de fases poliméricas favoráveis ao transporte de íons, melhorando o desempenho geral da bateria [10].

Este trabalho tem como objetivo a preparação, caracterização e análise de filmes de PVDF-HFP dopados com LiClO_4 em diferentes concentrações, visando identificar o parâmetro de síntese que proporciona as melhores propriedades para aplicações em dispositivos eletroquímicos. Os resultados obtidos contribuirão para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e sustentáveis para o armazenamento de energia, alinhando-se às necessidades emergentes de uma matriz energética mais limpa e eficiente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a influência de diferentes concentrações de perclorato de lítio (LiClO_4) nas propriedades estruturais, térmicas, elétricas e mecânicas de membranas poliméricas baseadas em PVDF-HFP, visando possíveis aplicações em eletrólitos de estado sólido.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar a rota de síntese de membranas de PVDF-HFP com diferentes porcentagens de LiClO_4 (0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e 12,5%) por meio de evaporação de solvente.
- Avaliar a resistência elétrica das membranas produzidas utilizando espectroscopia de impedância complexa (EIC), identificando a concentração ideal de sal para o melhor desempenho como eletrólito.
- Analisar a estabilidade térmica das amostras através de técnicas como TGA (análise termogravimétrica) e DSC (calorimetria diferencial de varredura).
- Investigar a cristalinidade e estrutura molecular por meio de DRX (difração de raios X) e FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), observando possíveis interações entre o sal e a matriz polimérica.
- Realizar ensaio mecânico de tração nas amostras, avaliando suas propriedades de resistência e deformabilidade, a fim de verificar a integridade estrutural das membranas de PVDF-HFP com diferentes concentrações de LiClO_4 .

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Eletrólitos Sólidos

As baterias convencionais de íons de lítio, que utilizam eletrólitos líquidos, são as mais utilizadas em dispositivos eletrônicos, veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia, devido ao seu desenvolvimento tecnológico e custos relativamente baixos de produção. No entanto, esses sistemas apresentam limitações importantes, como o risco de vazamento de eletrólito inflamável, o que pode levar a curtos-circuitos e até incêndios, especialmente em caso de danos físicos ou falhas térmicas [11]. Além disso, a formação de dendritos de lítio durante os ciclos de carga e descarga pode comprometer a segurança e a vida útil da célula. A degradação dos materiais ativos e a sensibilidade à temperatura também afetam o desempenho a longo prazo dessas baterias. Embora tenham avançado consideravelmente nas últimas décadas, essas limitações impulsionam a busca por alternativas mais seguras e eficientes, como as baterias de estado sólido [12].

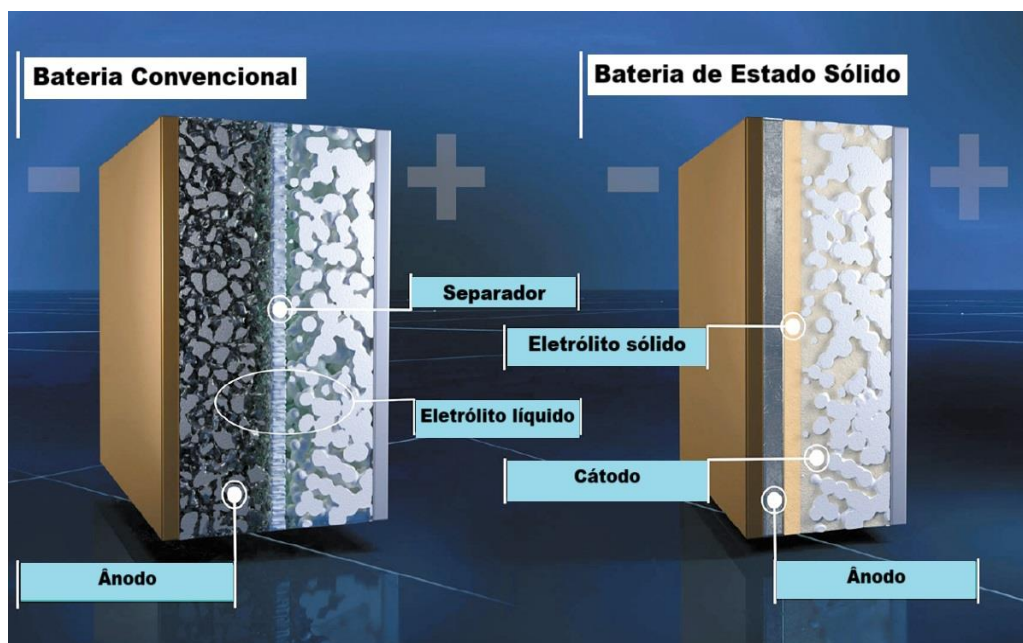


Figura 1. Exemplo de bateria de estado sólido para uma bateria convencional. Fonte: Adaptado [16].

As baterias de estado sólido (SSBs) surgem como uma tecnologia inovadora para o armazenamento de energia, destacando-se pelas suas vantagens em relação às baterias convencionais de íons de lítio, especialmente aquelas que utilizam eletrólitos líquidos, oferecendo maior segurança, estabilidade térmica e densidade energética [13, 14, 15]. Os eletrólitos sólidos também oferecem uma eficiência energética superior, além de melhor desempenho em condições extremas de temperatura. Essas baterias representam uma evolução significativa, resolvendo alguns dos maiores problemas enfrentados pelas tecnologias de baterias convencionais, como o risco de incêndios, a limitação de eficiência e a vida útil reduzida [16, 17]. Essas vantagens fazem das SSBs uma solução estratégica para aplicações em veículos elétricos e armazenamento de energia [18]. Na Figura 1 é apresentado o modelo de Bateria Convencional e Bateria de Estado Sólido.

Eletrólitos Poliméricos

Os eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs) vêm ganhando destaque como uma alternativa promissora aos eletrólitos líquidos tradicionais em baterias de íon-lítio, especialmente devido à

sua maior segurança, flexibilidade mecânica e capacidade de conformação. Sua estrutura permite a eliminação de solventes voláteis e inflamáveis, reduzindo os riscos de fuga térmica e tornando-os mais apropriados para aplicações em baterias de estado sólido [19]. Pesquisas recentes apresentaram avanços na combinação de matrizes poliméricas com cargas inorgânicas, que melhoram significativamente a condutividade iônica e a estabilidade mecânica, mostrando que os SPEs compósitos representam uma rota viável para uso em baterias avançadas [20]. Os SPEs podem ser classificados em eletrólitos puros, plastificados e compósitos com cargas cerâmicas, sendo que este último tem se mostrado mais eficaz em termos de condutividade iônica e estabilidade eletroquímica, especialmente quando combinados com sais de lítio [21].

Essas cargas cerâmicas também têm um papel importante na inibição do crescimento de dendritos e na melhoria do contato interfacial com os eletrodos, além de aumentarem o número de íons livres que ajudam na condução. Esse comportamento é explicado por interações ácido-base entre os grupos superficiais dos enchimentos (como Al_2O_3 , SiO_2 ou LLZO) e os íons Li^+ ou a cadeia polimérica, que promovem a dissociação do sal e criam regiões amorfas próximas à interface favoráveis à migração iônica [22].

3.2 Mecanismos de condução

A condução iônica em eletrólitos poliméricos ocorre, principalmente, por meio do transporte de cátions, como o Li^+ , ao longo das cadeias poliméricas por mecanismos de “salto” entre sítios de coordenação e por difusão assistida pelo movimento segmental das cadeias. Esse processo é fortemente influenciado pela flexibilidade da cadeia polimérica, pela presença de grupos doadores de elétrons (como o éter do PEO) e pela constante dielétrica do polímero, que facilita a dissociação do sal. Estudos recentes apontam que a eficiência da condução depende diretamente da densidade de íons livres e da capacidade do polímero de manter mobilidade molecular mesmo em temperaturas moderadas, o que torna materiais semicristalinos um desafio para aplicações eficientes [23].

Quando os eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs) são combinados com sais de lítio como LiClO_4 , LiPF_6 ou LiTFSI , diferentes mecanismos de condução iônica são favorecidos, especialmente a condução interfacial e a condução assistida por dissociação iônica eficiente. A interação entre o sal e os grupos doadores de elétrons do polímero (como os grupos éter no PEO) é essencial para a solubilização e dissociação efetiva dos sais [24]. Estudos recentes mostram que a presença de zonas amorfas formadas na interface entre regiões cristalinas e amorfas do polímero pode favorecer a mobilidade iônica, especialmente quando há interações ácido-base que facilitam a dissociação do sal. Assim, a escolha adequada do sal de lítio, em conjunto com estratégias de engenharia de interface e controle da morfologia do polímero, é determinante para otimizar o desempenho dos SPEs em baterias de estado sólido [25].

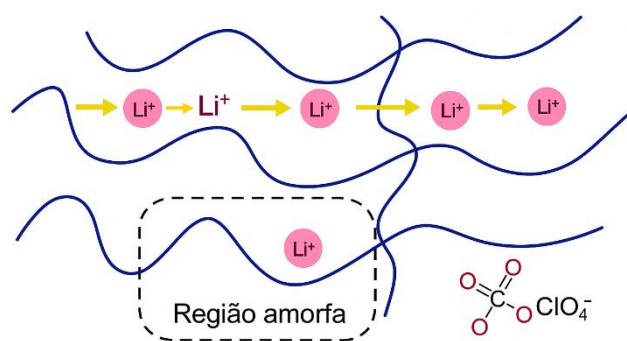


Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de condução iônica em eletrólito polimérico sólido. Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 2 é apresentado o transporte iônico típico em um eletrólito polimérico sólido, como PVDF-HFP com adição de LiClO_4 , por exemplo. Nesse cenário, os íons de lítio (Li^+) estão representados como pequenas esferas rosas, interagindo com diferentes regiões da cadeia polimérica. As cadeias do polímero (região amorfa) formam uma rede onde ocorrem constantes movimentos segmentares – essas movimentações criam espaços temporários por onde os íons Li^+ podem se deslocar. Os ânions ClO_4^- (em azul) aparecem dispersos, geralmente menos móveis devido ao seu maior volume e à baixa afinidade com os grupos funcionais do polímero. Sua função é manter o equilíbrio eletrostático e participar da dissociação do sal. O transporte ocorre predominantemente nas regiões amorfas do polímero, que são mais desordenadas e proporcionam maior liberdade para o movimento dos íons.

3.3 PVDF-HFP (Polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)

O PVDF-HFP possui diferentes estruturas cristalinas que desempenham um papel crucial na sua condutividade iônica e na eficiência das baterias de estado sólido. As três principais fases cristalinas do PVDF-HFP são as fases α , β e γ como apresentado na Figura 3.

3.3.1 Fase α

A fase α é a forma mais estável e mais comumente observada em PVDF puro, com uma estrutura monoclinica e um arranjo não polar que apresenta baixa condutividade iônica, a fase α , não é a mais eficiente para as aplicações em baterias de estado sólido, devido à sua limitada capacidade de conduzir íons lítio [26].

3.3.2 Fase β

A fase β , por sua vez, tem uma configuração polar que favorece a condutividade iônica e a estabilidade eletroquímica. Essa fase é amplamente utilizada em sistemas de eletrólitos sólidos devido à sua capacidade de permitir as interações entre os íons de lítio e os grupos polares da fase β , que ajudam a aumentar a mobilidade dos íons, melhorando o desempenho da bateria [27, 28].

3.3.3 Fase γ

A fase γ é menos comum, mas também tem mostrado promissora para melhorar a estabilidade mecânica e a condutividade do material. Essas fases podem ser controladas por métodos como temperatura e pressão, permitindo otimizar as propriedades do PVDF-HFP para diferentes aplicações [29].

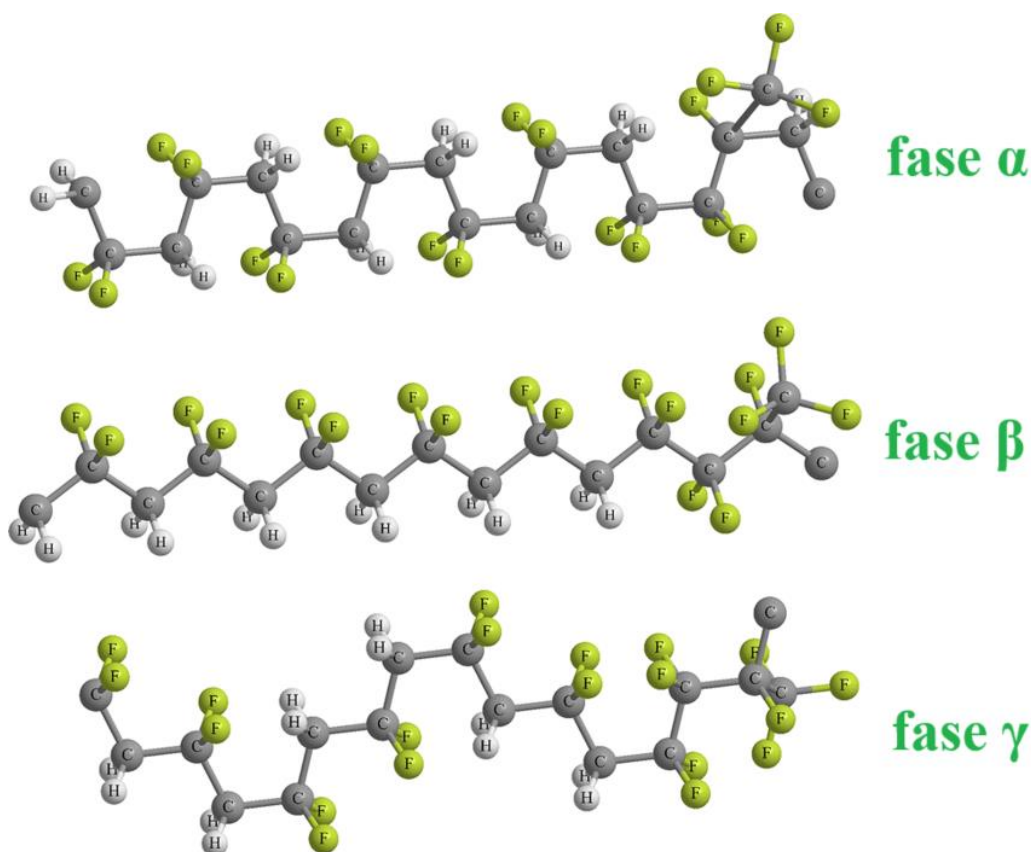


Figura 3. Três fases do PVDF-HFP que ilustra as estruturas cristalinas α , β e γ . Fonte: Adaptado [26].

