POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei materiali per l'industria 4.0

Tesi di Laurea Magistrale

Progettazione e caratterizzazione di elettroliti gel polimerici a base di PEGDA/AMPS fotoreticolati per batterie al litio di nuova generazione



Relatori

Prof.ssa Julia Ginette Nicole Amici
Prof. Marco Sangermano

Candidato

Sabrina Manuela D'Angelo

Settembre 2026

Indice

1. Introduzione 2
   1.1. Contesto tecnologico e scientifico 2
   1.2. Origine ed evoluzione della tecnologia al litio 3
   1.3. Architettura della cella e principi di funzionamento 5
2. Tecnologie di accumulo a base litio: evoluzione e stato dell'arte 8
   2.1. Materiali elettrodici e meccanismi di accumulo del litio 8
      2.1.1. Materiali catodici 8
      2.1.2. Materiali anodici 15
   2.2. Ruolo, requisiti funzionali e classificazione degli elettroliti 19
      2.2.1. Elettroliti liquidi convenzionali e relative criticità 21
      2.2.2. Elettroliti polimerici allo stato solido e relative criticità 23
      2.2.3. Gel polymer electrolytes: struttura, proprietà e metodi di preparazione 24
3. Materiali d'interesse e metodi sperimentali 28
   3.1. Materiali 28
      3.1.1. Componenti forniti 30
   3.2. Preparazione elettrolita liquido 30
   3.3. Preparazione degli elettroliti GPE 30
   3.4. Assemblaggio delle celle 31
   3.5. Caratterizzazioni chimico-fisiche 33
      3.5.1 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier 33
      3.5.2. Analisi termogravimetrica 35
      3.5.3. Prove di compressione 37
      3.5.4. Fotoreologia 38
      3.5.5. Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo 39
   3.6. Caratterizzazioni elettrochimiche 39
      3.6.1. Spettroscopia di impedenza elettrochimica 39
      3.6.2. Determinazione del numero di trasporto del litio 42
      3.6.3. Voltammetria a scansione lineare 42
      3.6.4. Plating e Stripping 43
      3.6.5. Ciclazione galvanostatica e rate capability 43
4. Risultati e discussione 46
   4.1. Caratterizzazioni chimico-fisiche 46
      4.1.1. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier 46
      4.1.2. Analisi termogravimetrica 53
      4.1.3. Prove di compressione 57

4.1.4. Fotoreologia 59
4.1.5. Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo 61
4.2. Caratterizzazioni elettrochimiche 64
4.2.1. Conducibilità ionica 64
4.2.2. Numero di trasporto 68
4.2.3. Voltammetria a scansione lineare 69
4.2.4. Plating e Stripping 71
4.2.5. Ciclazioni galvanostatiche e rate capablity 75
5. Conclusioni 85
6. Liste 88
6.1. Lista Figure 88
6.2. Lista Tabelle 92
6.3. Lista simboli e acronimi 93
7. Bibliografia 96

1. Introduzione

1.1. Contesto tecnologico e scientifico

Le batterie agli ioni di lito, dalla loro introduzione commerciale nei primi anni Novanta, hanno trasformato profondamente il settore dell'accumulo elettrochimico. Inizialmente sviluppate per rispondere alle esigenze dell'elettronica portatile, che richiedeva dispositivi compatti, leggeri e caratterizzati da elevata autonomia, esse hanno successivamente assunto un ruolo centrale nella mobilità elettrica e, più in generale, nei processi di elettrificazione volti a ridurre il ricorso ai combustibili fossili e il relativo impatto ambientale.
Nel corso di questa evoluzione, l'incremento della densità energetica ha rappresentato una delle principali direttrici di ricerca, insieme al miglioramento dell'affidabilità e della durata dei dispositivi. [1]
Nonostante i notevoli progressi raggiunti negli ultimi decenni, sia in termini di prestazioni elettrochimiche sia di riduzione dei costi, le applicazioni emergenti continuano a richiedere sistemi di accumulo caratterizzati da energie specifiche sempre più elevate, economicamente più vantaggiosi e analizzabili sotto il profilo della sicurezza, secondo requisiti sempre più stringenti.
Parallelamente, la ricerca si sta progressivamente orientando verso lo sviluppo di materiali, elettroliti e processi produttivi che siano più sostenibili, in linea con i principi della progettazione circolare e della valutazione dell'intero ciclo di vita.
In aggiunta, per le tecnologie destinate a un impiego su larga scala, è fondamentale valutarne la scalabilità, verificandone la trasferibilità a configurazioni di cella realistiche e a processi industriali riproducibili. [2]

Per rispondere a queste esigenze, sono stati proposti materiali e configurazioni di cella capaci di superare i limiti prestazionali delle attuali batterie presenti in commercio.
Tra le soluzioni maggiormente investigate, le batterie al litio metallico (LMB) rappresentano una delle frontiere più ambiziose, grazie all'elevata capacità specifica teorica e al potenziale elettrodico fortemente negativo dell'anodo di litio, caratteristiche che consentono di raggiungere elevate tensioni ed energie specifiche di cella. [3]
Al tempo stesso, a causa dell'impiego del litio metallico come anodo, rispetto ai composti ad intercalazione di ioni litio, non è possibile escludere l'insorgere di importanti criticità legate all'instabilità dell'interfaccia con l'elettrolita.
Durante i processi di plating e stripping, una deposizione non uniforme del litio sulla superficie dell'anodo può favorire la formazione di strutture dendritiche, compromettere la stabilità della *solid electrolyte interphase* (SEI) e generare porzioni di litio elettricamente isolate, comunemente definite *dead lithium*. Tali fenomeni comportano un consumo irreversibile di litio attivo ed elettrolita e, nei casi più critici, la crescita delle dendriti può attraversare il separatore e provocare un cortocircuito interno della cella.

In questo panorama, gli elettroliti gel polimerici (GPE) rappresentano una possibile strategia per affrontare congiuntamente le suddette problematiche. La presenza di una fase liquida garantisce un adeguato trasporto ionico, mentre la matrice polimerica conferisce maggiore stabilità dimensionale e può contribuire al controllo dell'interfaccia con il litio metallico. Per questo motivo, i GPE sono considerati sistemi di particolare interesse per lo sviluppo di batterie al litio ad alta energia, più sicure e caratterizzate da una buona stabilità durante il funzionamento.

Ciononostante, tale beneficio non elimina del tutto il fenomeno: un danneggiamento locale dell'interfaccia tra polimero e litio, dovuto a crescita dendritica residua o ad altre cause meccaniche, tende a creare disomogeneità superficiali che diventano a loro volta siti preferenziali per nuova nucleazione, in un meccanismo potenzialmente autoalimentato.

La centralità dei fenomeni interfacciali per sicurezza e durata delle batterie è stata del resto posta in evidenza dalla roadmap Battery2030+, che ha indicato la comprensione dei meccanismi di formazione ed evoluzione delle interfacce come una delle sfide più rilevanti per la progettazione di batterie ad alte prestazioni.

Il presente lavoro di ricerca si inserisce in questo contesto proponendosi di sviluppare e caratterizzare un sistema GPE a base di Poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) e acido 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonico (AMPS), sintetizzato per polimerizzazione radicalica fotoindotta in una fase liquida costituita da etilencarbonato (EC), dietil carbonato (DEC) e litio bistrifluorometansolfonimide (LiTFSI).
In particolare, il progetto esplora la funzionalizzazione della matrice PEGDA mediante l'introduzione dei gruppi solfonici polari e ionizzabili dell'AMPS, con l'obiettivo di favorire la dissociazione del sale e il trasporto degli ioni Li^+ all'interno della rete polimerica. È stata quindi valutata l'influenza della composizione della formulazione sulla conducibilità ionica, sulla stabilità elettrochimica e sul comportamento durante la ciclazione, nonché sulla compatibilità del GPE con l'anodo di litio metallico e con materiali catodici comunemente impiegati.

1.2. Origine ed evoluzione della tecnologia al litio

Inizialmente sviluppate per applicazioni a basso consumo, tra cui i primi dispositivi medicali impiantabili negli anni Ottanta, le batterie a base di litio hanno conosciuto un'evoluzione difficilmente paragonabile a quella di altri sistemi di accumulo energetico. Il passaggio dalle configurazioni primarie a quelle ricaricabili, culminato nell'affermazione delle batterie agli ioni di litio, ha rappresentato una svolta decisiva, ampliandone progressivamente gli ambiti di applicazione: prima rendendo possibile la diffusione capillare dell'elettronica portatile, poi ponendo le basi per l'elettrificazione dei trasporti. (Figura1.1)
L'assegnazione del Premio Nobel per la Chimica nel 2019 ai ricercatori che ne hanno reso possibile lo sviluppo ha riconosciuto la portata scientifica e tecnologica di questo percorso. [4]



Figura 1.1: Rappresentazione grafica dei settori in cui trovano applicazione le batterie al litio

L'interesse verso il litio deriva dalle sue peculiari proprietà elettrochimiche. Tra tutti i metalli, esso possiede il potenziale standard di riduzione più negativo (−3,04 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno), una capacità specifica teorica pari a 3860 mAh g^{-1} e una massa atomica estremamente ridotta. Inoltre, le piccole dimensioni dello ione Li^+ e la sua monovalenza favoriscono il trasporto ionico attraverso gli elettroliti e i materiali elettrodici, rendendo possibile la realizzazione di celle caratterizzate da elevata energia specifica. La combinazione di queste proprietà ha reso il litio il candidato più promettente per lo sviluppo di sistemi di accumulo ad alte prestazioni. [5]
Le prime batterie ricaricabili al litio, sviluppate a partire dagli anni Settanta, si basavano su una configurazione con litio metallico come elettrodo negativo accoppiato a un materiale di intercalazione come elettrodo positivo. Whittingham fu tra i primi a dimostrare la fattibilità di questo approccio, impiegando il disolfuro di titanio (TiS_2) come catodo e sfruttando l'inserzione reversibile degli ioni litio nella sua struttura lamellare — un risultato che introdusse la chimica di intercalazione nel campo dell'accumulo elettrochimico e ne pose le basi concettuali. (Figura1.2) [4]

Le prestazioni energetiche promettenti di questa configurazione erano tuttavia accompagnate da un limite strutturale: la deposizione del litio metallico durante la ricarica non avveniva in modo uniforme, ma dava luogo a strutture dendritiche che compromettevano stabilità e sicurezza della cella. Fu proprio la necessità di aggirare questo limite a orientare la ricerca verso un'architettura alternativa, in cui il litio non fosse più presente come metallo ma immagazzinato reversibilmente all'interno di materiali ospiti tramite intercalazione. [6]

Un passaggio determinante in questa direzione si ebbe agli inizi degli anni Ottanta, quando Goodenough introdusse l'ossido di litio-cobalto ($LiCoO_2$), capace di operare a tensioni sensibilmente più elevate rispetto ai composti solfuro utilizzati fino ad allora. Pochi anni più tardi, Yoshino completò la transizione eliminando il litio metallico anche dal lato anodico, sostituendolo con un materiale carbonioso: nasceva così una configurazione, nota come rocking-chair battery, in cui gli ioni litio migrano reversibilmente tra due materiali di intercalazione durante carica e scarica, principio che resta alla base delle attuali batterie agli ioni di litio commerciali. [7]

Questa architettura debuttò sul mercato nel 1991, quando Sony ne avviò la commercializzazione su scala industriale. Nei decenni successivi, i progressi su materiali elettrodici, elettroliti e processi produttivi hanno permesso un miglioramento continuo delle prestazioni, allargando il campo di applicazione delle batterie Li-ione.

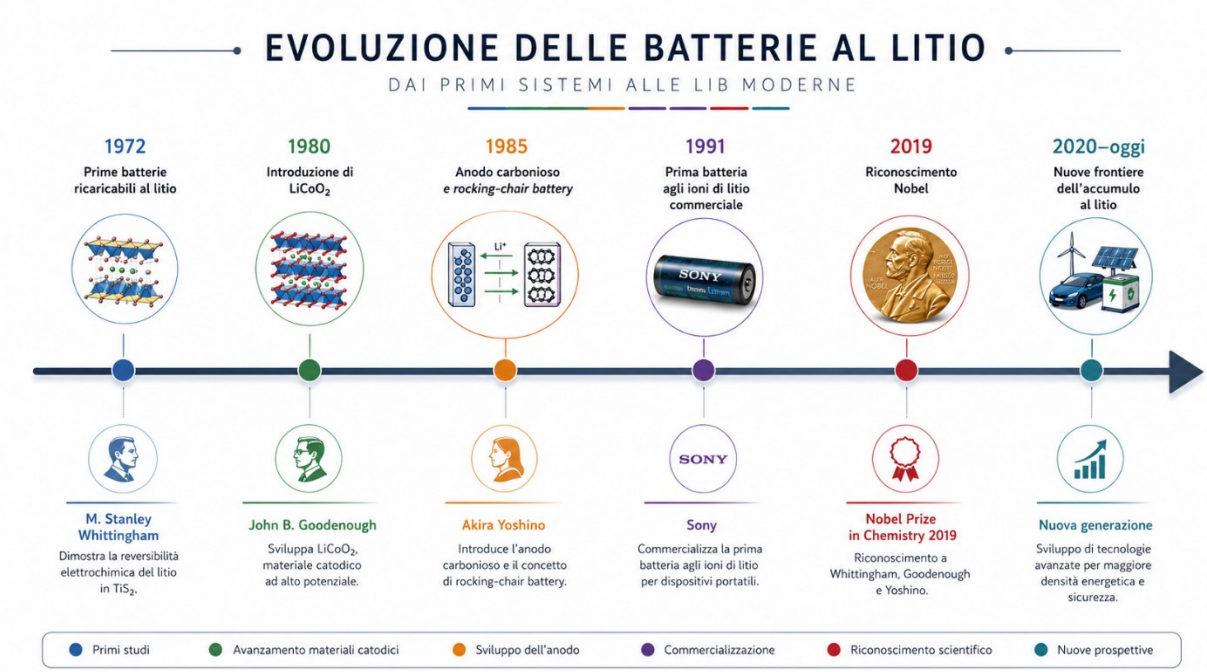


Figura 1.2: Timeline dell'evoluzione delle batterie al litio, dalle prime batterie ricaricabili agli sviluppi più recenti nel campo delle LIB.

1.3. Architettura della cella e principi di funzionamento

Le batterie sono dispositivi elettrochimici nei quali reazioni di ossidoriduzione consentono la conversione dell'energia chimica in energia elettrica.
In funzione della reversibilità di tali reazioni, esse si distinguono in celle primarie, progettate per un singolo ciclo di utilizzo e quindi non ricaricabili, e celle secondarie, a cui appartengono le Li-ione, nelle quali l'applicazione di una differenza di potenziale esterna consente di invertire le reazioni elettrochimiche e ripristinare lo stato iniziale dei materiali attivi.
Una batteria agli ioni di litio è costituita da cinque componenti fondamentali: due elettrodi, un elettrolita, un separatore e due collettori di corrente (Figura 1.3).

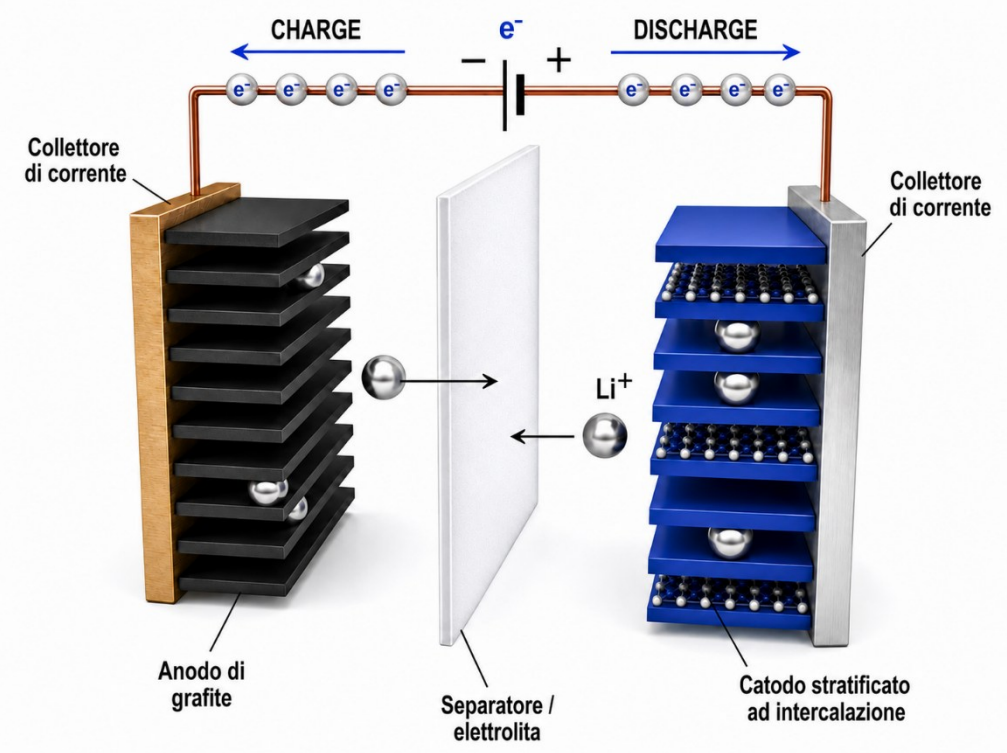


Figura 1.3: Rappresentazione schematica di una cella agli ioni di litio con anodo in grafite e catodo di ossido stratificato. Durante la carica gli ioni si de-intercalano dal catodo e si intercalano nell'anodo in grafite; il processo si inverte in scarica. Figura tratta da Nitta et al. (2015) con modifiche

Il corretto funzionamento della cella dipende dall'azione sinergica di tali elementi, ciascuno dei quali svolge una funzione specifica nel trasporto delle specie cariche e nello svolgimento delle reazioni elettrochimiche.
Gli elettrodi costituiscono la sede delle reazioni di ossidoriduzione e ospitano i materiali attivi nei quali avvengono i processi di accumulo e rilascio degli ioni litio.
In senso strettamente elettrochimico, l'anodo è l'elettrodo sede della reazione di ossidazione, mentre il catodo è quello in cui avviene la riduzione. Poiché tali reazioni si invertono passando dalla scarica alla carica, anche le funzioni di anodo e catodo risultano invertite. [8]

Nella letteratura dedicata alle batterie ricaricabili è tuttavia prassi mantenere la denominazione di anodo per l'elettrodo negativo e di catodo per quello positivo, facendo riferimento alla configurazione di scarica. Nel presente elaborato sarà adottata tale convenzione.

L'elettrolita rappresenta il mezzo attraverso il quale avviene il trasporto degli ioni litio tra i due elettrodi. Per garantire il corretto funzionamento della cella deve possedere un'elevata conducibilità ionica e, al tempo stesso, una conducibilità elettronica trascurabile, così da consentire il moto degli ioni impedendo il passaggio diretto degli elettroni all'interno della batteria.
Tra i due elettrodi è interposto il separatore, una membrana elettricamente isolante e permeabile agli ioni, la cui funzione è impedire il contatto diretto tra anodo e catodo evitando il cortocircuito interno della cella. La sua struttura porosa consente l'imbibizione dell'elettrolita e la migrazione degli ioni Li^+, contribuendo in modo significativo sia alle prestazioni elettrochimiche sia alla sicurezza del dispositivo. [9]
I collettori di corrente, generalmente realizzati in rame per l'elettrodo negativo e in alluminio per quello positivo, garantiscono infine il trasferimento degli elettroni tra i materiali attivi e il circuito elettrico esterno, senza prendere parte alle reazioni elettrochimiche. [10]

Durante il processo di scarica, la batteria si comporta come una cella galvanica. All'anodo ha luogo una reazione spontanea di ossidazione che libera elettroni; questi attraversano il circuito esterno alimentando il carico elettrico e raggiungono il catodo, dove le specie attive presenti vengono ridotte dalla reazione di riduzione. Contemporaneamente, gli ioni Li^+ migrano attraverso l'elettrolita dall'elettrodo negativo a quello positivo, mantenendo l'elettroneutralità del sistema. I due flussi, elettronico nel circuito esterno e ionico all'interno della cella, avvengono simultaneamente e sono strettamente accoppiati.
Durante la carica, il processo viene invertito mediante l'applicazione di una differenza di potenziale esterna superiore alla tensione della cella. L'energia elettrica fornita dal caricatore forza il trasferimento degli elettroni verso l'elettrodo negativo e induce la migrazione degli ioni Li^+ nella direzione opposta rispetto alla scarica, ripristinando progressivamente la composizione originaria dei materiali elettrodici.

Nelle batterie agli ioni di litio convenzionali, l'energia viene immagazzinata attraverso la migrazione reversibile degli ioni Li^+ tra i due elettrodi, senza che il litio venga normalmente depositato come fase metallica.
A seconda della natura del materiale attivo, tale processo può avvenire mediante differenti meccanismi di accumulo, ciascuno dei quali condiziona in modo distinto le prestazioni della cella.

2. Tecnologie di accumulo a base litio: evoluzione e stato dell'arte

2.1. Materiali elettrodici e meccanismi di accumulo del litio

2.1.1. Materiali catodici

Nelle batterie agli ioni di litio convenzionali, l'elettrodo positivo costituisce generalmente la principale riserva iniziale di litio ciclabile.
Durante la carica, una parte degli ioni Li^+ viene estratta dal materiale catodico e trasferita verso l'elettrodo negativo; durante la scarica, il processo avviene in direzione opposta. Il trasferimento ionico è compensato dalla variazione dello stato di ossidazione delle specie elettrochimicamente attive presenti nel materiale, generalmente metalli di transizione. La composizione e la struttura cristallina devono quindi modificarsi in modo sufficientemente reversibile, senza incorrere in trasformazioni tali da compromettere l'integrità dell'elettrodo durante la ciclazione. [11] [4]
Il concetto di catodo a intercalazione precede di quindici anni la prima batteria commerciale. Il primo materiale dimostrato fu il disolfuro di titanio, TiS_2, proposto da Whittingham nel 1976: un composto stratificato capace di ospitare reversibilmente il litio tra i piani, che tuttavia richiedeva un anodo di litio metallico, con le note criticità di sicurezza legate alla deposizione dendritica. Il passaggio decisivo avvenne nel 1980, quando Goodenough e collaboratori proposero $LiCoO_2$: un ossido stratificato che, contenendo già il litio nella propria struttura, permetteva di accoppiare il catodo a un elettrodo negativo inizialmente privo di litio. Nel 1983 Thackeray e collaboratori dimostrarono l'inserzione del litio nello spinello $LiMn_2O_4$, introducendo la seconda grande famiglia strutturale. La commercializzazione arrivò nel 1991, quando Sony accoppiò $LiCoO_2$ alla grafite nella prima batteria agli ioni di litio. La terza famiglia si aggiunse nel 1997 con la fosfo-olivina $LiFePO_4$ di Padhi e collaboratori, mentre a cavallo del millennio comparvero le evoluzioni multicomponente degli ossidi stratificati: NCA (1999) e NMC, proposto da Ohzuku nel 2001.
È significativo osservare che tutte le chimiche catodiche oggi commerciali derivano da queste tre architetture strutturali, definite in poco più di vent'anni di ricerca (Figura 2.1).

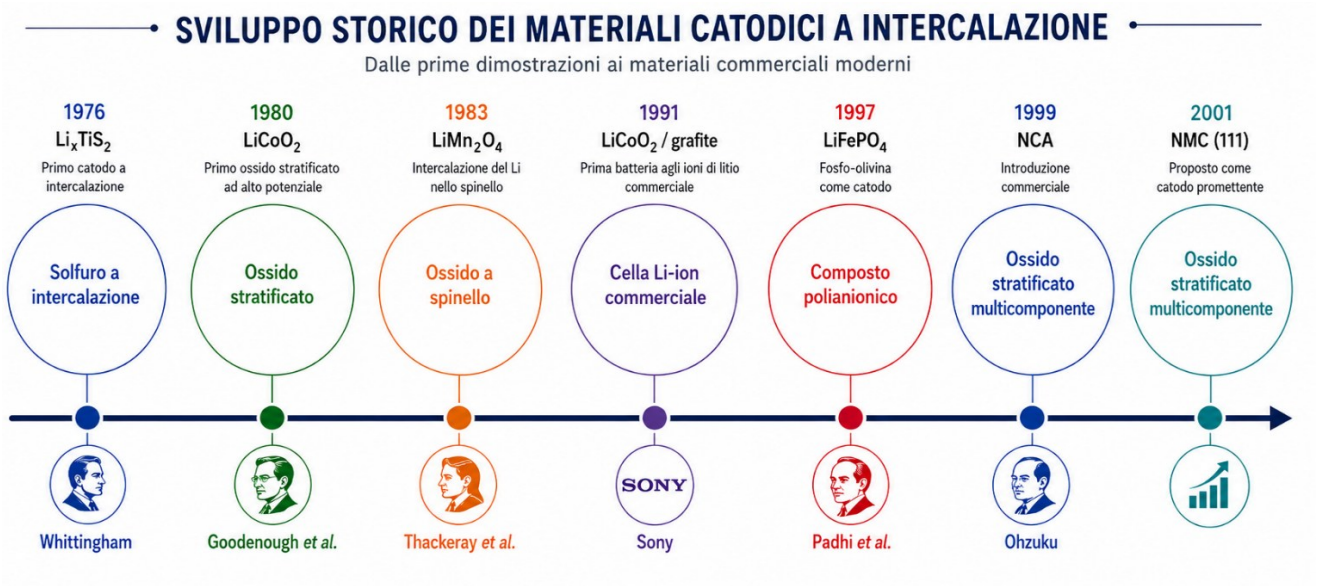


Figura 2.1: Sviluppo storico dei materiali catodici a intercalazione.

