



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E  
DELL'INFORMAZIONE

INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE NANOTECNOLOGIE

LABORATORIO TECNOLOGICO-PROGETTUALE

---

## Produzione di dispositivi stampati per l'immagazzinamento dell'energia

---

*Autori*

Riccardo BELLANDI  
Mattia BETTELLI  
Dennis BULGARINI  
Luigi CASAGRANDE  
Anita DEL BÒ  
Emmanuele ISEPPI

*Docenti*

Prof. Luca NOBILI  
Prof. Luca MAGAGNIN

*Correlatrice*

Ing. Prisca VIVIANI

# Indice

<b>1 Riassunto</b>	<b>1</b>
<b>2 Parole chiave</b>	<b>1</b>
<b>3 Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>4 Metodi sperimentali</b>	<b>6</b>
4.1 Preparazione dell'elettrolita gel . . . . .	6
4.2 Preparazione degli inchiostri . . . . .	7
4.3 Stampa di collettore di corrente ed elettrodi . . . . .	8
4.4 Caratterizzazione elettrochimica dell'elettrolita . . . . .	8
4.5 Caratterizzazione dell'elettrolita in batteria . . . . .	9
4.6 Caratterizzazione elettrochimica . . . . .	9
4.6.1 Spettroscopia a impedenza elettrochimica (EIS) . . . . .	9
4.6.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV) . . . . .	9
4.6.3 Prove di carica-scarica galvanostatiche . . . . .	10
<b>5 Risultati sperimentali e discussione</b>	<b>11</b>
5.1 Caratteristiche dell'elettrolita gel . . . . .	11
5.2 Caratterizzazione elettrochimica . . . . .	11
5.2.1 EIS . . . . .	11
5.2.2 LSV . . . . .	14
5.2.3 Carica-scarica . . . . .	15
5.3 Caratterizzazione meccanica . . . . .	16
<b>6 Conclusioni e prospettive</b>	<b>17</b>
<b>Riferimenti bibliografici e Sitografia</b>	<b>18</b>
<b>Elenco delle Figure</b>	<b>20</b>
<b>Elenco delle Tabelle</b>	<b>20</b>

## 1 Riassunto

Negli ultimi anni si è ampliato l'interesse e lo studio verso il campo dei dispositivi elettronici flessibili. In questo contesto risultano altamente performanti le batterie costituite da un elettrolita gel che presenta diversi vantaggi, quali una maggiore conducibilità e flessibilità rispetto agli elettroliti solidi e, al tempo stesso, una maggiore resistenza meccanica e sicurezza rispetto a quelli liquidi.

Per realizzare una batteria così costituita esistono varie tecniche, molto diverse tra loro: quella utilizzata in questo lavoro è la stampa a getto d'inchiostro, con la quale è possibile stampare non solo l'elettrolita (in forma liquida che andrà poi reticolato dopo la deposizione), ma anche gli elettrodi ed il collettore di corrente.

In questo lavoro sono state analizzate le proprietà elettrochimiche di una batteria interamente stampata ad eccezione dell'elettrolita, il quale è stato depositato manualmente.

L'elettrolita è costituito da una soluzione di partenza di tetraglyme e LiTFSI 2 M, con aggiunta di PEGDA (che funge da matrice polimerica) e di TPO-L (l'agente reticolante).

Uno degli obiettivi è stato quello di analizzare come la concentrazione del PEGDA influisse sulla conducibilità, sulla finestra di potenziale e sulle caratteristiche meccaniche.

Dai risultati ottenuti si è determinato che un maggior contenuto di PEGDA porta ad una minore conducibilità ma maggiore rigidità, mentre non ha un'influenza rilevante sulla stabilità elettrochimica. In particolare, dalle prove EIS, è stata determinata una conducibilità di  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  (più elevata per un minore contenuto di PEGDA) e dalle prove LSV una finestra elettrochimica di 1.5 – 4 V (indipendente dal contenuto di PEGDA).

Nelle prove di carica-scarica si è potuto determinare come la capacità specifica risulti stabile rispetto al numero di cicli; in particolare, al variare del  $C_{\text{rate}}$ , quella delle semicelle LFP/Li ha un range di  $48 - 78 \text{ mAh g}^{-1}$ , mentre per le semicelle LTO/Li di  $69 - 91 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Dall'analisi meccanica invece, un maggior tenore di PEGDA comporta una maggiore rigidità del composto; in particolare, per percentuali del polimero maggiori del 20 %, si è ottenuto un campione in grado di auto-reggersi.

Questo lavoro costituisce una conferma aggiuntiva di ricerche precedenti sull'argomento, evidenziando le notevoli caratteristiche elettrochimiche e meccaniche che rendono questo tipo di batterie idonee per un'ampia gamma di applicazioni.

## 2 Parole chiave

Batterie litio-ioni, Stampa inkjet, Elettrodi stampati, EIS, LSV

### 3 Introduzione

Il contesto energetico attuale sta diventando sempre più esigente nei confronti di soluzioni sostenibili ed altamente efficienti per immagazzinare e distribuire l'energia elettrica.

In questo scenario, la tecnologia delle batterie svolge un ruolo di primaria importanza, rappresentando una soluzione fondamentale per lo stoccaggio dell'energia proveniente da fonti rinnovabili (e non) [1,2] e per garantire l'alimentazione di dispositivi elettrici portatili ed impianti elettronici complessi.

Attualmente le batterie agli ioni di litio sono le più utilizzate a livello globale [3]; tuttavia, la ricerca prosegue al fine di migliorarne l'efficienza, la sicurezza e la sostenibilità [4].

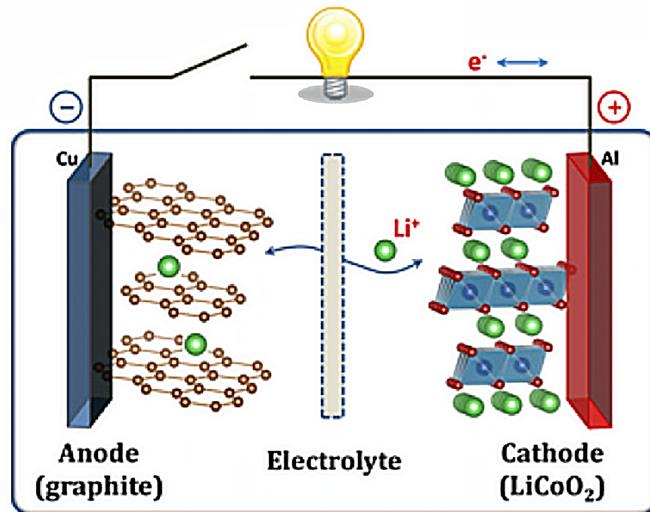


Figura 1: Illustrazione semplificata di una batteria a ioni di litio

Come mostrato in Figura 1 [5], una cella elettrochimica generalmente consiste in due elettrodi, un anodo ed un catodo, fisicamente separati ma ionicamente connessi da un elettrolita, che può essere solido, semi-solido o liquido. Gli elettrodi sono poi a contatto con dei collettori di corrente che svolgono una duplice funzione: fungono da supporto meccanico agli elettrodi ma soprattutto rappresentano un ponte elettrico tra gli elettrodi stessi ed il circuito esterno.

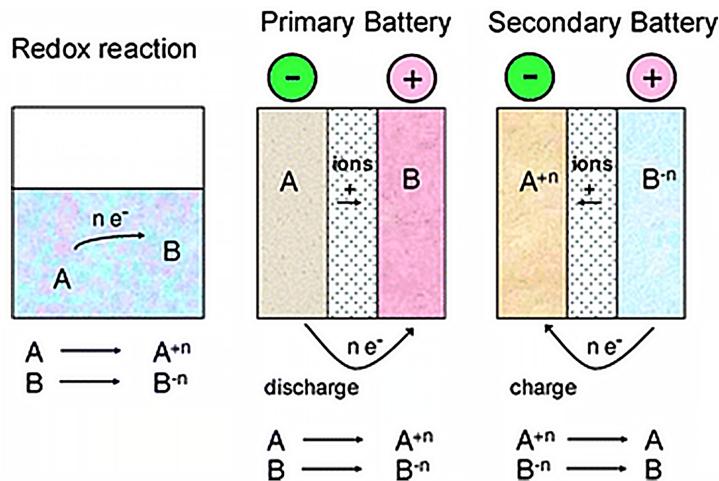
L'elettrolita, nello specifico, conduce le specie ioniche coinvolte nelle reazioni chimiche tra gli elettrodi: questi rappresentano una delle componenti più critiche di un sistema d'accumulo di energia a causa della loro complessa gestione.