Tabela 1. Comparação entre as principais fases cristalinas do PVDF e PVDF-HFP quanto à conformação molecular, polaridade e cristalinidade [31].

Fase	Conformação	Polaridade	Cristalinidade	Observações
α	TGTG'	Não polar	Alta	Termodinamicamente mais estável
β	TTTT	Altamente polar	Média/baixa (em PVDF-HFP)	Mais desejada para eletroquímica
γ	TTTGTTTG'	Parcialmente polar	Média	Intermediária entre α e β

Portanto, PVDF-HFP destaca-se como uma matriz polimérica que pode ser usada para o desenvolvimento de eletrólitos sólidos em baterias de íon-lítio, graças à sua excelente estabilidade térmica, resistência mecânica, entre outras já citadas nessa pesquisa. Sua estrutura semicristalina, combinada à presença de grupos com flúor, pode proporcionar uma ótima

interação com sais de lítio, como o LiClO_4 que será usado nesse trabalho, favorecendo a formação de regiões amorfas com elevada condutividade iônica. Além disso, sua flexibilidade processual permite a incorporação de aditivos cerâmicos e a formação de nanocompósitos funcionais, resultando em eletrólitos híbridos com desempenho aprimorado. Pesquisas recentes têm mostrado que a combinação estratégica do PVDF-HFP com eletrólitos cerâmicos e sais de lítio potencializa ainda mais suas propriedades eletroquímicas, ampliando significativamente seu uso em baterias de estado sólido de alta eficiência energética [29, 30].

3.4 Diferenças do PVDF-HFP para o PVDF

A principal diferença entre o PVDF (polifluoreto de vinilideno) e o PVDF-HFP (polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) está na estrutura química e, consequentemente, em suas propriedades físico-químicas.

Tabela 2. Estrutura química comparativa entre o PVDF e o copolímero PVDF-HFP, destacando suas unidades repetitivas e os monômeros constituintes [31].

Material	Estrutura básica	Monômeros principais
PVDF	$(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$	Apenas vinilideno fluoreto
PVDF-HFP	$(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_x + (-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-)_y$	Vinilideno fluoreto + hexafluoropropileno (HFP)

Tabela 3. Comparação entre as propriedades estruturais do PVDF e do PVDF-HFP, com ênfase na cristalinidade, conformações polimórficas e flexibilidade mecânica [26].

Propriedade	PVDF	PVDF-HFP
Cristalinidade	Alta	Reduzida (mais regiões amorfas)
Formação de fases	Predominância da fase α (não polar)	Facilidade na formação da fase β (útil para condução iônica)
Flexibilidade	Mais rígido	Mais flexível

Tabela 4. Desempenho comparativo entre PVDF e PVDF-HFP em aplicações eletroquímicas, destacando compatibilidade com sais de lítio, condutividade iônica e características morfológicas [31].

Critério	PVDF	PVDF-HFP
SPEs/GPEs	Menor compatibilidade	Alta afinidade com sais de lítio
Capacidade de absorção de líquido	Limitada	Maior (ótima para gel eletrólitos)
Condutividade iônica (quando dopado)	Inferior	Superior devido à maior fração amorfa
Formação de filmes e membranas	Boa, mas menos porosa	Excelente, com estrutura porosa controlável

3.5 LiClO₄ (Perclorato de Lítio)

O LiClO₄ (perclorato de lítio) é um sal amplamente utilizado como dopante em eletrólitos sólidos, principalmente em sistemas de baterias de íons de lítio, devido à sua alta solubilidade em solventes orgânicos e boa condutividade iônica. Ele atua como um excelente condutor de íons lítio, facilitando a mobilidade dos íons dentro do sistema, o que é crucial para o desempenho da bateria de estado sólido. O LiClO₄ melhora significativamente a condutividade iônica do sistema, tornando-o adequado para aplicações em baterias e usado como eletrólito [32, 33].

Uma das principais vantagens do LiClO₄ é a sua capacidade de formar redes iônicas eficientes com materiais poliméricos como o PVDF-HFP, melhorando a condutividade iônica e a estabilidade do material em condições de alta tensão. O LiClO₄ também tem a capacidade de aumentar a estabilidade térmica dos eletrólitos sólidos, o que é essencial para garantir o desempenho de longo prazo das baterias em condições extremas de operação. Na Figura 4 é apresentado a fórmula estrutural do Perclorato de Lítio [33].

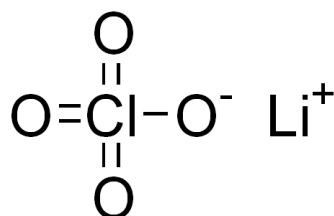


Figura 4. Representação esquemática do perclorato de lítio (LiClO₄), evidenciando o cátion Li⁺ e o ânion ClO₄⁻ com geometria tetraédrica.

Quando combinado com o PVDF-HFP, o LiClO₄ pode melhorar a formação de fases poliméricas cristalinas, especialmente a fase β, que é conhecida por suas propriedades polarizadas e maior condutividade iônica. A interação entre o LiClO₄ e o PVDF-HFP também pode ajudar a otimizar a microestrutura do eletrólito sólido, tornando-o mais resistente à formação de dendritos de lítio, que podem comprometer a segurança e a eficiência das baterias [34].

3.6 Dimetilformamida (DMF)

O Dimetilformamida (DMF) é um solvente orgânico polar aprotônico amplamente utilizado na preparação de eletrólitos poliméricos devido à sua alta constante dielétrica, ponto de ebulição relativamente elevado e excelente capacidade de dissolver sais de lítio e polímeros fluorados como o PVDF-HFP usado nessa pesquisa por exemplo. Essas características tornam o DMF ideal para formar soluções homogêneas que resultam em filmes uniformes e porosos após evaporação, o que favorece a formação de regiões amorfas com elevada condutividade iônica. Além disso, o DMF promove a dispersão eficiente de aditivos cerâmicos e facilita a conformação da fase β do PVDF-HFP, melhorando a interação com íons Li⁺. Essas propriedades fazem do DMF um dos solventes preferenciais em processos de casting de eletrólitos sólidos e híbridos para baterias de estado sólido [31]. Na Figura 5 é apresentada a fórmula estrutural do DMF.

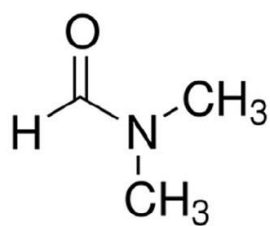


Figura 5. Fórmula estrutural da dimetilformamida (DMF).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Evaporação por Solvente

A técnica de *solvent casting*, também conhecida como evaporação por solvente, foi usada neste trabalho para a síntese do eletrólito. Essa técnica é amplamente empregada na produção de filmes finos de eletrólitos poliméricos e consiste na dissolução do polímero e do sal de lítio em um solvente orgânico apropriado, como DMF, NMP ou acetona, resultando em uma solução homogênea. Essa solução é então depositada sobre um substrato plano e submetida a um processo controlado de evaporação do solvente, geralmente sob temperatura moderada e atmosfera livre de umidade [35].

4.2 Preparação do filme polimérico

A Tabela 5 apresenta a proporção de LiClO_4 adicionada em relação ao PVDF-HFP, expressa em porcentagem mássica. Foram preparadas seis formulações diferentes, variando a concentração de sal de lítio de 0% a 12,5% em massa, com incrementos de 2,5%. A amostra AM1 contém apenas PVDF-HFP (100%), sem adição de sal. Já nas amostras AM2 a AM6, a porcentagem de LiClO_4 foi gradualmente aumentado para investigar o efeito da concentração salina nas propriedades físico-químicas e eletroquímicas do eletrólito sólido. Essa variação tem como objetivo avaliar a interação sal-polímero e a condutividade iônica nas diferentes proporções, mantendo a massa total constante em 100% para assegurar comparabilidade entre as amostras.

Tabela 5. Composição de PVDF-HFP e LiClO_4 com suas devidas porcentagens em massa.

NOME	PVDF-HFP	LiClO_4	MASSA TOTAL
AM1 (0% LiClO_4)	100%	0%	100%
AM2 (2,5% LiClO_4)	97,5%	2,5%	100%
AM3 (5,0% LiClO_4)	95%	5,0%	100%
AM4 (7,5% LiClO_4)	92,5%	7,5%	100%
AM5 (10% LiClO_4)	90,0%	10,0%	100%
AM6 (12,5% LiClO_4)	87,5%	12,5%	100%

4.3 Modelo de síntese

A Figura 6 apresenta o processo de preparação de eletrólitos poliméricos utilizando a técnica de evaporação por solvente (*solvent casting*) com DMF (dimetilformamida) como solvente. O procedimento é detalhado em etapas sequenciais que envolvem a dissolução, mistura, deposição e secagem controlada do material. Inicialmente, o PVDF-HFP é adicionado ao DMF, formando uma solução homogênea sob agitação magnética a 70 °C. Essa etapa permite a completa solubilização do polímero. Em seguida, o sal de lítio LiClO_4 é incorporado à mistura, também sob agitação a 70 °C por 80 minutos, favorecendo a dissociação iônica e a interação entre os grupos fluorados do polímero e os íons lítio.

A solução obtida foi então cuidadosamente depositada em placa de petri e levada à estufa para secagem a 55 °C por 120 minutos, promovendo a evaporação completa do DMF e a formação de filmes poliméricos sólidos. Essa etapa é essencial para garantir a remoção do solvente residual, estabilizar a morfologia do filme e maximizar a proporção de regiões amorfas, fundamentais para a condução iônica.

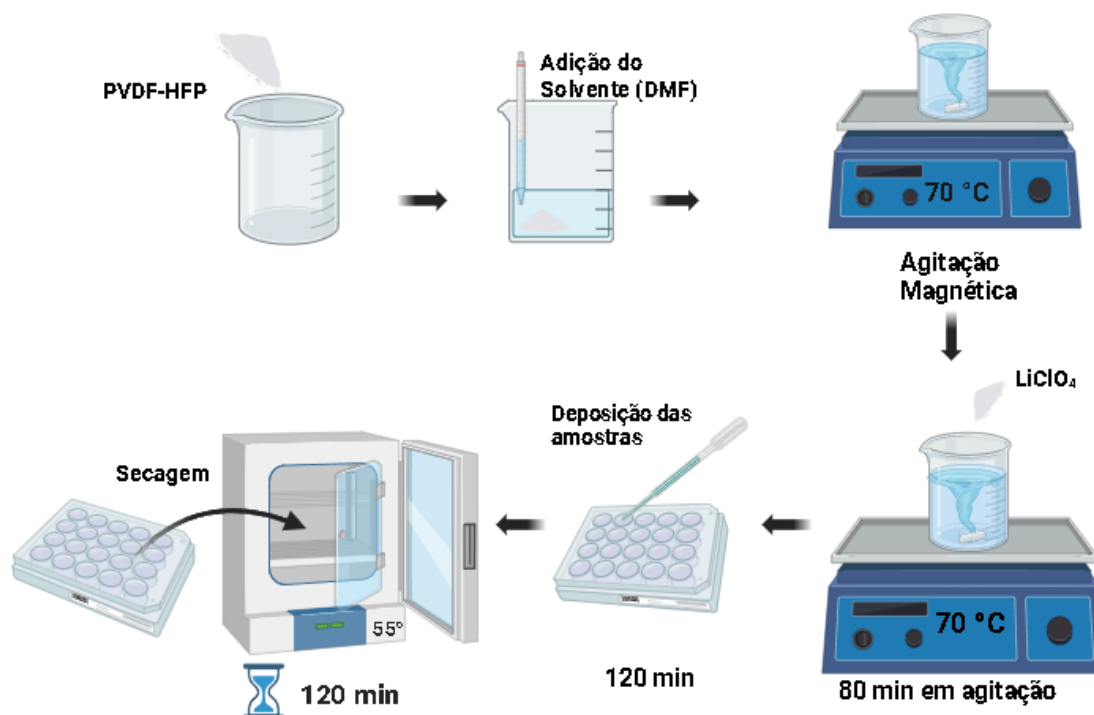


Figura 6. Esquema do preparo do eletrólito sólido de PVDF-HFP com LiClO₄ via evaporação por solvente. Fonte: Elaboração própria.