Dal punto di vista costruttivo, è opportuno distinguere il materiale attivo dal catodo nel suo complesso.

L'elettrodo positivo di una batteria commerciale è generalmente realizzato come uno strato composito poroso depositato su un foglio di alluminio, impiegato come collettore di corrente. Nella produzione convenzionale, il materiale attivo viene miscelato con un legante polimerico, o *binder*, e con un additivo elettricamente conduttivo, solitamente a base carboniosa. I componenti vengono dispersi in un solvente fino a ottenere una sospensione, definita *slurry*, che viene stesa sul collettore, essiccata e successivamente calandrata per regolare lo spessore, la densità e la porosità dello strato. [12]

Il materiale attivo partecipa direttamente alle reazioni di ossidoriduzione e ospita reversibilmente gli ioni litio. L'additivo conduttivo forma invece una rete di conduzione elettronica percolante tra le particelle attive e il collettore, compensando la conducibilità spesso limitata dei composti catodici. Il legante mantiene la coesione dello strato e ne assicura l'adesione al supporto metallico, pur senza contribuire direttamente alla capacità della cella.
La porosità residua permette infine la penetrazione dell'elettrolita e rende accessibile la superficie delle particelle al trasporto ionico. Le prestazioni dell'elettrodo dipendono pertanto non soltanto dalla chimica del materiale attivo, ma anche dalla distribuzione dei componenti, dalla microstruttura dello strato e dalla continuità dei percorsi ionici ed elettronici.

Un materiale catodico deve combinare un potenziale redox sufficientemente elevato, una capacità specifica significativa e una buona reversibilità strutturale. Deve inoltre presentare percorsi accessibili per la diffusione degli ioni Li^+, una conducibilità elettronica adeguata e una sufficiente compatibilità con l'elettrolita. Il potenziale operativo deve però rimanere compatibile con la stabilità dell'elettrolita: l'impiego di materiali ad alta tensione aumenta infatti l'energia ottenibile, ma può accelerare l'ossidazione della fase elettrolitica e favorire la formazione di un'interfase catodo–elettrolita, comunemente indicata come *cathode electrolyte interphase* (CEI), progressivamente più resistiva. [11] [13]

I principali materiali catodici a intercalazione possono essere classificati, in base alla struttura cristallina, in tre famiglie: ossidi stratificati, ossidi a spinello e composti polianionici.
La chiave di lettura più efficace per confrontarle è la dimensionalità dei percorsi di diffusione del litio, che discende direttamente dall'organizzazione dei poliedri nel reticolo: bidimensionale nei materiali stratificati, tridimensionale negli spinelli, monodimensionale nelle strutture olivviniche.

Da questa singola proprietà strutturale derivano gran parte dei compromessi tra capacità, tensione, cinetica, stabilità e sicurezza che caratterizzano ciascuna famiglia.

2.1.1.1. Ossidi stratificati (2D)

Gli ossidi stratificati presentano generalmente formula $LiMO_2$, dove M rappresenta uno o più metalli di transizione.
La struttura è costituita da piani alternati contenenti litio e metalli di transizione, separati da strati compatti di ossigeno, (Figura 2.2). Gli ioni Li^+ possono spostarsi tra siti ottaedrici appartenenti allo stesso piano, seguendo percorsi prevalentemente bidimensionali. Questa disposizione permette di estrarre una quantità relativamente elevata di litio e favorisce buone capacità gravimetriche e volumetriche. Tuttavia, una delitiazione eccessiva può destabilizzare il reticolo, promuovendo migrazioni cationiche, trasformazioni di fase, ricostruzione superficiale e, nelle condizioni più critiche, rilascio di ossigeno [11].

Il capostipite di questa famiglia è l'ossido di litio e cobalto, $LiCoO_2$ (LCO), proposto come materiale catodico da Goodenough e collaboratori nel 1980 e giunto all'impiego commerciale nel 1991 con la prima batteria agli ioni di litio di Sony [5]. $LiCoO_2$ presenta un potenziale operativo prossimo a 4 V vs Li^+/Li, una buona conducibilità elettronica e un'elevata densità cristallografica. La capacità teorica è pari a circa 274 mAh g^{-1}, ma nella pratica soltanto una parte del litio può essere estratta senza compromettere la stabilità della struttura; le capacità utilizzabili sono pertanto sensibilmente inferiori, generalmente nell'intervallo di 140-160 mAh g^{-1} [14]. [11]

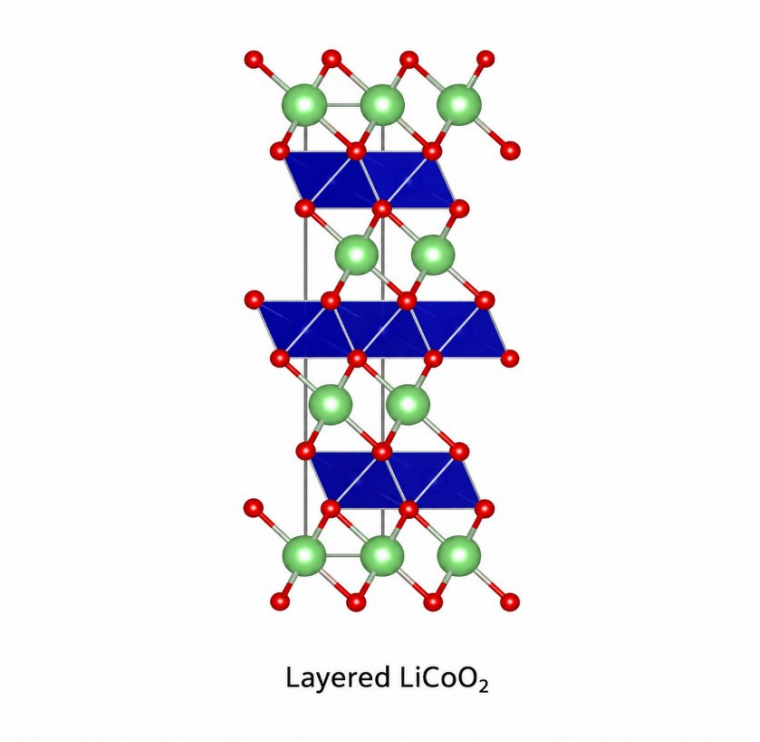


Figura 2.2: Rappresentazione schematica della struttura cristallina stratificata di $LiCoO_2$, costituita da piani di ioni Li^+ alternati a strati di ottaedri CoO_6. Figura tratta da Manthiram (2020) con modifiche.

L'impiego di $LiCoO_2$ è oggi concentrato soprattutto nell'elettronica portatile, dove la densità volumetrica rappresenta un requisito prioritario. Il costo del cobalto, le criticità della sua filiera e la riduzione della stabilità alle alte tensioni ne limitano invece l'utilizzo nei dispositivi di grande formato. Questi aspetti hanno favorito lo sviluppo di ossidi stratificati multicomponente, nei quali una parte consistente del cobalto viene sostituita da nichel, manganese o alluminio.

Gli ossidi ternari di nichel, manganese e cobalto (NMC) sono descritti dalla formula generale $LiNi_xMn_\gamma Co_zO_2$ e vengono convenzionalmente indicati dal rapporto molare tra i tre metalli (per esempio NMC 111, 622, 811).
Negli ossidi NMC, il rapporto tra nichel, manganese e cobalto costituisce una variabile progettuale fondamentale. L'aumento del contenuto di Ni consente generalmente di accedere a capacità superiori attraverso il suo contributo redox, mentre Mn, spesso presente come Mn^{4+}, favorisce la stabilità del reticolo. Il Co contribuisce all'ordinamento della struttura stratificata e alla cinetica elettrochimica. Il passaggio da composizioni bilanciate a materiali Ni-rich riduce l'impiego di cobalto e incrementa la capacità, ma accentua reattività superficiale, disordine cationico e instabilità termica.

Una strategia simile è adottata negli ossidi di nichel, cobalto e alluminio (NCA), $LiNi_xCo_\gamma Al_zO_2$, nei quali una piccola quantità di alluminio, elettrochimicamente poco attiva, contribuisce alla stabilizzazione della struttura. NMC e NCA ricchi in nichel sono particolarmente interessanti

per le applicazioni che richiedono elevata energia, ma il vantaggio prestazionale è accompagnato da una maggiore sensibilità allo stato di carica, alla temperatura e all'esposizione all'aria [15].

Nei materiali ad alto contenuto di Ni, la somiglianza dimensionale tra Ni^{2+} e Li^{+} può favorire il disordine cationico, con parziale occupazione dei siti destinati al litio da parte del nichel. Tale fenomeno ostacola il trasporto ionico. Inoltre, le variazioni anisotrope del reticolo durante la ciclazione possono generare sollecitazioni interne e microfessure nelle particelle secondarie. La penetrazione dell'elettrolita nelle nuove superfici esposte intensifica le reazioni parassite e accelera l'aumento dell'impedenza. Per contenere questi processi vengono studiati rivestimenti superficiali, doping, gradienti composizionali e particelle monocristalline meno soggette alla frammentazione.

2.1.1.2. Ossidi a spinello (3D)

Negli ossidi a spinello, generalmente rappresentati dalla formula LiM_2O_4, la disposizione tridimensionale dei siti cristallografici genera una rete di canali interconnessi per la migrazione del litio (Figura 2.3). Il trasporto risulta quindi meno dipendente dall'orientazione delle particelle rispetto ai materiali stratificati, rendendo questa famiglia adatta a sostenere densità di corrente relativamente elevate.
Il composto più rappresentativo è $LiMn_2O_4$ (LMO), che opera a un potenziale prossimo a 4 V vs Li^{+}/Li. L'impiego del manganese permette di ridurre sia il costo sia la dipendenza dal cobalto. La capacità teorica è di circa 148 mAh g^{-1}, mentre quella pratica è normalmente inferiore a 130 mAh g^{-1} [16].

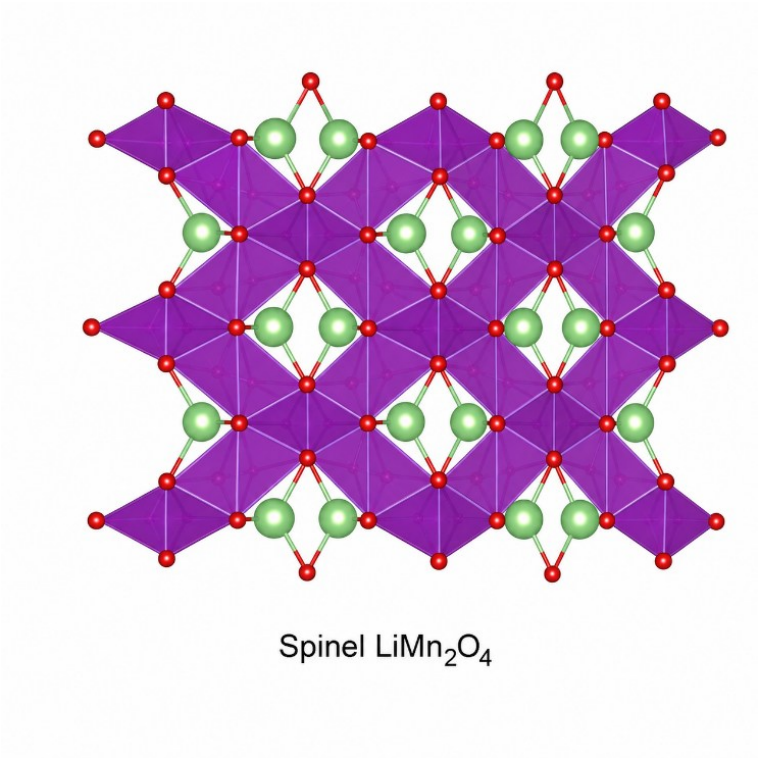


Figura 2.3: Rappresentazione schematica della struttura cristallina a spinello di $LiMn_2O_4$, nella quale gli ioni Li^{+} occupano siti tetraedrici all'interno della rete tridimensionale formata dagli ottaedri MnO_6. Figura tratta da Manthiram (2020) con modifiche.

Il principale limite di LMO è legato alla presenza di Mn^{3+}. In ambiente acido, questo ione può subire una reazione di dismutazione, generando Mn^{4+}, che rimane prevalentemente nel solido, e Mn^{2+}, che può dissolversi nell'elettrolita. Le specie solubilizzate possono migrare verso l'elettrodo negativo e modificarne l'interfase, contribuendo alla perdita di capacità. La presenza di Mn^{3+} può inoltre produrre distorsioni di Jahn–Teller, particolarmente rilevanti quando il materiale viene litiato oltre l'intervallo normalmente utilizzato.
Tra gli spinelli ad alta tensione, particolare interesse è rivolto a $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO). La coppia redox Ni^{2+}/Ni^{4+} permette di raggiungere un *plateau* prossimo a 4,7 V vs Li^+/Li, mentre la capacità teorica è di circa 147 mAh g^{-1}.
L'elevato potenziale, la struttura tridimensionale e l'assenza di cobalto rendono LNMO promettente per applicazioni ad alta energia e potenza.
Lo stesso potenziale operativo rappresenta tuttavia la sua principale criticità. I comuni elettroliti a base di carbonati possono infatti ossidarsi alla superficie del catodo, formando prodotti resistivi e consumando progressivamente l'elettrolita.
La stabilità di LNMO dipende inoltre dall'ordinamento di Ni e Mn, dal contenuto di Mn^{3+}, dalla presenza di vacanze di ossigeno e dalla dissoluzione dei metalli di transizione. La sua applicazione richiede quindi elettroliti ad alta tensione, additivi filmanti e opportune modifiche superficiali [17].

2.1.1.3. Composti polianionici (1D)

Nei composti polianionici, l'ossigeno appartiene a gruppi quali PO_4^{3-}, nei quali i legami P-O presentano una forte componente covalente (Figura 2.4).
Questa configurazione stabilizza l'ossigeno nel reticolo e riduce la sua tendenza a essere rilasciato durante la delitiazione. Ne deriva una migliore stabilità termica rispetto a molti ossidi stratificati. L'elevata sicurezza viene però ottenuta a fronte di una struttura meno compatta e di una conducibilità elettronica in genere limitata.
Il principale materiale appartenente a questa famiglia è il litio ferro fosfato, $LiFePO_4$ (LFP), introdotto come materiale catodico nel 1997 da Padhi e collaboratori [18] [19]
Nella struttura olivinica, gli ioni Li^+ migrano prevalentemente lungo canali monodimensionali. La reazione elettrochimica coinvolge la coppia Fe^{2+}/Fe^{3+} e procede, in carica, attraverso la trasformazione reversibile tra $LiFePO_4$ e $FePO_4$:

$$LiFePO_4 \rightleftharpoons FePO_4 + Li^+ + e^- \qquad 1.1$$

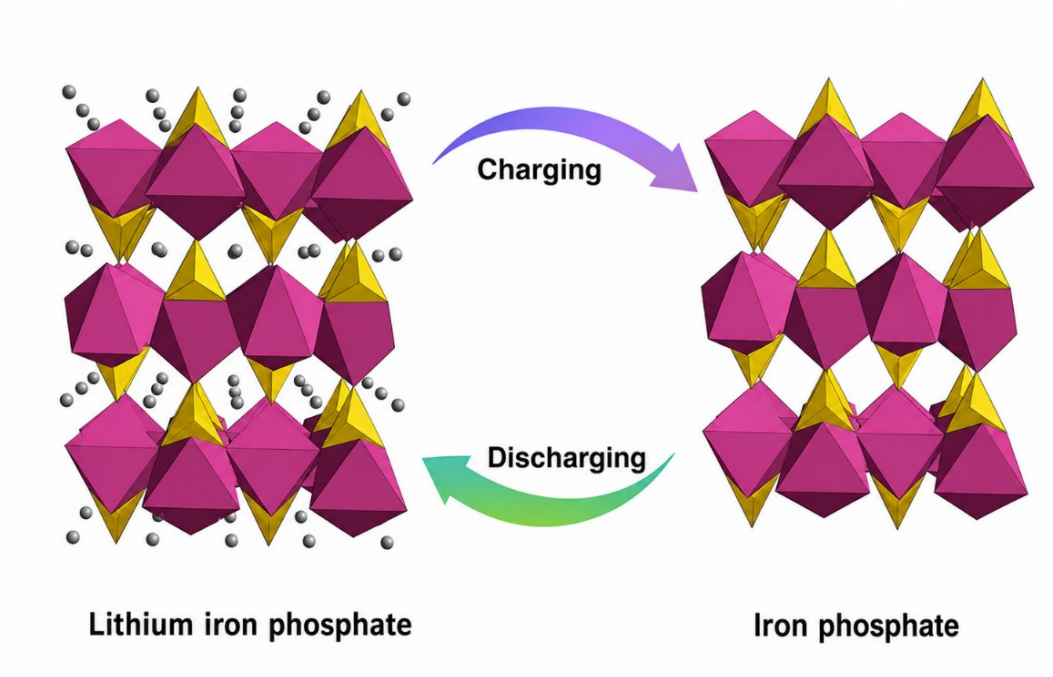


Figura 2.4: Trasformazione reversibile della struttura olivinica $LiFePO_4/FePO_4$ durante carica e scarica. Figura tratta da Zhao et al. (2024) con modifiche.

La coesistenza delle due fasi genera un *plateau* di tensione ben definito, prossimo a 3,45 V vs Li^+/Li. La capacità specifica teorica è pari a circa 170 mAh g^{-1} [11] [4] [18].
LFP presenta una buona stabilità strutturale e termica, una lunga durata ciclica e utilizza elementi relativamente abbondanti.
Il potenziale inferiore rispetto agli ossidi stratificati limita però l'energia ottenibile, soprattutto su base volumetrica. La conducibilità elettronica intrinseca è inoltre molto bassa e la diffusione del litio può essere ostacolata da difetti antisito, nei quali atomi di ferro occupano parzialmente i canali riservati a Li^+. [20].
Le prestazioni ad alte correnti osservate nei materiali commerciali derivano quindi da una specifica ingegnerizzazione del catodo. La riduzione delle dimensioni delle particelle accorcia le distanze di diffusione ionica, mentre il rivestimento con carbonio crea una rete conduttiva intorno al materiale attivo. Tali strategie devono però essere bilanciate con la necessità di mantenere un'elevata densità dell'elettrodo: particelle eccessivamente fini, quantità elevate di carbonio e porosità troppo accentuate possono ridurre l'energia volumetrica.

Il confronto tra le famiglie in termini di potenziale e capacità, è riassunto in (Tabella 1). Nel complesso, nessuna famiglia di materiali catodici massimizza simultaneamente capacità, tensione, potenza, durata, sicurezza, costo e sostenibilità. Gli ossidi stratificati offrono le maggiori energie gravimetriche e volumetriche, ma richiedono un controllo rigoroso della stabilità strutturale e interfacciale. Gli spinelli presentano percorsi tridimensionali favorevoli al trasporto ionico, ma possono essere penalizzati dalla dissoluzione dei metalli di transizione e, nel caso di LNMO, dalla degradazione dell'elettrolita alle alte tensioni. I composti polianionici privilegiano invece sicurezza e durata, a fronte di un potenziale o di una densità volumetrica generalmente inferiori

Tabella 1: Confronto indicativo tra i principali materiali catodici. I valori pratici dipendono dalla composizione, dalla finestra di potenziale e dalla microstruttura dell'elettrodo

Materiale	Struttura e trasporto Li^+	Potenziale di cella [V]	Capacità [mAh g^{-1}]	Principali vantaggi	Principali criticità
LCO	Stratificata, 2D	~ 3,9	140-160	Elevata densità volumetrica	Costo del Co; stabilità ad alta delitiazione
NMC	Stratificata, 2D	~3,6-3,8	150-220	Composizione modulabile; elevata energia	Stabilità più critica all'aumentare del Ni
NCA	Stratificata, 2D	~3,6-3,8	180-220	Elevata energia specifica	Sensibilità termica e interfacciale
LMO	Spinello, 3D	~4,0	100-120	Cinetica favorevole; assenza di Co	Dissoluzione del Mn
LNMO	Spinello, 3D	~4,7	130-145	Elevata tensione, assenza di Co	Ossidazione dell'elettrolita
LFP	Olivina, 1D	~3,45	150-165	Stabilità; elevata durata; favorevole profilo di sicurezza	Bassa conducibilità; minore energia volumetrica

La differenza tra i profili elettrochimici dei principali materiali catodici è illustrata schematicamente in Figura 2.5.
In particolare, $LiFePO_4$ mostra un *plateau* quasi costante a circa 3,45 V, tipico della trasformazione bifasica $LiFePO_4/FePO_4$, mentre gli ossidi stratificati presentano profili di scarica più inclinati e progressivi. L'LMO mostra più regioni di *plateau* associate ai differenti stadi di estrazione e inserimento del litio.

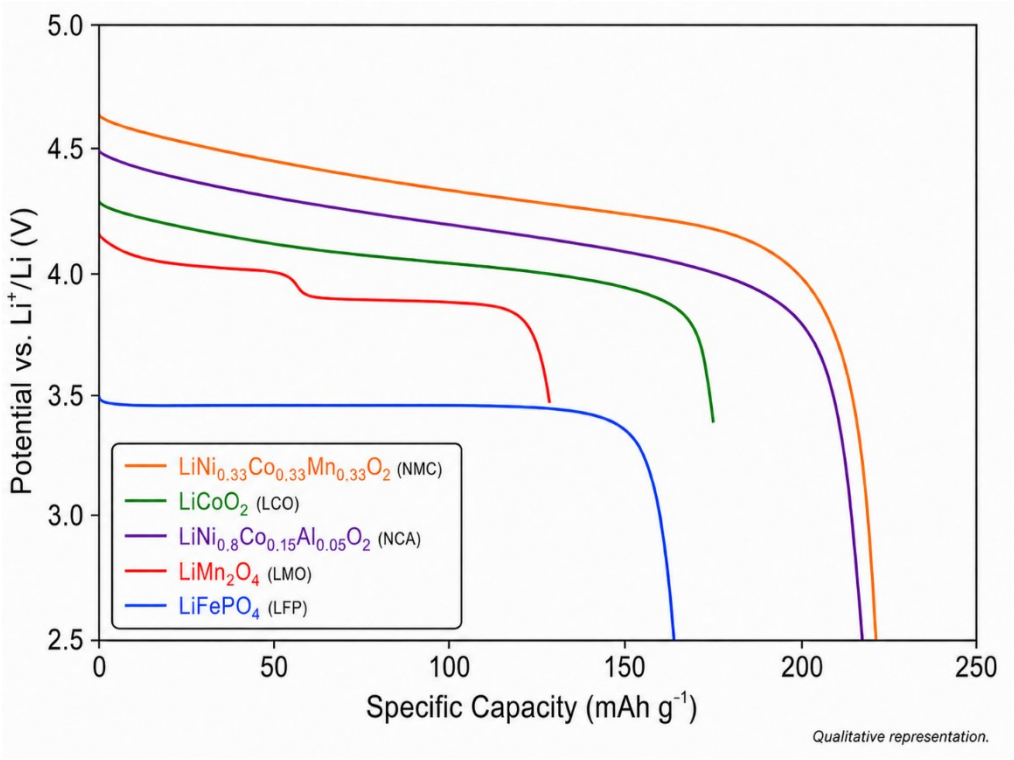


Figura 2.5: Rappresentazione schematica della struttura cristallina a spinello di $LiMn_2O_4$, nella quale gli ioni Li^+ occupano siti tetraedrici all'interno della rete tridimensionale formata dagli ottaedri MnO_6. Figura tratta da Manthiram (2020) con modifiche.

Nel presente lavoro, $LiFePO_4$ è stato impiegato come materiale attivo dell'elettrodo positivo nelle celle con configurazione Li|GPE|LFP. La sua stabilità strutturale, la sicurezza intrinseca, il profilo di tensione ben definito e il potenziale operativo compatibile con la finestra di stabilità elettrochimica dei GPE studiati permettono di valutare in maniera chiara l'influenza della formulazione dell'elettrolita sul comportamento della cella. Il *plateau* associato alla trasformazione $LiFePO_4/FePO_4$ rende inoltre particolarmente evidente la separazione tra i profili di carica e scarica, consentendo di seguire l'evoluzione della polarizzazione complessiva, che comprende contributi ohmici, cinetici e di trasporto.

2.1.2. Materiali anodici

Nelle batterie ricaricabili al litio, l'elettrodo negativo accoglie gli ioni Li^+ durante la carica e li rilascia durante la scarica. Per convenzione, come già anticipato nel 1.3, l'elettrodo negativo verrà indicato come anodo, facendo riferimento alla funzione svolta durante la scarica, quando su di esso avviene l'ossidazione.
Per contribuire a un'elevata energia specifica della cella, il materiale anodico dovrebbe combinare un'elevata capacità specifica con un potenziale elettrochimico sufficientemente basso rispetto alla coppia Li^+/Li. Sono inoltre richieste una buona reversibilità, limitate variazioni volumetriche, adeguate conducibilità ionica ed elettronica e la formazione di un'interfaccia stabile con l'elettrolita [21] [4].