Gli elettroliti liquidi sono caratterizzati da una conducibilità ionica più elevata, ma i rischi legati all'infiammabilità e al rilascio di gas rappresentano delle criticità tipiche che possono portare ad esplosioni o principi d'incendio: per tale motivo è spesso necessario un involucro impermeabile per contenere il liquido ed evitare fuoriuscite.

Elettroliti solidi, al contrario, hanno criticità opposte: questi presentano limiti di conducibilità e di densità energetica a causa della minor quantità di solvente, ma soprattutto evidenziano rischi legati a deformazioni e rottura data la loro struttura compatta.

Un'altra criticità, dettata dall'attuale periodo storico, riguarda la mancanza di una definizione della formulazione, l'elevato costo associato e l'assenza di un processo manifatturiero specifico. Tuttavia, questo componente non influenza solo la funzionalità della batteria, ma anche altre sue caratteristiche, come la capacità, la durata, la resistenza interna e la stabilità termica.

Allo stato attuale, l'elettrolita più utilizzato in commercio è di tipo liquido e consiste in sali disciolti in solventi organici [6]: nello specifico, le batterie agli ioni di litio (LIBs) sono batterie secondarie che, al contrario di quelle primarie, consentono di essere ricaricate, ossia permettono lo svolgimento di reazioni elettrochimiche reversibili (come mostrato in Figura 2 [7]).



**Figura 2:** Diagrammi schematici delle reazioni redox a sinistra, della batteria primaria al centro e secondaria a destra.

Affinché queste possano funzionare, gli elettrodi per LIBs devono essere caratterizzati da una struttura cristallina particolare, in grado di immagazzinare ioni di litio. Grazie alla presenza dell'elettrolita, la diffusione di tali ioni tra gli elettrodi crea un flusso di elettroni liberi che fluisce dal collettore di corrente fino al circuito esterno. Durante la fase di scarica della batteria, quando la batteria fornisce corrente elettrica al circuito esterno, gli ioni Li<sup>+</sup> diffondono dall'anodo al catodo, mentre durante la fase di carica della batteria questi diffondono in verso opposto, dal catodo all'anodo.

In particolare, i materiali utilizzati in questo lavoro sono il litio titanato (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LTO) per l'anodo, il litio ferro fosfato (LiFePO<sub>4</sub>, LFP) per il catodo e il titanio carburo MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, MX) per il collettore di corrente; quest'ultimo afferisce ad un'innovativa classe di materiali 2D la cui formula generale è M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub>, dove M rappresenta un metallo di transizione, X un atomo di carbonio e/o azoto, mentre T<sub>x</sub> rappresenta terminazioni superficiali introdotte durante la fase di sintesi del materiale, come -O, -OH, -F, etc. Tra questi, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> è sicuramente il più noto in quanto mostra notevoli proprietà elettrochimiche, elettriche (>10 000 S cm<sup>-1</sup> [8]), magnetiche, etc., rendendolo particolarmente adatto in varie applicazioni.

Nel caso specifico di questo lavoro, l'elevata conducibilità, buone proprietà meccaniche e la facile processabilità in acqua lo rendono particolarmente adatto per la stampa del collettore di corrente.

La crescente domanda di dispositivi elettronici "smart", in grado di collezionare, processare ed elaborare dati senza intervento umano, ha giustificato l'attenzione della ricerca nel campo delle batterie flessibili [9,10]; queste rappresentano una possibile soluzione futura per le esigenze di energia portatile laddove sia necessario un adattamento ad una superficie non rigida.

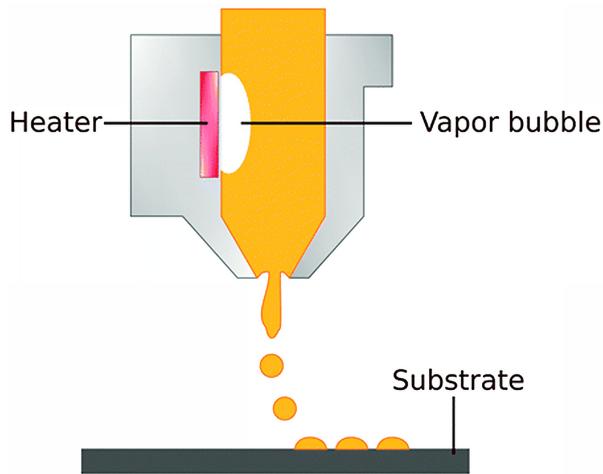
Tuttavia, le tecniche di produzione convenzionali per batterie non consentono di poter ottenere elettrodi adatti a questi tipi di applicazioni, in quanto spessori alti e l'impossibilità di creare elettrodi con “pattern” specifici rappresentano alcune delle limitazioni più rilevanti degli approcci tradizionali.

In questo contesto, le tecniche di manifattura additiva risultano particolarmente adatte perché caratterizzate dalla possibilità di depositare materiale secondo un “pattern” digitale predefinito con un buon grado di accuratezza e risoluzione.

Nello specifico, per questa sperimentazione, la tecnologia di stampa adottata è stata la stampa a getto d'inchiostro *Drop-On-Demand* (DOD) di tipo termico (Figura 3 [11]): si tratta di una tecnica di fabbricazione senza contatto, senza utilizzo di maschere e che consente la deposizione di gocce dell'ordine del picolitro ( $10^{-12}$  L) di materiali funzionali, processati come inchiostri, per ricreare una struttura digitale predefinita.

Al contrario della stampa a getto continuo, la DOD è preferibile in quanto le gocce di inchiostro vengono espulse soltanto quando necessario. Inoltre, questa tecnologia (*inkjet termico*) opera attraverso il riscaldamento dell'inchiostro, ovvero tramite un resistore presente nella camera in cui il liquido è contenuto, il quale viene riscaldato in seguito al passaggio di una corrente fino al suo punto di evaporazione. La conseguente formazione di bolle all'interno della camera provoca un aumento di pressione che favorisce l'espulsione della goccia attraverso l'ugello.

In principio, qualsiasi materiale può essere stampato, posto che l'inchiostro rispetti precise proprietà fisiche (densità, tensione superficiale e dimensione delle particelle) e reologiche (viscosità): in particolare, la temperatura di ebollizione non deve superare i  $200^{\circ}\text{C}$  [12], la viscosità deve essere compresa tra i 2 e i 30 cP [13] e la tensione superficiale tra 25 e 50 mN/m [14].



**Figura 3:** Schematizzazione di un processo di stampa “*Drop-On-Demand*”

La possibilità di stampare batterie offre numerosi vantaggi, come la riduzione dei costi di produzione, la personalizzazione del design e la facilità di integrazione in tessuti o componenti vari [15]. Utilizzare la stampa inkjet come tecnologia di produzione consente di impartire al dispositivo caratteristiche di flessibilità, che sono sempre più richieste, e che indicano la capacità di un dispositivo di mantenere le proprie prestazioni di lavoro anche in condizioni di flessione.

La combinazione di inchiostri opportunamente progettati e l'utilizzo di opportuni substrati rappresenta un approccio strategico per la costruzione di queste batterie stampate. Tutte le componenti rigide dovranno essere sostituite da una controparte flessibile: è importante quindi la scelta di un substrato che possa garantire le proprietà opportune, ad esempio attraverso l'utilizzo di materiali come la plastica o i tessuti.

Tuttavia, l'attuale letteratura scientifica sul tema risulta ancora limitata e non fornisce informazioni esaustive riguardo alle formulazioni, ai trattamenti di post-processing e alla risoluzione spaziale, elementi che influiscono significativamente sulle performance e sulla riproducibilità.