4.4 Caracterizações

4.4.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de DRX das amostras foram obtidos em um difratômetro Panalytical modelo Empyreon, operando com radiação monocromática de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, e varredura no intervalo de 2θ de 5° a 100°. Essa técnica permite identificar as fases cristalinas presentes nas membranas, bem como avaliar alterações na cristalinidade do PVDF-HFP em função da adição do sal LiClO₄. Mudanças na intensidade e no deslocamento dos picos podem indicar interações entre os íons Li⁺ e as cadeias poliméricas, além da possível formação de fases amorfas ou semicristalinas associadas ao sal incorporado.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, operando na região espectral de 700 a 2100 cm⁻¹, no modo de transmissão. As amostras foram previamente cortadas em dimensões padronizadas de 10 mm × 10 mm. A técnica permite investigar os grupos funcionais presentes na estrutura do polímero, possibilitando a identificação de bandas características do PVDF-HFP (como as bandas de estiramento C–F e C–H) e o monitoramento de alterações causadas pela adição do LiClO₄. O

deslocamento ou surgimento de novas bandas pode indicar interações sal-polímero e alterações no grau de ordem molecular.

4.4.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

A caracterização elétrica das amostras foi realizada por meio de Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC), utilizando um analisador Solartron 1260. As membranas foram preparadas com 10 mm de diâmetro e 0,1 mm de espessura, com eletrodos metálicos aplicados às superfícies para garantir bom contato elétrico. As medições foram conduzidas à temperatura ambiente (25 °C), com aplicação de um potencial alternado de 0,5 V, em uma ampla faixa de frequência que varia de 100 Hz a 10 MHz permitem determinar a resistência elétrica das amostras a partir da interseção do semicírculo de alta frequência com o eixo real da impedância (Z'). Esse parâmetro é fundamental para avaliar o desempenho das membranas como eletrólitos sólidos em condições próximas às de operação real em baterias de estado sólido.

4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das membranas de PVDF-HFP dopadas com LiClO_4 foi avaliado por meio de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), realizadas simultaneamente em um analisador térmico simultâneo TA Instruments, modelo SDT Q600. As amostras, com massa entre 11 e 17 mg, foram acondicionadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3) e aquecidas desde a temperatura ambiente até 700 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 30 mL/min. A curva termogravimétrica permite avaliar a estabilidade térmica do material e identificar as etapas de perda de massa associadas à liberação de voláteis e à decomposição de seus constituintes, enquanto sua derivada (DTG) evidencia as temperaturas de máxima taxa de degradação. Simultaneamente, a curva de DSC, registrada com convenção exotérmica para cima, possibilita a identificação de transições térmicas, como a temperatura de fusão (T_m) da fração cristalina, fornecendo ainda subsídios para a estimativa do grau de cristalinidade do polímero em função do teor de sal. O grau de cristalinidade (X_c) foi estimado pela relação $X_c = \Delta H_m / (\Delta H_m^\circ \cdot w)$, em que ΔH_m é a entalpia de fusão obtida pela integração do pico endotérmico, $\Delta H_m^\circ = 104,7 \text{ J/g}$ corresponde à entalpia de fusão teórica do PVDF 100% cristalino e w é a fração mássica de polímero em cada composição.

4.4.5 Ensaio Mecânico de Tração

As propriedades mecânicas das membranas foram avaliadas por ensaio de tração uniaxial, seguindo as diretrizes da norma ASTM D882 [42], específica para a determinação das propriedades de tração de filmes plásticos com espessura inferior a 1,0 mm. Os corpos de prova foram cortados em formato retangular, com 10 mm de largura e 70 mm de comprimento, a partir das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 , cujas espessuras variaram entre 0,05 e 0,10 mm. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 5564, a uma velocidade de afastamento das garras de 10 mm/min, à temperatura ambiente. A deformação foi obtida a partir do deslocamento do travessão, conforme recomendado pela norma, dispensando o uso de extensômetro. Para cada composição foram determinados a resistência à tração, a deformação correspondente e o módulo de elasticidade

(módulo de Young), este último obtido a partir da região linear inicial da curva tensão-deformação. Para cada composição foram ensaiados três corpos de prova, em triplicata, sendo os valores reportados neste trabalho as médias obtidas. Uma vez que a deformação foi determinada a partir do deslocamento do travessão, sem o uso de extensômetro, os valores de deformação ϵ , sobretudo, de módulo de elasticidade devem ser interpretados como grandezas aparentes, adequadas à comparação relativa entre as composições.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para investigar as interações entre o sal LiClO_4 e a matriz polimérica PVDF-HFP em diferentes proporções de sal (0 a 12,5% em peso). A Figura 7 apresenta os espectros FTIR obtidos das amostras, onde é possível observar a presença de bandas características do polímero base, além de alterações progressivas associadas à incorporação do sal.

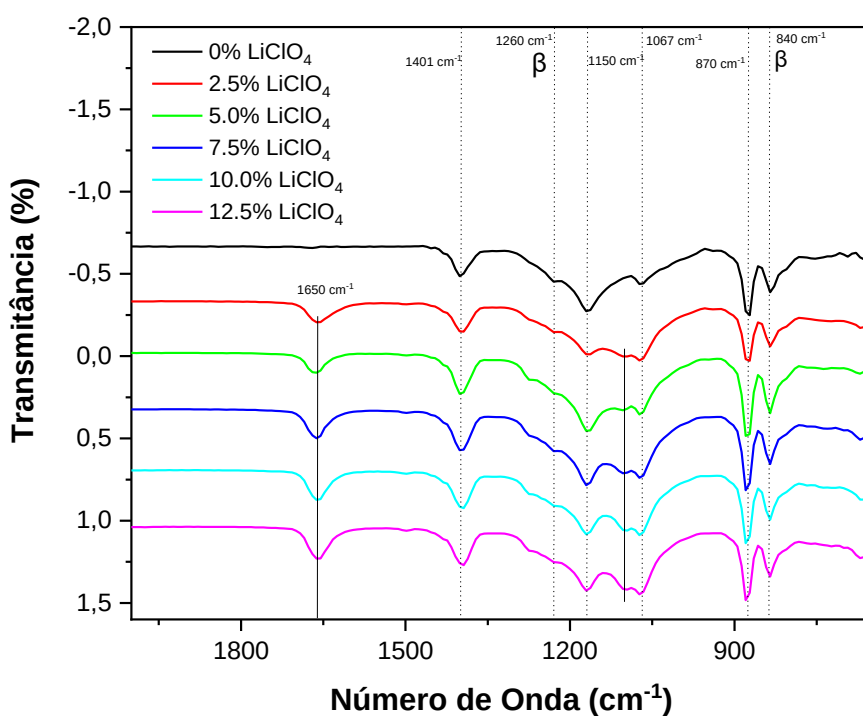


Figura 7. Espectros FTIR das amostras com 0 a 12,5% de LiClO_4 .

Observa-se um aumento progressivo da banda em 840 cm^{-1} , atribuída à fase β do PVDF. Essa fase é conhecida por sua estrutura polar e sua contribuição direta para a condutividade iônica do eletrólito. Observou-se que a intensidade dessa banda aumenta conforme a concentração de sal cresce, o que indica que o LiClO_4 atua como um indutor da fase β , favorecendo a reorganização da estrutura polimérica para uma conformação mais ordenada e polar [5, 35]. Outro pico destacado ocorre em 870 cm^{-1} , correspondente a modificações na vibração C–F, típicas da matriz PVDF-HFP em interação com sal [31].

A banda em 1260 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos CF_2 , também apresenta papel relevante na análise estrutural do PVDF-HFP. Embora a identificação típica da fase β seja feita pela banda em 840 cm^{-1} , diversos estudos apontam que a banda em 1260 cm^{-1} reforça a presença dessa fase, sobretudo quando ocorre simultaneamente à intensificação do pico em 840 cm^{-1} . Isso se deve ao fato de que a reorganização da cadeia polimérica em conformação TTT (trans-trans-trans), típica da fase β , também afeta o ambiente vibracional dos grupos CF_2 , ampliando sua resposta espectral nessa faixa. Assim, a intensificação da banda em

1260 cm^{-1} nas amostras com maior teor de sal sugere que o LiClO_4 contribui para a estabilização e propagação da fase β na matriz polimérica, promovendo maior polaridade e favorecendo o transporte iônico [31, 35, 36, 37].

A banda discreta observada em torno de 1650 cm^{-1} merece atenção especial, pois está ausente na membrana sem sal (AM1) e surge e se intensifica progressivamente nas amostras contendo LiClO_4 . Essa banda não corresponde a um modo vibracional fundamental do ânion ClO_4^- : as absorções características desse ânion ocorrem em outras regiões do espectro, com o estiramento assimétrico (ν_3) entre aproximadamente 1050 e 1120 cm^{-1} , faixa encoberta pelas intensas bandas C–C e C–F do próprio copolímero, e a deformação angular (ν_4) próxima de 624 cm^{-1} , fora da janela espectral de 700 a 2100 cm^{-1} utilizada neste trabalho. A atribuição mais consistente para a região de 1650 cm^{-1} envolve o estiramento C=O de moléculas residuais de DMF coordenadas ao cátion Li^+ . Em eletrólitos à base de PVDF preparados por evaporação de DMF, o Li^+ retém moléculas do solvente na forma de complexos do tipo $[\text{Li}(\text{DMF})_x]^+$, e a absorção do grupo carbonila desses complexos, sensível à coordenação com o cátion, ocorre entre cerca de 1650 e 1670 cm^{-1} [43, 44]. Como a quantidade de DMF retida cresce com o teor de Li^+ , a intensidade da banda acompanha a concentração de sal, o que explica sua presença exclusiva nas amostras dopadas. Pode haver ainda contribuição da deformação angular da água (H–O–H, em torno de 1630 a 1640 cm^{-1}) absorvida pelos filmes, uma vez que o LiClO_4 é fortemente higroscópico e a captação de umidade também aumenta com o teor de sal [45]. Em ambos os casos, a banda constitui uma assinatura indireta e consistente da incorporação do LiClO_4 , refletindo espécies coordenadas ao Li^+ (solvente residual ou água), e não o ânion perclorato isolado, indicando que o sal se encontra efetivamente dissociado e interagindo com o ambiente químico da matriz [43, 44]. A Tabela 6 apresenta as demais bandas identificadas nos espectros FTIR, juntamente com suas respectivas associações químicas.

Vale ressaltar que a presença simultânea e o crescimento das bandas em 840 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} reforçam a atuação do sal como indutor da fase β e o surgimento e a intensificação da banda em 1650 cm^{-1} , associada a espécies coordenadas ao Li^+ , indicam que o sal não está apenas fisicamente disperso, mas efetivamente dissociado e interagindo com o ambiente químico da matriz, o que afeta diretamente a organização molecular e a mobilidade iônica no material. Esses resultados demonstram que o controle da concentração de LiClO_4 é um parâmetro estratégico para otimizar as propriedades funcionais das membranas PVDF-HFP voltadas a aplicações em eletrólitos sólidos [31, 36, 37].

Tabela 6. Atribuições das bandas FTIR de PVDF-HFP com diferentes concentrações de LiClO₄. As bandas estão relacionadas a grupos funcionais do polímero, presença do sal e transições estruturais, como a formação da fase β .

Banda (cm ⁻¹)	Associação	Amostras	Referências
840	Fase β do PVDF – estiramento C–F (estrutura polar)	0 a 12,5% de LiClO ₄	[35]
870	Modificação vibracional do C–F	0 a 12,5% de LiClO ₄	[36]
1067	Estiramento do grupo C–C	0 a 12,5% de LiClO ₄	[31, 35]
1150	Estiramento simétrico de CF ₂ e ligações C–C	0 a 12,5% de LiClO ₄	[35, 37]
1260	Estiramento assimétrico do grupo CF ₂	0 a 12,5% de LiClO ₄	[31]
1401	Deformação do grupo CH ₂	0 a 12,5% de LiClO ₄	[37]
1650	C=O de DMF residual coordenado ao Li ⁺ ; contribuição de H–O–H de água absorvida	2.5% a 12,5% de LiClO ₄	[43, 44, 45]

5.2 Difração de raios X (DRX)

O gráfico de difração de raios X (DRX) mostra as curvas de intensidades relativas das amostras de PVDF-HFP com diferentes concentrações de LiClO₄ (0 a 12,5%). A análise dos picos e suas intensidades permite associar as fases cristalinas presentes e compreender como a dopagem influencia a estrutura e propriedades do material.

Na Figura 8 são apresentados os difratogramas dos padrões de PVDF-HFP e de LiClO₄, ambos obtidos experimentalmente neste trabalho, que evidenciam de forma clara o contraste entre os materiais analisados. O PVDF-HFP apresenta um intenso pico na região em 20,2°, típico de materiais semicristalinos, com uma fração ordenada dispersa em uma matriz predominantemente amorfa. Esse comportamento é característico da combinação de fases presentes no polímero, principalmente a fase α (não polar) e a fase β (polar), que influenciam diretamente as propriedades mecânicas e eletroquímicas do material [1]. Observa-se também a alta cristalinidade do LiClO₄, o que será relevante para compreender, posteriormente, como a adição do sal afeta o grau de cristalinidade da matriz polimérica nas amostras mistas.

A análise dos difratogramas de raios X das membranas PVDF-HFP com diferentes concentrações de LiClO₄ (Figura 9) revela um perfil característico de material semicristalino, com pico centrado em 20,2°. Essa região é atribuída à sobreposição das fases cristalinas α e β do PVDF-HFP. A fase β , em particular, está associada a uma conformação mais polar (TTT – trans-trans-trans) e é desejável em aplicações eletroquímicas por favorecer a mobilidade iônica. Estudos indicam que a adição de sais como o LiClO₄ pode induzir a formação da fase β , uma

vez que os íons interagem com as cadeias do polímero, alterando sua organização espacial e promovendo maior polaridade e flexibilidade segmentar [31, 36, 39, 41].