Nelle batterie agli ioni di litio convenzionali, l'elettrodo negativo è costituito da uno strato composito depositato su un collettore di corrente, generalmente in rame. Il materiale attivo è miscelato con un legante polimerico e, quando necessario, con un additivo conduttivo. Le prestazioni non dipendono quindi soltanto dalle proprietà intrinseche del materiale, ma anche dalla porosità

dello strato, dalla distribuzione dei componenti e dalla continuità dei percorsi di conduzione elettronica e ionica.

I materiali anodici possono essere classificati in base al meccanismo con cui immagazzinano il litio [21] [22],così come rappresentato nella Figura 2.6. Nei materiali a intercalazione, come grafite e titanato di litio, gli ioni Li^+ vengono inseriti in una struttura ospitante che rimane sostanzialmente conservata. Nei materiali ad alligazione, come silicio e stagno, il litio reagisce formando fasi ricche in litio, con capacità elevate ma variazioni volumetriche considerevoli. Nei materiali a conversione, tra cui alcuni ossidi, idruri e fosfuri metallici, la litiazione determina una profonda riorganizzazione chimica e strutturale. Nel litio metallico, infine, l'accumulo avviene direttamente attraverso la deposizione e la dissoluzione reversibile del metallo.

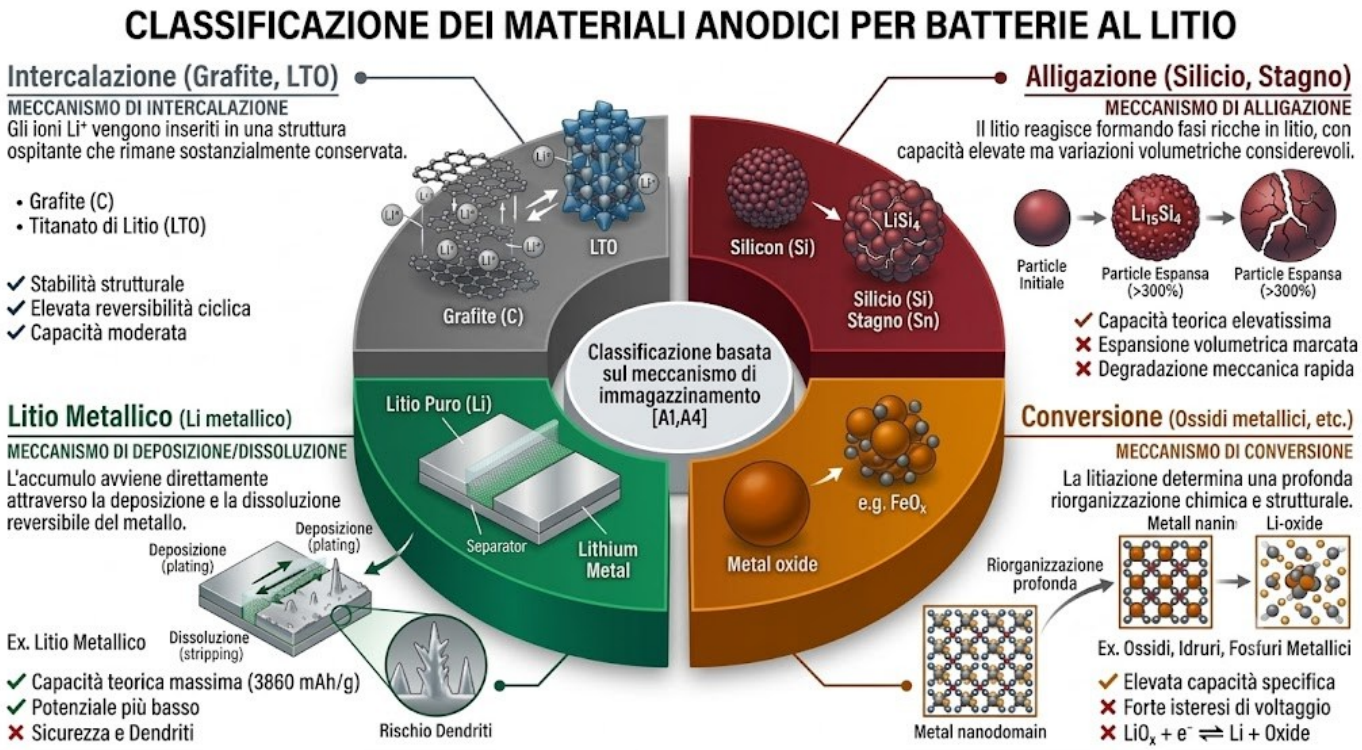


Figura 2.6: Classificazione dei principali materiali anodici in base al meccanismo di accumulo del litio: intercalazione, alligazione, conversione e deposizione/dissoluzione del litio metallico. Elaborazione grafica propria sulla base delle informazioni riportate in Chen et al. (2025). [23]

2.1.2.1. Grafite

La grafite è il materiale anodico di riferimento nelle moderne batterie agli ioni di litio.
La sua struttura è costituita da piani di atomi di carbonio disposti in reticoli esagonali e mantenuti insieme, nella direzione perpendicolare, da deboli forze di van der Waals.
Durante la carica, gli ioni Li^+ penetrano tra i piani grafenici e vengono progressivamente distribuiti nella struttura secondo differenti stadi di intercalazione, fino alla composizione limite ideale LiC_6:

$$C_6 + Li^+ + e^- \rightleftharpoons LiC_6 \qquad 1.2$$

La formazione di LiC_6 corrisponde all'inserimento massimo di un atomo di litio ogni sei atomi di carbonio e determina una capacità specifica teorica pari a 372 mAh g^{-1} [1]. L'intercalazione

avviene a un potenziale molto basso, mediamente prossimo a 0,1 V vs Li^+/Li. Ciò consente di mantenere elevata la differenza di potenziale rispetto al catodo e, quindi, l'energia della cella. La grafite presenta inoltre una buona conducibilità elettronica, costi relativamente contenuti e una variazione volumetrica durante la litiazione generalmente inferiore a quella dei materiali ad alligazione. Questo insieme di proprietà spiega il suo successo industriale e la sua permanenza come principale materiale anodico commerciale [4].

Il basso potenziale operativo della grafite comporta tuttavia che i comuni elettroliti organici siano termodinamicamente instabili sulla sua superficie. Durante i primi cicli, una parte dell'elettrolita viene quindi ridotta e forma uno strato passivante denominato *solid electrolyte interphase* (SEI). Una SEI efficace deve essere elettricamente isolante, così da limitare ulteriori reazioni di decomposizione, ma permeabile agli ioni Li^+, affinché l'intercalazione possa continuare. La sua formazione consuma irreversibilmente una parte del litio e dell'elettrolita, determinando una perdita di capacità nel primo ciclo, ma è allo stesso tempo indispensabile per la successiva stabilità dell'elettrodo.
La grafite presenta inoltre una capacità massima intrinsecamente limitata dalla stechiometria LiC_6. In condizioni particolarmente gravose, come basse temperature o elevate correnti di carica, l'intercalazione può non essere sufficientemente rapida.
Il potenziale superficiale dell'elettrodo può allora avvicinarsi a quello Li^+/Li e una parte degli ioni può ridursi direttamente sulla superficie sotto forma di litio metallico, fenomeno noto come *lithium plating*. La deposizione può consumare litio ciclabile, alterare la SEI e, nei casi più severi, favorire la formazione di strutture filamentose.
La buona affidabilità della grafite dipende pertanto non soltanto dal materiale, ma anche dal controllo della temperatura, della corrente e delle condizioni di ricarica. [21] [24].

2.1.2.2. Materiali alternativi alla grafite

Tra i materiali a intercalazione alternativi, il titanato di litio $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), che adotta la struttura a spinello già incontrata tra i materiali catodici, accumula litio secondo la reazione:

$$Li_4Ti_5O_{12} + 3Li^+ + 3e^- \rightleftharpoons Li_7Ti_5O_{12} \qquad 1.3$$

La trasformazione comporta variazioni dimensionali molto contenute, da cui deriva la definizione di materiale *zero-strain,* e avviene a circa 1,55 V vs Li^+/Li. Il potenziale relativamente elevato limita il rischio di deposizione del litio e riduce fortemente la decomposizione dell'elettrolita, favorendo sicurezza, capacità di lavorare ad alte correnti e lunga durata ciclica. Tuttavia, la capacità teorica di circa 175 mAh g^{-1} e la diminuzione della tensione complessiva della cella ne penalizzano l'energia specifica [25].

I materiali ad alligazione, in particolare il silicio, permettono di superare ampiamente la capacità della grafite: in questo caso si possono raggiungere capacità teoriche superiori a 3500 mAh g^{-1}, ma l'inserimento di quantità così elevate di litio provocherebbe espansioni volumetriche prossime al 300%.
Le sollecitazioni generate possono causare frattura delle particelle, perdita del contatto con la rete conduttiva e ripetuta rottura e riformazione della SEI, con consumo progressivo di litio ed elettrolita. Per ridurre questi effetti vengono studiati materiali nanostrutturati, leganti deformabili e compositi silicio–carbonio, nei quali la matrice carboniosa contribuisce a mantenere la continuità elettrica e ad assorbire parte delle deformazioni.

I materiali a conversione possono anch'essi fornire capacità elevate, poiché il loro funzionamento coinvolge il trasferimento di più elettroni per unità di formula. Nel caso generale di un ossido metallico, la reazione può essere rappresentata come:

$$M_xO_y + 2yLi^+ + 2ye^- \rightleftharpoons xM + yLi_2O \quad 1.4$$

La profonda riorganizzazione necessaria alla conversione è però associata a variazioni volumetriche, elevata isteresi tra carica e scarica, minore efficienza energetica e difficoltà nel mantenere la reversibilità per numerosi cicli. Per questo, nonostante le elevate capacità teoriche, tali materiali non hanno raggiunto la stessa diffusione industriale della grafite.

2.1.2.3. Litio metallico

Il superamento dei limiti intrinseci di capacità dei materiali a intercalazione ha spinto la ricerca verso l'impiego diretto del litio metallico come elettrodo negativo, con l'obiettivo di massimizzare l'energia specifica della cella. Il litio metallico rappresenta, infatti, il limite teorico dei materiali anodici perché non richiede una struttura ospitante: il materiale attivo coincide direttamente con il litio accumulato. La reazione elettrochimica è:

$$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^- \quad 1.5$$

Durante la scarica, il litio metallico viene ossidato e dissolto nell'elettrolita sotto forma di Li^+, processo indicato come *stripping*. Durante la carica, gli ioni Li^+ vengono ridotti e depositati nuovamente sulla superficie dell'elettrodo, processo definito *plating*.

Grazie alla ridotta massa atomica e al trasferimento di un elettrone per atomo, il litio possiede una capacità specifica teorica di circa 3860 mAh g^{-1}, oltre dieci volte superiore a quella della grafite. Il potenziale della coppia Li^+/Li è assunto pari a 0 V nella scala relativa al litio, corrispondente a circa -3,04 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno. L'assenza della massa di una struttura ospitante e il potenziale estremamente basso rendono quindi possibile aumentare sia la capacità sia la tensione della cella, creando le condizioni per una maggiore energia specifica.
Questi vantaggi sono tuttavia accompagnati da importanti criticità interfacciali. Il litio metallico è termodinamicamente instabile a contatto con la maggior parte degli elettroliti e viene rapidamente ricoperto da una SEI. A differenza della grafite, però, il litio non possiede una matrice ospitante dimensionalmente stabile: durante ogni ciclo una parte dell'elettrodo viene dissolta e successivamente ridepositata. Le variazioni della superficie possono fratturare continuamente la SEI, esponendo nuovo metallo all'elettrolita e determinando ulteriore decomposizione. Ne derivano consumo di elettrolita e litio attivo, aumento dell'impedenza e diminuzione dell'efficienza coulombica [24].

Una distribuzione non uniforme della corrente e del flusso di Li^+ può inoltre produrre una deposizione irregolare, con formazione di strutture porose, filamentose o dendritiche [26]. Durante lo stripping, alcune regioni possono perdere il contatto elettronico con il collettore, formando il cosiddetto *dead lithium*, che non partecipa più alla reazione (Figura 2.7). Le strutture filamentose possono, nei casi più critici, attraversare il separatore e causare un cortocircuito interno. È però più corretto non attribuire ogni perdita prestazionale esclusivamente alle dendriti: anche la continua riformazione della SEI, la porosità del deposito e l'isolamento di litio metallico contribuiscono in modo sostanziale al degrado.

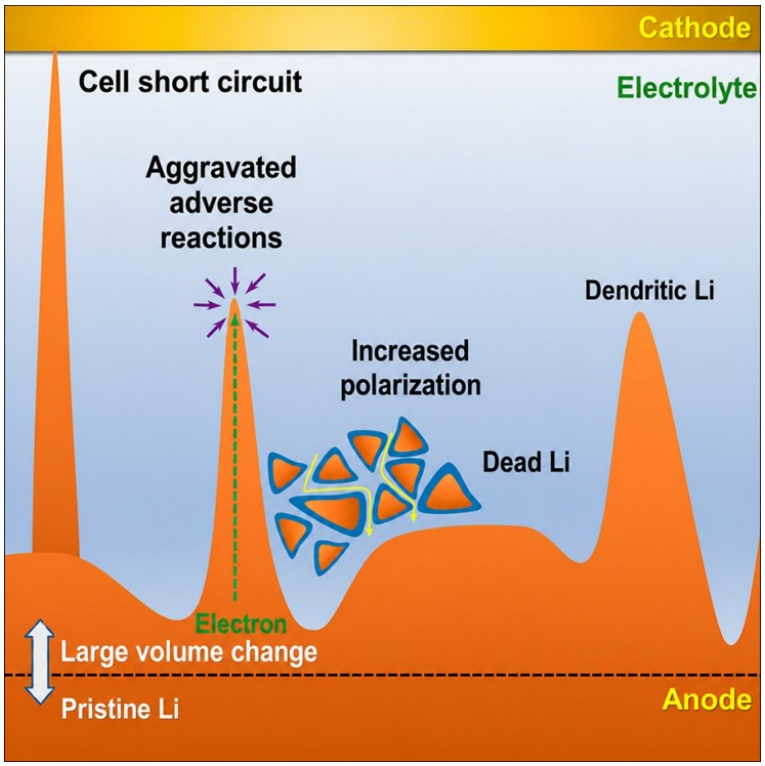


Figura 2.7: Evoluzione morfologica dell'anodo di litio durante *plating e stripping* e principali conseguenze della deposizione disomogenea: reazioni parassite, formazione di litio isolato, aumento della polarizzazione e possibile cortocircuito interno. Adattata da Cheng et al.

2.2. Ruolo, requisiti funzionali e classificazione degli elettroliti

L'elettrolita costituisce uno dei componenti fondamentali di una batteria al litio, poiché consente il trasporto degli ioni tra l'anodo e catodo. Tuttavia, la sua funzione non si limita alla conduzione ionica, ma comprende anche la regolazione dei fenomeni interfacciali e la compatibilità chimica con i materiali elettrodici [27].

In una batteria ad alte prestazioni, l'elettrolita deve garantire simultaneamente un trasporto ionico efficiente, un'elevata stabilità chimica ed elettrochimica, un'adeguata resistenza termica e una sufficiente integrità meccanica. Deve inoltre impedire il trasporto elettronico attraverso la cella e mantenere un contatto stabile con entrambi gli elettrodi. L'insieme di queste proprietà influenza direttamente la polarizzazione, la potenza erogabile, la sicurezza e la stabilità durante la ciclazione (Figura 2.8).

L'evoluzione verso batterie caratterizzate da densità energetiche e potenze specifiche sempre più elevate ha reso tali requisiti ancora più stringenti. In particolare, l'elettrolita deve operare in un intervallo di potenziale sufficientemente ampio e risultare compatibile con materiali elettrodici altamente reattivi, come i catodi ad alto potenziale e l'anodo di litio metallico. Per questo motivo, la ricerca si è progressivamente orientata verso sistemi in grado di combinare la mobilità ionica degli elettroliti liquidi con una maggiore stabilità meccanica e dimensionale. In questo contesto sono stati sviluppati elettroliti polimerici solidi, elettroliti compositi ed elettroliti gel polimerici, (Figura2.9). [28] [29].

Tra i principali parametri utilizzati per valutare un elettrolita rientra innanzitutto la conducibilità ionica, che deve essere sufficientemente elevata da non limitare il trasporto di carica all'interno della cella.

Un ulteriore parametro rilevante è il numero di trasporto del litio, indicato con t_{Li+}, che descrive il contributo degli ioni litio alla conduzione totale. Un valore elevato può contribuire a ridurre

la polarizzazione associata alla concentrazione degli ioni e a migliorare il comportamento della cella durante il funzionamento ad alta corrente.
Nel caso delle batterie al litio metallico, l'elettrolita deve inoltre contribuire a rendere più omogenea la distribuzione del flusso ionico e a limitare le reazioni parassite all'interfaccia con il litio [28] [30] [31].

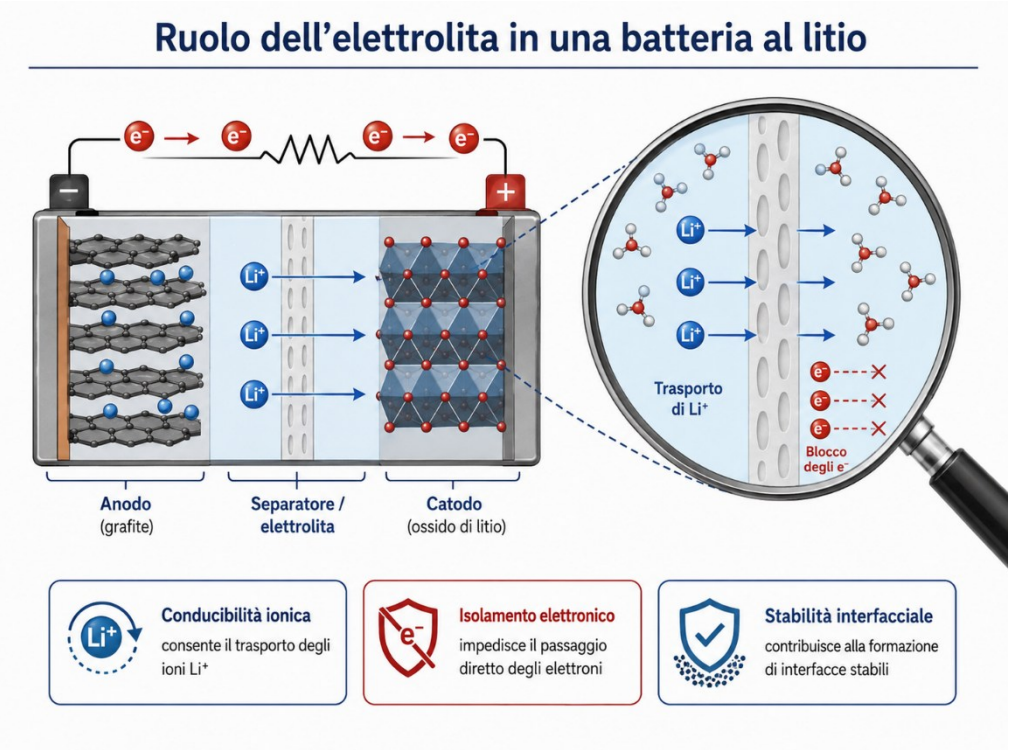


Figura 2.8: Rappresentazione grafica del ruolo svolto dall'elettrolita all'interno di una batteria al litio.

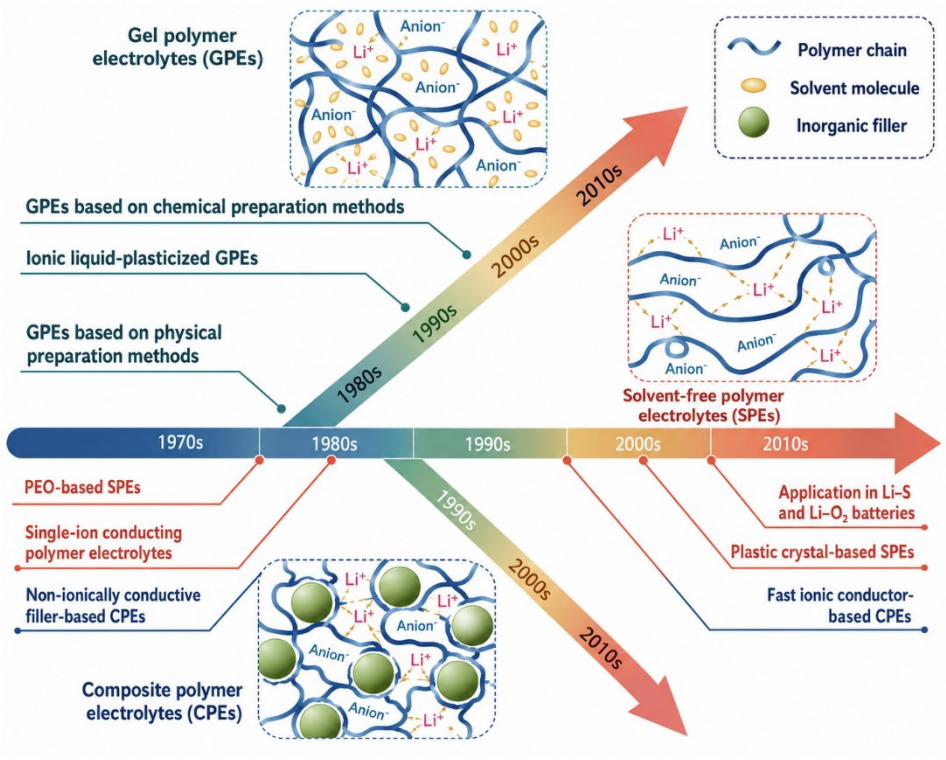


Figura 2.9: Schema riassuntivo dell'evoluzione degli elettroliti polimerici per batterie al litio, dalle prime formulazioni di solid polymer electrolytes (SPE) ai gel polymer electrolytes (GPE) e ai composite polymer electrolytes (CPE).

2.2.1. Elettroliti liquidi convenzionali e relative criticità

Un elettrolita liquido è costituito da un sale di litio disciolto in uno o più solventi organici aprotici, cui vengono generalmente aggiunti additivi in piccola percentuale con funzione di modifica dell'interfaccia.

La scelta del solvente è vincolata da due proprietà che raramente coesistono nella stessa molecola: una costante dielettrica elevata, necessaria per la dissociazione del sale, e una viscosità contenuta, necessaria per il trasporto ionico.
L'etilencarbonato (EC) presenta una costante dielettrica particolarmente elevata ($\varepsilon \approx 90$) e dissocia efficacemente i sali di litio, ma il suo punto di fusione, prossimo alla RT, e la sua viscosità ne impediscono l'impiego come solvente unico. Per questo motivo viene utilizzato in miscela con carbonati lineari a viscosità inferiore, quali DMC (dimetil carbonato), EMC (etil metil carbonato) o DEC (dietil carbonato), che ne compensano la mobilità ionica limitata pur non possedendo la medesima capacità dissociativa.
Oltre ai carbonati sono state studiate altre classi di solventi, tra cui eteri, solfoni, nitrili, fosfati e carbossilati, ciascuna caratterizzata da un diverso rapporto tra stabilità elettrochimica e proprietà di trasporto. [32] [13]
Gli eteri presentano generalmente la stabilità riduttiva più elevata tra le classi esaminate e risultano compatibili con il litio metallico, sostenendo una cinetica di trasporto ionico rapida. La loro stabilità ossidativa è tuttavia limitata: nelle formulazioni diluite convenzionali l'instabilità compare tipicamente al di sopra dei 4 V, il che ne restringe l'impiego alle chimiche a basso potenziale operativo, ed esclude in pratica il loro utilizzo con catodi ad alta tensione.

Solfoni e nitrili presentano un comportamento opposto: ampliano la finestra di stabilità ossidativa, risultando adatti a catodi ad alto potenziale, ma sono penalizzati da una viscosità maggiore e da una minore capacità di formare un'interfase protettiva stabile rispetto ai carbonati.

Gli elettroliti liquidi hanno rappresentato per lungo tempo la soluzione più utilizzata nelle batterie al litio grazie alla loro elevata conducibilità ionica e alla capacità di penetrare efficacemente nei pori degli elettrodi e del separatore.
Nonostante questi vantaggi, gli elettroliti liquidi convenzionali presentano alcune criticità intrinseche.
I solventi organici comunemente impiegati possono essere volatili e infiammabili, mentre la presenza di una fase liquida aumenta il rischio di *leakage* dell'elettrolita in caso di danneggiamento della cella. In condizioni di sovraccarica, riscaldamento, deformazione meccanica o cortocircuito interno, tali caratteristiche possono aggravare le conseguenze di un guasto e favorire fenomeni di degradazione termica. [33]
Un ulteriore limite riguarda la stabilità interfacciale: durante il funzionamento prolungato, l'elettrolita può subire reazioni parassite con i materiali elettrodici, determinando la formazione e la crescita di strati interfacciali. Nel caso dell'anodo di litio metallico, la composizione e la stabilità della SEI influenzano direttamente la morfologia della deposizione del litio. Difatti, un'interfase fragile o non uniforme può favorire una distribuzione disomogenea della corrente e la formazione di depositi porosi o dendritici.