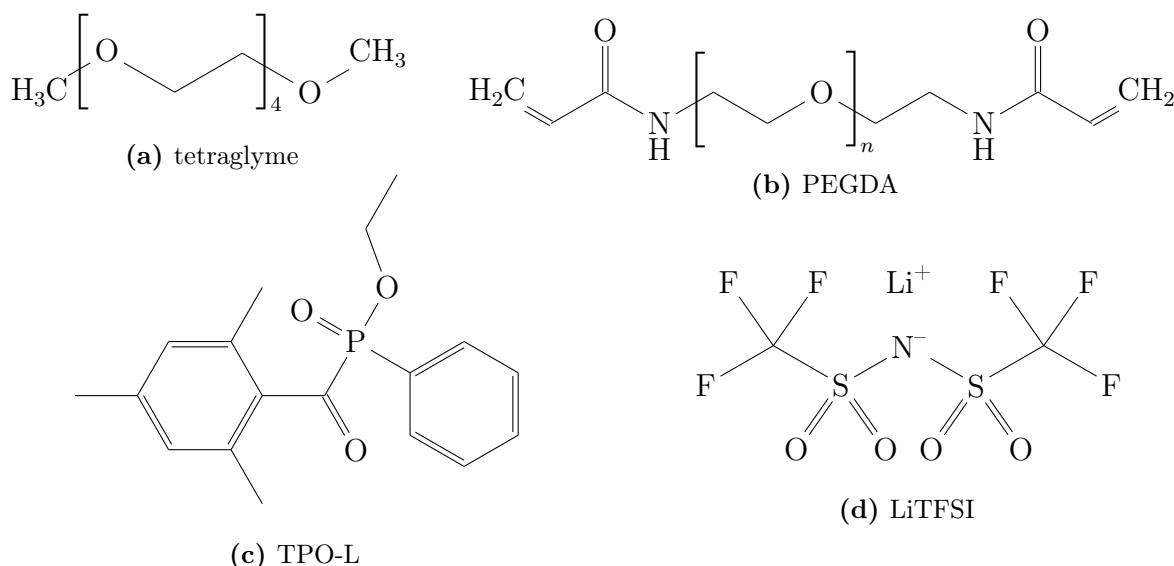
Si tratta quindi ancora di una sfida complessa che richiede la soluzione di diverse problematiche; grazie a studi precedenti su questi argomenti, il lavoro svolto in questa sede è stato circoscritto ad un'analisi elettrochimica dell'elettrolita. Nello specifico, sono state prese in considerazione diverse formulazioni e caratterizzate da un punto di vista eletrochimico e meccanico, al fine di poter ottenere un elettrolita gel che sintetizzasse la miglior conducibilità e resistenza meccanica.

In particolare, lo studio [16] rappresenta il fondamento di questo elaborato, in quanto tratta in dettaglio aspetti rilevanti nella stampa di un elettrodo non analizzati in questo lavoro, come la formulazione dell'inchiostro per la stampa di un elettrodo di  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  e la sua caratterizzazione morfologica, elettrica ed eletrochimica.

## 4 Metodi sperimentali

### 4.1 Preparazione dell'elettrolita gel

Per la preparazione dell'elettrolita sono stati utilizzati i seguenti composti chimici: tetraetilenglicole dimetiletere (tetraglyme, Sigma-Aldrich, Figura 4a), polietilenglicole diacrilato (PEGDA, Sigma-Aldrich, Figura 4b), bi(trifluorometano)sulfonamide (LiTFSI, Sigma-Aldrich, Figura 4d) e etil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfinato (TPO-L, IGM resins, Figura 4c).



**Figura 4:** Struttura chimica dei composti dell'elettrolita

Innanzitutto è stata preparata una soluzione 2 M di LiTFSI in tetraglyme: la preparazione è avvenuta in una glovebox (MBraun) aggiungendo a 10 ml di tetraglyme (concentrazione 99 %) una quantità di sale LiTFSI di massa pari a 5.74 g.

A questa soluzione è stato aggiunto il PEGDA in diverse concentrazioni (10 %, 20 % e 30 % in peso) ed il 2 % in peso, rispetto al peso del monomero, di TPO-L, l'agente reticolante. La soluzione è stata poi messa in agitazione a 150 rpm con un agitatore magnetico per qualche minuto, mantenendola al riparo dai raggi UV con della carta stagnola.

Essendo che la bagnabilità tra un liquido ed un materiale è definita dal rapporto delle energie superficiali, affinché avvenga l'adesione tra questi è necessario che l'energia superficiale del materiale sia superiore a quella del liquido. Nei casi trattati in questo lavoro, questa condizione non si è verificata ed è stato quindi necessario l'utilizzo di un dispositivo al plasma, il quale genera un campo elettrico ad alta frequenza diretto contro la superficie da attivare, creando una scarica corona, che a sua volta genera specie chimiche reattive e fornisce energia alla superficie stessa.

Pertanto, ogni superficie su cui è stato depositato l'elettrolita per l'assemblaggio della cella è stata trattata tramite trattamento corona, eseguito con BD-20V, prodotto da ETP. Il processo è stato eseguito sotto cappa perché la scarica ad alta tensione crea un ambiente ionizzato tale da far dissociare le molecole di  $\text{O}_2$  in  $\text{O}$  atomico, il quale reagirà con il restante  $\text{O}_2$  formando  $\text{O}_3$  (ozono).

A questo punto sono stati preparati due tipologie di elettroliti: uno per i test “in coin” ed uno per i test di resistenza meccanica.

Per quanto riguarda la prima tipologia, sono stati prelevati diversi volumi ( $25\text{ }\mu\text{L}$ ,  $30\text{ }\mu\text{L}$ ,  $50\text{ }\mu\text{L}$ ,  $100\text{ }\mu\text{L}$ ) con delle pipette di precisione e versati su un separatore a fibra di vetro del diametro di 12 mm e spessore di 0.12 mm. Una volta lasciato tempo all’elettrolita di diffondere e bagnare completamente il separatore, la reticolazione è stata effettuata utilizzando una lampada UV a LED (395 nm, Taoyuan Electron) per circa 30 secondi. Il separatore e l’elettrolita sono stati poi testati senza ulteriori manipolazioni.

Per la seconda tipologia sono stati creati degli stampi di politetrafluoroetilene (PTFE) di area  $1.2\text{ cm} \times 3.0\text{ cm}$  e spessore  $500\text{ }\mu\text{m}$  utilizzando del Kapton sovrapposto in 5 strati. La superficie del PTFE è stata attivata con un trattamento corona per circa 1 minuto, in modo da renderla bagnabile: questo trattamento è necessario a causa dell’alta idrofobicità del materiale considerato.

È stato quindi versato il volume necessario di elettrolita a ricoprire lo stampo e quindi reticolato per 30 secondi; in seguito all’estrazione, l’elettrolita gel è stato utilizzato per le prove di resistenza meccanica.

## 4.2 Preparazione degli inchiostri

Gli inchiostri a base di  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  e  $\text{LiFePO}_4$  (Tobb) presentano la stessa formulazione: 1.5 g di materiale attivo ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  e  $\text{LiFePO}_4$  rispettivamente), 0.187 g di nanotubi di carbonio (nanografi), 0.21 g di polivinilpirrone (PVP, Sigma-Aldrich), 0.167 g di litio dodecil sulfato (LDS, TCI) e 0.2 g di litio poliacrilato (LiPA).

Nello specifico, gli ultimi 3 composti sono additivi surfattanti per evitare la sedimentazione di alcuni componenti.

Le percentuali in peso di ogni componente della miscela sono:

- 66.25 % di MA
- 8.26 % di CNT
- 9.28 % di PVP
- 7.38 % di LDS
- 8.83 % di LiPA

Per quanto riguarda l’inchiestro di MXeni per il collettore di corrente, la formulazione è la seguente: 1.5 g di  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 1 mM di sodio ascorbato (Na-asc, Sigma-Aldrich) e 3 mM di LDS.

La miscela è quindi sonicata<sup>1</sup> per circa 30 minuti, facendo attenzione a mantenere il becher freddo, ponendo del ghiaccio intorno, ed infine centrifugata a 5000 rpm per eliminare eventuali residui presenti nella soluzione. Il supernatante viene collezionato e questo rappresenta l’inchiestro di MXeni pronto all’uso.

---

<sup>1</sup>È un trattamento ad ultrasuoni con l’obiettivo di indurre o accelerare reazioni chimiche o modificare le proprietà del materiale.

### 4.3 Stampa di collettore di corrente ed elettrodi

I vari inchiostri sono stati trasferiti in una cartuccia HP45 (300 ugelli dal diametro di  $\sim 30 \mu\text{m}$ ) opportunamente pulita e stampati con una risoluzione di 600 dpi tramite una stampante termica Breva su dei separatori di acciaio di diametro 12 mm, trattato precedentemente con trattamento corona. I parametri di stampa sono stati impostati applicando una tensione di 11.5 V ed un impulso di 2.2  $\mu\text{s}$ .