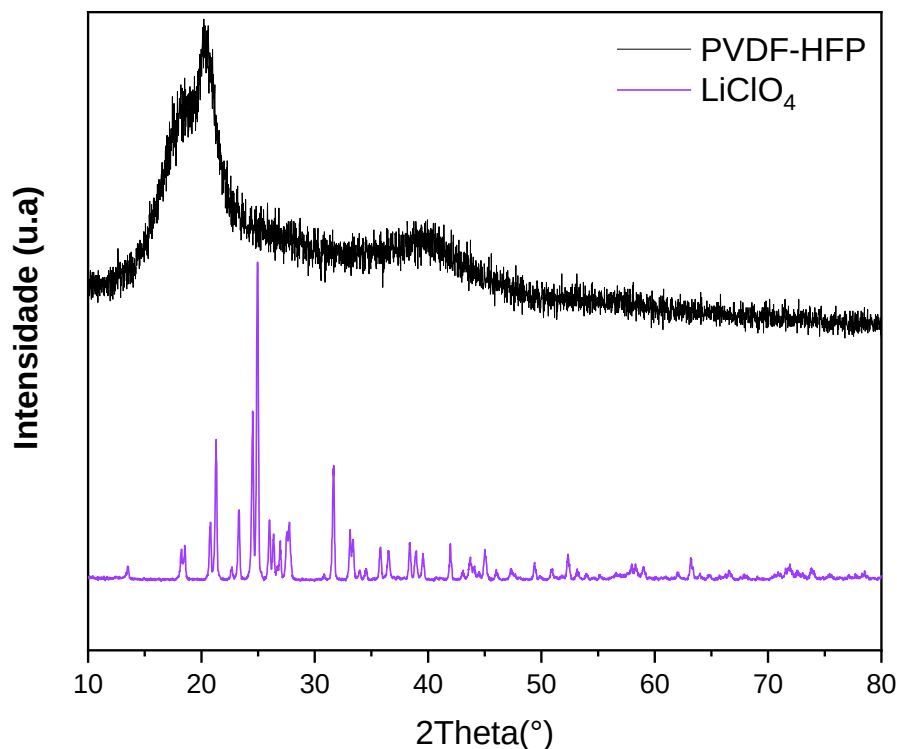


Figura 8. Difratogramas de DRX dos padrões de PVDF-HFP e LiClO₄.

Com o aumento da concentração de LiClO₄, observa-se uma redução da intensidade e nitidez do pico principal, indicando uma diminuição no grau de cristalinidade. Isso ocorre porque os íons Li⁺ e ClO₄⁻ interferem no empacotamento regular das cadeias poliméricas, aumentando a desordem estrutural. Embora isso reduza a cristalinidade, também contribui para aumentar a condutividade iônica, já que uma fase mais amorfa favorece a movimentação dos íons no eletrólito. Assim, os dados de DRX corroboram os resultados obtidos por FTIR, confirmando que o LiClO₄ desempenha papel estrutural e funcional na reorganização da matriz PVDF-HFP [5, 36, 37, 40].

O pico em 18,3° é comumente associado à fase α do PVDF-HFP, que representa a conformação cristalina não polar (TGTG') [31]. Picos em 36,2° e 40,0° são característicos do LiClO₄ cristalino. A presença desses sinais nos difratogramas indica que, em concentrações mais elevadas, parte do sal pode não estar completamente dissociado na matriz polimérica, resultando na formação de domínios cristalinos de sal residual [37].

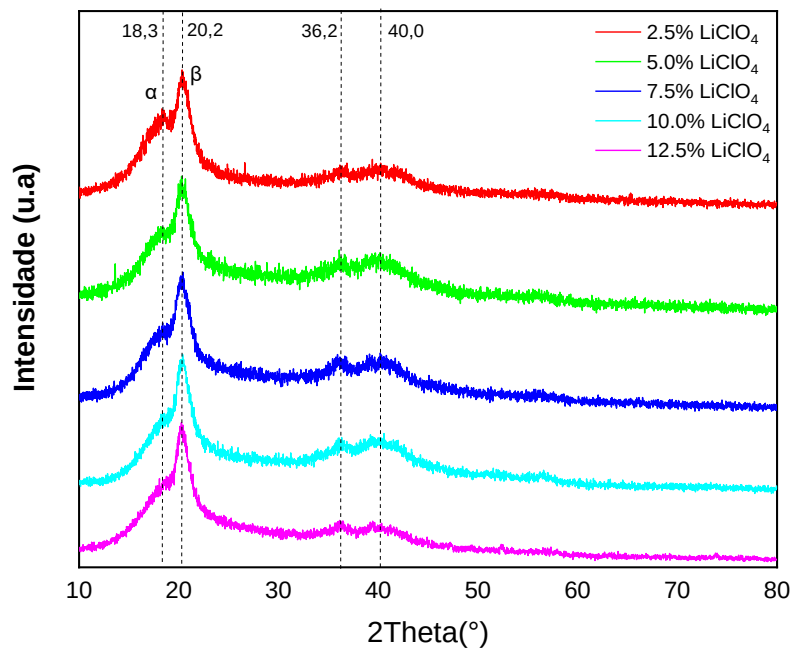


Figura 9. Difratomogramas de DRX das membranas de PVDF-HFP contendo 2,5 a 12,5% em peso de LiClO₄. Observa-se um pico largo entre 18° e 22° (2θ), característico da fase semicristalina do PVDF-HFP.

Fonte: Elaboração própria (2026).

A cristalinidade das membranas foi quantificada a partir dos difratogramas por deconvolução das contribuições cristalina e amorfa, conforme ilustrado na Figura 10. Os picos cristalinos, associados às reflexões do PVDF-HFP em torno de 18,3° e 20,3°, foram ajustados por funções gaussianas estreitas, enquanto a fração amorfa foi representada por halos largos; o índice de cristalinidade foi então calculado pela razão entre a área cristalina e a área total difratada, $X_c = A(\text{cristalino})/[A(\text{cristalino}) + A(\text{amorfo})]$. Os ajustes apresentaram elevada qualidade para todas as composições ($R^2 > 0,98$).

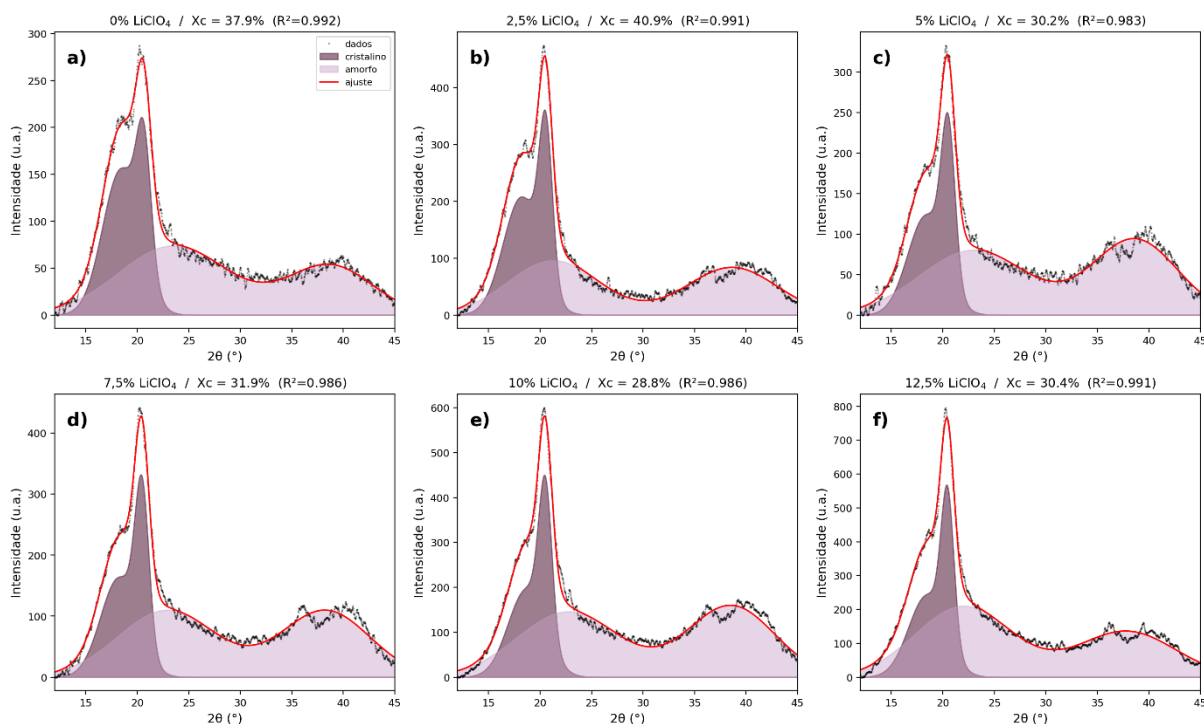


Figura 10. Deconvolução dos difratogramas de DRX em contribuições cristalina e amorfa das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 : a) 0%, b) 2,5%, c) 5%, d) 7,5%, e) 10% e f) 12,5%.

Os valores obtidos, reunidos na Tabela 7, situam-se entre 28 e 41%, faixa compatível com a reportada na literatura para o PVDF-HFP. Observa-se uma redução da cristalinidade com a incorporação do LiClO_4 : de aproximadamente 38 a 41% nas amostras com 0 e 2,5% de sal para um patamar em torno de 30% nas composições com teores iguais ou superiores a 5%. Essa diminuição de cerca de nove pontos percentuais confirma quantitativamente o aumento da fração amorfa promovido pelo sal, em concordância com o alargamento e a redução de intensidade dos picos observados qualitativamente e com as interações sal-polímero identificadas por FTIR. As diferenças entre as composições com 5 a 12,5% de LiClO_4 encontram-se dentro da incerteza da técnica, indicando que a cristalinidade atinge um patamar a partir dessa faixa de concentração.

Tabela 7. Índice de cristalinidade das membranas de PVDF-HFP obtido por deconvolução dos difratogramas de DRX.

Amostra	Índice de cristalinidade, X_c (%)
AM1 (0% LiClO_4)	37,9
AM2 (2,5% LiClO_4)	40,9
AM3 (5,0% LiClO_4)	30,2
AM4 (7,5% LiClO_4)	31,9
AM5 (10% LiClO_4)	28,8
AM6 (12,5% LiClO_4)	30,4

5.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

A Figura 11 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância complexa (EIC) das membranas de PVDF-HFP contendo diferentes teores de LiClO_4 (0 a 12,5%). Como as resistências das amostras abrangem mais de três ordens de grandeza, os resultados foram organizados em dois painéis complementares de escalas distintas: a Figura 11a exibe a região de alta impedância, na qual aparecem as composições mais resistivas (0%; 2,5%; 5,0% e 12,5%), enquanto a Figura 11b amplia a região de baixa impedância, evidenciando as composições de menor resistência (7,5%; 10,0% e 12,5%). A amostra AM6 (12,5%) foi incluída nos dois painéis para servir de referência de escala entre eles. Em cada diagrama, o semicírculo observado em altas frequências corresponde à resposta das amostras, modelada pela combinação em paralelo de uma resistência com um elemento de fase constante (CPE), de modo que a interseção do semicírculo com o eixo real (Z') fornece uma primeira aproximação da resistência da amostra; a região inclinada em baixas frequências está associada ao acúmulo de cargas na interface com os eletrodos bloqueadores [38].

Para a extração quantitativa dos parâmetros elétricos, os diagramas de impedância foram ajustados por meio de um circuito equivalente do tipo camadas (brick layer model), apresentado na Figura 12. O modelo é constituído por duas associações em série: a primeira, formada por uma resistência (R_1) em paralelo com uma capacitância (C_1), descreve a resposta do volume da membrana, observada em altas frequências; a segunda, formada por uma resistência (R_2) em paralelo com um elemento de fase constante (CPE_1), descreve os processos interfaciais entre o eletrólito e os eletrodos bloqueadores, observados em baixas frequências. Nesse modelo, a membrana é tratada como um meio homogêneo, no qual a resposta do volume é representada por elementos concentrados, hipótese adequada à espessura reduzida e à uniformidade das amostras obtidas por evaporação de solvente.

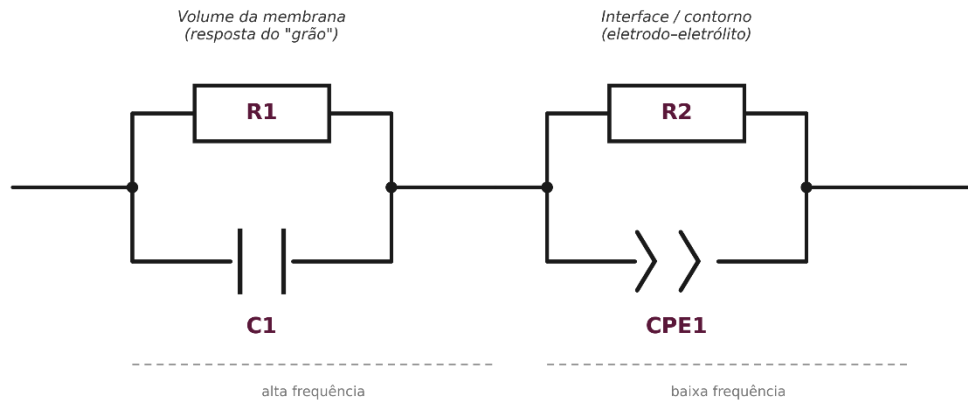


Figura 12. Circuito equivalente (R_1/C_1) – (R_2/CPE_1) empregado no ajuste dos diagramas de impedância.
Fonte: Elaboração própria (2026).