Una categoria distinta di elettroliti liquidi è costituita dai liquidi ionici, sali organici liquidi a temperatura ambiente composti da un catione tipicamente eterociclico (imidazolio o pirrolidinio) e da un anione voluminoso, privi di solvente molecolare neutro. La loro tensione di vapore trascurabile e l'elevata stabilità termica ne riducono sensibilmente l'infiammabilità rispetto ai carbonati convenzionali, un aspetto che ne motiva l'interesse per le batterie al litio metallico. [32]
La natura del catione influisce direttamente sulla stabilità riduttiva del sistema: i cationi pirrolidinio, non aromatici, tollerano potenziali più negativi rispetto agli analoghi imidazolio, il che ne spiega la maggiore diffusione nei sistemi a batteria.
[34]. Proprio in ragione di questa stabilità, il catione partecipa in misura limitata alla costruzione dell'interfaccia: è l'anione a reagire e decomporsi sulla superficie del litio, determinando la composizione della SEI.
[35].
La cinetica di decomposizione varia con la natura dell'anione: il $TFSI^-$ decompone più lentamente rispetto ad altri anioni imidici come l'FSI^-, che favorisce una SEI più ricca in LiF.

Un limite di natura diversa riguarda il trasporto di massa: questi sistemi presentano una viscosità superiore a quella dei carbonati, con conseguente riduzione della conducibilità ionica a RT nonostante l'elevato grado di ionicità intrinseco, oltre a un costo maggiore e alla medesima natura fluida che ne limita la stabilità dimensionale. Se confinati in una rete polimerica, i liquidi ionici danno origine a sistemi quasi-solidi, affini ai GPE discussi nel paragrafo dedicato, per i quali il loro impiego rappresenta una linea di sviluppo attiva.

Gli elettroliti liquidi, incluse le varianti a liquido ionico, offrono quindi prestazioni favorevoli dal punto di vista del trasporto ionico ma presentano una stabilità dimensionale limitata e, nel caso dei sistemi convenzionali, non eliminano i rischi associati ai solventi organici. Questi limiti hanno motivato lo sviluppo di sistemi polimerici e quasi-solidi, progettati per immobilizzare la fase elettrolitica e migliorare la sicurezza della cella.

2.2.2. Elettroliti polimerici allo stato solido e relative criticità

Gli elettroliti polimerici solidi, indicati come *solid polymer electrolytes*, sono costituiti principalmente da una matrice polimerica contenente un sale di litio, senza l'aggiunta di una fase liquida libera.
Rispetto agli elettroliti convenzionali, questi sistemi possono offrire una maggiore flessibilità, una migliore stabilità dimensionale e una riduzione dei rischi associati a leakage e infiammabilità.
La matrice polimerica può inoltre svolgere contemporaneamente la funzione di conduttore ionico e di separatore elettricamente isolante. [36]
Il trasporto degli ioni litio negli elettroliti polimerici solidi dipende dalla dissociazione del sale e dalla mobilità delle catene polimeriche. I gruppi polari presenti nella matrice coordinano gli ioni litio e ne favoriscono il movimento attraverso processi di coordinazione e de-coordinazione.
Tuttavia, la mobilità ionica è strettamente legata alla dinamica segmentale del polimero, che a temperatura ambiente può risultare insufficiente [28].
Il polietilene ossido, o PEO, rappresenta uno dei materiali più studiati per la preparazione di elettroliti polimerici solidi, grazie alla presenza di ossigeni eterei capaci di coordinare gli ioni litio. A temperatura ambiente, tuttavia, il PEO presenta generalmente una struttura semicristallina e una mobilità segmentale limitata. Ne consegue una conducibilità ionica sensibilmente inferiore rispetto a quella degli elettroliti liquidi convenzionali, con conseguenti penalizzazioni nelle prestazioni ad alta corrente. [37, 38]

Per migliorare le prestazioni degli elettroliti a base di PEO sono state sviluppate diverse strategie, tra cui la riduzione della cristallinità, la copolimerizzazione, la reticolazione, l'aggiunta di plastificanti e la preparazione di sistemi compositi [39]. Sebbene tali approcci possano aumentare la mobilità ionica, spesso introducono un compromesso con la resistenza meccanica, la stabilità dimensionale o la stabilità elettrochimica del materiale.
Anche il contatto tra elettrolita solido ed elettrodo rappresenta una criticità rilevante.
A differenza dei sistemi liquidi, gli elettroliti solidi non sono sempre in grado di bagnare efficacemente le superfici elettrodiche e di compensare le variazioni morfologiche che si verificano durante la ciclazione. [30].

Accanto ai limiti elettrochimici, anche l'integrità meccanica della membrana rappresenta un aspetto critico. La formazione di graffi, microfratture o difetti locali può infatti creare zone preferenziali per la concentrazione della corrente e facilitare una crescita non uniforme del litio, con possibile sviluppo di strutture dendritiche e cortocircuito interno. Per questo motivo, sono stati studiati elettroliti polimerici autoriparanti, basati su reti covalenti dinamiche o su interazioni reversibili, in grado di richiudere il danno e ristabilire la continuità del materiale. In linea di principio, la capacità di self-healing e di riparare rapidamente un difetto può contribuire a ridurre la formazione di percorsi preferenziali per la deposizione del litio e a migliorare la durata e la sicurezza della cella (Figura 2.10). [33]

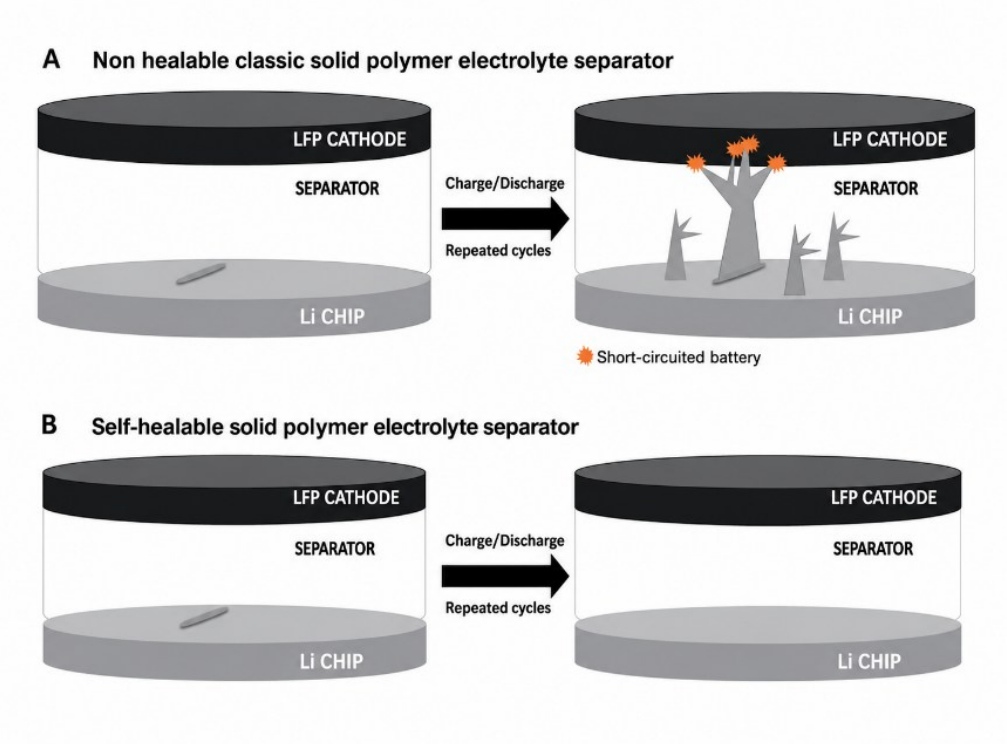


Figura 2.10: Rappresentazione schematica dell'effetto di un difetto meccanico in un elettrolita polimerico solido convenzionale e in uno autoriparante. Nel materiale non autoriparante, il danneggiamento può favorire una deposizione localizzata del litio e la formazione di percorsi dendritici; nella rete autoriparante, la chiusura del difetto contribuisce a ristabilire la continuità della membrana [33]

2.2.3. Gel polymer electrolytes: struttura, proprietà e metodi di preparazione

Il confronto tra elettroliti liquidi ed elettroliti polimerici solidi evidenzia due esigenze complementari. I primi garantiscono generalmente un trasporto ionico efficiente e un buon contatto con gli elettrodi, ma presentano limitata stabilità dimensionale e rischi associati alla fase liquida. I secondi offrono una maggiore coesione strutturale e possono migliorare la sicurezza, ma sono spesso penalizzati dalla bassa conducibilità ionica a temperatura ambiente e dalla maggiore resistenza del contatto solido-solido. Gli elettroliti gel polimerici, indicati come *gel polymer electrolyte*s o GPE, sono stati sviluppati per combinare questi due comportamenti. Essi sono costituiti da una matrice polimerica tridimensionale che immobilizza una fase liquida contenente il sale di litio e uno o più solventi o plastificanti (Figura 2.11).
La fase liquida fornisce generalmente il contributo principale al trasporto ionico, mentre la matrice polimerica limita la fuoriuscita dell'elettrolita e conferisce al sistema una maggiore coesione e stabilità dimensionale.
La presenza della matrice polimerica non elimina tuttavia le criticità associate alla fase liquida: un elevato contenuto di solvente tende a favorire la conducibilità ionica e la bagnabilità degli elettrodi, ma può ridurre la stabilità meccanica e termica del gel.
Al contrario, un aumento della densità di reticolazione può migliorare la capacità della rete di trattenere la fase liquida, ma può limitare il rigonfiamento, ridurre il volume libero e aumentare la tortuosità dei percorsi ionici.
La progettazione di un GPE richiede pertanto un bilanciamento tra proprietà elettrochimiche, meccaniche e termiche. [37] [40]
Per quanto concerne i metodi di preparazione, i GPE possono essere prodotti *ex situ*, formando prima la membrana e rigonfiandola successivamente con l'elettrolita, oppure *in situ*, introducendo nella cella un precursore liquido che viene poi polimerizzato. La preparazione *in situ*

favorisce la penetrazione nei pori degli elettrodi e può ridurre la resistenza di contatto, ma richiede un controllo accurato della conversione, dei residui di monomero o iniziatore e delle eventuali reazioni collaterali.

La polimerizzazione può essere avviata mediante riscaldamento, irraggiamento ultravioletto o altri meccanismi di reticolazione. La fotopolimerizzazione radicalica è particolarmente interessante per le formulazioni contenenti gruppi acrilati, poiché consente di controllare temporalmente l'avvio della reazione e di ottenere la formazione rapida della rete polimerica. Le proprietà finali del GPE dipendono tuttavia dall'uniformità dell'irraggiamento, dal grado di conversione, dalla densità di reticolazione e dalla compatibilità dell'iniziatore con l'elettrolita e con i materiali della cella.

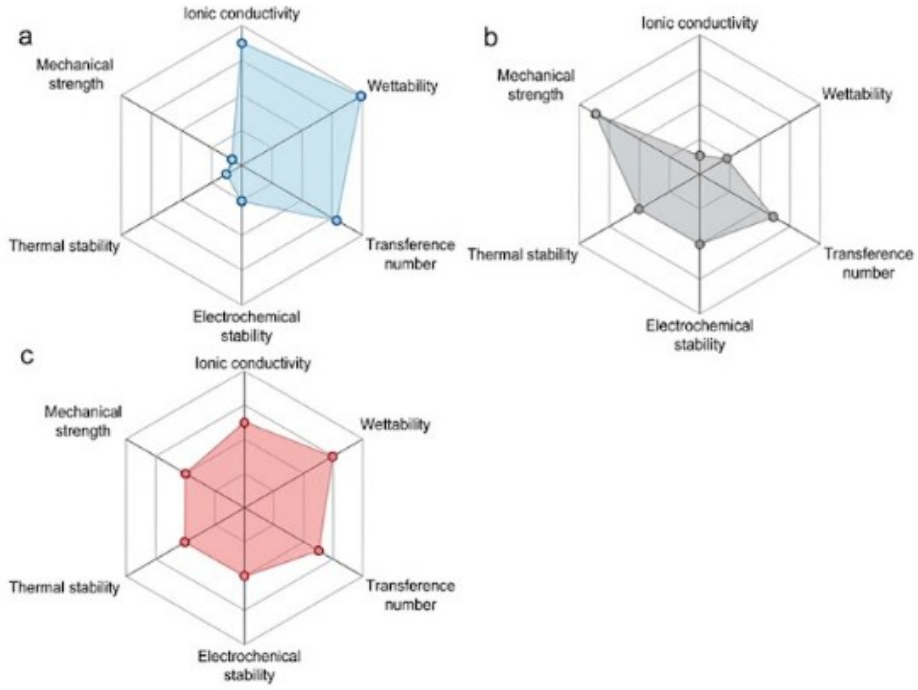


Figura 2.11: Grafici radar per confrontare diverse proprietà di a) elettroliti liquidi, b) elettroliti solidi polimerici, c) elettroliti gel polimerici.

2.2.3.1. GPE destinati a LMB

I GPE sono di particolare interesse per le batterie al litio metallico, poiché possono favorire un contatto interfacciale più uniforme rispetto agli elettroliti polimerici solidi e limitare la mobilità macroscopica della fase liquida rispetto a un elettrolita convenzionale. La matrice polimerica può inoltre contribuire a distribuire il flusso ionico sulla superficie dell'anodo e a sostenere le variazioni morfologiche associate ai processi di deposizione e dissoluzione del litio.
La presenza di un GPE non impedisce tuttavia automaticamente la formazione di depositi porosi o dendritici. Il comportamento dell'anodo dipende dall'interazione tra conducibilità ionica, numero di trasporto del litio, stabilità riduttiva dell'elettrolita, proprietà meccaniche della rete e composizione dell'interfase elettrodo-elettrolita. Per questo motivo, la valutazione di un GPE destinato alle batterie al litio metallico non può basarsi esclusivamente sulla conducibilità ionica, ma deve considerare anche il comportamento durante la ciclazione in cella simmetrica Li/Li e nelle celle complete. [41]

2.2.3.2. Famiglie polimeriche e criteri di progettazione

La scelta della matrice polimerica rappresenta uno degli aspetti centrali nella progettazione di un GPE. Il polimero ospite influenza la ritenzione della fase liquida, la mobilità degli ioni, la stabilità meccanica, la processabilità e la compatibilità con le superfici elettrodiche (Figura 2.12).

Tra le matrici più studiate rientrano i polieteri, il poliacrilonitrile, il polimetilmetacrilato, il polivinilidenfluoruro e il copolimero poli(vinilidenfluoruro-co-esafluoropropilene), indicato come PVDF-HFP.
Sono stati inoltre studiati policarbonati, poliacrilati, poliuretani e reti polimeriche funzionalizzate.
La scelta della matrice dipende dal compromesso desiderato tra assorbimento dell'elettrolita, conducibilità ionica, resistenza meccanica, stabilità termica e stabilità elettrochimica.
I polieteri costituiscono un riferimento storico per gli elettroliti polimerici grazie alla presenza di ossigeni eterei, che possono coordinare gli ioni litio.
Le matrici a base di PAN sono invece apprezzate per la stabilità dimensionale e la capacità di formare membrane compatte. PMMA, PVDF e PVDF-HFP sono ampiamente utilizzati nei GPE per la processabilità, la resistenza chimica e la capacità di assorbire la fase elettrolitica. Le proprietà effettive dipendono comunque dalla composizione complessiva del sistema, dal sale di litio, dal solvente e dal grado di reticolazione [40] [37].

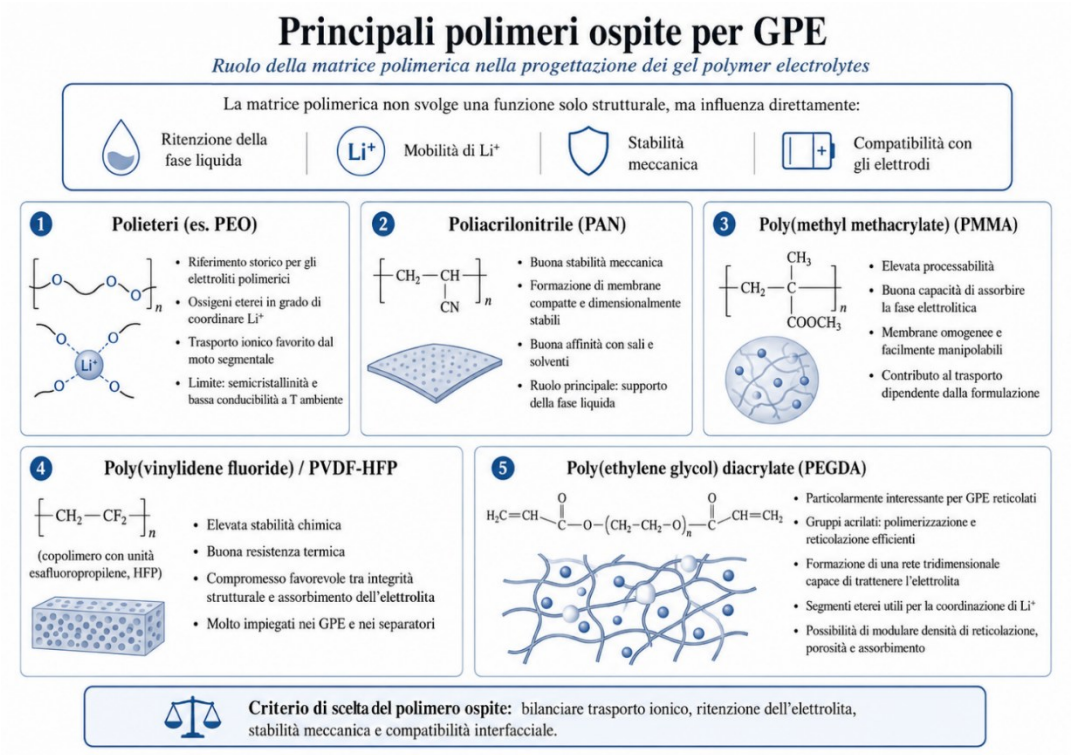


Figura 2.12: Schema comparativo delle principali matrici polimeriche impiegate nei gel polymer electrolytes (GPE), con riferimento alle proprietà rilevanti per la ritenzione della fase liquida, il trasporto degli ioni Li^+, la stabilità meccanica e la compatibilità interfacciale. Elaborazione propria.

2.2.3.3. Criticità aperte e prospettive

Lo sviluppo dei GPE è ancora limitato dal compromesso tra conducibilità ionica e stabilità meccanica: un maggiore contenuto di fase liquida favorisce il trasporto ionico, ma può ridurre l'integrità e la stabilità dimensionale della rete polimerica.
Nelle batterie al litio metallico, i GPE possono migliorare il contatto interfacciale e favorire una distribuzione più uniforme del flusso di Li^+, senza tuttavia impedire la formazione di depositi porosi o dendritici. Le prestazioni dipendono pertanto dall'ottimizzazione congiunta di conducibilità ionica, numero di trasporto del litio, stabilità riduttiva, proprietà meccaniche e stabilità dell'interfase durante i processi di deposizione e dissoluzione.
Restano inoltre critiche la riproducibilità delle formulazioni, l'uniformità della polimerizzazione e la scalabilità dei processi produttivi.

3. Materiali d'interesse e metodi sperimentali

Il presente capitolo descrive i materiali impiegati, le procedure di preparazione degli elettroliti e le tecniche di caratterizzazione utilizzate. L'impostazione sperimentale è stata progettata per valutare prevalentemente l'effetto del contenuto di AMPS, mantenendo nominalmente costanti il rapporto tra fase liquida e frazione polimerica, la composizione dell'elettrolita liquido e i parametri di fotoreticolazione.
Sono state preparate tre formulazioni, indicate come PA0, PA10 e PA20, caratterizzate dallo stesso rapporto nominale 90:10 in massa tra fase liquida e frazione polimerica e differenziate dal contenuto di AMPS, pari rispettivamente a 0, 10 e 20% in massa della frazione polimerica. Questa impostazione consente di analizzare l'influenza del co-monomero sulle proprietà del sistema. Alle concentrazioni più elevate, tuttavia, l'aumento del contenuto nominale di AMPS può modificare anche la solubilità, l'omogeneità della miscela precursore e l'efficienza della fotoreticolazione. Tali effetti devono pertanto essere considerati nell'interpretazione dei risultati.

3.1. Materiali

I materiali sono stati selezionati in funzione del ruolo svolto nel sistema: un oligomero bifunzionale come formatore della rete, un co-monomero ionico come variabile di progetto, una coppia di solventi carbonati con un sale di litio come fase di trasporto, e un fotoiniziatore radicalico compatibile con la sorgente di irraggiamento. (Tabella 3.1)

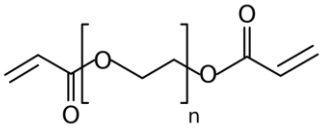
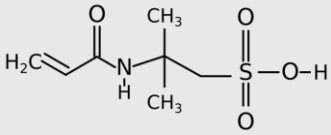
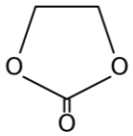
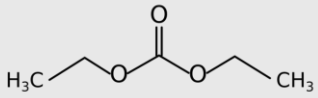
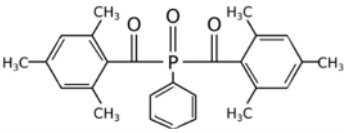
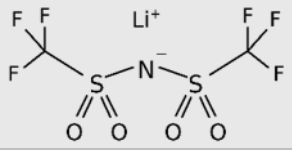
Il poli(etilenglicole) diacrilato (PEGDA, Mn = 575 g mol^{-1}) costituisce il formatore della rete. La scelta risponde a due requisiti: la bifunzionalità acrilica alle estremità della catena consente la reticolazione per via radicalica, con formazione di un reticolo tridimensionale; lo scheletro a base di unità etilenossidiche contiene ossigeni eterei in grado di coordinare lo ione litio, favorendo la compatibilità tra rete e fase elettrolitica e la conduzione ionica. Il PEGDA è stato essiccato sottovuoto (Glass Oven B-585, Büchi) a 40 °C per 1 ora, a una pressione residua di circa 10 mbar, in presenza di setacci molecolari, quali le zeoliti, al fine di rimuovere l'umidità residua.

L'acido 2-acrilammido-2-metilpropansolfonico (AMPS, Mn = 207,25 g mol^{-1}) è il co-monomero funzionale oggetto dello studio. Si tratta di un monomero acrilammidico monofunzionale recante un gruppo solfonico fortemente polare, introdotto con l'obiettivo di modificare l'ambiente ionico della matrice e favorire il trasporto dello ione litio. La sua natura monofunzionale comporta che la copolimerizzazione con il PEGDA riduca la funzionalità media del sistema reattivo: questo aspetto, discusso nei capitoli di risultati, è parte integrante dell'effetto compositivo indagato. Trattandosi di un solido igroscopico, l'AMPS è stato essiccato sottovuoto (Glass Oven B-585, Büchi; pressione ≈ 5 mbar, alla temperatura di 80 °C per un intervallo compreso tra 4 e 5 ore) prima dell'introduzione in glovebox, al fine di rimuovere l'umidità adsorbita.

La fase liquida è costituita da una soluzione 1 M di bis(trifluorometansolfonil)immide di litio (LiTFSI, Mn = 287,09 g mol^{-1}) in una miscela di etilencarbonato (EC, Mn = 88,06 g mol^{-1}) e dietilcarbonato (DEC, Mn = 118,13 g mol^{-1}). La combinazione dei due solventi risponde alla complementarità discussa nel par 2.2.1: l'EC, dotato di costante dielettrica elevata, promuove la dissociazione del sale, mentre il DEC ne compensa la viscosità garantendo un'adeguata mobilità ionica.

Come fotoiniziatore radicalico è stato impiegato l'ossido di fenil-bis(2,4,6 trimetilbenzoil) fosfina (Irgacure 819, Mn = 418,46 g mol^{-1}), un fotoiniziatore di tipo I che per scissione omolitica genera radicali fosfinoilici ad elevata reattività. La scelta è motivata dalla banda di assorbimento ben accoppiata con l'emissione a 365 nm della sorgente impiegata.