Per favorire la bagnabilità della superficie e l'adesione con lo strato stampato di  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , un sottile film di polietilenimmina (PEI, Sigma-Aldrich) è stato spruzzato sul separatore. Infine, sono stati stampati 10 strati di  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , seguiti da, rispettivamente, 20 strati di LTO e LFP.

Gli elettrodi sono stati infine asciugati in un essiccatore a 70 °C per tutta la notte prima di essere testati.

### 4.4 Caratterizzazione elettrochimica dell'elettrolita

L'elettrolita gel è stato caratterizzato elettrochimicamente mediante esperimenti di voltammetria a scansione lineare (LSV) e spettroscopia a impedenza elettrochimica (EIS). Durante questo processo sono state realizzate delle celle con configurazione Swagelok (Beyond Battery), rappresentata in Figura 5 [17]. La cella è costituita da due cilindri in acciaio, tra i quali viene posto l'elettrolita reticolato, ed il tutto viene inglobato dentro un cilindro in materiale polimerico isolante. La cella viene sigillata mediante dei bulloni in acciaio che vengono serrati lungo la filettatura esterna del cilindro.



**Figura 5:** Cella Swagelok

L'unico limite di questa configurazione è quello di non avere una misura della pressione esercitata sull'elettrolita durante quest'ultima procedura. È infatti importante evitare un'eccessiva forza nella chiusura della cella perché potrebbe causare la rottura dell'elettrolita prima dell'inizio della prova; di contro, un serraggio non sufficiente potrebbe generare problemi di instabilità ed un contatto elettrico non ottimale.

## 4.5 Caratterizzazione dell'elettrolita in batteria

Questa tipologia di batteria è stata assemblata in una configurazione a mezza cella in una batteria “coin” CR2025.

**Configurazione mezza cella** Questa configurazione prevede la presenza di un “case” positivo a contatto con il quale è posto lo spaziatore d'acciaio sul quale è stato stampato il collettore di corrente e, alternativamente, LTO ed LFP (20 strati).

A questo punto è stato posto il separatore con l'elettrolita reticolato o il separatore imbevuto di 50  $\mu\text{L}$  di elettrolita liquido (2 M LiTFSI in tetraglyme) e un disco di litio (che funge da anodo ed elettrodo di riferimento), a contatto con il “case” negativo.

Laddove le scanalature del cilindro polimerico nelle celle Swagelok garantivano una corretta chiusura della batteria, per le coin è necessario l'utilizzo di una pressa meccanica (Figura 6 [18]): è stata sufficiente una pressione di 200 psi per garantire una corretta chiusura.

A fronte della sensibilità del litio metallico nei confronti di acqua e ossigeno presenti in atmosfera, quest'operazione è stata effettuata in una glovebox: il sistema è circondato da un gas inerte (argon) e contiene concentrazioni di acqua ed ossigeno inferiori a 0.5 ppm, garantendo una lavorazione in piena sicurezza.



**Figura 6:** Pressa per batterie “coin”

## 4.6 Caratterizzazione elettrochimica

### 4.6.1 Spettroscopia a impedenza elettrochimica (EIS)

Le prove sono state effettuate tramite il potenziostato multicanale BioLogic EC-lab<sup>®</sup> VMP3. In questa prova viene applicato un potenziale sinusoidale e misurata una corrente sinusoidale in modo da determinare l'impedenza del sistema al variare della frequenza del potenziale applicato. In particolare, le prove sono state effettuate per determinare la conducibilità dell'elettrolita al variare della concentrazione di PEGDA.

I parametri utilizzati sono i seguenti: ampiezza del potenziale 10 mV, range di frequenza da 7 MHz a 100 mHz e un intervallo di potenziali da 0 V a 5 V; tutte le prove sono state effettuate a temperatura ambiente.

Dalle prove è possibile determinare l'impedenza del sistema a varie frequenze, in modo tale da distinguere il contributo alla conducibilità di vari fenomeni elettrochimici che si manifestano a diverse frequenze caratteristiche.

### 4.6.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

Le prove LSV sono volte a fornire informazioni circa il range di potenziale in cui la cella elettrochimica in esame dovrà operare. Essa consiste nell'applicare un certo potenziale che varia linearmente nel tempo e misurare la corrente che attraversa la cella.

È stato impostato un range di 1 – 5 V vs Li|Li<sup>+</sup>, dove è attesa la finestra di potenziale, ed uno “scan rate” di 1 mV/s. Dall’analisi si ottiene un grafico della densità di corrente in funzione del potenziale di cella.

La finestra elettrochimica è la regione in cui la densità di corrente risulta nulla: questa rappresenta la regione in cui non avvengono reazioni elettrochimiche (riduzione/ossidazione) che competono con le reazioni di interesse (i.e. intercalazione degli ioni litio).

Al di fuori di questa finestra avviene lo sviluppo di idrogeno ed ossigeno dovuto alla decomposizione dell’acqua, che rappresenta un fattore critico per l’operabilità della batteria.

#### 4.6.3 Prove di carica-scarica galvanostatiche

Il test di carica-scarica viene effettuato per valutare la capacità specifica di una batteria e quindi le sue performance elettrochimiche.

Le batterie sono state collegate al potenziostato già menzionato e sottoposte a cicli di carica e scarica completi, durante i quali viene misurato il potenziale di cella ad una determinata corrente applicata.

La capacità specifica viene calcolata secondo la seguente equazione:

$$C_{\text{spec}} = \frac{I}{m \cdot C_{\text{rate}}} \quad (1)$$

dove  $C_{\text{spec}}$  è la capacità specifica misurata,  $m$  è la massa di materiale attivo presente nell’elettrodo e  $C_{\text{rate}}$  rappresenta la misura della velocità a cui la batteria viene caricata/skaricata.

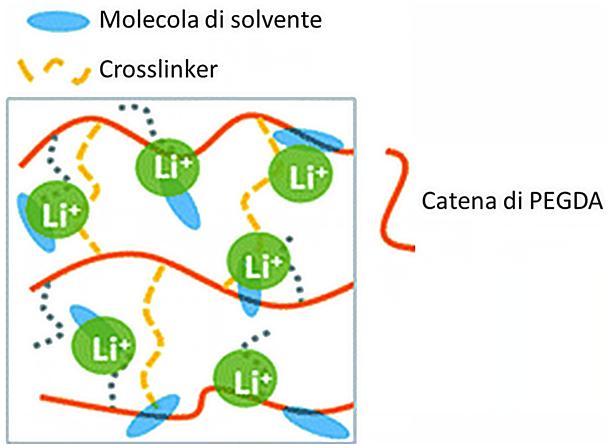
Per la prova sono state utilizzate 4 semicelle: due preparate utilizzando l’elettrolita liquido e due utilizzando l’elettrolita gel reticolato, contenente il 20 % di PEGDA; il volume di elettrolita usato è lo stesso nelle quattro batterie.

Per ogni cella elettrochimica la prova è stata impostata a valori differenti di  $C_{\text{rate}}$  (0.2, 0.5, 1 e nuovamente 0.2) e, per ciascuno di questi valori, sono stati effettuati 10 cicli.

I parametri impostati sul software Neware sono i seguenti: per le semicelle LFP/Li un intervallo di potenziali 2.8 – 4 V [19] ed una massa di materiale attivo di 0.8 g, mentre per le semicelle LTO/Li un intervallo di potenziali 1 – 2.3 V [20] e una massa di materiale attivo di 1.3 g.

## 5 Risultati sperimentali e discussione

### 5.1 Caratteristiche dell'elettrolita gel



**Figura 7:** Diagramma schematico della struttura di un elettrolita

Negli elettroliti polimerici gel si formano 3 principali domini: la fase cristallina polimerica, la fase amorfa rigonfiata e la fase di elettrolita interconnesso nei pori. La composizione dell'elettrolita è mostrata in Figura 7 [21]. Il trasporto degli ioni litio dipende principalmente dalla solvatazione degli ioni da parte del tetraglyme [22]. Per questo motivo, maggiore è il contenuto di PEGDA e minore sarà la conducibilità per via del minore contenuto di tetraglyme (come mostrato alla sezione 5.2.1); al tempo stesso, invece, sarà maggiore la resistenza meccanica, come mostrato alla sezione 5.3.