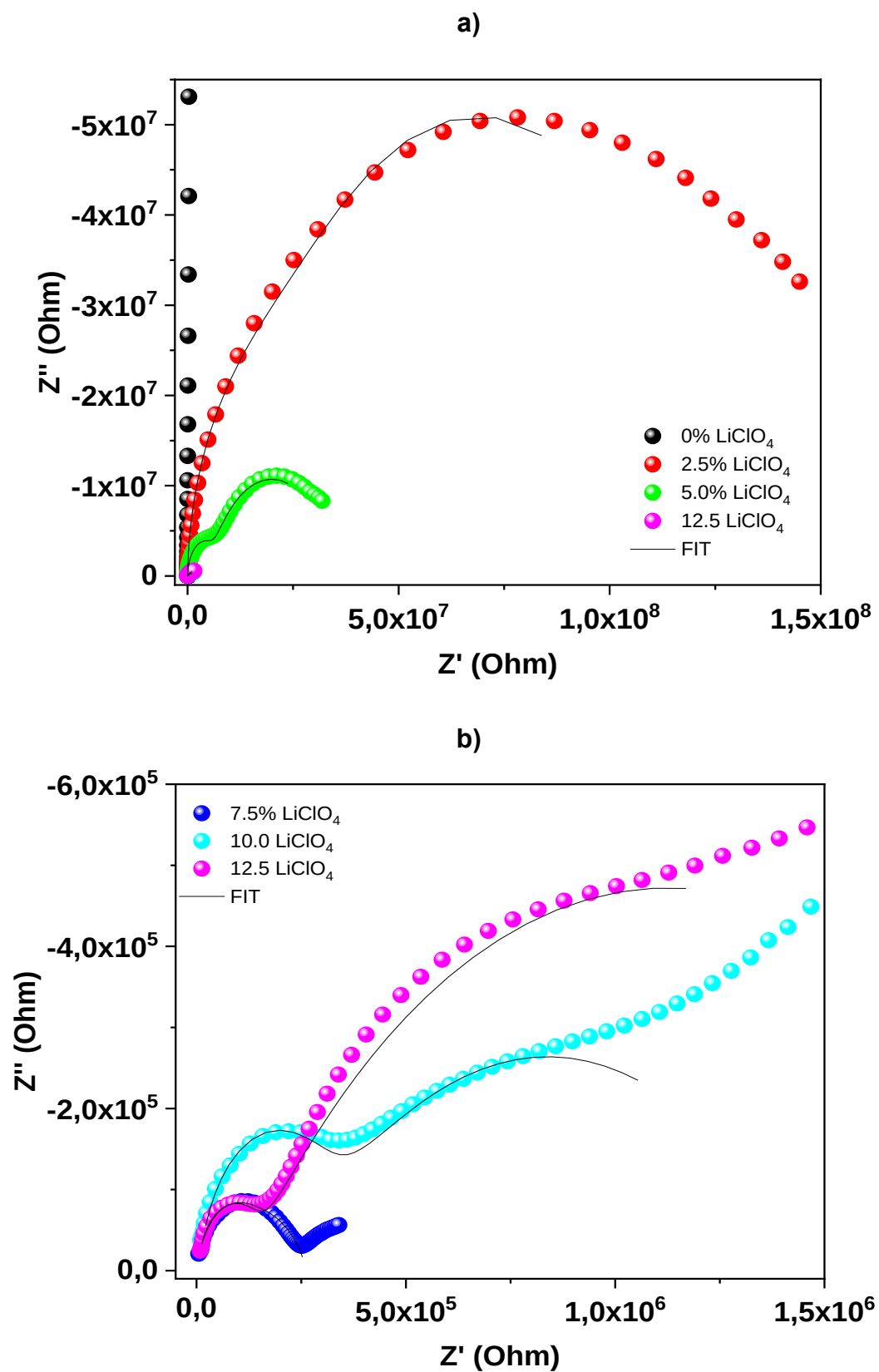


Figura 11. Diagramas de Nyquist das membranas de PVDF-HFP com diferentes porcentagens de LiClO_4 : (a) região de alta impedância, com as amostras de 0% (preto), 2,5% (vermelho), 5,0% (verde) e 12,5% (rosa); (b) ampliação da região de baixa impedância, com as amostras de 7,5% (azul), 10,0% (ciano) e 12,5% (rosa). Fonte: Elaboração própria (2026).

Os parâmetros obtidos no ajuste estão reunidos na Tabela 8. Dentre eles, R1 é o de maior interesse para a caracterização do eletrólito, uma vez que corresponde à resistência do volume da membrana, isto é, ao transporte iônico intrínseco através da matriz polimérica, sendo, portanto, o termo diretamente associado ao desempenho do material como eletrólito de estado sólido. Os valores de qui-quadrado inferiores a 5×10^{-3} em todas as composições indicam boa qualidade de ajuste, sendo o melhor deles obtido para a amostra AM4 ($\chi^2 = 0,0012$), cujo semicírculo se apresenta mais bem definido dentro da janela de frequência analisada.

Tabela 8. Parâmetros obtidos no ajuste dos diagramas de impedância por circuito equivalente.

Amostra	R1 (Ω)	C1 (F)	R2 (Ω)	n (CPE)	χ^2
AM2 (2,5% LiClO ₄)	$9,3 \times 10^7$	$1,4 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^7$	0,97	0,0046
AM3 (5,0% LiClO ₄)	$5,4 \times 10^6$	$6,4 \times 10^{-12}$	$2,9 \times 10^7$	0,80	0,0047
AM4 (7,5% LiClO ₄)	$8,9 \times 10^4$	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^5$	0,71	0,0012
AM5 (10% LiClO ₄)	$2,5 \times 10^5$	$8,1 \times 10^{-12}$	$1,2 \times 10^6$	0,53	0,0027
AM6 (12,5% LiClO ₄)	$1,2 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^6$	0,56	0,0029

Observa-se ainda que o expoente n do elemento de fase constante diminui sistematicamente com o aumento do teor de sal, passando de 0,97 na amostra AM2 para valores próximos de 0,55 nas composições AM5 e AM6. Como $n = 1$ corresponde a um capacitor ideal e valores próximos de 0,5 indicam comportamento predominantemente difusivo, essa tendência revela que a resposta interfacial passa a ser progressivamente dominada por difusão e por acúmulo de carga espacial na interface eletrodo–eletrólito, comportamento coerente com o aumento da concentração de espécies iônicas móveis no sistema. Registra-se que, nas amostras AM2 e AM3, cujos semicírculos não se completam dentro da faixa de frequência medida, os parâmetros R1, C1 e CPE1 foram mantidos fixos durante o ajuste, de modo que os respectivos valores de R1 devem ser interpretados como estimativas.

A membrana sem dopante (AM1) não foi incluída na modelagem por circuito equivalente porque seu diagrama de impedância não apresentou um semicírculo definido. Sem sal não há portadores iônicos e a membrana comporta-se como um polímero isolante, de resposta dielétrica e não iônica, na qual a contribuição capacitiva domina e o diagrama tende a uma reta quase vertical, sem interseção bem definida com o eixo real. Essa condição tem expressão quantitativa na frequência característica do arco, estimada por $f = 1/(2\pi RC)$: com resistência da ordem de $1,8 \times 10^8 \Omega$ e capacitância da ordem de 10^{-11} F , obtém-se cerca de 80 Hz, abaixo do limite de 100 Hz da faixa medida. O valor de resistência atribuído à AM1 foi, portanto, obtido por extrapolação do arco e cumpre a função de referência da matriz pura, evidenciando a magnitude da redução promovida pela incorporação do sal [5, 46].

Dentre todas as composições analisadas, a amostra AM4 (7,5%) (Figura 11b, quadrados pretos) apresentou a menor resistência de volume (R1), com valores na ordem de $8,9 \times 10^4 \Omega$, o que representa uma melhora significativa na resposta elétrica do eletrólito em comparação às demais formulações. Isso indica uma melhor organização dos caminhos de condução e maior mobilidade dos portadores de carga, resultado da interação ideal entre os íons do sal e a matriz polimérica semicristalina. Essa composição atinge um equilíbrio entre estrutura amorfa (que favorece a condução) e rigidez suficiente para manter a integridade física da membrana [5, 31, 39, 40].

Em contrapartida, amostras com concentrações mais baixas de 0% e 2,5% (Figura 11a) apresentaram resistências muito elevadas, da ordem de $1,8 \times 10^8$ e $9,3 \times 10^7 \Omega$, respectivamente. Já nas concentrações mais elevadas, como 10% e 12,5% (Figura 11b), observa-se um aumento progressivo da resistência (em comparação com a amostra de 7,5%), provavelmente causado por aglomeração de sal que causou a redução da mobilidade dos íons [36, 41].

Na Tabela 9, observa-se um comparativo das resistências de cada amostra. Os resultados demonstram que a composição AM4 (7,5%) oferece a melhor combinação entre estrutura e desempenho, sendo a amostra com a melhor resposta elétrica e a de menor resistência dentre as demais, podendo ser utilizada como eletrólito em dispositivos de armazenamento de energia.

Tabela 9. Resistência elétrica das amostras com diferentes percentagens de LiClO_4 .

NOME DA AMOSTRA	RESISTÊNCIA (Ω)
AM1 (0% LiClO_4)	$1,8 \times 10^8$
AM2 (2,5% LiClO_4)	$9,3 \times 10^7$
AM3 (5,0% LiClO_4)	$5,4 \times 10^6$
AM4 (7,5% LiClO_4)	$8,9 \times 10^4$
AM5 (10% LiClO_4)	$2,5 \times 10^5$
AM6 (12,5% LiClO_4)	$1,2 \times 10^5$

A leitura conjunta da Tabela 9 evidencia a magnitude do efeito do sal sobre o transporte iônico e o caráter não monotônico dessa evolução: a resistência cai de $1,8 \times 10^8 \Omega$ na membrana pura (AM1) para $8,9 \times 10^4 \Omega$ na composição AM4 (7,5%) (AM4), uma redução de aproximadamente três ordens de grandeza, e volta a subir para $2,5 \times 10^5 \Omega$ (AM5) e $1,2 \times 10^5 \Omega$ (AM6). Esse comportamento reflete a competição entre dois efeitos: até 7,5%, o aumento do teor de LiClO_4 eleva o número de portadores de carga disponíveis e amplia a fração amorfa da matriz, como indicado pelos resultados de DRX e DSC, reduzindo progressivamente a resistência; acima dessa concentração, a menor distância média entre os íons favorece a formação de pares iônicos e agregados neutros, espécies que não contribuem para o transporte de carga e que ainda restringem a mobilidade segmentar das cadeias, elevando novamente a resistência [36, 37]. Comportamento análogo foi reportado por Gohel e Kanchan em eletrólitos gel de PVDF-HFP:PMMA com LiClO_4 , nos quais a resistência obtida da interseção dos diagramas de impedância com o eixo real diminui com o teor de sal até o valor ótimo de 7,5% em massa e volta a crescer para concentrações superiores, coincidindo com a composição ótima observada neste trabalho [38]. A convergência entre a menor resistência (EIC), a reduzida cristalinidade e o alargamento dos picos de difração (DRX) e a maior flexibilidade (ensaio de tração) da amostra AM4 reforça que a composição de 7,5% representa o ponto de equilíbrio entre a dissociação iônica e a integridade estrutural da membrana.

Do ponto de vista do mecanismo de condução, o transporte do Li^+ na matriz de PVDF-HFP é favorecido pelo forte caráter polar da ligação C–F. Em razão da elevada eletronegatividade do flúor, esses átomos concentram densidade eletrônica parcial negativa e atuam como sítios de coordenação transitória para o cátion, de modo que o Li^+ se desloca por saltos sucessivos entre sítios vizinhos, acompanhando a movimentação segmentar das cadeias; a ligação C–F funciona, assim, como uma ponte de coordenação ao longo da cadeia polimérica. Esse efeito é potencializado na fase β , cuja conformação all-trans alinha os átomos de flúor de um mesmo lado da cadeia e cria canais preferenciais para a migração do lítio, o que é coerente com a intensificação das bandas características dessa fase observada por FTIR à medida que o teor de sal aumenta [46, 47]. Cabe destacar que a interação $\text{Li}^+\cdots\text{F}-\text{C}$ é predominantemente eletrostática e relativamente fraca, característica vantajosa para o transporte: sítios de coordenação excessivamente fortes imobilizariam o cátion, enquanto uma interação moderada permite o salto entre sítios sem comprometer a flexibilidade das cadeias. Soma-se a esse mecanismo o papel do DMF residual identificado por FTIR, uma vez que os complexos $[\text{Li}(\text{DMF})_x]^+$ atuam como portadores de carga efetivos e a elevada constante dielétrica da matriz favorece a dissociação do sal [43, 47].

O aumento da resistência observado nas composições com 10% e 12,5% de LiClO_4 decorre da recombinação entre cátions e ânions em concentrações elevadas. Com a redução da distância média entre os íons, a atração colombiana favorece a formação de pares iônicos neutros ($\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$) e de agregados de ordem superior: os pares, por serem eletricamente neutros, não contribuem para a condução, enquanto os agregados maiores apresentam mobilidade muito reduzida e bloqueiam parcialmente os caminhos de percolação iônica. Adicionalmente, o excesso de sal atua como uma reticulação física da matriz, pois cada cátion pode coordenar-se simultaneamente a mais de um sítio da cadeia, restringindo a movimentação segmentar da qual o transporte iônico depende. Como consequência, embora a concentração estequiométrica de sal continue aumentando, o número efetivo de portadores livres deixa de crescer enquanto a mobilidade diminui, o que origina o mínimo de resistência observado em 7,5% [46]. Esse comportamento é bem estabelecido em eletrólitos poliméricos e encontra respaldo direto nos resultados de DRX deste trabalho, nos quais as reflexões do LiClO_4 cristalino tornam-se detectáveis justamente nas composições de maior teor de sal, evidenciando a fração de sal que não permanece dissociada na matriz.