Tabella 3.1: Reagenti impiegati nella preparazione degli elettroliti gel polimerici

Reagente	Nome esteso	Ruolo	Struttura chimica
PEGDA 575	Polietilenglicole diacrilato	Monomero bifunzionale reticolante	
AMPS	Acido 2-acrilammido-2-metil-1-propansolfonico	Comonomero acrilico funzionalizzato con gruppi solfonici	
EC	Carbonato di etilene	Solvente carbonatico polare ciclico	
DEC	Carbonato di dietile	Co-solvente carbonatico lineare	
IRGACURE 819	(Bis(2,4,6-trimetilbenzoyl)fenilfosfina ossido)	Fotoiniziatore radicalico di tipo I	
LiTFSI	Bis(trifluorometansolfonil) immide di litio) 1 M in ED	Sale conduttivo/ fonte di ioni Li+	

3.1.1. Componenti forniti

La produzione degli elettrodi non rientra tra le attività sperimentali di questa tesi, che si concentra sulla formulazione e sulla caratterizzazione dell'elettrolita.
Come elettrodo negativo sono stati impiegati dischi di litio metallico (Chemetall) del diametro di 15 mm e dello spessore medio di 620 µm, già disponibili presso il laboratorio. Gli elettrodi positivi a base di $LiFePO_4$ (LFP) sono stati ricavati da un rotolo commerciale pre-coated su collettore di alluminio, acquistato da COMAU presso CIDEcell. I dischi catodici presentano un diametro di 12 mm e un carico di materiale attivo di circa 2 mg cm^{-2}.

3.2. Preparazione elettrolita liquido

La fase liquida degli elettroliti gel (di seguito indicata come EDL) è stata preparata in glovebox, in atmosfera di argon (UNIlab Plus, MBraun; O_2 e H_2O < 0,5 ppm), sciogliendo LiTFSI in concentrazione 1 M in una miscela EC:DEC in rapporto 1:1 in massa (w/w), (Figura 3.1).
La soluzione è stata mantenuta in agitazione magnetica fino a completa dissoluzione del sale.



Figura 3.1: Glovebox utilizzata durante la preparazione e assemblaggio delle celle

3.3. Preparazione degli elettroliti GPE

Sono state studiate tre formulazioni, indicate come PA0, PA10 e PA20, dove la sigla PA identifica il sistema PEGDA-AMPS e il numero esprime il contenuto di AMPS in percentuale in peso rispetto alla frazione polimerica (0, 10 e 20 wt%). In tutte le formulazioni la fase liquida (EDL) costituisce il 90 wt% della massa totale (rapporto 90:10 wt% liquido:polimero); il fotoiniziatore Irgacure 819 è stato aggiunto nella misura del 5 wt% rispetto al peso della frazione polimerica.
L'intera preparazione è stata condotta in glovebox, in atmosfera di argon (UNIlab Plus, MBraun; O_2 e H_2O < 0,5 ppm), essendo la polimerizzazione radicalica inibita dall'ossigeno. Per le formulazioni PA10 e PA20, l'AMPS, unico componente solido della frazione monomerica, è stato dapprima disciolto nell'EDL sotto agitazione magnetica per 15 minuti, così da garantirne la completa dissoluzione nel mezzo a più elevata polarità prima dell'aggiunta dell'oligomero; è stato quindi aggiunto il PEGDA, mantenendo l'agitazione per ulteriori 5 minuti.
Per la formulazione PA0, priva di co-monomero, il PEGDA è stato disciolto direttamente nell'EDL nelle medesime condizioni. In tutti i casi il fotoiniziatore è stato aggiunto per ultimo,

con 3 minuti di miscelazione, in modo da ridurre al minimo il tempo di esposizione alla luce della formulazione fotosensibile completa.
A titolo rappresentativo, per una membrana di massa nominale 0,7 g della formulazione PA10, la soluzione precursore è stata preparata a partire da 0,063 g di PEGDA, 0,007 g di AMPS, 0,63 g di EDL e 0,0035 g di fotoiniziatore.
La soluzione precursore è stata depositata mediante micropipetta su un supporto in silicone e irraggiata per 7 minuti con una sorgente UV-A portatile (DARKDAWN; λ = 365 nm, potenza nominale 10 W) posizionata a 5 cm dal supporto, come illustrato in Figura 3.2), fino a completa reticolazione.



Figura 3.2: Torcia UV-A portatile DARKDAWN

3.4. Assemblaggio delle celle

Le celle sono state assemblate all'interno della glovebox in atmosfera di argon, mantenendo il contenuto di O_2 e H_2O al di sotto di 0,5 ppm. Sono state utilizzate celle da test ECC-Std, costituite da una base e da un pistone in acciaio inossidabile, da un inserto in PEEK per garantire la concentricità dei componenti e da una molla per l'applicazione della pressione di contatto (Figura 3.3.
La membrana di elettrolita gel polimerico ha svolto simultaneamente la funzione di elettrolita e di separatore, impedendo il contatto diretto tra gli elettrodi e consentendo il trasporto degli ioni litio all'interno della cella.
Uno schema rappresentativo degli step di preparazione è riportato di seguito, in Figura 3.4.

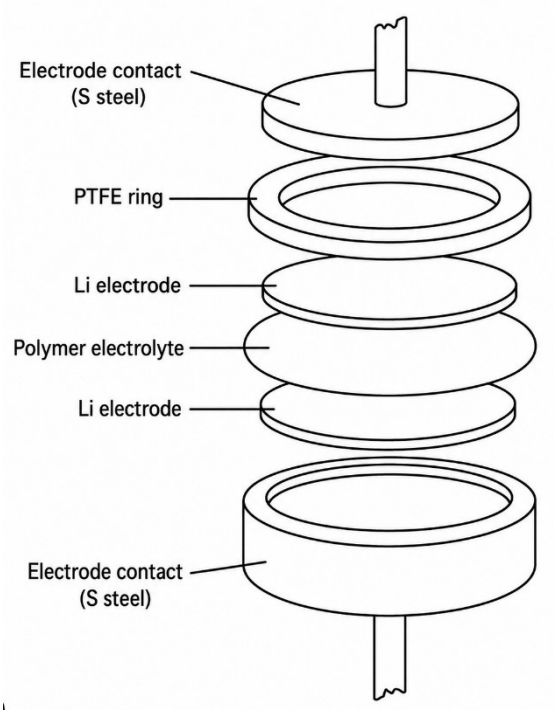


Figura 3.3: Rappresentazione della configurazione di cella utilizzata per il presente lavoro



Figura 3.4: Schema rappresentativo della preparazione delle membrane GPE

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state condotte su quattro configurazioni di cella, ciascuna scelta in modo da isolare il contributo di interesse; le configurazioni e le rispettive prove sono riassunte in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: Schematizzazione delle diverse configurazioni di cella, divise per caratterizzazione finale

Configurazione	Elettrodo di lavoro	Controelettrodo	Caratterizzazione	Motivazione della geometria
SS|GPE|SS	Acciaio inox	Acciaio inox	Conducibilità ionica (EIS)	Elettrodi bloccanti: isola la risposta del solo elettrolita
Li|GPE|Li	Litio	Litio	Stabilità interfacciale nel tempo; prove di *plating e stripping*; numero di trasporto (Bruce-Vincent)	Cella simmetrica: isola il contributo dell'interfaccia Li/GPE ed espone l'elettrolita a cicli ripetuti di deposizione e dissoluzione
SS|GPE|Li	Acciaio inox	Litio	Finestra di stabilità elettrochimica (LSV)	Elettrodo bloccante come lavoro; il litio fissa il riferimento di potenziale
Li|GPE|LFP	LFP	Litio	Ciclazione galvanostatica; rate capability	Cella completa: prestazioni in condizioni operative

Al fine di disporre di un riferimento per la valutazione delle prestazioni delle celle contenenti i GPE, è stata assemblata anche una cella Li|GF|LFP utilizzando un separatore in fibra di vetro (*glass fiber*) impregnato con 600 µL dell'elettrolita liquido EDL. La cella era costituita da un disco di litio metallico come elettrodo negativo e dallo stesso elettrodo commerciale a base di LFP impiegato nelle celle con GPE. La prova è stata utilizzata al fine di ottenere un riferimento sperimentale delle prestazioni del catodo commerciale durante la ciclazione galvanostatica.

3.5. Caratterizzazioni chimico-fisiche

3.5.1 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) consente di identificare i gruppi funzionali presenti in un materiale attraverso l'assorbimento della radiazione infrarossa associato ai modi vibrazionali delle molecole. Un modo vibrazionale è attivo nell'infrarosso quando la vibrazione determina una variazione del momento di dipolo della molecola: di conseguenza, i diversi gruppi funzionali assorbono a specifici numeri d'onda, fornendo informazioni sulla composizione chimica del campione. Nella modalità ATR il fascio infrarosso subisce riflessione interna totale all'interno di un cristallo ad alto indice di rifrazione; in corrispondenza dell'interfaccia cristallo–campione si genera un'onda evanescente, capace di penetrare per una profondità limitata nel materiale analizzato, una configurazione particolarmente adatta all'analisi di gel e membrane polimeriche (Figura 3.5).

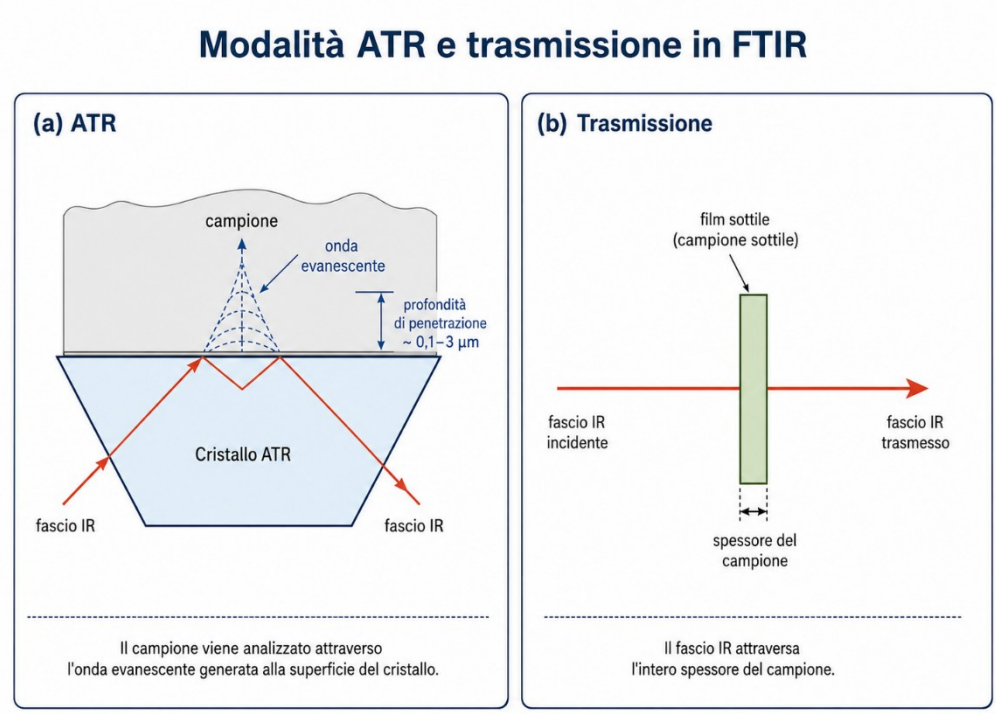


Figura 3.5: Rappresentazione schematica delle modalità di acquisizione FTIR in ATR e in trasmissione: nel primo caso l'assorbimento è rilevato tramite l'onda evanescente generata al cristallo ATR, mentre nel secondo il fascio IR attraversa direttamente il campione. Elaborazione propria.

Nel presente lavoro le analisi sono state eseguite con spettrometro Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific) nell'intervallo di numeri d'onda 400-4000 cm^{-1}, acquisendo lo spettro di fondo all'inizio di ciascuna sessione di misura ed eseguendo, per ogni campione, tre acquisizioni ripetute a verifica della ripetibilità.
La polvere di AMPS puro e le membrane fotoreticolate PA0, PA10 e PA20 sono state analizzate in modalità ATR, con cristallo di diamante. Per il monitoraggio della fotopolimerizzazione si è invece operato in modalità di trasmissione: il film di formulazione, steso mediante applicatore manuale, è stato analizzato dopo intervalli crescenti di esposizione UV, da 0 s, corrispondente al precursore non irraggiato, fino a 7 minuti, riprendendo l'irraggiamento dopo ciascuna acquisizione fino al tempo di esposizione successivo. Lo stesso film è stato utilizzato per l'intera serie temporale, riducendo la variabilità associata alla deposizione manuale del campione. Poiché lo spessore del film può comunque modificarsi durante l'irraggiamento, le bande analizzate sono state normalizzate rispetto alla banda carbonilica di riferimento centrata a circa 1736 cm^{-1}. I confronti sono stati pertanto condotti considerando l'evoluzione relativa delle bande associate alla fotopolimerizzazione. La comparazione tra formulazioni diverse è stata invece condotta sull'evoluzione relativa delle bande.
Lo spettro dell'AMPS puro ha costituito il riferimento per l'identificazione delle bande caratteristiche del co-monomero; l'analisi delle serie acquisite sui precursori ha permesso di seguire la variazione delle bande associate ai doppi legami acrilici durante la fotopolimerizzazione. Il confronto finale tra gli spettri delle membrane fotoreticolate, quello dell'AMPS puro e quello della formulazione priva di co-monomero (PA0) ha infine consentito di verificare la presenza delle bande caratteristiche dell'AMPS nelle membrane.

3.5.2. Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica, TGA, consente di seguire la variazione di massa di un campione sottoposto a un programma termico controllato. Le perdite di massa possono essere associate, in funzione della temperatura e dell'atmosfera di prova, all'evaporazione di componenti volatili e alla decomposizione dei componenti organici o della matrice polimerica.
Le misure sono state effettuate mediante analizzatore termogravimetrico TG 209 F3 Tarsus (Netzsch), (Figura 3.6 e Figura 3.7).
I campioni, di massa pari a circa 10 mg, sono stati inseriti in crogioli aperti di allumina con volume di 85 µl e l'analisi è stata condotta in atmosfera di azoto.
Il programma termico prevedeva il riscaldamento da 25 a 800 °C con una rampa di 20 °C min^{-1}.
Oltre alla curva di variazione della massa, è stata analizzata anche la curva DTG, ottenuta come derivata della perdita di massa rispetto alla temperatura. La curva DTG è stata utilizzata per individuare le temperature corrispondenti alla massima velocità di perdita di massa nei diversi eventi termici (Figura 3.8).

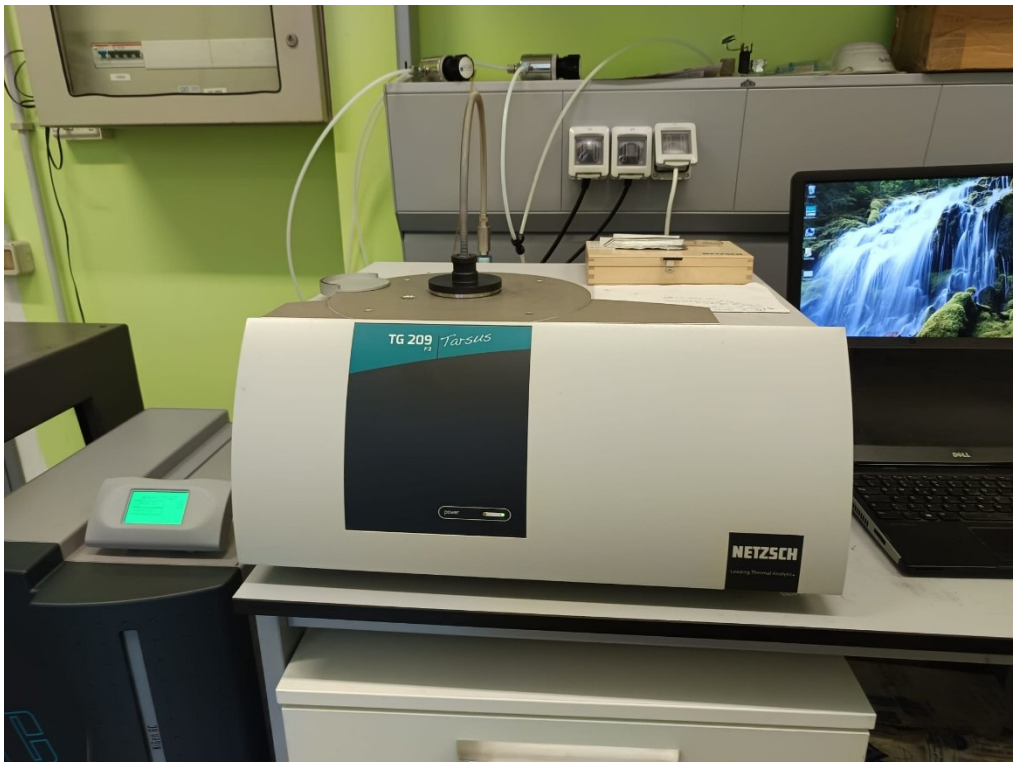


Figura 3.6: Analizzatore termogravimetrico TG 209 F3 Tarsus (Netzsch)

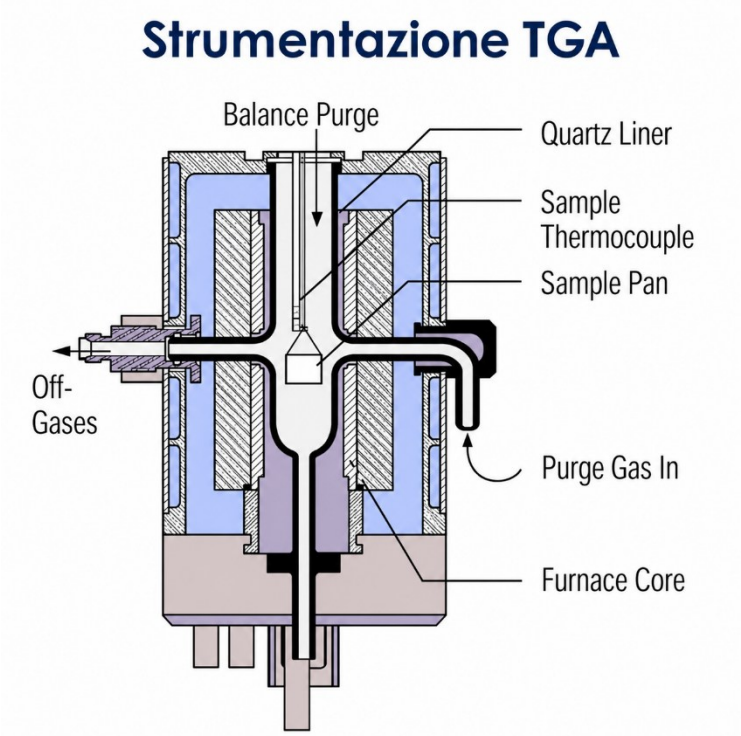


Figura 3.7: Rappresentazione dello strumento termogravimetrico

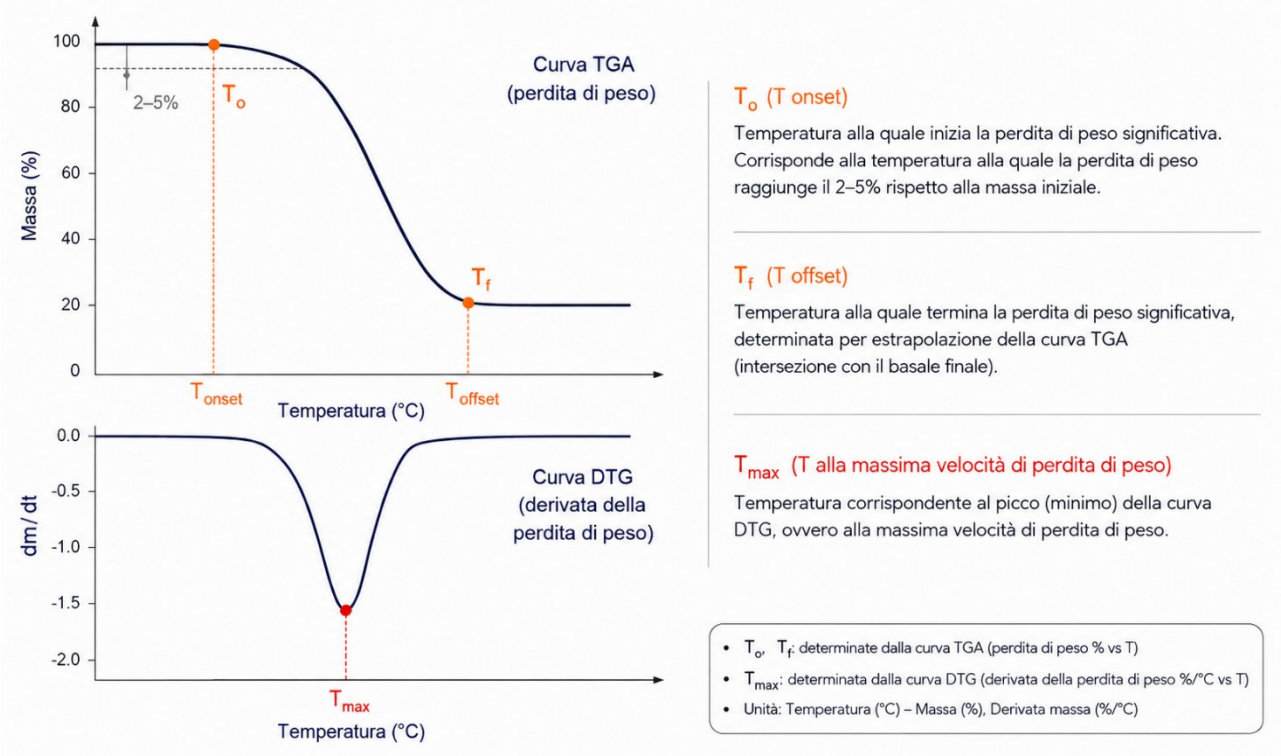


Figura 3.8: Rappresentazione dei principali punti caratteristici di una curva TGA

3.5.3. Prove di compressione

Le proprietà meccaniche delle membrane sono state valutate mediante prove di compressione non vincolata. In questa configurazione, il provino viene deformato tra due piatti a velocità costante, registrando la forza in funzione dello spostamento.
Lo sforzo e la deformazione nominali sono calcolati rispettivamente come:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{1.6}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} \tag{1.7}$$

dove F è la forza applicata, A_0 è l'area iniziale della sezione trasversale, Δh è la variazione di altezza e h_0 l'altezza iniziale del provino.
Le prove sono state eseguite mediante dinamometro QTest/10 Elite (MTS Systems), utilizzando il software TestWorks 4.
I provini sono stati ottenuti per fotoreticolazione della formulazione all'interno di uno stampo cilindrico in silicone, con diametro di 10 mm e altezza media di circa 5 mm. Il contatto iniziale tra puntale e campione è stato definito da una soglia di forza di 5 gf; la compressione ha quindi imposto uno spostamento di 5 mm a velocità costante della traversa pari a 0,16 mm s^{-1}, con acquisizione dei dati a 100 Hz e successivo filtraggio passa-basso (frequenza di taglio 20 Hz).
Il modulo di compressione è stato ricavato dalla pendenza del tratto lineare iniziale della curva sforzo-deformazione nominale e lo sforzo massimo è stato determinato come valore massimo raggiunto dalla curva durante la prova (Figura3.9).

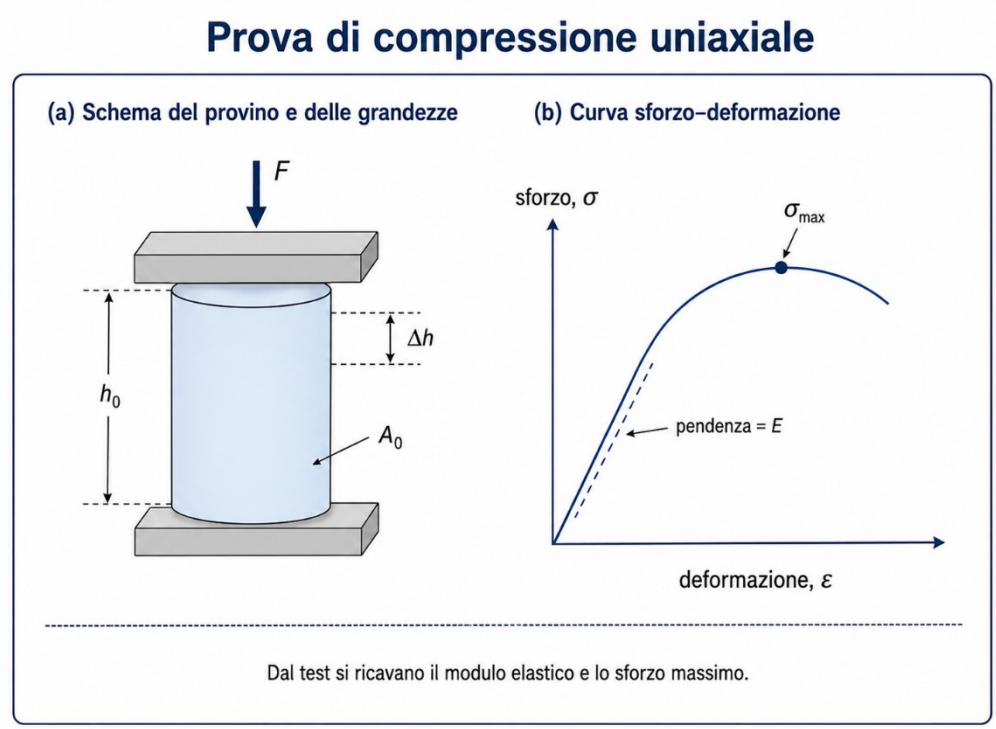


Figura 3.9: Schema della prova di compressione uniassiale e della corrispondente curva sforzo-deformazione, utilizzata per la determinazione del modulo di compressione e dello sforzo massimo

3.5.4. Fotoreologia

La fotoreologia consente di monitorare in tempo reale l'evoluzione delle proprietà viscoelastiche di una formulazione durante la fotoreticolazione. In una prova oscillatoria, il campione viene sottoposto a una deformazione sinusoidale di piccola ampiezza. La risposta dello sforzo viene scomposta in una componente in fase con la deformazione, associata al modulo conservativo G', e in una componente sfasata di 90°, associata al modulo dissipativo G''.
Il modulo G' descrive la componente elastica della risposta e l'energia immagazzinata dal materiale, mentre G'' descrive la componente viscosa e l'energia dissipata.
Prima della reticolazione prevale generalmente il contributo viscoso, mentre durante la formazione della rete polimerica aumenta il contributo elastico.
In questo lavoro il *gel point* è stato assunto operativamente in corrispondenza del *crossover* tra G' e G'', secondo il criterio sperimentale adottato per seguire la formazione della rete reticolata [42].
Le prove sono state condotte con reometro rotazionale MCR 302 (Anton Paar), in configurazione piatto-piatto (D-PP25) con distanza tra i piatti di 0,3 mm, applicando una deformazione oscillatoria dell'1%, scelta in modo da limitare la perturbazione del campione durante la reticolazione a 10 Hz, nel regime di viscoelasticità lineare, e acquisendo un punto al secondo, (Figura 3.10). Il campione è stato depositato sul piatto inferiore in quarzo e irradiato dal basso attraverso quest'ultimo mediante una sorgente a vapori di mercurio-xeno collegata in fibra ottica (LC8 LIGHTNINGCURE, Hamamatsu), accesa 60 secondi dopo l'inizio dell'acquisizione reologica. Poiché la sorgente e la geometria di irraggiamento differiscono da quelle impiegate per la produzione delle membrane, il confronto tra le due condizioni sperimentali è da intendersi in senso qualitativo.