Inoltre, il gruppo etilene ossido (EO) facilita la dissociazione degli ioni litio: maggiore è la lunghezza delle catene e maggiore sarà la conducibilità [23,24]. Tuttavia, per contenuti elevati di tetraglyme (essendo questo il contributo dominante), la conducibilità non varia di molto con la lunghezza di catena [25].

### 5.2 Caratterizzazione elettrochimica

#### 5.2.1 EIS

L'effetto della diversa concentrazione di PEGDA sulla conducibilità finale dell'elettrolita è stato valutato tramite sperimentazioni EIS.

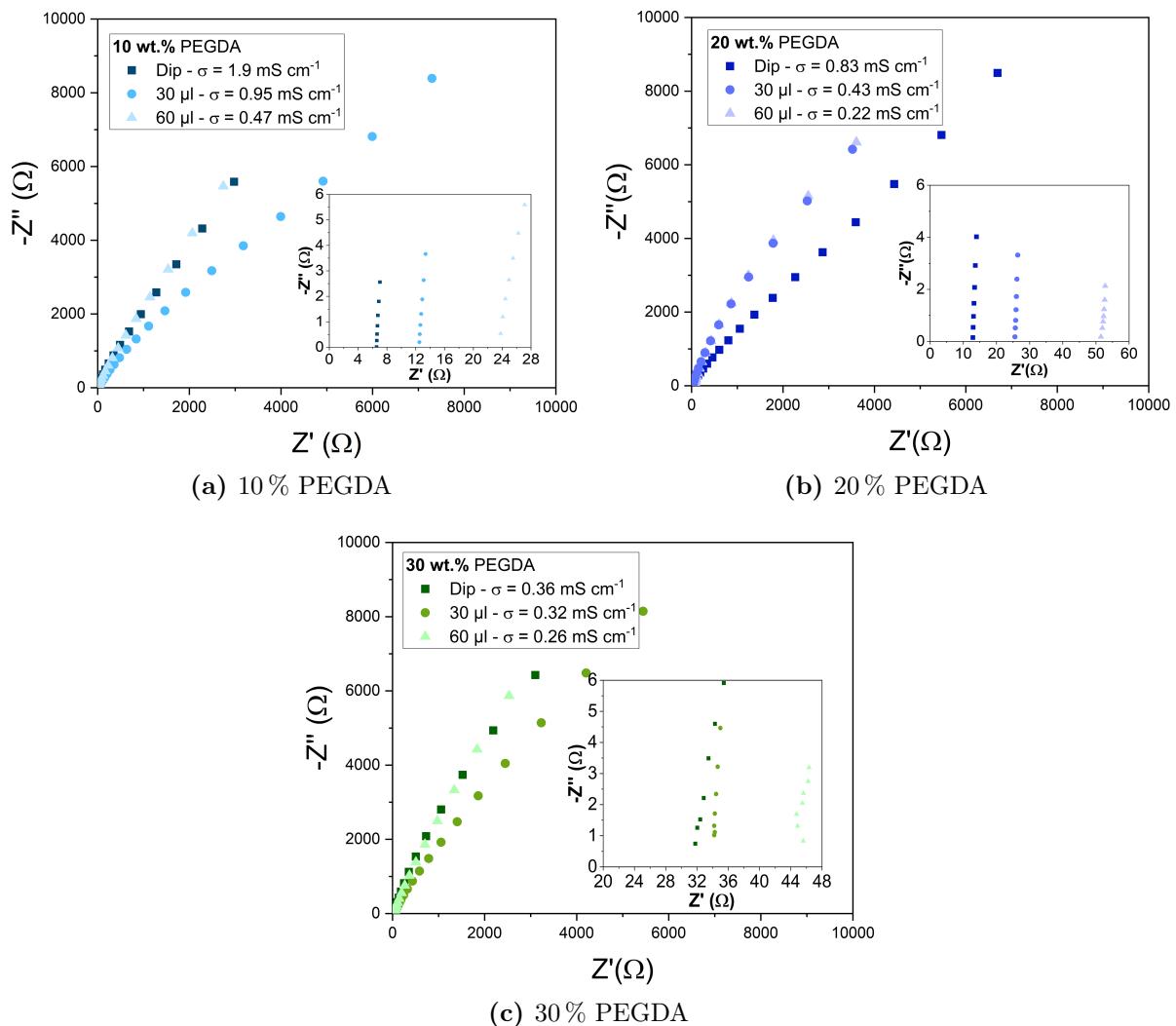
Le Figure 8a, 8b e 8c riportano i diagrammi di Nyquist di un elettrolita contenente, rispettivamente, 10 %, 20 % e 30 % di PEGDA, con il separatore imbevuto a differenti volumi: 30  $\mu\text{L}$ , 60  $\mu\text{L}$  e un caso in cui il separatore è stato completamente immerso nella soluzione (Dip).

Osservando i diagrammi di Nyquist per i diversi campioni è immediato notare come tutte le curve ottenute siano delle rette inclinate, rappresentando il caso tipico di un elettrolita polimerico [26].

Il punto d'intersezione con l'asse orizzontale rappresenta la resistenza  $R$  al trasferimento di carica ionica dell'elettrolita, come mostrato nel dettaglio dagli inserti dei diagrammi.

Il “trend” evidente per tutte le tre casistiche legate alla variazione di concentrazione di PEGDA è che la resistenza  $R$  diminuisce all'aumentare della quantità di elettrolita con cui è imbevuto il separatore, favorendo una migliore diffusione ionica.

I valori di resistenza  $R$  sono riportati in Tabella 1.



**Figura 8:** Diagrammi di Nyquist dell'elettrolita a diversi tenori di PEGDA. Negli inserti sono rappresentate ingrandite le zone di intersezione delle varie curve con l'asse orizzontale per determinare la resistenza nei diversi casi, da cui è possibile ricavare la conducibilità riportata anch'essa nei vari grafici.

Considerando la seguente equazione:

$$\sigma(\text{S cm}^{-1}) = \frac{t}{R \cdot A} \quad (2)$$

dove  $\sigma$  è la conducibilità dell'elettrolita,  $t$  è il suo spessore,  $R$  è la resistenza di trasferimento di carica ed  $A$  è l'area esposta dall'elettrolita.

La variazione di volume della soluzione non è sufficiente a far variare lo spessore complessivo del campione, pertanto, in tutti i casi, si è sempre considerato come spessore totale lo spessore del solo separatore.

**Tabella 1:** Valori di resistenza e conducibilità dei diversi campioni con differenti volumi di elettrolita e concentrazione di PEGDA

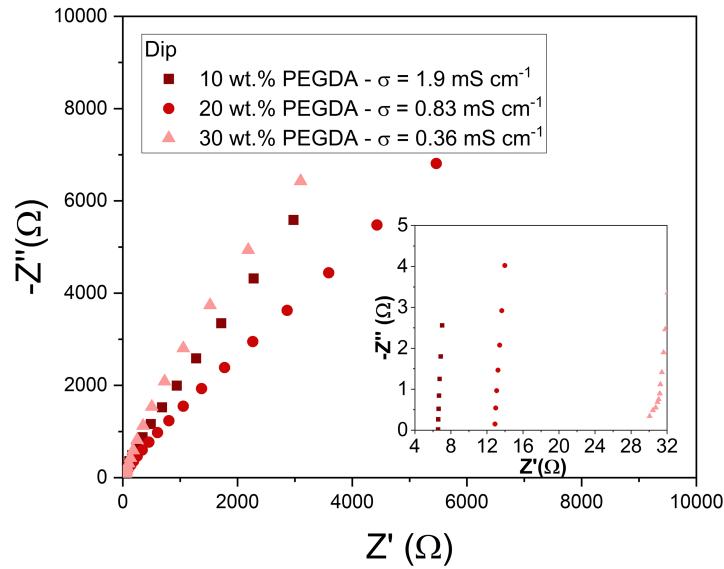
	30 $\mu\text{L}$	60 $\mu\text{L}$	Dip
10 % PEGDA	$R = 12 \Omega$ $\sigma = 0.95 \text{ mS cm}^{-1}$	$R = 23 \Omega$ $\sigma = 0.47 \text{ mS cm}^{-1}$	$R = 6.5 \Omega$ $\sigma = 1.9 \text{ mS cm}^{-1}$
20 % PEGDA	$R = 25 \Omega$ $\sigma = 0.43 \text{ mS cm}^{-1}$	$R = 50 \Omega$ $\sigma = 0.22 \text{ mS cm}^{-1}$	$R = 13 \Omega$ $\sigma = 0.83 \text{ mS cm}^{-1}$
30 % PEGDA	$R = 33 \Omega$ $\sigma = 0.32 \text{ mS cm}^{-1}$	$R = 40 \Omega$ $\sigma = 0.26 \text{ mS cm}^{-1}$	$R = 30 \Omega$ $\sigma = 0.36 \text{ mS cm}^{-1}$

La conducibilità è risultata più elevata nel caso del separatore completamente imbevuto, seguito dal separatore imbevuto di 30  $\mu\text{L}$  ed infine di 60  $\mu\text{L}$  di elettrolita poiché, per volumi così elevati, aumenta in modo rilevante lo spessore.