5.4 Análise Térmica (TGA/DSC)

A estabilidade térmica e o perfil de decomposição das membranas em função do teor de LiClO_4 foram investigados por TGA, cujas curvas são apresentadas na Figura 13, juntamente com a respectiva derivada (DTG) na Figura 14.

De modo geral, as membranas exibiram elevada estabilidade térmica, com a etapa principal de decomposição ocorrendo somente acima de 450 °C, temperatura muito superior à de operação de dispositivos eletroquímicos, o que evidencia a adequação do material para tais aplicações. A análise conjunta das curvas de TGA e DTG permitiu distinguir três regiões de perda de massa. A primeira, entre a temperatura ambiente e cerca de 150 °C, é atribuída à liberação de umidade e de solvente residual adsorvidos, mostrando-se progressivamente mais acentuada com o aumento do teor de sal (de aproximadamente 0,4% para a amostra AM2 (2,5%) até cerca de 9% para a de 7,5% de LiClO_4). Esse comportamento decorre do caráter

higroscópico do LiClO_4 , que eleva a afinidade da matriz pela água à medida que sua concentração aumenta, e justifica a necessidade de secagem prévia das membranas antes das medidas eletroquímicas.

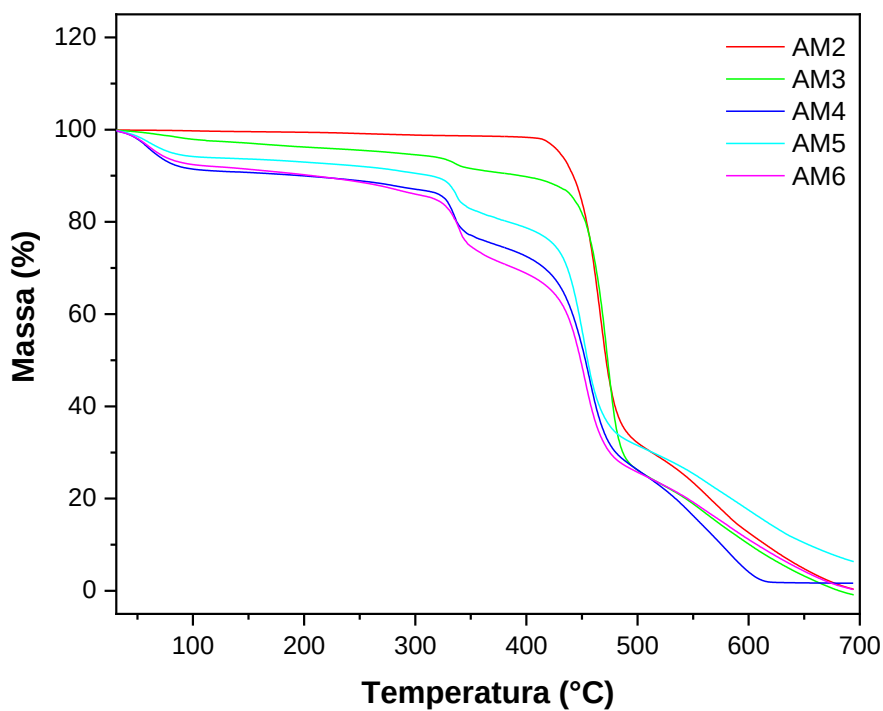


Figura 13. Curvas de TGA das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 . Fonte: Elaboração própria (2026).

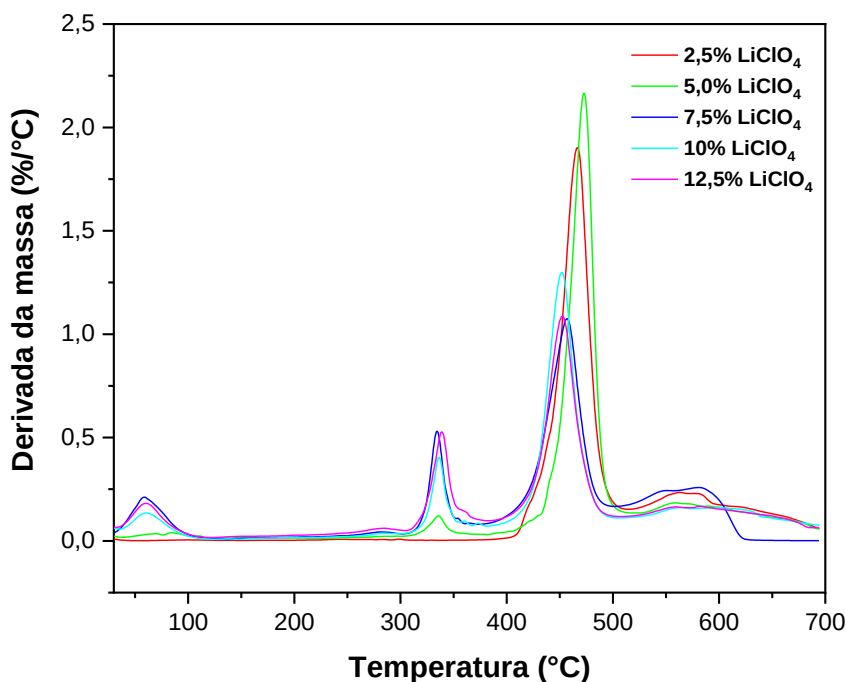


Figura 14. Curvas de DTG (derivada da massa) das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 . Fonte: Elaboração própria (2026).

A segunda região, com pico de DTG em torno de 330–340 °C, é praticamente inexistente na amostra AM2 (2,5%) e intensifica-se com o aumento do teor de LiClO_4 , sendo associada à decomposição de espécies relacionadas ao sal e ao seu efeito sobre a desidrofluoração inicial das cadeias poliméricas. A terceira e principal etapa de degradação, com pico de DTG entre 452 e 473 °C, corresponde à ruptura da cadeia principal do PVDF-HFP. Observa-se que o aumento do teor de sal desloca discretamente essa etapa para temperaturas inferiores, indicando uma leve redução da estabilidade térmica da matriz induzida à medida que se aumenta a porcentagem de LiClO_4 no polímero [39].

Destaca-se ainda o resíduo remanescente a 700 °C, que tende a crescer com o teor de sal, sendo mais expressivo na amostra AM5 (10%) (cerca de 6%). Esse resíduo é atribuído à formação de espécies inorgânicas contendo lítio, como LiCl e óxidos de lítio, oriundas do sal adicionado.

A membrana de PVDF-HFP puro (0% de LiClO_4) não foi submetida às análises de TGA e DSC, uma vez que o comportamento térmico desse copolímero encontra-se ampla e consistentemente estabelecido na literatura; optou-se, assim, por adotar os valores nela reportados como referência para avaliar especificamente o efeito da incorporação do LiClO_4 sobre a matriz. O PVDF-HFP puro é caracterizado por temperatura de fusão na faixa de aproximadamente 143 a 170 °C, dependente do grau de cristalinidade e do teor de HFP, e por uma etapa principal de decomposição térmica associada à desidrofluoração da cadeia, com formação de duplas ligações conjugadas, situada em torno de 420 a 480 °C [26, 39]. De forma mais específica, para o sistema PVDF-HFP/ LiClO_4 obtido por solvent casting, Laxmayyaguddi et al. [48] reportaram uma única etapa de perda de massa entre 420 e 480 °C para o filme não

irradiado, corroborando a estabilidade térmica intrínseca do copolímero. Esses valores de referência são plenamente compatíveis com o pico de fusão observado entre 149 e 151 °C e com a etapa principal de degradação entre 452 e 473 °C registrados para as membranas deste estudo, o que indica que a matriz polimérica preserva seu comportamento térmico característico após a incorporação do sal e que a ausência da medida experimental do filme puro não compromete a avaliação do efeito do LiClO_4 sobre a estabilidade térmica do eletrólito.

Quanto ao LiClO_4 puro, trata-se de um sal com ponto de fusão em torno de 236 °C e decomposição térmica que se inicia por volta de 400 °C, tornando-se rápida próximo de 430 a 450 °C, com liberação de oxigênio e formação de LiCl como produto sólido residual, comportamento característico dos percloratos e bem estabelecido na literatura [32, 33]. Esse comportamento oxidante do ânion perclorato em altas temperaturas é coerente com dois aspectos observados nas membranas dopadas: a leve antecipação da etapa principal de degradação com o aumento do teor de sal e o resíduo inorgânico remanescente a 700 °C, atribuído a espécies de lítio como o LiCl . Dessa forma, o perfil térmico das membranas reflete a contribuição combinada da matriz polimérica e do sal, sem que a adição de LiClO_4 comprometa a estabilidade térmica necessária à aplicação como eletrólito, que se mantém muito acima da faixa de operação de dispositivos eletroquímicos.

O comportamento calorimétrico das membranas, obtido simultaneamente por DSC, é apresentado na Figura 15.

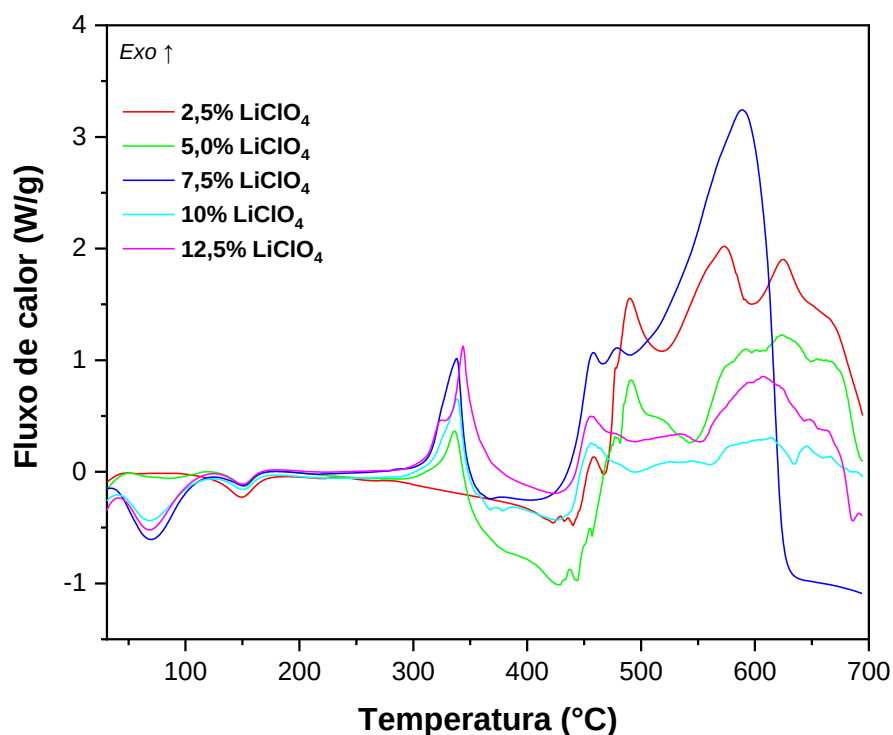


Figura 15. Curvas de DSC das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 (convenção exotérmica para cima). Fonte: Elaboração própria (2026).

Na faixa de baixas temperaturas (50–110 °C), observa-se um evento endotérmico cuja intensidade acompanha o teor de sal, em correspondência direta com a perda de umidade evidenciada por TGA. Em torno de 150 °C, todas as amostras apresentam o pico endotérmico

característico da fusão (T_m) da fase cristalina do PVDF-HFP. A temperatura de fusão mantém-se praticamente constante ($\approx 149\text{--}151\text{ }^\circ\text{C}$) ao longo de toda a série, indicando que o LiClO_4 não modifica a natureza dos cristais formados, mas sim a quantidade de fase cristalina presente. Coerentemente, a entalpia de fusão (ΔH_m), proporcional à área do pico endotérmico, diminui com a adição do sal, atingindo o menor valor na amostra AM4 (7,5%) de LiClO_4 ($\Delta H_m \approx 8,6\text{ J/g}$; grau de cristalinidade estimado em $\approx 8,9\%$); a redução da entalpia de fusão é consistente com a diminuição da cristalinidade observada por DRX.

A atribuição desse evento endotérmico merece detalhamento à luz dos resultados de FTIR. A perda de massa registrada até cerca de $150\text{ }^\circ\text{C}$ não decorre apenas de umidade fisicamente adsorvida, sua magnitude acompanha de forma sistemática o teor de LiClO_4 , passando de 0,4% na AM2 para 9,3% na AM4, comportamento que não seria esperado para água simplesmente adsorvida da atmosfera, mas que é plenamente coerente com espécies coordenadas ao cátion. O evento reúne, portanto, a liberação de água de solvatação e, sobretudo, das moléculas de DMF coordenadas ao Li^+ na forma dos complexos $[\text{Li}(\text{DMF})_x]^+$ identificados pela banda em 1650 cm^{-1} . O fato de esse solvente permanecer na membrana mesmo após a etapa de secagem prévia constitui, por si só, evidência de coordenação, uma vez que o DMF livre seria eliminado nessas condições [43, 46]. Cabe observar que a liberação ocorre abaixo da temperatura normal de ebulição do DMF ($153\text{ }^\circ\text{C}$) porque, em cadinho aberto e sob fluxo dinâmico de nitrogênio, o vapor é continuamente removido, deslocando o equilíbrio e permitindo a saída do solvente em temperaturas inferiores; o parâmetro diagnóstico não é, assim, a temperatura absoluta do evento, mas o fato de ele surgir e crescer proporcionalmente ao teor de sal.