Figura 3.10: Reometro rotazionale MCR 302 (Anton Paar)

3.5.5. Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

La microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo, FESEM, permette di analizzare la morfologia superficiale di un campione attraverso la scansione della superficie con un fascio elettronico focalizzato. L'interazione tra il fascio e il materiale genera diversi segnali, tra cui gli elettroni secondari, utilizzati principalmente per ottenere informazioni sulla topografia superficiale.
Le osservazioni sono state condotte mediante microscopio FESEM Zeiss Merlin.
Le immagini sono state acquisite utilizzando una tensione di accelerazione di 5,00 kV, un rivelatore InLens e una corrente di sonda pari a 130 pA.
Le membrane sono state preparate e fotoreticolate in glovebox e successivamente trasferite all'esterno in un contenitore chiuso ermeticamente, al fine di limitarne l'esposizione all'ambiente atmosferico prima dell'analisi. Prima dell'osservazione, i campioni sono stati metallizzati mediante deposizione di uno strato di platino.
L'analisi è stata eseguita sulla superficie delle membrane, a diversi ingrandimenti.

3.6. Caratterizzazioni elettrochimiche

3.6.1. Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica, EIS, consente di caratterizzare la risposta elettrica di una cella sottoposta a una perturbazione sinusoidale di piccola ampiezza. In condizioni di linearità, il potenziale applicato e la corrente risultante sono descritti da:

$$V(t)=V_0\sin(\omega t) \quad 1.8$$

$$I(t)=I_0\sin(\omega t+\Phi) \quad 1.9$$

dove Φ è lo sfasamento tra i due segnali.
L'impedenza complessa della cella è definita come il rapporto tra potenziale e corrente e dipende dalla frequenza della perturbazione.
La scansione in frequenza consente di distinguere i contributi associati ai diversi processi elettrochimici.
Nel diagramma di Nyquist, la resistenza del bulk elettrolitico può essere ricavata dall'intercetta ad alta frequenza della curva con l'asse reale, mentre i contributi interfacciali si manifestano generalmente a frequenze inferiori (Figura 3.11). [43]

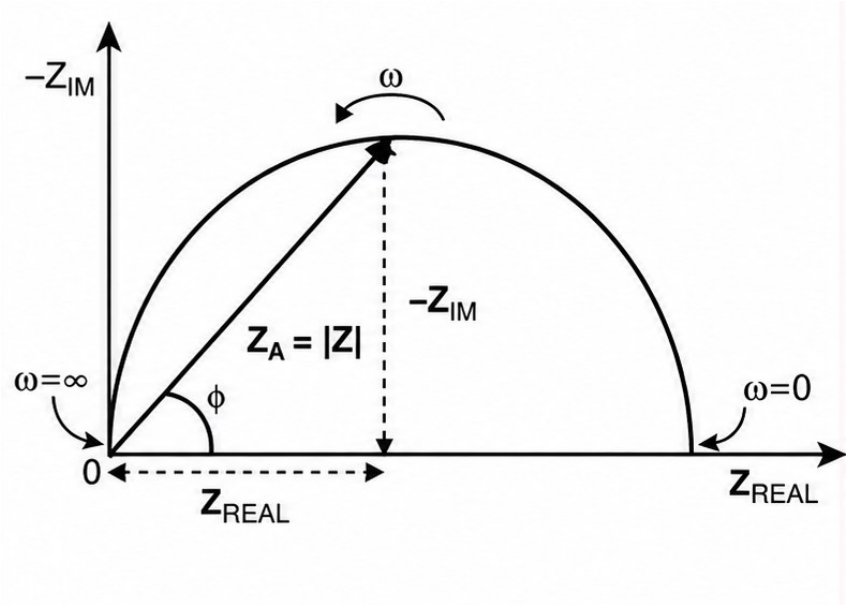


Figura 3.11: Rappresentazione schematica della risposta a un segnale sinusoidale in spettroscopia di impedenza elettrochimica: diagramma di Nyquist dell'impedenza complessa, con indicazione del modulo |Z|, dell'angolo di fase φ e delle componenti reale e immaginaria. Figura tratta da Magar et al. (2021) con modifiche. [44]

La conducibilità ionica è stata calcolata mediante la relazione:

$$\sigma = \frac{s}{Rb \cdot A} \qquad 2.0$$

dove *s* è lo spessore della membrana, R_b è la resistenza del bulk e A, l'area geometrica della membrana.

Lo spessore s impiegato nel calcolo è stato misurato al termine della prova, sulla membrana recuperata dopo l'apertura della cella, mediante spessimetro con risoluzione di 0,1 µm. La misura è stata eseguita a valle della prova, anziché sulla membrana appena preparata, poiché il GPE, deformabile, si assesta sotto il carico applicato dalla molla della cella: lo spessore rilevato dopo lo smontaggio risulta pertanto più rappresentativo di quello effettivo durante la misura di impedenza.
Si è proceduto con le misure, condotte su celle simmetriche SS|GPE|SS mediante potenziostato multicanale VSP3-e (Biologic), applicando un'ampiezza di perturbazione pari a 10 mV nell'intervallo di frequenza compreso tra 1 Hz e 100 kHz, (Figura 3.12).
Le celle sono state inizialmente mantenute a temperatura ambiente e successivamente inserite in una camera climatica MKF56 (Binder), (Figura 3.13).

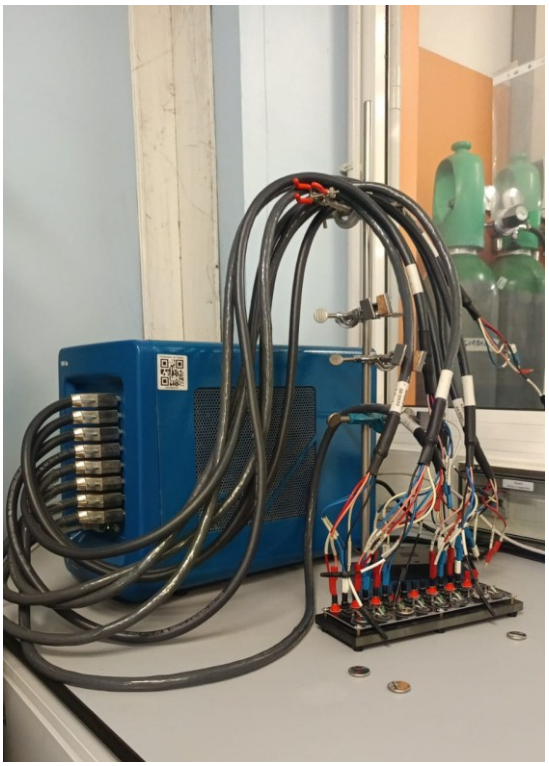


Figura 3.12: Potenziostato multicanale VSP3-e (Biologic)



Figura 3.13: Camera climatica MKF56 (Binder)

Secondo la sequenza termica 20, 30, 40, 50, 60 e nuovamente 20 °C, sono state effettuate le acquisizioni con 6 punti per spettro e per ciascuna formulazione analizzate tre celle indipendenti.
La stessa tecnica è stata utilizzata per monitorare nel tempo la stabilità dell'interfaccia litio-elettrolita in celle simmetriche Li|GPE|Li mantenute a temperatura ambiente.

3.6.2. Determinazione del numero di trasporto del litio

Il numero di trasporto del litio, t_{Li^+}, rappresenta la frazione della corrente ionica totale trasportata dagli ioni Li^+. In un elettrolita contenente più specie ioniche, la corrente complessiva è infatti determinata dal contributo di cationi e anioni.
La determinazione di t_{Li^+} permette quindi di valutare il contributo relativo degli ioni litio al trasporto di carica attraverso il GPE.
Il numero di trasporto è stato determinato mediante il metodo di Bruce-Vincent, che combina una polarizzazione a corrente continua di piccola ampiezza con misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica effettuate prima e dopo la polarizzazione [45]
In una cella simmetrica Li|GPE|Li, l'applicazione di un piccolo gradino di potenziale determina inizialmente il movimento di entrambe le specie ioniche; con il procedere della polarizzazione, la concentrazione degli ioni alle interfacce tende a modificarsi e la corrente diminuisce fino al raggiungimento di un valore stazionario.
In condizioni ideali, il contributo al trasporto associato agli anioni si riduce progressivamente, mentre la corrente residua è principalmente sostenuta dagli ioni Li^+.
La procedura è stata eseguita sulle stesse celle sottoposte alla prova di *plating* e *stripping*, dopo due cicli completi di deposizione e dissoluzione del litio. Il pre-ciclaggio viene effettuato per ottimizzare la bagnabilità e il condizionamento dell'interfaccia Li|GPE, favorendo la stabilizzazione del contatto elettrodo-elettrolita prima della misura del numero di trasporto. Il valore ottenuto deve pertanto essere considerato rappresentativo di un'interfaccia già condizionata e non della condizione iniziale della cella.
Dopo l'operazione, alle celle è stato quindi applicato un potenziale costante di 10 mV, registrando la corrente iniziale I_0 e quella allo stato stazionario I_s; le misure EIS eseguite prima e dopo la polarizzazione hanno fornito le corrispondenti resistenze interfacciali, R_0 e R_s.
Il numero di trasporto è stato infine calcolato mediante la relazione corretta per il contributo delle resistenze interfacciali:

$$t_{Li^+} = \frac{Is \cdot (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 \cdot (\Delta V - I_s R_s)} \qquad 2.1$$

dove ΔV è il potenziale applicato durante la polarizzazione.

3.6.3. Voltammetria a scansione lineare

La voltammetria a scansione lineare (LSV) consiste nella variazione lineare del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro e nella registrazione della corrente risultante.
L'aumento della corrente anodica o catodica può indicare l'avvio di processi di ossidazione o riduzione dei componenti dell'elettrolita. La misura consente quindi di definire una finestra di stabilità elettrochimica (ESW) secondo un criterio di corrente prefissato [46]
Le misure sono state eseguite su celle SS|GPE|Li mediante potenziostato e l'acciaio viene usato come elettrodo di lavoro mentre il litio metallico come controelettrodo e riferimento.
Il potenziale è stato sottoposto a scansione nell'intervallo compreso tra 2,0 e 5,5 V vs Li^+/Li, con velocità di scansione pari a 0,001 V s^{-1}.

Per l'identificazione dell'insorgenza dei processi faradici è stata utilizzata una soglia di densità di corrente pari a 0,005 mA cm^{-2}. Poiché il potenziale iniziale della scansione è 2,0 V, il limite catodico non è stato investigato al di sotto di tale valore. I valori ottenuti per le diverse formulazioni sono riportati e discussi nella sezione dedicata ai risultati.

3.6.4. Plating e Stripping

Le prove di *plating* e *stripping* sono state eseguite su celle simmetriche Li|GPE|Li mediante applicazione alternata di correnti galvanostatiche. Durante la prova, il litio viene alternativamente depositato e disciolto alle due interfacce elettrodo-elettrolita.
La sovratensione registrata riflette il contributo della resistenza ohmica del bulk e delle resistenze associate ai processi interfacciali.
Il protocollo sperimentale è riportato nella Tabella 3.3.

Tabella 3.3: Protocollo di *plating* e *stripping* su celle simmetriche Li|GPE|Li.

Step	Descrizione
1	Riposo a circuito aperto per 1 h
2	Stripping galvanostatico a -0,177mA per 1h
3	Plating galvanostatico a +0,177mA per 1h
4	Ripetizione degli step 2-3 fino a raggiungimento del numero massimo di cicli

La corrente applicata corrisponde a una densità di corrente pari a 0,1 mA cm^{-2}, calcolata considerando l'area dell'elettrodo di litio, avente diametro di 15 mm e area pari a 1,767 cm^2. Ogni semiciclo corrisponde a una capacità areale trasferita di 0,1 mAh cm^{-2}.

3.6.5. Ciclazione galvanostatica e rate capability

La ciclazione galvanostatica consiste nell'applicazione di cicli di carica e scarica a corrente costante entro limiti di potenziale prefissati. La capacità specifica viene calcolata rispetto alla massa di materiale elettrodico attivo, mentre l'efficienza coulombica è definita come il rapporto tra la capacità di scarica e quella di carica dello stesso ciclo.
Le prove sono state condotte su celle Li|GPE|LFP mediante ciclatore galvanostatico multicanale Arbin Instruments, gestito tramite software MITS Pro, Figura(3.14).

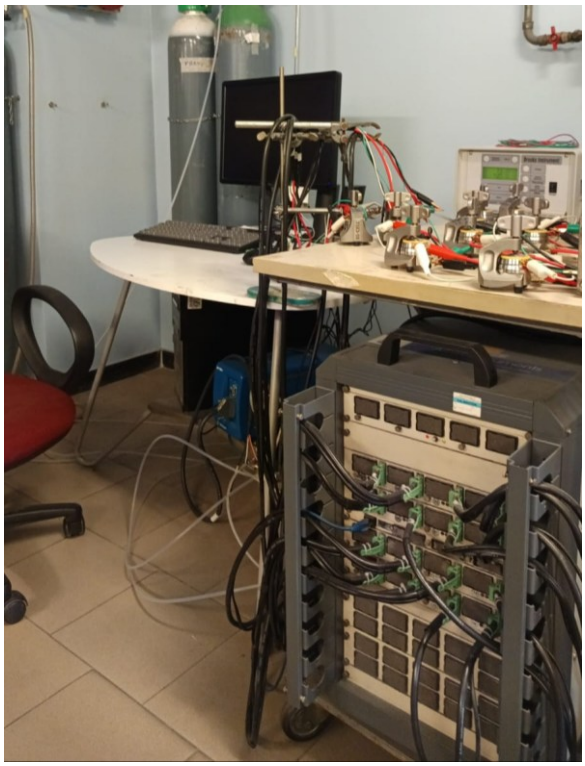


Figura 3.14: Ciclatore con software Arbin's MIT Pro

L'intervallo di potenziale è stato fissato tra 2,5 e 4,2 V vs Li^+/Li, con acquisizione dei dati ogni 30 s. Per la ciclazione galvanostatica prolungata, le tre formulazioni PA0, PA10 e PA20 sono state sottoposte al protocollo riportato in Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Protocollo di ciclazione galvanostatica prolungata.

Step	Descrizione
1	Riposo a circuito aperto per 5 h
2	Carica a corrente costante pari a C/10, corrispondente a 0,0524 mA, fino a 4,2 V
3	Scarica a corrente costante pari a C/10, corrispondente a 0,0524 mA, fino a 2,5 V
4	Ripetizione degli step 2-3 per 80 cicli

Per valutare il comportamento ad alta corrente, si è deciso di optare per un secondo protocollo di ciclazione destinato alla sola formulazione PA10, impiegando una corrente di 1C (523 µA) e mantenendo invariati i limiti di potenziale e per un numero di cicli pari a 100.
Le correnti sono state calcolate a partire dalla capacità teorica del catodo: con un caricamento di LFP di 2 mg cm^{-2} su dischi di diametro 14 mm (area geometrica 1,539 cm^2), la massa teorica di materiale attivo per elettrodo risulta di 3,08 mg, da cui, assumendo una capacità specifica teorica di 170 mAh g^{-1}, una capacità teorica del catodo di 0,523 mAh. Ne derivano una corrente a C/10 di 0,0524 mA e una corrente a 1C di 0,523 mA.

La *rate capability* è stata valutata applicando in sequenza i regimi C/10, C/5, C/2, 1C e nuovamente C/10, mantenendo ciascun regime per cinque cicli; il ritorno finale a C/10 ha permesso di verificare il recupero della capacità dopo l'esposizione alle correnti più elevate (Tabella 3.5).

Tabella 3.5: Protocollo di *rate capability*: blocchi consecutivi di 5 cicli galvanostatici (carica e scarica CC alla medesima corrente, limiti 2,5-4,2 V vs Li^+/Li) a regimi di corrente crescenti, con ritorno finale a C/10 per la verifica della reversibilità.

Regime di corrente	Corrente applicata (mA)	Numero cicli
C/10	0,0524	5
C/5	0,105	5
C/2	0,262	5
1C	0,523	5
C/10	0,0524	5

4. Risultati e discussione

La trattazione che segue raccoglie e discute i risultati ottenuti dalla caratterizzazione degli elettroliti gel polimerici, GPE, a base di PEGDA e AMPS sviluppati nel corso del progetto di tesi. Come descritto nel capitolo precedente, la preparazione delle membrane è stata impostata mantenendo nominalmente costanti il rapporto tra fase liquida e frazione polimerica, la composizione dell'elettrolita liquido e i parametri di fotoreticolazione, mentre il contenuto di AMPS nella frazione polimerica è stato variato tra le formulazioni PA0, PA10 e PA20.
Le tre formulazioni sono state confrontate per valutare l'influenza dell'introduzione e dell'incremento del contenuto nominale di AMPS sulle proprietà della rete polimerica e sul comportamento dell'elettrolita. Tale variazione compositiva può infatti incidere non soltanto sulla presenza dei gruppi solfonici, ma anche sull'omogeneità della formulazione, sull'efficienza della fotoreticolazione e sulla struttura finale del GPE.

La discussione segue il percorso che collega composizione, struttura e prestazioni del materiale. In una prima parte vengono analizzati la formazione della rete fotoreticolata e gli effetti della composizione sulle proprietà chimiche, termiche, meccaniche e morfologiche delle membrane. I risultati ottenuti vengono quindi messi in relazione con le proprietà di trasporto ionico e con la stabilità elettrochimica, considerando in particolare la conducibilità ionica, il numero di trasporto di Li^+ e la finestra di stabilità elettrochimica (ESW).
L'analisi si estende infine al comportamento delle formulazioni in cella, attraverso le prove di *plating* e *stripping* su celle simmetriche Li|GPE|Li e i test di ciclazione galvanostatica su celle Li|GPE|LFP. In questa fase, i risultati elettrochimici vengono integrati con l'analisi morfologica delle membrane e delle interfacce, ove disponibile, allo scopo di mettere in relazione le caratteristiche della rete con la stabilità durante il funzionamento.
L'obiettivo del capitolo non consiste soltanto nell'individuare la formulazione caratterizzata dalle prestazioni più elevate, ma nel comprendere come la variazione del contenuto di AMPS modifichi l'equilibrio tra trasporto ionico, proprietà meccaniche e stabilità elettrochimica.
I risultati delle diverse tecniche vengono pertanto discussi congiuntamente, distinguendo gli andamenti monotoni con la composizione dai comportamenti che se ne discostano e valutando i possibili meccanismi alla base delle prestazioni osservate.

4.1. Caratterizzazioni chimico-fisiche

4.1.1. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

La caratterizzazione infrarossa è stata condotta in due modalità differenti, in funzione dello stato del campione e dell'informazione ricercata.
Le formulazioni liquide precursori sono state analizzate mediante FTIR in trasmissione a diversi tempi di irraggiamento UV, con l'obiettivo di seguire nel tempo l'evoluzione della fotopolimerizzazione attraverso le variazioni delle bande associate ai gruppi acrilici.
Le membrane ottenute dopo fotoreticolazione sono state invece caratterizzate mediante ATR-FTIR, tecnica più adatta all'analisi diretta del campione solido e utilizzata per confrontare la composizione chimica finale delle formulazioni PA0, PA10 e PA20 e verificare la presenza dei contributi riconducibili all'AMPS e alle altre specie dell'elettrolita.
L'analisi ATR-FTIR è stata condotta su tre livelli, come descritto nel paragrafo 3.5.1: lo spettro della polvere di AMPS pura come riferimento per l'identificazione delle bande del co-monomero, il confronto tra le membrane fotoreticolate e tale riferimento per verificarne l'incorporazione, e l'analisi delle bande della fase elettrolitica liquida e del sale.

Tutti gli spettri delle membrane sono stati normalizzati rispetto alla banda dell'etilencarbonato a 1773 cm^{-1}, che nelle tre formulazioni è presente in quantità nominalmente identica e costituisce pertanto un riferimento interno indipendente dal contenuto di co-monomero.

Lo spettro della polvere di AMPS (Figura 4.1) presenta le bande caratteristiche attese dalla struttura molecolare del monomero, riassunte in Tabella 4.1. Le tre funzionalità chimicamente rilevanti sono tutte riconoscibili: il gruppo acrilammidico, con lo stretching N-H a 3236 cm^{-1}, l'ammide I (stretching C=O) a 1663 cm^{-1} e l'ammide II (bending N-H e stretching C-N) a 1547 cm^{-1}; il doppio legame vinilico, con lo stretching C=C coniugato al carbonile a 1611 cm^{-1}; e il gruppo solfonico, con gli stretching asimmetrico e simmetrico S=O a 1232 e 1074 cm^{-1}, cui si aggiungono le vibrazioni scheletriche C-S e le deformazioni del gruppo SO_3 a 830, 764, 621 e 556 cm^{-1}.
La banda a 1371 cm^{-1} è attribuita al bending simmetrico dei metili del gruppo gem-dimetilico, e quella a 2984 cm^{-1} agli stretching C-H alifatici.
Si può osservare che la posizione dello stretching asimmetrico S=O è sensibile allo stato di protonazione del gruppo: nella forma acida libera esso cade a numeri d'onda superiori rispetto al corrispondente sale solfonato, un aspetto rilevante per il confronto con eventuali sviluppi futuri basati sul sale di litio del monomero [47].

Tabella 4.1: Riassunto delle bande caratteristiche attese dalla struttura molecolare dell'AMPS

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3236	stretching N–H, ammide secondaria
2984	stretching C–H alifatico (CH_3, CH_2)
1663	stretching C=O, ammide I
1611	stretching C=C vinilico coniugato
1547	bending N–H / stretching C–N, ammide II
1371	bending simmetrico CH_3, gem-dimetile
1232	stretching asimmetrico S=O (SO_3H)
1074	stretching simmetrico S=O (SO_3H)
830	stretching C-S / rocking CH_2
764	bending S-O
621	deformazione SO_3
556	rocking SO_3

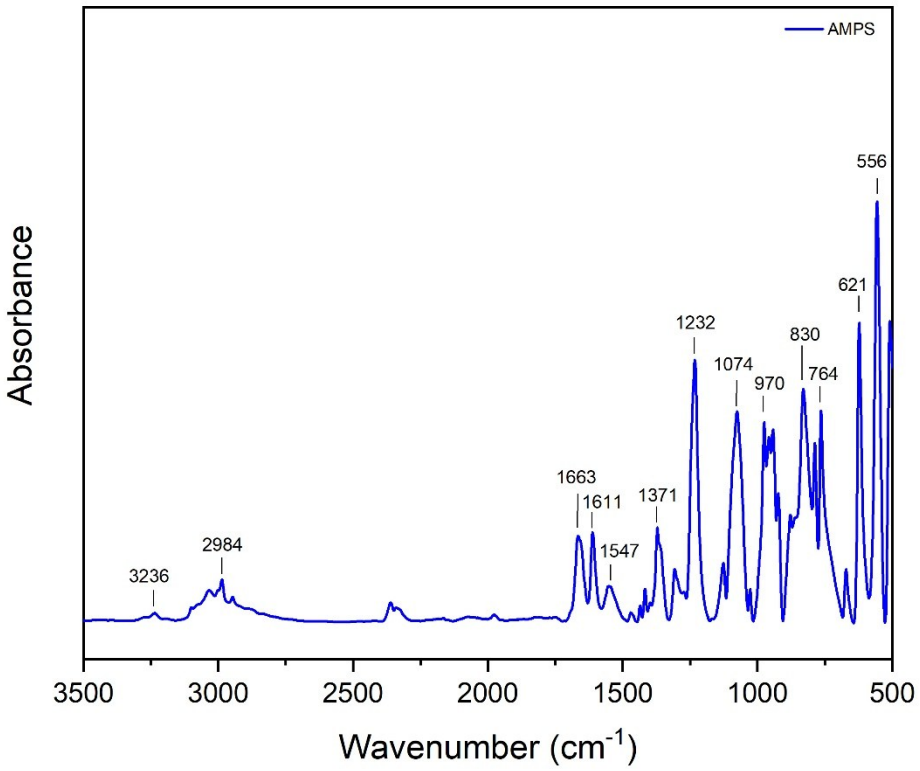


Figura 4.1: Spettro ATR-FTIR della polvere di AMPS pura, con indicazione delle bande caratteristiche.