I valori di conducibilità  $\sigma$  ottenuti sono riportati in Tabella 1.

Per ogni diversa concentrazione di PEGDA nell'elettrolita, il caso “Dip” è quello che presenta la maggior conducibilità: per questo motivo, in tutte le altre analisi elettrochimiche, è stata utilizzata questa modalità di preparazione dell'elettrolita.

In Figura 9 sono invece riportati i diagrammi di Nyquist di un elettrolita ottenuto imbevendo completamente il separatore nell'elettrolita, variando la percentuale di PEGDA. Come evidenziato in precedenza, una maggior quantità di PEGDA ha un effetto limitativo in termini di diffusione ionica, in quanto la matrice polimerica risulta aumentata rispetto alla controparte liquida.



**Figura 9:** Diagramma di Nyquist in cui sono confrontate le prove “Dip” con 10 %, 20 % e 30 % di PEGDA

I valori di conducibilità dell'elettrolita al variare della quantità di PEGDA sono riportati in Tabella 1: questi sono dell'ordine di  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , i quali sono abbastanza ragionevoli dato che risultano superiori ai valori tipici per gli elettroliti solidi (che sono

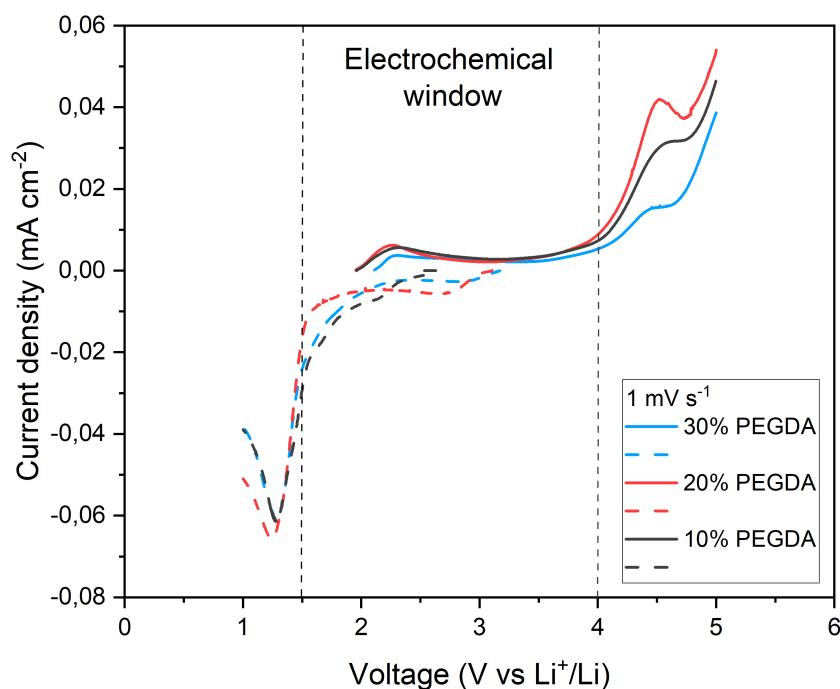
dell'ordine di  $10^{-5} - 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) [27], ma inferiori a quelli tipici degli elettroliti liquidi, che in genere sono maggiori di  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  [28,29].

Dal punto di vista delle possibili applicazioni, i valori ottenuti possono essere ritenuti relativamente soddisfacenti dato che la minima conducibilità richiesta per le applicazioni pratiche (come nella produzione di dispositivi flessibili) è di circa  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  [30].

### 5.2.2 LSV

Analogamente all'analisi precedente, è stata svolta una prova LSV utilizzando tre campioni rispettivamente con contenuto di PEGDA di 10%, 20% e 30% per valutare la finestra di potenziale in cui opera l'elettrolita, ossia nella quale non avvengono reazioni chimiche indesiderate.

In Figura 10 sono indicate le curve rappresentanti la densità di corrente in funzione del potenziale di cella.



**Figura 10:** Diagramma LSV della semicella SS|elettrolita|Li ad uno *scan rate* di 1 mV/s

Il range di potenziale di operatività ottenuto, ossia la finestra di potenziale, per tutti i campioni è compreso tra 1.5 V e 4 V, cioè è emerso che la concentrazione di PEGDA non influenza questo parametro.

Questi valori rispecchiano il range di utilizzo previsto nelle future applicazioni per batterie ad alta energia e confermato da altri esperimenti [31].

Per potenziali superiori a 4 V avviene lo sviluppo d'ossigeno, mentre per valori inferiori a 1.5 V si ha sviluppo di idrogeno.

In termini pratici, la composizione chimica finale dell'elettrolita che verrà scelta non dipenderà da vincoli legati alla finestra di potenziale.

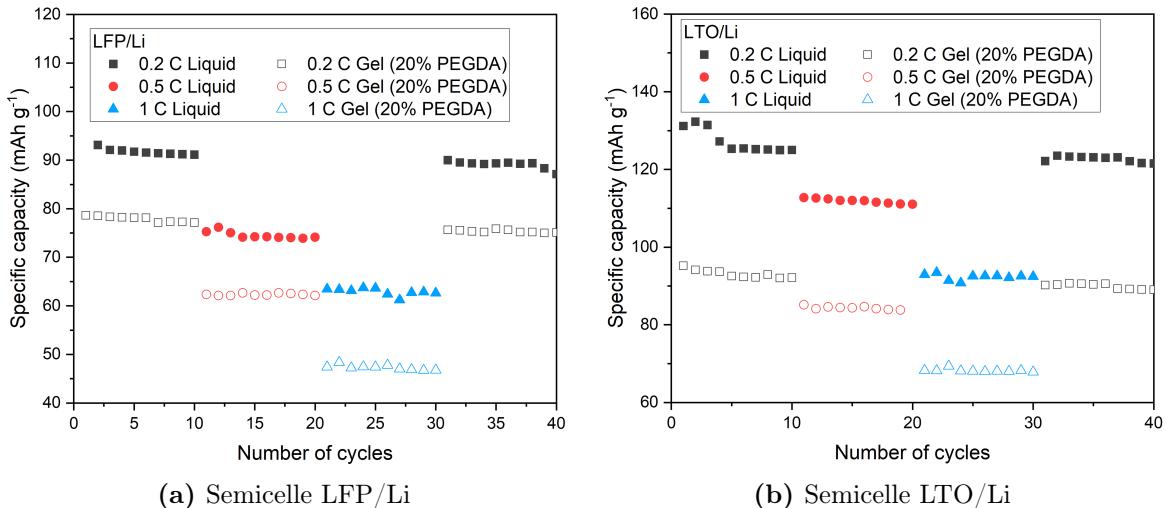
### 5.2.3 Carica-scarica

Per valutare le performance di una batteria con l'elettrolita gel sono state eseguite prove di carica-scarica galvanostatiche su due semicelle LFP/Li e due LTO/Li.

Le Figure 11a e 11b mostrano l'andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli, a temperatura costante ed a valori differenti di  $C_{\text{rate}}$  (0.2, 0.5, 1): sono poste a confronto le semicelle preparate con elettrolita liquido con quelle contenente il 20% di PEGDA.