Deve-se considerar ainda que a liberação de solvente se estende até aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$, faixa que coincide com o pico de fusão do PVDF-HFP ($149\text{--}151\text{ }^\circ\text{C}$). Como a desolvatação é igualmente endotérmica, uma eventual sobreposição entre os dois eventos tenderia a aumentar a área integrada do pico de fusão e, por consequência, os valores aparentes de ΔH_m e do grau de cristalinidade. Esse efeito seria mais pronunciado justamente nas amostras de maior retenção de solvente, entre as quais se destaca a AM4, com 9,3% de perda de massa até $150\text{ }^\circ\text{C}$. Uma vez que essa composição apresenta, ainda assim, o menor ΔH_m ($8,6\text{ J/g}$) da série, os valores de cristalinidade estimados por DSC devem ser interpretados com cautela, adotando-se os obtidos por DRX (Tabela 7) como referência quantitativa. A aquisição simultânea de TGA e DSC permite, adicionalmente, distinguir os dois fenômenos: eventos endotérmicos acompanhados de perda de massa correspondem à liberação de água e de solvente, ao passo que eventos sem variação de massa correspondem à fusão da fase cristalina.

Esse resultado converge com as demais técnicas de caracterização. A partir das curvas de DSC também é possível estimar o grau de cristalinidade, pela razão entre a entalpia de fusão observada e a do PVDF-HFP totalmente cristalino; entretanto, essa estimativa fornece valores sistematicamente inferiores aos obtidos por DRX, discrepância atribuída à incerteza da entalpia de fusão de referência do PVDF-HFP 100% cristalino, uma vez que as unidades de HFP são majoritariamente excluídas dos domínios cristalinos. Por essa razão, adota-se a cristalinidade determinada por DRX (Figura 10, Tabela 7) como referência quantitativa. Ainda assim, a redução da entalpia de fusão com a incorporação do sal é consistente com a diminuição da cristalinidade observada por DRX e com o aumento da fração amorfa, condição que favorece o transporte iônico, uma vez que a condução em eletrólitos poliméricos ocorre preferencialmente nas regiões amorfas, onde a maior mobilidade segmentar das cadeias facilita o deslocamento

dos íons Li^+ [40]. Os principais parâmetros térmicos extraídos das curvas de TGA e DSC encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros térmicos das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 obtidos por TGA/DSC.

Amostra	Perda até 150 °C (%)	T _{onset} (°C)	Pico DTG ~330 °C (°C)	Pico DTG principal (°C)	Resíduo a 700 °C (%)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)
AM2 (2,5%)	0,4	431	–	467	~0	149	13,1
AM3 (5,0%)	2,9	341	336	473	~0	151	9,9
AM4 (7,5%)	9,3	323	334	457	1,6	151	8,6
AM5 (10%)	6,4	328	336	452	6,3	151	9,3
AM6 (12,5%)	8,6	293	339	452	~0	150	9,5

5.5 Propriedades Mecânicas (Ensaio de Tração)

O comportamento mecânico das membranas foi avaliado por ensaios de tração realizados em triplicata para cada composição, cujas curvas tensão-deformação representativas são apresentadas na Figura 16, e os parâmetros quantitativos extraídos dessas curvas estão resumidos na Tabela 11.

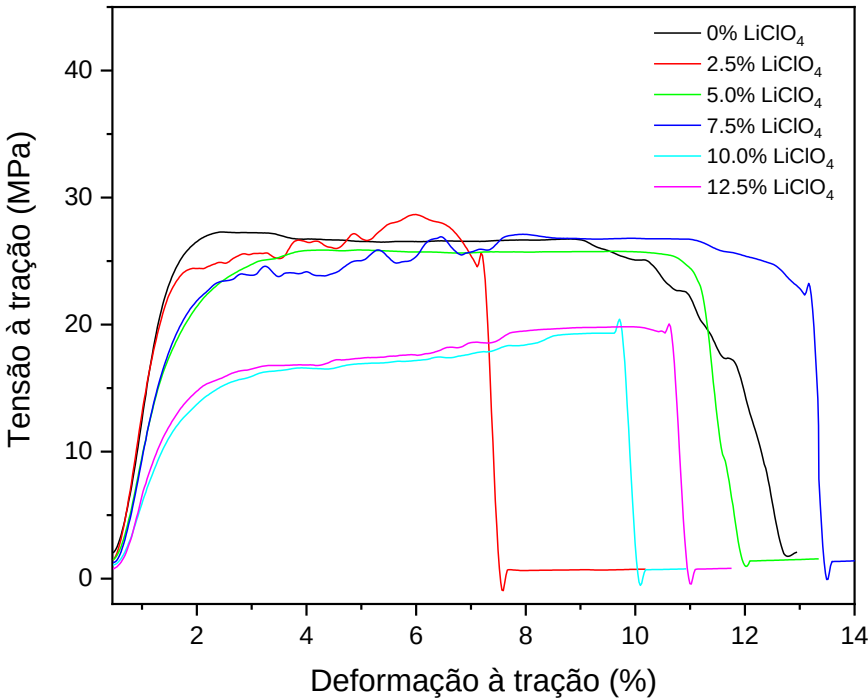


Figura 16. Curvas tensão-deformação das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 , obtidas por ensaio de tração. Fonte: Elaboração própria (2026).

De modo geral, observa-se uma forte influência do teor de LiClO_4 sobre as propriedades mecânicas das membranas. O módulo de elasticidade diminui de forma acentuada com o aumento da concentração de sal, passando de 2843,9 MPa na membrana sem dopante (AM1) para valores próximos de 1000 MPa nas composições com 10% e 12,5% (AM5 e AM6). Essa

redução progressiva da rigidez indica que o LiClO_4 atua como agente plastificante na matriz polimérica, aumentando a mobilidade das cadeias e tornando os filmes progressivamente mais flexíveis [10, 22]. Esse comportamento é coerente com a redução da cristalinidade e o aumento das regiões amorfas observados por DRX e DSC, uma vez que regiões amorfas conferem maior flexibilidade ao material [4, 5, 38].

Paralelamente, a deformação correspondente à tensão máxima tende a aumentar com o teor de sal, passando de 4,88% na AM1 para valores em torno de 9% nas composições intermediárias e elevadas, o que confirma o aumento da ductilidade e a menor fragilidade dos filmes dopados. A resistência à tração, por sua vez, mantém-se praticamente constante, na faixa de 25 a 27 MPa, até o teor de 7,5% de LiClO_4 , apresentando queda apenas nas concentrações mais altas, cerca de 19 MPa para 10% e 12,5%. Esse decréscimo pode ser atribuído ao excesso de sal que, em altas concentrações, tende a formar agregados e a comprometer a continuidade da matriz polimérica, conforme também indicado pela presença de sal cristalino residual nos difratogramas [37, 40].

Tabela 11. Propriedades mecânicas das membranas de PVDF-HFP com diferentes teores de LiClO_4 obtidas por ensaio de tração (ASTM D882). Fonte: Elaboração própria (2026).

Amostra	Espessura (mm)	Resistência à tração (MPa)	Deformação no máximo (%)	Módulo de Young (MPa)
AM1 (0% LiClO_4)	0,05	26,58	4,88	2843,9
AM2 (2,5% LiClO_4)	0,07	25,99	4,52	2322,2
AM3 (5,0% LiClO_4)	0,07	25,67	6,89	1742,8
AM4 (7,5% LiClO_4)	0,08	26,73	9,04	1845,0
AM5 (10% LiClO_4)	0,10	19,33	9,61	1006,3
AM6 (12,5% LiClO_4)	0,10	19,43	7,81	1032,1

Destaca-se que a amostra AM4 (7,5%) (AM4) apresentou a maior resistência à tração de toda a série (26,73 MPa), combinada a uma boa flexibilidade, evidenciada pelo módulo intermediário e pela deformação de 9,04%. Esse resultado é particularmente relevante por convergir com as demais técnicas: a mesma composição que se destaca nas propriedades elétricas (EIC) e térmicas (DSC), desempenho que a caracterização estrutural (DRX e FTIR) ajuda a justificar pela redução da cristalinidade, é também aquela que apresenta o melhor compromisso entre resistência e flexibilidade mecânica. Dessa forma, o ensaio de tração reforça, de maneira independente, a escolha do teor de 7,5% de LiClO_4 como o ponto ótimo do sistema, consolidando a coerência entre todas as propriedades avaliadas e atendendo aos requisitos mecânicos essenciais para a aplicação das membranas como eletrólitos sólidos [22]. Adicionalmente, esse padrão de otimização associado ao maior caráter amorfo é coerente com estudos prévios dos autores em sistemas correlatos à base de PVDF obtidos por solvent casting, nos quais a redução da cristalinidade também foi determinante para o melhor desempenho [5].

Esse resultado ganha relevância adicional quando se considera que resistência mecânica e ductilidade são propriedades usualmente antagônicas em matrizes poliméricas: a plastificação promovida pelo sal aumenta a deformabilidade, mas tende a reduzir a resistência, como se observa nas composições AM5 e AM6, cujas resistências à tração caem para cerca de 19 MPa,

uma redução de aproximadamente 28% em relação à AM4. A composição AM4 (7,5%) corresponde, assim, ao ponto em que o LiClO_4 já promoveu o aumento da fração amorfa e da mobilidade das cadeias, conferindo flexibilidade, sem que a formação de agregados de sal tenha comprometido a continuidade da matriz polimérica. Como a área sob a curva tensão-deformação é proporcional à tenacidade do material, a associação entre a maior resistência à tração da série e uma deformação cerca de 85% superior à da membrana pura indica que a AM4 é também a composição mais tenaz entre as avaliadas [22, 46].

Do ponto de vista da aplicação, esse compromisso corresponde justamente ao requisito de um eletrólito de estado sólido, que precisa suportar os esforços de corte, manuseio e empilhamento durante a montagem da célula sem romper e, simultaneamente, acomodar as variações dimensionais dos eletrodos ao longo dos ciclos de carga e descarga, preservando o contato interfacial. Não é desejável, portanto, nem a membrana mais rígida nem a mais deformável, mas aquela de melhor equilíbrio entre as duas características, condição atendida pela composição AM4 (7,5%).

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidas membranas de PVDF-HFP contendo diferentes concentrações de LiClO_4 , com o propósito de compreender como a incorporação do sal governa, de forma interdependente, as propriedades estruturais, químicas, térmicas, mecânicas e elétricas do eletrólito polimérico sólido, visando sua aplicação em baterias de estado sólido. A caracterização por FTIR e DRX revelou que o LiClO_4 atua como agente modificador da matriz polimérica, e não apenas como fonte de portadores de carga: o aumento das bandas em 840 e 1260 cm^{-1} acompanhou a reorganização conformacional das cadeias para a fase β , mais polar e favorável ao transporte de íons Li^+ , enquanto a redução de intensidade e o alargamento do pico em torno de $20,2^\circ$ confirmaram a diminuição gradual da cristalinidade e o consequente aumento da fração amorfa. A deconvolução dos difratogramas quantificou essa tendência: a cristalinidade caiu de cerca de 38% na membrana sem sal para um patamar em torno de 30% nas composições com 5% ou mais de LiClO_4 , uma redução de aproximadamente nove pontos percentuais que confirma a amorfização promovida pelo sal. A banda em aproximadamente 1650 cm^{-1} , associada ao grupo carbonila de moléculas residuais de DMF coordenadas ao Li^+ , corroborou a efetiva interação entre o sal e a matriz. Em teores mais elevados, contudo, reflexões características do LiClO_4 cristalino indicaram que parte do sal permanece na forma de aglomerados, o que limita parcialmente os ganhos estruturais.

Essas modificações estruturais refletiram-se diretamente no comportamento térmico e mecânico do material. Todas as composições preservaram a etapa principal de degradação acima de 450°C , temperatura muito superior às condições de operação de dispositivos eletroquímicos, e a análise por DSC reforçou a redução da cristalinidade com o aumento do teor de sal, em consonância com os resultados de FTIR e DRX. Do ponto de vista mecânico, essa menor cristalinidade traduziu-se em redução do módulo de elasticidade e em aumento da flexibilidade, característica desejável por permitir melhor acomodação das tensões e maior contato interfacial com os eletrodos durante a operação da bateria. Também nesse aspecto o excesso de sal mostrou-se prejudicial, comprometendo parcialmente a resistência mecânica em razão da formação de agregados iônicos e do enfraquecimento das interações intermoleculares da matriz.