Passando all'analisi ATR-FTIR delle membrane fotoreticolate, gli spettri di PA0, PA10 e PA20, illustrati in Figura 4.2, mostrano un profilo complessivamente simile e quasi sovrapponibile. Questo comportamento è legato alla presenza della fase elettrolitica liquida, che costituisce circa il 90 wt% della formulazione e determina quindi la maggior parte dei segnali osservati.
Le bande principali sono associate ai solventi EC/DEC, al LiTFSI e alla matrice PEGDA, mentre i contributi dell'AMPS, presente in quantità inferiori, risultano meno intensi e possono essere sovrapposti alle bande degli altri componenti.
Nella regione carbonilica sono presenti due bande ravvicinate, localizzate a circa 1800 e 1773 cm^{-1}, segnali attribuiti allo stretching del gruppo carbonilico dell'etilene carbonato e alla relativa risonanza di Fermi.
La banda intorno a 1736 cm^{-1} è attribuita allo stretching del gruppo carbonilico del DEC, sovrapposto al contributo del gruppo estereo del PEGDA.
A circa 1480 e 1454 cm^{-1} sono invece indicizzabili picchi relativi principalmente alle deformazioni dei gruppi CH_2 presenti nei solventi organici e nella matrice polimerica.
Nella regione compresa tra circa 1400 e 1000 cm^{-1} si osservano diversi segnali riconducibili alla fase elettrolitica: intorno a 1350 cm^{-1} si trova il picco compatibile con lo stretching asimmetrico dei gruppi SO_2 dell'anione $TFSI^{-1}$, mentre quelli intorno a 1282, 1226 e 1158 cm^{-1} possono essere associati ad altri modi vibrazionali dell'anione, a cui si sovrappongono contributi dei gruppi del PEGDA e dei solventi carbonatici [48]. Il segnale intenso osservato a circa 1068 cm^{-1} è presente in tutte le membrane, inclusa PA0, e non può pertanto essere attribuito in modo specifico all'AMPS. Esso è assegnato prevalentemente alla sovrapposizione tra i modi di stretching C-O-C/C-O della componente PEGDA e il modo di stretching asimmetrico S-N-S dell'anione $TFSI^-$, generalmente osservato nella regione 1058-1060 cm^{-1}.

Anche la regione compresa tra circa 1000 e 700 cm^{-1} presenta diversi contributi sovrapposti (Figura 4.3). Nei tre spettri ATR-FTIR sono osservabili segnali a circa 970, 916, 773 e 716 cm^{-1}. Le bande a 970 e 916 cm^{-1} sono compatibili con modi vibrazionali dei solventi carbonatici, mentre i segnali a 773 e 716 cm^{-1} possono essere associati a vibrazioni dell'anello carbonatico dell'EC, comprendenti contributi di deformazione e di ring breathing. Tali vibrazioni sono state riportate in letteratura come sensibili all'ambiente di coordinazione del carbonato e all'interazione con Li^+ [49]
La loro presenza nelle membrane conferma quindi qualitativamente la ritenzione della fase carbonatica nella rete polimerica e suggerisce la permanenza di interazioni tra EC e Li^+ dopo la fotoreticolazione. Tuttavia, di un confronto quantitativo con riferimenti contenenti EC libero e coordinato, le differenze osservate tra PA0, PA10 e PA20 non possono essere utilizzate per determinare quantitativamente il grado di coordinazione del litio.
Nel complesso, gli spettri ATR-FTIR indicano che i solventi carbonatici e il LiTFSI rimangono presenti nella fase elettrolitica confinata all'interno della rete polimerica la distribuzione dell'AMPS nella membrana.

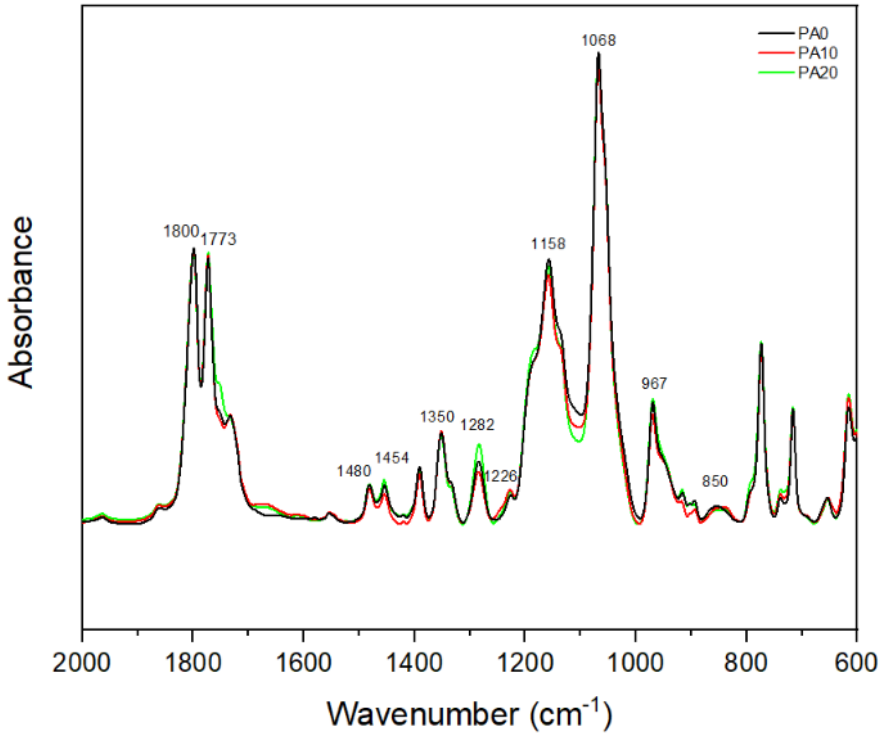


Figura 4.2: Spettri FTIR di PA0, PA10 e PA20 nella regione 2000-600 cm^{-1}

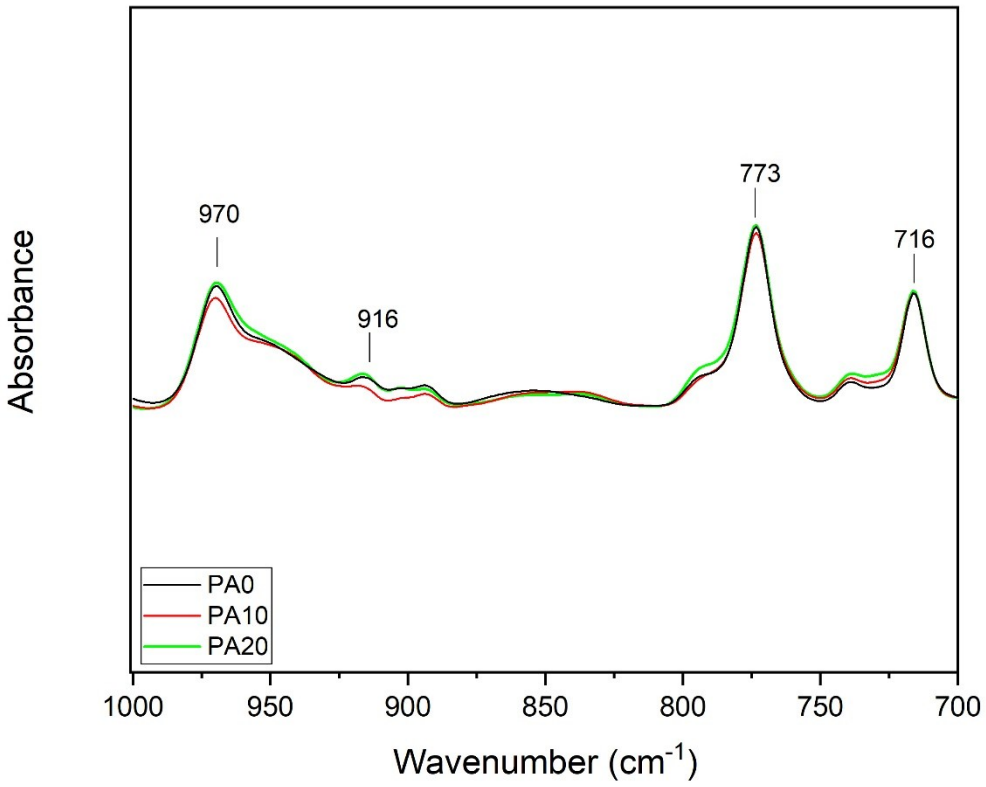


Figura 4.3: Ingrandimento degli spettri FTIR di PA0, PA10 e PA20 nella regione 1000-700 cm^{-1}

L'identificazione del co-monomero viene quindi approfondita attraverso il confronto con lo spettro dell'AMPS puro nella regione 1800-1500 cm^{-1} (Figura 4.4). In questa regione, lo spettro dell'AMPS presenta due bande caratteristiche, localizzate a circa 1664 e 1612 cm^{-1}, attribuibili rispettivamente alla vibrazione di amide I e allo stretching del doppio legame C=C acrilammidico. Entrambe le bande risultano assenti, entro il rumore di fondo, nello spettro di PA0, mentre sono riproducibili negli spettri delle membrane contenenti AMPS, PA10 e PA20. [50]
La banda a 1664 cm^{-1}, associata al gruppo ammidico che non partecipa alla reazione di reticolazione, fornisce un'indicazione della presenza dell'AMPS nelle membrane, quella 1612 cm^{-1} è invece indicativa al doppio legame vinilico coinvolto nella polimerizzazione radicalica.
Il segnale risulta meno intenso nelle membrane rispetto allo spettro dell'AMPS puro, in accordo con il consumo di una parte dei gruppi vinilici durante la fotopolimerizzazione. Esso appare tuttavia più evidente in PA20 rispetto a PA10, nonostante il maggiore contenuto nominale di co-monomero nella formulazione PA20.
Questa osservazione suggerisce qualitativamente una maggiore persistenza di gruppi vinilici non convertiti in PA20, in accordo con la minore conversione osservata durante il monitoraggio FTIR della fotopolimerizzazione e con la maggiore eterogeneità della formulazione associata al superamento del limite di solubilità dell'AMPS nei solventi carbonatici.
Nel complesso, la presenza della banda di amide I conferma la presenza dell'AMPS nelle membrane, mentre la diminuzione della banda a 1612 cm^{-1} rispetto al monomero puro è compatibile con la reazione di una parte dei suoi gruppi vinilici.
Anche in questo caso, poiché il confronto è basato sull'analisi qualitativa degli spettri, questi dati non consentono di determinare quantitativamente la conversione né di distinguere con

certezza la frazione di AMPS reagita da quella eventualmente presente in una fase non reagita.

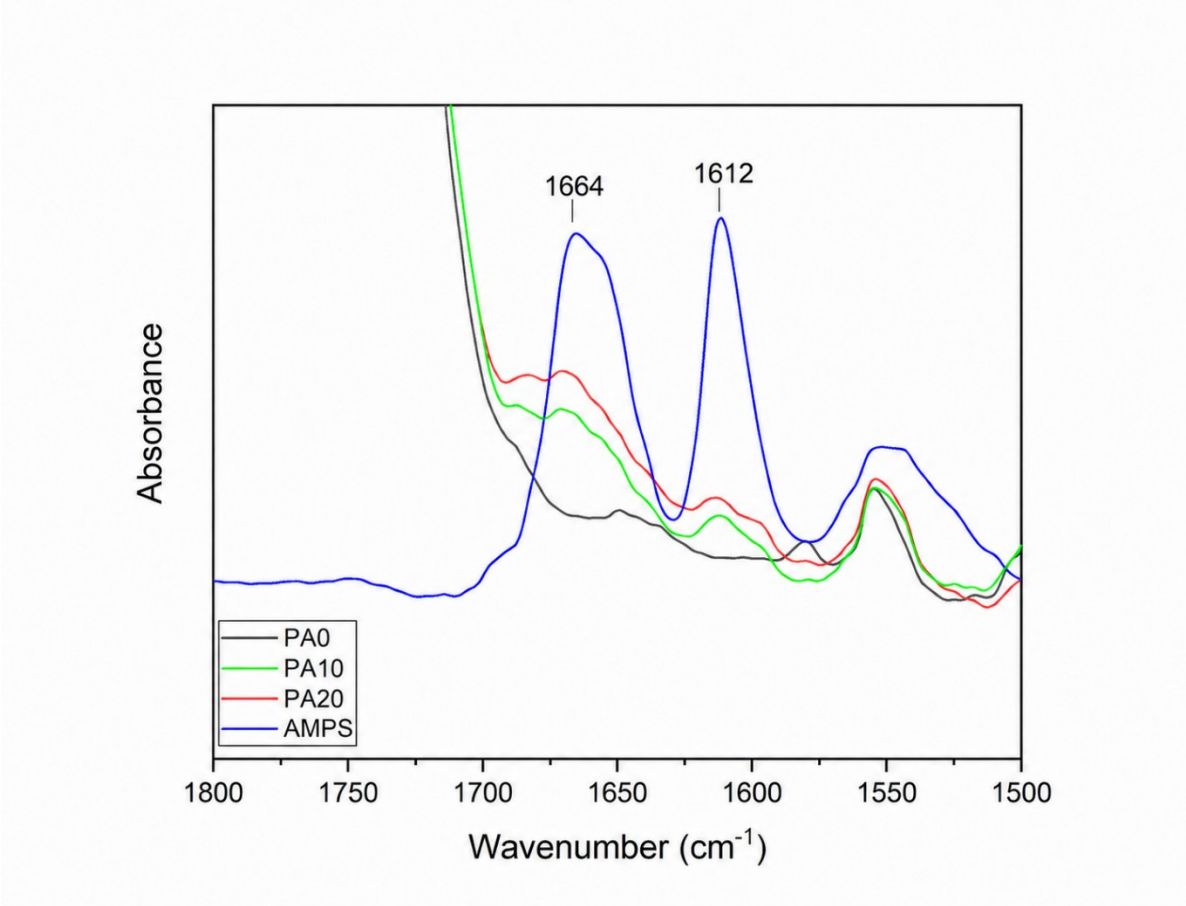
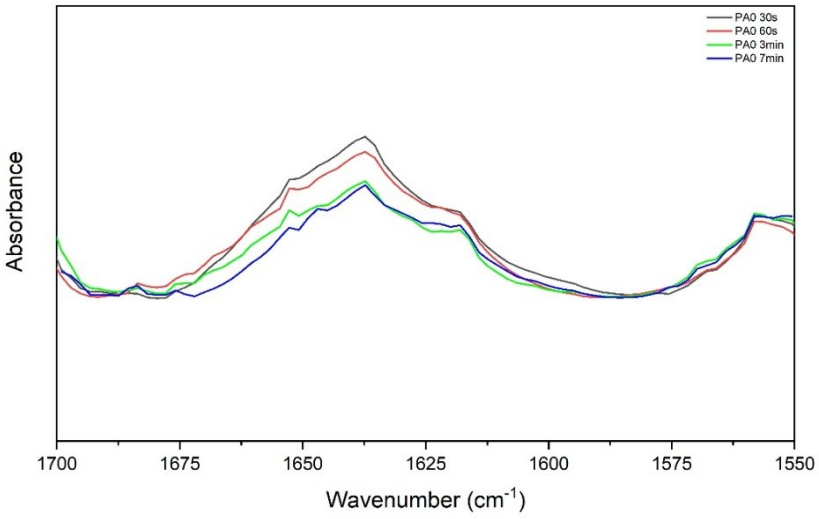
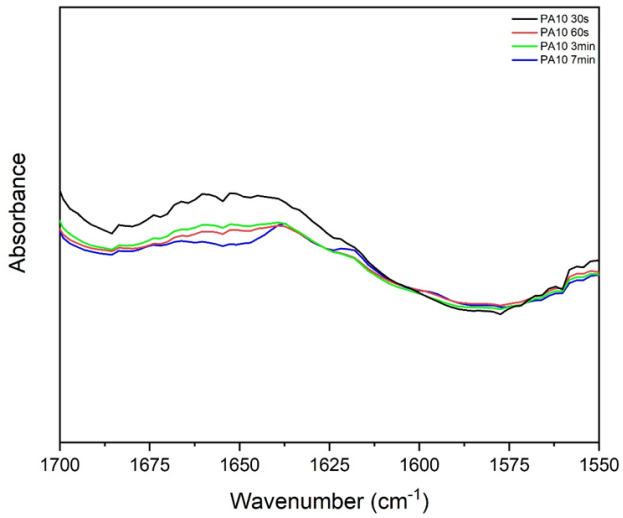


Figura 4.4: Spettri FTIR di PA0, PA10, PA20 e AMPS nella regione 1800-1500 cm^{-1}, con evidenza delle bande caratteristiche a 1664 e 1612 cm^{-1}

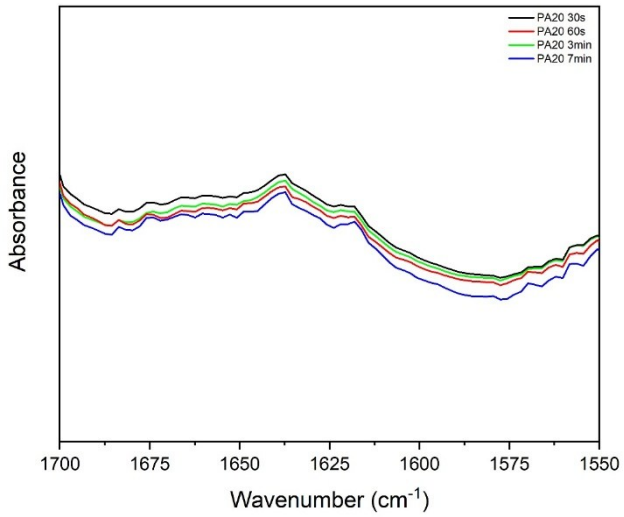
Per quanto concerne il monitoraggio FTIR della polimerizzazione, gli spettri per PA0, PA10, PA20 sono riportati di seguito in Figura 4.5.
In tutte le formulazioni si osserva l'attenuazione progressiva della banda a circa 1635-1640 cm^{-1}, attribuita allo stretching del doppio legame C=C acrilico, coerentemente con l'avanzamento della fotopolimerizzazione. Il pattern temporale differisce tuttavia tra le formulazioni: in PA0 la diminuzione è graduale e distinguibile a ciascun intervallo di irraggiamento; in PA10 la maggior parte della variazione si concentra nel primo minuto, con gli spettri successivi pressoché sovrapposti; in PA20 la separazione tra le quattro acquisizioni è nel complesso più contenuta, coerentemente con la minore attenuazione delle bande viniliche già osservata per questa formulazione. Nelle formulazioni contenenti AMPS, la regione tra 1650 e 1660 cm^{-1} presenta inoltre un profilo più complesso, compatibile con la sovrapposizione tra la banda C=C, in diminuzione, e la banda ammidica C=O del co-monomero, non coinvolta nella reazione di reticolazione e pertanto sostanzialmente invariante nel tempo.


PA0 30s
PA0 60s
PA0 3min
PA0 7min
Absorbance
1700
1675
1650
1625
1600
1575
1550
Wavenumber (cm-1)

(a)


PA10 30s
PA10 60s
PA10 3min
PA10 7min
Absorbance
1700
1675
1650
1625
1600
1575
1550
Wavenumber (cm-1)

(b)



(c)

Figura 4.5: Spettri per il monitoraggio dell'avvenuta fotoreticolazione nel tempo per le tre formulazioni *(a) PA0, (b) PA10, (c) PA20*

4.1.2. Analisi termogravimetrica

La stabilità termica delle membrane e dei loro precursori è stata valutata mediante analisi termogravimetrica (TGA), condotta secondo le condizioni descritte nel paragrafo 3.5.4.

L'AMPS puro, utilizzato come riferimento per l'interpretazione delle TGA delle formulazioni oggetto di studio, mostra una stabilità termica apparente fino a circa 190 °C, come illustrato nel termogramma che riporta la curva TGA e la relativa curva DTG (Figura 4.6).
La temperatura di onset definita convenzionalmente come T(5%), cioè la temperatura alla quale il campione ha perso il 5% della massa iniziale, è pari a 191 °C circa.
Il massimo della velocità di perdita di massa, individuato dal picco della curva DTG, si colloca a circa 196 °C.
La ridotta separazione tra i due parametri indica che, una volta avviato, il processo di degradazione procede rapidamente: nell'intervallo fino a circa 220 °C il campione perde infatti oltre il 30% della massa iniziale.
L'evento principale osservato tra circa 190 e 220 °C è compatibile, secondo quanto descritto in letteratura, con la sovrapposizione di più processi, tra cui il rilascio di acqua associata ai gruppi polari, la decomposizione del gruppo solfonico e reazioni a carico del gruppo ammidico. [51]
È importante sottolineare tuttavia, che nel presente termogramma, non si distingue un evento separato a bassa temperatura attribuibile con certezza all'acqua adsorbita. Pertanto, il contributo dell'umidità residua non può essere separato quantitativamente dalla decomposizione mediante sola TGA. Tale contributo potrebbe essere verificato confrontando il termogramma del campione tal quale con quello di un'aliquota precedentemente essiccata fino a massa costante.
Oltre 220 °C, la perdita di massa prosegue più gradualmente e può essere attribuita alla decomposizione progressiva dei gruppi funzionali contenenti zolfo e della frazione organica, con possibile sovrapposizione di processi a carico del gruppo ammidico e dello scheletro molecolare.
La produzione di specie volatili contenenti zolfo, quali SO_2 o SO_3, è chimicamente plausibile,

ma la loro identificazione richiederebbe una TGA accoppiata a FTIR o spettrometria di massa (TGA-MS).
A temperature superiori a 700°C la percentuale in massa si avvicina a valori prossimi allo zero, indicando che, nelle condizioni analizzate, non si osserva una formazione significativa di residuo carbonioso stabile (char).
Il termogramma può quindi essere usato come riferimento per valutare l'effetto della copolimerizzazione sulla stabilità termica delle formulazioni successive.

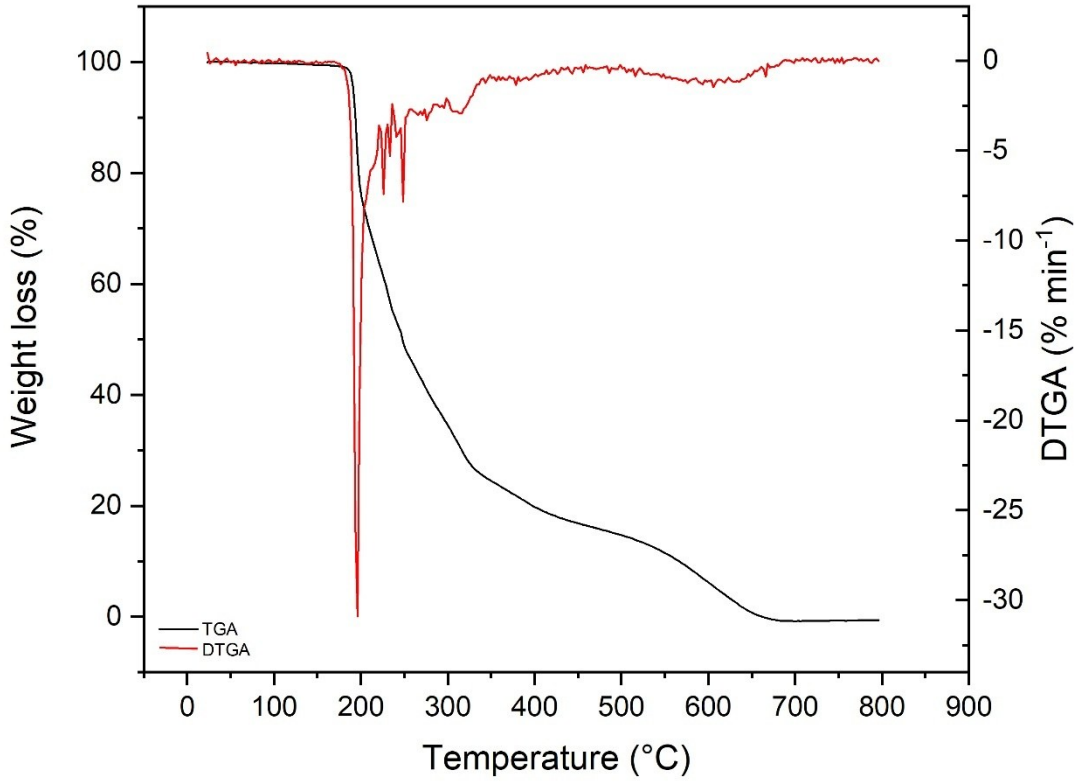


Figura 4.6: Curva termogravimetrica (TGA, nero) e relativa curva derivata (DTG, rosso) del monomero AMPS puro, ottenute in atmosfera di N_2 con rampa di riscaldamento di 20 °C min^{-1}.