Nei quattro casi si osserva che la capacità specifica diminuisce aumentando il  $C_{\text{rate}}$ , in accordo con l'equazione (1), e resta pressoché costante durante i cicli effettuati a valore di  $C_{\text{rate}}$  fissato; i valori ottenuti della capacità specifica sono riportati nella Tabella 2. Inoltre, riducendo il  $C_{\text{rate}}$  da 1 a nuovamente 0.2, la capacità si ristabilisce completamente ai valori dei cicli precedenti.

Questo è indice di un corretto funzionamento della batteria e di un buon contatto tra le superfici di interfaccia [32].



**Figura 11:** Test di carica-scarica su semicelle assemblate con elettrolita liquido (tratto pieno) ed elettrolita gel (tratto vuoto) a valori differenti di  $C_{\text{rate}}$  (0.2, 0.5, 1C)

Per le batterie con elettrolita gel si ottengono sempre valori più bassi di capacità specifica: questo è legato ad un minore tasso di diffusione degli ioni litio in un elettrolita semi-solido rispetto ad uno liquido [33].

**Tabella 2:** Valori di capacità specifica per le semicelle LFP/Li e LTO/Li

LFP/Li	0.2C	0.5C	1C	LTO/Li	0.2C	0.5C	1C
Capacità specifica liquido [mAh g⁻¹]	92	75	64	Capacità specifica liquido [mAh g⁻¹]	125	116	91
Capacità specifica gel [mAh g⁻¹]	78	63	48	Capacità specifica gel [mAh g⁻¹]	91	84	69

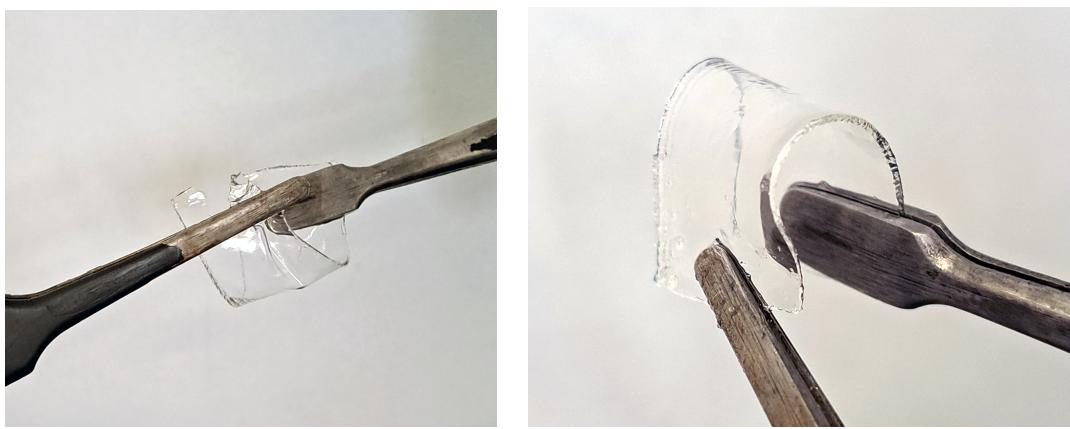
### 5.3 Caratterizzazione meccanica

La valutazione delle caratteristiche meccaniche comprende vari test atti a stabilire l'ambiente limite di esercizio del componente.

Alcuni dei parametri da analizzare comprendono:

- Elasticità: il gel dovrebbe essere abbastanza elastico da poter essere teso o compresso senza rompersi. Nel caso di applicazioni “wearable”, il vestito si muove con il corpo ed il gel deve quindi poter seguire questi movimenti senza perdere le sue proprietà;
  - Resistenza alla trazione e agli urti: il gel dovrebbe avere una resistenza alla trazione sufficiente da evitarne la rottura in esercizio. Inoltre dovrebbe essere in grado di assorbire determinate sollecitazioni improvvise;
  - Adesione al tessuto: il gel dovrebbe avere una buona adesione al tessuto per evitare che si sposti o si sgretoli durante l’uso.

Questo livello di valutazione richiede strumentazioni specifiche ed in questo lavoro l'analisi è stata effettuata unicamente a livello qualitativo. L'attenzione è stata posta su come il PEGDA modifica il gel a seconda del suo tenore percentuale nell'elettrolita. Le differenze sono notevoli ed in Figura 12 sono mostrati i gel ottenuti.



**Figura 12:** Risultati ottenuti dalla reticolazione dell'elettrolita gel sullo stampo di PTFE

È immediato vedere come il gel al 20 % PEGDA sia, a parità di spessore, molto più fragile rispetto a quello al 30 % PEGDA, il quale invece riesce ad auto-reggersi se posto a forma di U rovesciata.

Il gel al 20% presenta visibilmente una bassa resistenza a rottura, tale da rompersi se tenuto a lungo con delle pinzette da laboratorio.

Per l'eccessiva fragilità, il gel al 10% PEGDA non è stato nemmeno possibile estrarlo dal supporto di PTFE.

Il PEGDA è quindi in grado di influenzare la viscosità dell'elettrolita: un suo maggior tenore fornisce un maggior supporto strutturale, impedendo il distacco delle parti

Con la creazione di interfacce più forti all'aumentare del contenuto di PEGDA nell'eletrolita, viene anche migliorata l'adesione con altri materiali (elettrodo in questo caso), migliorando indirettamente la stabilità meccanica dell'intera batteria.

## 6 Conclusioni e prospettive

In questo elaborato sono state investigate le proprietà di un elettrolita per varie concentrazioni di PEGDA al fine di stabilire come e quanto questo composto ne influenzi le proprietà.

I risultati ottenuti sono in linea con quanto osservato in letteratura: un aumento di PEGDA nella formulazione comporta un notevole incremento delle proprietà meccaniche ed una riduzione della conducibilità elettrica.

In particolare, per quest'ultimo aspetto, si fa riferimento a valori di conducibilità di circa  $10^{-4} - 10^{-3}$  S cm $^{-1}$  che rappresentano valori accettabili per quanto riguarda le applicazioni pratiche.

La prova LSV ha mostrato come il PEGDA non influenzi in modo rilevante la finestra di potenziale (1.5 – 4 V); i test di carica-scarica invece hanno evidenziato che, in generale, un elettrolita gel (valori di capacità specifica per le semicelle LFP/Li di 48 – 78 mAh g $^{-1}$  e per le semicelle LTO/Li di 69 – 91 mAh g $^{-1}$ ) è meno performante della sua controparte liquida, dimostrando comunque di garantire una ciclabilità costante.

Lo studio effettuato consente di ritenere che l'elettrolita gel possa rappresentare il giusto compromesso tra un elettrolita liquido ed uno solido, con una sufficiente conducibilità ionica, ma anche una buona rigidità seppur con un'ottima flessibilità, ideale per le applicazioni in dispositivi flessibili.

Le prospettive future vertono sulla possibilità di stampare questo elettrolita insieme alle altre componenti della batteria: elettrodi e collettori di corrente.

Studiare le proprietà reologiche dell'elettrolita, così come le sue caratteristiche fisiche, sarà di primaria importanza al fine di ottenere un inchiostro compatibile con la stampa a getto d'inchiostro.

L'obiettivo finale sarebbe quindi quello di stampare integralmente la batteria, al fine di ottenere un dispositivo flessibile e versatile. Test elettrochimici sotto diversi angoli di piegatura saranno poi svolti al fine di valutare la capacità del dispositivo di mantenere le proprie performance elettrochimiche e quindi di valutare il grado di flessibilità del dispositivo.