O conjunto desses efeitos manifestou-se de maneira mais evidente na resposta elétrica das membranas. A composição contendo 7,5% em massa de LiClO_4 apresentou a menor resistência dentre todas as formulações avaliadas, resultado do equilíbrio entre a quantidade de portadores de carga, a redução da cristalinidade, o aumento da fração amorfa e a preservação da integridade estrutural da membrana; acima desse teor, a formação de pares iônicos e aglomerados de sal voltou a elevar a resistência. A convergência entre as diferentes técnicas permitiu estabelecer uma relação direta entre as modificações da matriz polimérica e o desempenho do eletrólito, apontando a composição com 7,5% de LiClO_4 como a mais promissora, por reunir elevada estabilidade térmica, reduzida cristalinidade, boa flexibilidade mecânica e a menor resistência elétrica. Como perspectiva, a incorporação de cargas cerâmicas, plastificantes ou líquidos iônicos à composição otimizada constitui o caminho natural para ampliar a condutividade iônica e a estabilidade eletroquímica, aproximando o material dos requisitos exigidos para a aplicação prática em baterias de estado sólido.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Wang, Y.; Li, X.; Qin, Y.; Zhang, D.; Song, Z.; Ding, S. **Local electric field effect of montmorillonite in solid polymer electrolytes for lithium metal batteries.** *Nano Energy*, V. 90, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106490>.
- [2] dos Santos, R.; Oliveira Reis, J. B.; Fernandes, V. S.; Serrão Gonçalves, F. A.; Marafão, F. P. **Sistemas de armazenamento de energia baseados em baterias: tecnologias para sistemas de geração distribuída.** *Engenharias – automação, robótica, metrologia e energia*, V. 2, 2023. DOI: <https://doi.org/10.37885/230412789>.
- [3] Li, J.; Li, J.; Wan, L.; Li, Z. **Advances in poly(ethylene oxide)-based solid-state lithium-ion battery research.** *Soft Matter*, v. 21, p. 3410–3424, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4SM01297F>.
- [4] Pinto, Y. M. C.; Lavareda, R.; Mendonça, R. M.; Nascimento, M. V. B. do; Neto, F. M. de B.; Venet, M.; Silva, P. S.; Nobre, F. X.; Peña-Garcia, R.; Leyet, Y.; Aguilera, L. Thermomechanical Correlations and Morphological Evolution in PVA/LiClO₄ Composite Membranes. **International Journal of Polymer Science**, v. 2026, art. 2093446, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1155/ijps/2093446>.
- [5] dos Santos, R. L.; Pinto, Y. M. C.; Costa, S. dos S.; Paula, M. M. da S.; Guerrero, F.; Fonseca Filho, H. D. da; Nobre, F. X.; Tirado, M.; Aguilera, L.; Leyet, Y. PVA/PVDF/LiOH polymer blends: a promising route for enhanced ionic conductivity in solid-state electrolytes. **International Journal of Polymer Science**, v. 2026, art. 1376008, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1155/ijps/1376008>.
- [6] Yao, Z.; Liu, Z.; Xia, K.; Xie, H.; Xie, S.; Zhang, P. **Advancing lithium metal batteries with in situ polymerized PMMA-based elastomeric electrolytes.** *Chemical Science*, v. 16, p. 6812–6821, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4SC07685K>.
- [7] Shi, X., Zhong, Y., Yang, Y., Zhou, J., Cao, X., & Liang, S. **Anion-Anchored Polymer-in-Salt Solid Electrolyte for High-Performance Zinc Batteries.** *Angewandte Chemie International Edition*. v. 64, n. 2, art. e202414777, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202414777>.
- [8] Pinto Y.M.C.; Silva J.; Nobre F.X.; Anglada-Rivera J.; Comedi D.; Silva R.S.; Paula M.M.S.; Michielon S.; Aguilera L.; Leyet Y. **Revealing structural and electrical details of**

PVA/LiClO₄ thermoplastic membranes. *Materials Science and Engineering: B*, V. 302, art. 117219, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117219>.

[9] Nguyen, H. B. T.; Ding, L.; Pohle, B.; Schmeida, T.; Nguyen, H. B. A.; Mikhailova, D. **Ternary PEO/PVDF-HFP-Based Polymer Electrolytes for Li-Ion Batteries.** *Batteries*, V. 11, p. 45, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries11020045>.

[10] Khellouf, R.; Cyriac, V.; Bubulinca, C.; Sedlarik, V. **Deciphering the Role of LiClO₄ Salt on Electrochemical Properties of Plasticized Biopolymer Electrolytes for Superior EDLC Efficiency at Elevated Temperatures.** *Energy & Environmental Materials*, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/eem2.70023>.

[11] Tran, M. K.; Mevawalla, A.; Aziz, A.; Panchal, S.; Xie, Y.; Fowler, M. **A Review of Lithium-Ion Battery Thermal Runaway Modeling and Diagnosis Approaches.** *Processes*, v. 10, n. 6, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10061192>

[12] Al, A.; Saeed, A.; Sharqawy, M.; Aljanaideh, M. **A Comprehensive Review of Thermal Management Challenges and Safety Considerations in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles.** *Batteries*, V. 11, n. 7, art. 275, jul. 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries11070275>

[13] Joshi, A.; Mishra, D. K.; Singh, R.; Zhang, J.; Ding, Y. **A comprehensive review of solid-state batteries,** *Applied Energy*, v. 386, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2025.125546>.

[14] Luo, Y.; Rao, Z.; Yang, X.; Wang, C.; Sun, X.; Li, X. **Safety concerns in solid-state lithium batteries: from materials to devices.** *Energy & Environmental Science*, v. 17, p. 7543–7565, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4EE02358G>.

[15] Zheng, M.; Li, X.; Sun, J.; Wang, X.; Liu, G.; Yu, W.; Dong, X.; Wang, J. **Research progress on chloride solid electrolytes for all-solid-state batteries.** *Journal of Power Sources*, v. 595, art. 234051, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234051>.

[16] Sciatti, F.; Tamburrano, P.; Distaso, E.; Amirante, R.; Radogna, A. V.; Morciano, A.; Grassi, G. **A comprehensive overview of lithium-ion batteries for electric vehicles: materials, performance, safety, recycling, and emerging technologies.** *Journal of Energy Storage*, v. 144, art. 119694, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.119694>.

[17] Tian, R.; Jia, J.; Zhai, M.; Wei, Y.; Feng, X.; Li, R.; Zhang, J.; Gao, Y. **Design advanced lithium metal anode materials in high energy density lithium batteries.** *Heliyon*, v. 10, n. 5, art. e27181, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27181>.

[18] Guo, R.; Zhang, K.; Zhao, W.; Hu, Z.; Li, S.; Zhong, Y.; Yang, R.; Wang, X.; Wang, J.; Wu, C.; Bai, Y. **Interfacial challenges and strategies toward practical sulfide-based solid-state lithium batteries.** *Energy Material Advances*, v. 4, art. 0022, 2023. DOI: <https://doi.org/10.34133/energymatadv.0022>.

[19] Song, Z.; Chen, F.; Martinez-Ibañez, M. **A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries.** *Nat Commun* 14, 4884, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40609-y>.

[20] Daems, K.; Yadav, P.; Dermenci, K. B.; Van, J.; BÉrecibar, M. **Advances in inorganic, polymer and composite electrolytes: mechanisms of lithium-ion transport and pathways to enhanced performance.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 191, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114136>.

[21] Ram S.; Prasannavenkadesan, V.; Katiyar, V.; Achalkumar, A. **Polymer electrolytes: evolution, challenges, and future directions for lithium-ion batteries.** *RSC Applied Polymers*. V. 3, p. 499–531, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4LP00325J>.

[22] Fu, Y.; Gu, Z.; Gan, Q.; Mai, Y. W. **A review on the ionic conductivity and mechanical properties of composite polymer electrolytes (CPEs) for lithium batteries: insights from the perspective of polymer/filler composites.** *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 160, art. 100815, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2024.100815>.

[23] Aziz, S. B.; Woo, T. J.; Kadir, M. F. Z. **A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models,** *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, V. 3, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.002>.

[24] Xu, L.; Tang, S.; Cheng, Y.; Wang, K.; Liang, J.; Liu, C.; Cao, Y.-C.; Wei, F.; Mai, L. **Interfaces in Solid-State Lithium Batteries.** *Joule*, V. 2, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.009>.

[25] Baskaran, R.; Selvasekarapandian, S.; Kuwata, N.; Kawamura, J.; Hattori, T. **ac impedance, DSC and FTIR investigations on (x)PVAc–(1–x)PVdF blends with LiClO₄.**

Materials Chemistry and Physics, v. 98, p. 55–61, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.063>.

[26] Khan, K. H.; Haleem, A.; Arwish, S.; Shah, A.; Hussain, H. **PVDF-based solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries: strategies in composites, blends, dielectric engineering, and machine learning approaches.** *RSC Advances*, V.15, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5RA02951A>

[27] Aravindan, V.; Vickraman, P.; Kumar, T. P. **Polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene (PVdF-HFP)-based composite polymer electrolyte containing $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3$.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 3451–3457, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.009>.

[28] Costa, C. M.; Cardoso, V. F.; Martins, P.; Correia, D. M.; Gonçalves, R.; Costa, P.; Correia, V.; Ribeiro, C.; Fernandes, M. M.; Martins, P. M.; Lanceros-Méndez, S. **Smart and multifunctional materials based on electroactive poly(vinylidene fluoride): recent advances and opportunities in sensors, actuators, energy, environmental, and biomedical applications.** *Chemical Reviews*, v. 123, p. 11392–11487, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00196>.

[29] Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S. **Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications.** *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.

[30] Pareek, T.; Dwivedi, S.; Ahmad, S. A.; Badole, M.; Kumar, S. **Effect of NASICON-type $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ ceramic filler on the ionic conductivity and electrochemical behavior of PVDF-based composite electrolyte.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 824, art. 153991, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153991>.

[31] Liu, Y.; Xu, H.; Chen, Z.; Li, B.; Liu, Q.; Savilov, S. V.; Chen, M. **PVDF-based composite solid polymer electrolyte incorporated with cubic- ZrO_{2-x} for long-cycle lithium metal batteries.** *Journal of Alloys and Compounds*, V.1022, p.179925, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179925>.

[32] Yadav, P.; Hosen, M. S.; Dammala, P. K.; Ivanchenko, P.; Van Mierlo, J.; Berecibar, M. **Development of composite solid polymer electrolyte for solid-state lithium battery:**

Incorporating LLZTO in PVDF-HFP/LiTFSI. *Solid State Ionics*, v. 399, art. 116308, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116308>.

[33] Kim, H.; Kim, J.; Lee, J.; Lee, M.; Kim, M. K.; Ahn, S.; Kim, J.; Jin, J.; Kang, S. J. **High-performance solid-state Li-ion batteries enabled by homogeneous, large-area ferroelectric PVDF-TrFE solid polymer electrolytes via horizontal centrifugal casting method.** *Energy Storage Materials*, V. 67, p. 103260, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103260>.

[34] Wang, H., Ozkan, C.S., Zhu, H. **Advances in solid-state batteries: Materials, interfaces, characterizations, and devices.** *MRS Bulletin* 48, 1221–1229, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1557/s43577-023-00649-7>.

[35] Yadav, P.; Hosen, M. S.; Dammala, P. K.; Ivanchenko, P.; Van Mierlo, J.; Berecibar, M. **Development of composite solid polymer electrolyte for solid-state lithium battery: Incorporating LLZTO in PVDF-HFP/LiTFSI.** *Solid State Ionics*, V. 399, p. 116308, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116308>.

[36] Laxmayyaguddi, Y.; Mydur, N.; Shankar Pawar, A.; Hebri, V.; Vandana, M.; Sanjeev, G.; Hundekal, D. **Modified thermal, dielectric, and electrical conductivity of PVDF-HFP/LiClO₄ polymer electrolyte films by 8 MeV electron beam irradiation.** *ACS Omega*, v. 3, n. 10, p. 14188–14200, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01097>.

[37] Muraliraman, D.; Shaji, N.; Praveen, S.; Nanthagopal, M.; Ho, C. W.; Karthik, M. V.; Kim, T.; Lee, C. W. **Thermally stable PVDF-HFP-based gel polymer electrolytes for high-performance lithium-ion batteries.** *Nanomaterials*, v. 12, n. 7, art. 1056, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12071056>.

[38] Gohel, K.; Kanchan, D. K. **Ionic conductivity and relaxation studies in PVDF-HFP:PMMA-based gel polymer blend electrolyte with LiClO₄ salt.** *Journal of Advanced Dielectrics*, v. 8, n. 1, art. 1850005, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X18500054>.

[39] Muraliraman, D.; Shaji, N.; Praveen, S.; Nanthagopal, M.; Ho, C. W.; Karthik, M. V.; Kim, T.; Lee, C. W. **Thermally stable PVDF-HFP-based gel polymer electrolytes for high-performance lithium-ion batteries.** *Nanomaterials*, v. 12, n. 7, art. 1056, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12071056>.

[40] Ganeshbabu, M.; Selvan, R. K. **Preparation and conductivity analysis of LLTO nanofiber-incorporated PEO-PVDF-HFP-LiClO₄ solid polymer electrolytes for high-**

voltage lithium metal batteries. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 35, n. 10, art. e6603, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.6603>.

[41] Gregorio, R. **Determination of the α , β and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions.** *Journal of Applied Polymer Science*, V. 100, n. 4, p. 3272–3279, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.23137>.

[42] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882:** Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2018.

[43] Jacob, M. M. E.; Arof, A. K. **FTIR studies of DMF plasticized polyvinylidene fluoride based polymer electrolytes.** *Electrochimica Acta*, V. 45, n. 10, p. 1701–1706, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00316-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00316-3).

[44] Zhang, X.; Han, J.; Niu, X.; Xin, C.; Xue, C.; Wang, S.; Shen, Y.; Zhang, L.; Li, L.; Nan, C.-W. **High cycling stability for solid-state Li metal batteries via regulating solvation effect in poly(vinylidene fluoride)-based electrolytes.** *Batteries & Supercaps*, v. 3, 2020.

[45] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

[46] Li, Z.; Fu, J.; Zhou, X.; Gui, S.; Wei, L.; Yang, H.; Li, H.; Guo, X. **Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes.** *Advanced Science*, v. 10, n. 10, art. 2201718, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202201718>

[47] Li, Z.; Li, W.; Li, Z.; Fu, J.; Chen, Q.; Yang, H.; Guo, X. **Fluorine-oxygen co-coordination of lithium in fluorinated polymers for broad temperature quasi-solid-state batteries.** *Nature Communications*, v. 16, art. 9265, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-025-64356-4>.

[48] Laxmayyaguddi, Y.; Mydur, N.; Shankar Pawar, A. S.; Hebri, V.; Vandana, M.; Sanjeev, G.; Hundekal, D. **Modified Thermal, Dielectric, and Electrical Conductivity of PVDF-HFP/LiClO₄ Polymer Electrolyte Films by 8 MeV Electron Beam Irradiation.** *ACS Omega*, v. 3, n. 10, p. 14188-14200, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01097>