## Riferimenti bibliografici e Sitografia

- [1] IRENA (Internation Renewable Energy Agency). *Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030*. 2017. ISBN: 978-92-9260-038-9. URL: <https://www.irena.org/publications/2017/Oct/Electricity-storage-and-renewables-costs-and-markets>.
- [2] IEA. *World Energy Outlook 2022*. 2022. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>.
- [3] Danilo Fontana et al. *Le batterie al litio: catena del valore e chiusura del ciclo*. 2019. DOI: 10.12910/EAI2019-053.
- [4] E Quartarone e Piercarlo Mustarelli. «Emerging trends in the design of electrolytes for lithium and post-lithium batteries». In: *Journal of the Electrochemical Society* 167.5 (2020), p. 050508. DOI: 10.1149/1945-7111/ab63c4.
- [5] John B Goodenough e Kyu-Sung Park. «The Li-ion rechargeable battery: a perspective». In: *Journal of the American Chemical Society* 135.4 (2013), pp. 1167–1176. DOI: 10.1021/ja3091438.
- [6] Zhenglin Hu et al. «Recent progress of electrolyte design for lithium metal batteries». In: *Batteries & Supercaps* 3.4 (2020), pp. 331–335. DOI: 10.1002/batt.201900191.
- [7] M Rosa Palacin. «Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective». In: *Chemical Society Reviews* 38.9 (2009), pp. 2565–2575. DOI: 10.1039/B820555H.
- [8] Aditya Sharma e Chandra Sekhar Rout. *Two-Dimensional MXene Based Materials for Micro-Supercapacitors*. IntechOpen, 2021. DOI: 10.5772/intechopen.97650.
- [9] Umair Gulzar, Colm Glynn e Colm O'Dwyer. «Additive manufacturing for energy storage: Methods, designs and material selection for customizable 3D printed batteries and supercapacitors». In: *Current Opinion in Electrochemistry* 20 (2020), pp. 46–53. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.02.009.
- [10] CM Costa, R Gonçalves e S Lanceros-Méndez. «Recent advances and future challenges in printed batteries». In: *Energy Storage Materials* 28 (2020), pp. 216–234. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.03.012.
- [11] Hesam Maleki e Volfango Bertola. «Recent advances and prospects of inkjet printing in heterogeneous catalysis». In: *Catalysis Science & Technology* 10.10 (2020), pp. 3140–3159. DOI: 10.1039/D0CY00040J.
- [12] Paul Calvert. «Inkjet printing for materials and devices». In: *Chemistry of materials* 13.10 (2001), pp. 3299–3305. DOI: 10.1021/cm0101632.
- [13] Edward P Furlani. «Fluid mechanics for inkjet printing». In: *Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets* (2016), pp. 13–56. DOI: 10.1002/9783527684724.ch2.
- [14] Zhiyuan Tang et al. «Effects of viscosity and surface tension of a reactive dye ink on droplet formation». In: *Langmuir* 36.32 (2020), pp. 9481–9488. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c01392.
- [15] Juliana Oliveira, Carlos Miguel Costa e Senentxu Lanceros-Méndez. «Printed batteries: an overview». In: *Printed Batteries: Materials, Technologies and Applications* (2018), pp. 1–20. DOI: 10.1002/9781119287902.ch1.
- [16] Prisca Viviani et al. «Carbon additive effect on the electrochemical performances of inkjet printed thin-film Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrodes». In: *Journal of Manufacturing Processes* 72 (2021), pp. 411–418. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.10.039.

- [17] URL: [https://www.tobmachine.com/battery-split-test-cell-assembly-tool-for-lithium-ion-battery-lab-research\\_p974.html](https://www.tobmachine.com/battery-split-test-cell-assembly-tool-for-lithium-ion-battery-lab-research_p974.html).
- [18] URL: <https://ame-energy.com/product/crimping-machine/>.
- [19] David Theuerkauf e Lukas Swan. «Characteristics of open circuit voltage relaxation in lithium-ion batteries for the purpose of state of charge and state of health analysis». In: *Batteries* 8.8 (2022), p. 77. DOI: 10.3390/batteries8080077.
- [20] Wanuk Choi et al. «Defective lithium titanate oxide with stable cycling over a wide voltage window». In: *Applied Surface Science* 614 (2023), p. 156134. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.156134.
- [21] Yimeng Wang et al. «One-step radiation synthesis of gel polymer electrolytes with high ionic conductivity for lithium-ion batteries». In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.24 (2017), pp. 12393–12399. DOI: 10.1039/C7TA02291C.
- [22] Shimou Chen et al. «Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: from liquid to solid electrolytes». In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.25 (2018), pp. 11631–11663. DOI: 10.1039/C8TA03358G.
- [23] Kristian Leš et al. «An acrylate-based quasi-solid polymer electrolyte incorporating a novel dinitrile poly (ethylene glycol) plasticizer for lithium-ion batteries». In: *Journal of Materials Science* 57.28 (2022), pp. 13496–13514. DOI: 10.1007/s10853-022-07431-1.
- [24] Anthony J D'Angelo e Matthew J Panzer. «Enhanced lithium ion transport in poly (ethylene glycol) diacrylate-supported solvate ionogel electrolytes via chemically cross-linked ethylene oxide pathways». In: *The Journal of Physical Chemistry B* 121.4 (2017), pp. 890–895. DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b10125.
- [25] Bookeun Oh et al. «Preparation of UV curable gel polymer electrolytes and their electrochemical properties». In: *Bulletin-Korean Chemical Society* 23.5 (2002), pp. 683–687. ISSN: 0253-2964.
- [26] YC Lee, MH Buraidah e HJ Woo. «Poly (acrylamide-co-acrylic acid) gel polymer electrolyte incorporating with water-soluble sodium sulfide salt for quasi-solid-state quantum dot-sensitized solar cell». In: *High Performance Polymers* 32.2 (2020), pp. 183–191. DOI: 10.1177/0954008320902232.
- [27] Yun Zhao et al. «Solid Polymer Electrolytes with High Conductivity and Transference Number of Li Ions for Li-Based Rechargeable Batteries». In: *Advanced Science* 8.7 (2021), p. 2003675. DOI: 10.1002/advs.202003675.
- [28] Giuseppe Antonio Elia et al. «Exceptional long-life performance of lithium-ion batteries using ionic liquid-based electrolytes». In: *Energy & Environmental Science* 9.10 (2016), pp. 3210–3220. DOI: 10.1039/C6EE01295G.
- [29] OE Geiculescu et al. «Novel binary deep eutectic electrolytes for rechargeable Li-ion batteries based on mixtures of alkyl sulfonamides and lithium perfluoroalkylsulfonimide salts». In: *Journal of Power Sources* 307 (2016), pp. 519–525. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.072.
- [30] Pu Hu et al. «Progress in nitrile-based polymer electrolytes for high performance lithium batteries». In: *Journal of Materials Chemistry A* 4.26 (2016), pp. 10070–10083. DOI: 10.1039/C6TA02907H.
- [31] Adrien Méry et al. «A critical review for an accurate electrochemical stability window measurement of solid polymer and composite electrolytes». In: *Materials* 14.14 (2021), p. 3840. DOI: 10.3390/ma14143840.

- [32] C Gerbaldi et al. «Highly ionic conducting methacrylic-based gel-polymer electrolytes by UV-curing technique». In: *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009), pp. 2199–2207. DOI: 10.1007/s10800-009-9805-6.
- [33] Min-Kyu Song et al. «Characterization of UV-cured gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries». In: *Journal of power sources* 110.1 (2002), pp. 209–215. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00258-6.

## Elenco delle Figure

1	Illustrazione semplificata di una batteria a ioni di litio . . . . .	2
2	Diagrammi schematici delle reazioni redox a sinistra, della batteria primaria al centro e secondaria a destra. . . . .	3
3	Schematizzazione di un processo di stampa “Drop-On-Demand” . . . . .	4
4	Struttura chimica dei composti dell'elettrolita . . . . .	6
5	Cella Swagelok . . . . .	8
6	Pressa per batterie “coin” . . . . .	9
7	Diagramma schematico della struttura di un elettrolita . . . . .	11
8	Diagrammi di Nyquist dell'elettrolita a diversi tenori di PEGDA. Negli inserti sono rappresentate ingrandite le zone di intersezione delle varie curve con l'asse orizzontale per determinare la resistenza nei diversi casi, da cui è possibile ricavare la conducibilità riportata anch'essa nei vari grafici. . . . .	12
9	Diagramma di Nyquist in cui sono confrontate le prove “Dip” con 10%, 20% e 30% di PEGDA . . . . .	13
10	Diagramma LSV della semicella SS elettrolita Li ad uno <i>scan rate</i> di 1 mV/s	14
11	Test di carica-scarica su semicelle assemblate con elettrolita liquido (tratto pieno) ed elettrolita gel (tratto vuoto) a valori differenti di $C_{rate}$ (0.2, 0.5, 1C)	15
12	Risultati ottenuti dalla reticolazione dell'elettrolita gel sullo stampo di PTFE	16

## Elenco delle Tabelle

1	Valori di resistenza e conducibilità dei diversi campioni con differenti volumi di elettrolita e concentrazione di PEGDA . . . . .	13
2	Valori di capacità specifica per le semicelle LFP/Li e LTO/Li . . . . .	15