Le membrane fotoreticolate presentano un comportamento termico articolato in due stadi principali, illustrati nella Figura 4.7.
Applicando, anche in questo caso, il criterio T (5%), la temperatura di onset risulta pari a 115°C per PA0 e a 110°C per PA10 e PA20; la variazione tra le tre formulazioni è quindi contenuta e non mostra una dipendenza sistematica dal contenuto di AMPS.
Il confronto con l'AMPS puro, il cui onset è prossimo a 191 °C, evidenzia tuttavia una differenza sostanziale: nelle membrane la perdita di massa inizia circa 75-80 °C prima rispetto al monomero isolato.
Questo risultato indica che il primo evento non è principalmente associato alla degradazione dell'AMPS incorporato, ma alla perdita della fase liquida dell'elettrolita, costituita da EC, DEC e LiTFSI. In particolare, nei sistemi EC-DEC la volatilizzazione del DEC può iniziare già a temperatura ambiente e intensificarsi intorno a 75 °C, mentre la perdita dell'EC diventa più evidente a temperature prossime a 150 °C; nelle membrane polimeriche contenenti questi solventi, la loro presenza limita infatti la stabilità termica iniziale a circa 120 °C [52].

La temperatura di onset osservata per PA0, PA10 e PA20 è quindi coerente con l'avvio della perdita delle componenti volatili dell'elettrolita, la cui ritenzione nella rete può essere modificata dalla composizione della membrana e dalle interazioni con il LiTFSI.
Dopo il primo evento, PA0 mostra un intervallo relativamente esteso, compreso tra circa 200 e 270 °C, nel quale la velocità di perdita di massa diventa quasi nulla. Il plateau osservato in questa regione suggerisce che, una volta rimossa la frazione più volatile dell'elettrolita, rimanga nella membrana una frazione intermedia sufficientemente stabile da non subire una degradazione apprezzabile fino al raggiungimento della temperatura caratteristica del successivo processo.
Nelle formulazioni contenenti AMPS, invece, il plateau non è chiaramente risolto e i due stadi risultano parzialmente sovrapposti, indicando che la presenza del co-monomero modifica la distribuzione e la stabilità termica delle specie che si formano o permangono nella rete dopo la perdita iniziale della fase liquida.
Il secondo evento si manifesta a temperature superiori a circa 350 °C, con un massimo della DTG a 377 °C per PA0, 408 °C per PA10 e 425 °C per PA20, (Figura 4.8).
In questo intervallo la perdita di massa deve essere interpretata come il risultato della sovrapposizione tra la degradazione della matrice PEGDA e i processi termici che coinvolgono il LiTFSI, piuttosto che come la risposta di un singolo componente.
In sistemi a base PEG contenenti LiTFSI è stato infatti osservato un ulteriore evento di perdita di massa intorno a 400 °C, attribuito principalmente alla degradazione del sale; nello stesso lavoro è stato inoltre evidenziato come le interazioni tra Li^+ e i gruppi eterei possano modificare e distribuire su intervalli di temperatura più ampi i processi di perdita della componente organica. Nel presente sistema non è quindi possibile associare il massimo DTG a un singolo componente, ma è più corretto considerarlo come il risultato dei diversi processi di degradazione che avvengono contemporaneamente nella membrana. [53].
L'aumento di T_{max} da PA0 a PA20 è interessante perché segue un andamento opposto rispetto al modulo a compressione, che diminuisce, come verrà illustrato nel capitolo successivo, da 13,19 a 2,19 kPa. La maggiore stabilità del secondo stadio di degradazione non sembra quindi dipendere da una maggiore reticolazione della rete. È invece plausibile che l'introduzione dell'AMPS modifichi le interazioni locali all'interno della membrana, in particolare quelle tra i gruppi solfonici, gli ioni Li^+ e le altre specie presenti, influenzando così la stabilità termica del sistema. L'aumento del contenuto di AMPS sembra quindi favorire una maggiore stabilità termica di questo stadio, pur accompagnandosi a una riduzione della rigidità macroscopica della membrana.
Il residuo misurato a 800 °C rimane contenuto per tutte le formulazioni, ma aumenta progressivamente con il contenuto di AMPS, passando dall'1,97% per PA0 al 2,9% per PA10 e al 4,7% per PA20. Tale andamento è coerente con la maggiore quantità di specie contenenti zolfo e litio presenti nelle membrane con AMPS, che possono originare residui termicamente più stabili; la composizione di tale residuo, tuttavia, non può essere determinata sulla base della sola TGA.

Nel complesso, il primo stadio di perdita di massa è governato principalmente dalla volatilizzazione della fase liquida EC-DEC contenente LiTFSI e risulta sostanzialmente indipendente dal contenuto di AMPS.

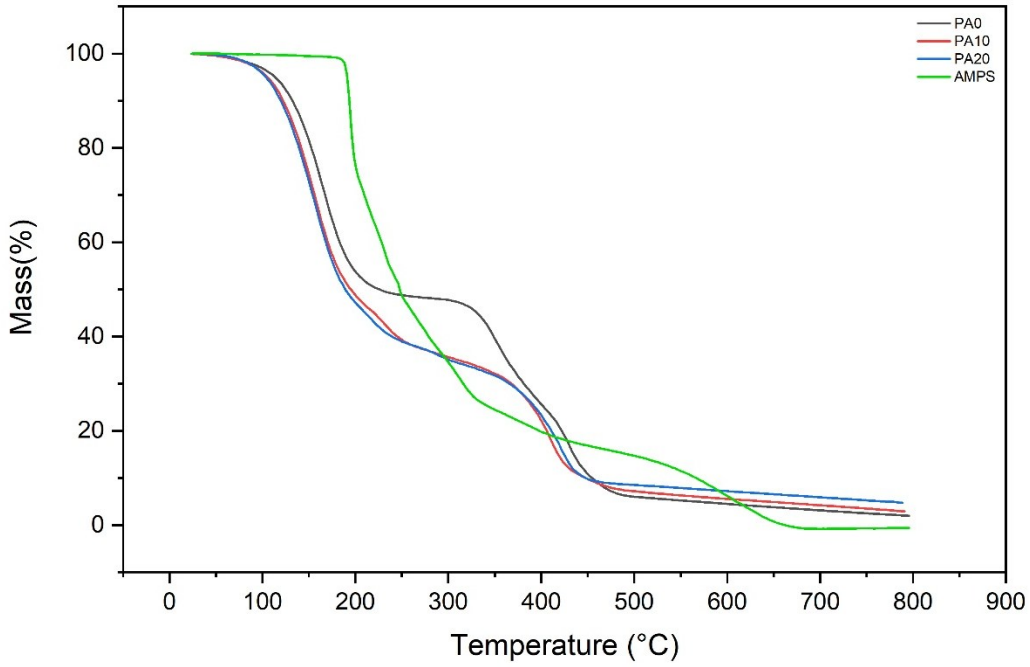


Figura 4.7: Curve TGA acquisite in atmosfera di N2, nel range di temperatura che va da 25°C a 800°C, con rampa di riscaldamento di 20 °C min^{-1}, delle formulazioni PA0, PA10 e PA20, messe a confronto con quella del monomero AMPS puro

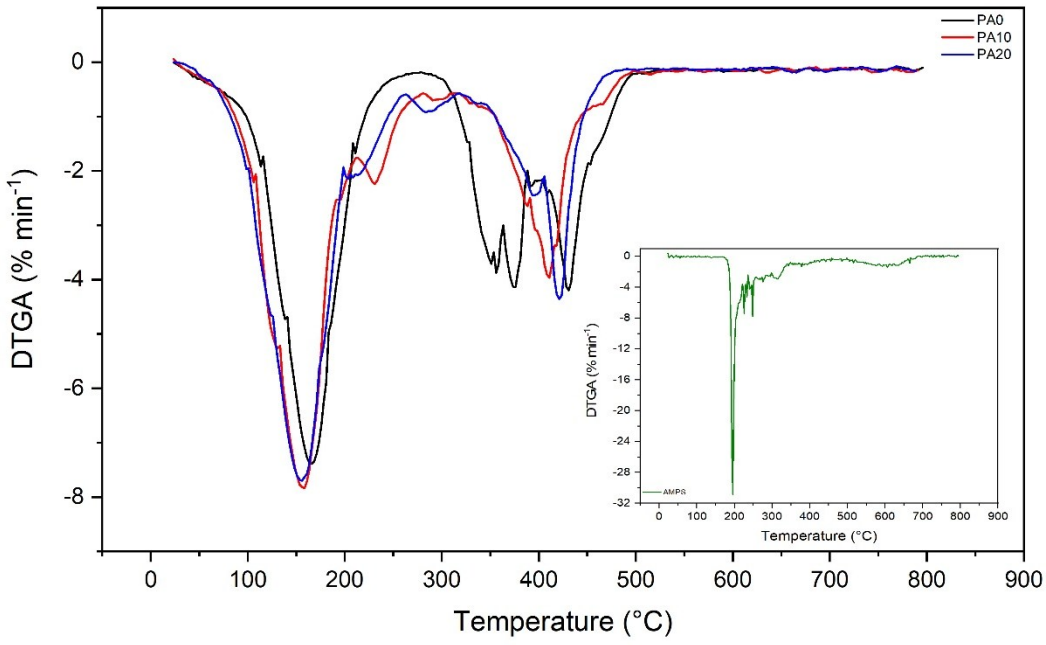


Figura 4.8: Curve derivate termogravimetriche (DTG) delle formulazioni PA0, PA10 e PA20. Nel riquadro interno è riportata, a titolo di confronto, la curva DTG del monomero AMPS puro.

4.1.3. Prove di compressione

Le tre formulazioni sono state sottoposte a prove di compressione uniassiale per valutarne il comportamento meccanico e la risposta a rottura. Le curve sforzo-deformazione riportate in Figura 4.9 mostrano che, all'aumentare del contenuto di AMPS, la rigidezza diminuisce progressivamente e varia anche la modalità di cedimento, suggerendo un effetto di plasticizzazione del co-monomero sulla matrice polimerica.

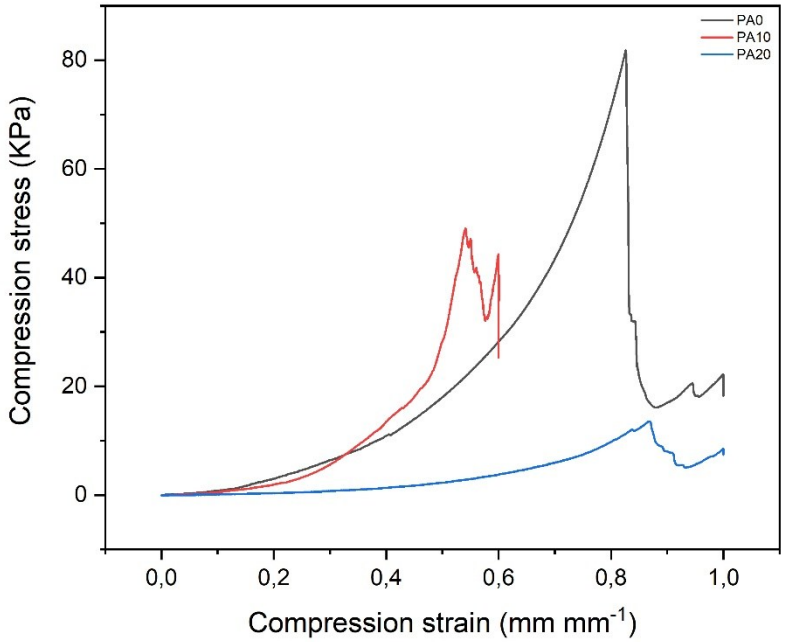


Figura 4.9: Curve sforzo-deformazione ottenute da prove di compressione uniassiale per le formulazioni PA0, PA10 e PA20.

PA0 mostra il comportamento più rigido della serie, con uno sforzo massimo di circa 80 kPa e un cedimento brusco, caratterizzato da una caduta netta dello sforzo dopo un tratto di accumulo pressoché lineare: la rete, densa e omogenea, accumula energia elastica fino al collasso improvviso, un comportamento tipicamente fragile.
PA10 presenta invece una risposta diversa, con oscillazioni progressive dello sforzo attribuibili a zone localmente più deboli che cedono in sequenza, con ridistribuzione del carico prima del collasso finale, che si verifica in modo brusco a circa 44 kPa.
PA20, infine, raggiunge uno sforzo massimo inferiore a 15 kPa con una deformazione a rottura significativamente maggiore delle altre due formulazioni. La rete è molto meno rigida, non accumula tensioni apprezzabili e cede in modo graduale e progressivo, senza un punto di rottura netto.

Il modulo elastico a compressione, calcolato come pendenza della zona lineare iniziale della curva sforzo-deformazione (Figura 4.10) diminuisce in modo marcato con il contenuto di AMPS: 13,19 kPa per PA0 (riferimento), 9,06 kPa per PA10 (-31%), 2,19 kPa per PA20 (-83% rispetto a PA0) (Tabella 4.2).
La diminuzione del modulo è già evidente nel passaggio da PA0 a PA10 e diventa ancora più marcata per PA20, indicando che l'aumento del contenuto di AMPS modifica in modo significativo la risposta meccanica della rete. Una possibile interpretazione è legata alla diversa funzionalità dei due monomeri: la progressiva sostituzione del PEGDA bifunzionale con AMPS

monofunzionale riduce la frazione di gruppi disponibili per la formazione dei collegamenti tra le catene e può quindi portare a una rete meno connessa e meno rigida. Il forte calo osservato per PA20 suggerisce inoltre che, alle concentrazioni più elevate di co-monomero, possano diventare rilevanti anche fenomeni di disomogeneità locale della rete o una distribuzione meno uniforme dei gruppi funzionali. Sulla base delle sole prove di compressione non è tuttavia possibile individuare un meccanismo specifico, ma solo ipotizzare l'esistenza di una concentrazione soglia.

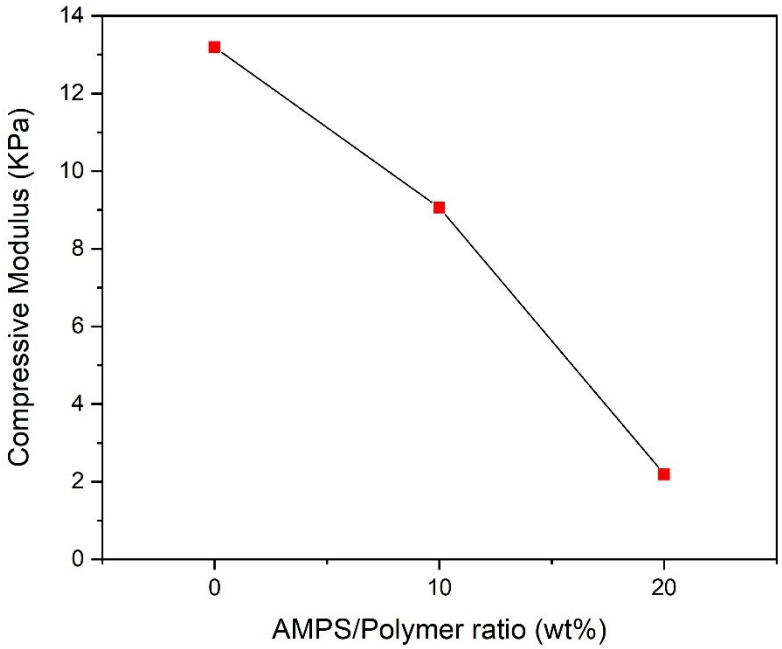


Figura 4.10: Modulo elastico a compressione delle formulazioni PA0, PA10 e PA20, calcolato come pendenza della regione lineare iniziale delle curve sforzo-deformazione.

Tabella 4.2: Valori del modulo elastico a compressione delle tre formulazioni, accompagnati dai valori della variazione percentuale rispetto al riferimento PA0

Campione	Modulo (kPa)	Variazione
PA0	13,19	riferimento
PA10	9,06	-31,3%
PA20	2,19	-83,4

4.1.4. Fotoreologia

La cinetica di fotoreticolazione è stata studiata monitorando l'evoluzione del modulo conservativo [G'] e del modulo dissipativo [G"] sotto irraggiamento UV,come illustrato nella Figura 4.11.
Il crossover tra G′ e G″ viene utilizzato in questo lavoro come criterio operativo per individuare il punto di gelazione. I tempi di crossover ottenuti sono pari a 100 s per PA0, 120 s per PA10 e 11 s per PA20, considerando come tempo zero l'accensione della lampada UV.
Nel caso di PA20, tuttavia, la presenza di una fase dispersa può contribuire alla risposta elastica iniziale e anticipare il crossover, senza corrispondere necessariamente alla formazione di una rete covalente continua. Sarebbe più opportuno, quindi, considerare il valore ottenuto per PA20 come un tempo di crossover viscoelastico apparente, piuttosto che come una misura diretta e univoca del tempo di gelazione chimica.

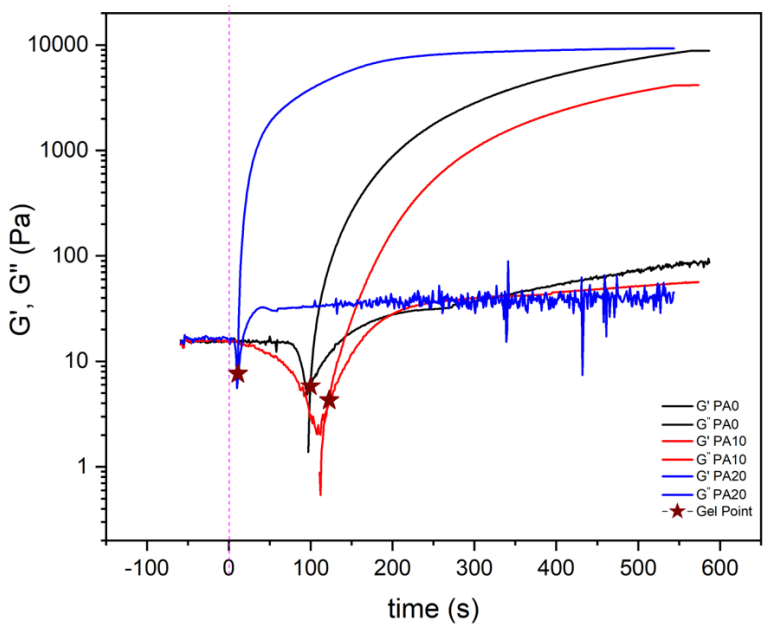
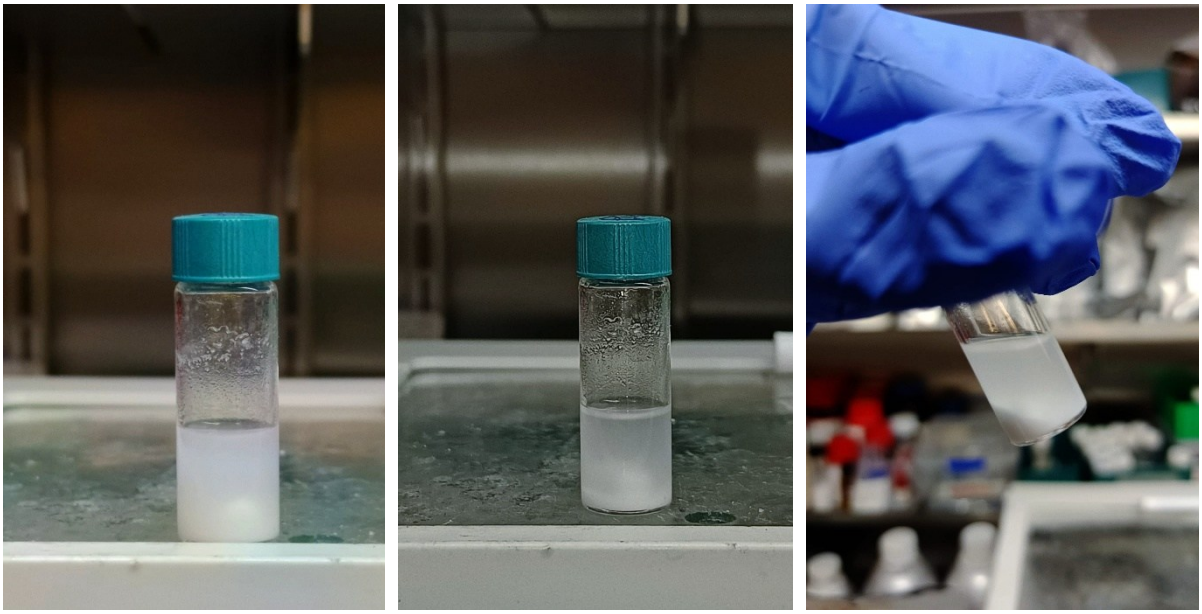


Figura 4.11: Evoluzione dei moduli conservativo [G′] e dissipativo [G″] delle formulazioni PA0, PA10 e PA20 durante la fotoreticolazione (scala logaritmica), in funzione del tempo dall'inizio dell'acquisizione (accensione della sorgente UV a 60 s). Sono indicati i punti di *gel point*, individuati dal crossover G′ = G″

Al termine della prova, il modulo conservativo si attesta a circa 8,8 kPa per PA0, 4,2 kPa per PA10 e 9,3 kPa per PA20.
Il comportamento di PA20 si distingue in modo netto, infatti, il *crossover* avviene quasi immediatamente (11 s), ma la conversione dei doppi legami (FTIR) è inferiore rispetto a PA0 e il modulo a compressione risulta più basso. Questi dati indicano che il *gel point* anticipato non corrisponde a una maggiore reticolazione covalente, ma riflette altri effetti legati alla formulazione.
A 20 wt% nella frazione polimerica, l'AMPS supera probabilmente il proprio limite di solubilità nel mezzo EC:DEC/LiTFSI, trattandosi di
un co-monomero cristallino ionico ($T_m \approx 195$ °C), solubile in acqua ma poco solubile in solventi organici aprotici. È possibile osservare in Figura 4.12 e Figura 4.13, come in PA20 il precursore

appare torbido, mostra sedimentazione a riposo e la membrana reticolata perde parzialmente il carattere autoportante.
Una frazione di AMPS rimane quindi non disciolta, sotto forma di particelle solide in sospensione.
Questa fase dispersa ha due conseguenze principali. In primo luogo, contribuisce alla risposta elastica del precursore fin dall'inizio della prova, aumentando il valore iniziale di [G'] e riducendo così l'entità di conversione necessaria al raggiungimento del *crossover*. In secondo luogo, le particelle solide diffondono la radiazione UV, riducendo la dose efficace nel bulk e quindi la conversione dei doppi legami, in accordo con l'attenuazione delle bande viniliche più debole osservata all'FTIR per PA20.



(a) (b) (c)

Figura 4.12: Aspetto della formulazione PA20: (a) dopo 5 minuti di agitazione magnetica, con torbidità persistente; (b) a riposo, con formazione di un sedimento sul fondo del vial; (c) dettaglio del sedimento con formulazione a riposo.

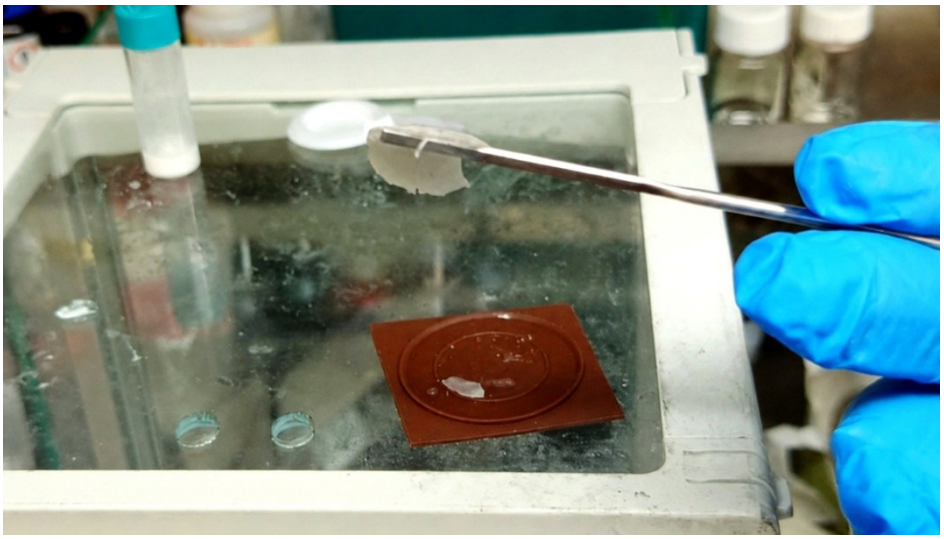


Figura 4.13: Membrana PA20 sollevata, a evidenziare la parziale perdita del carattere self-standing

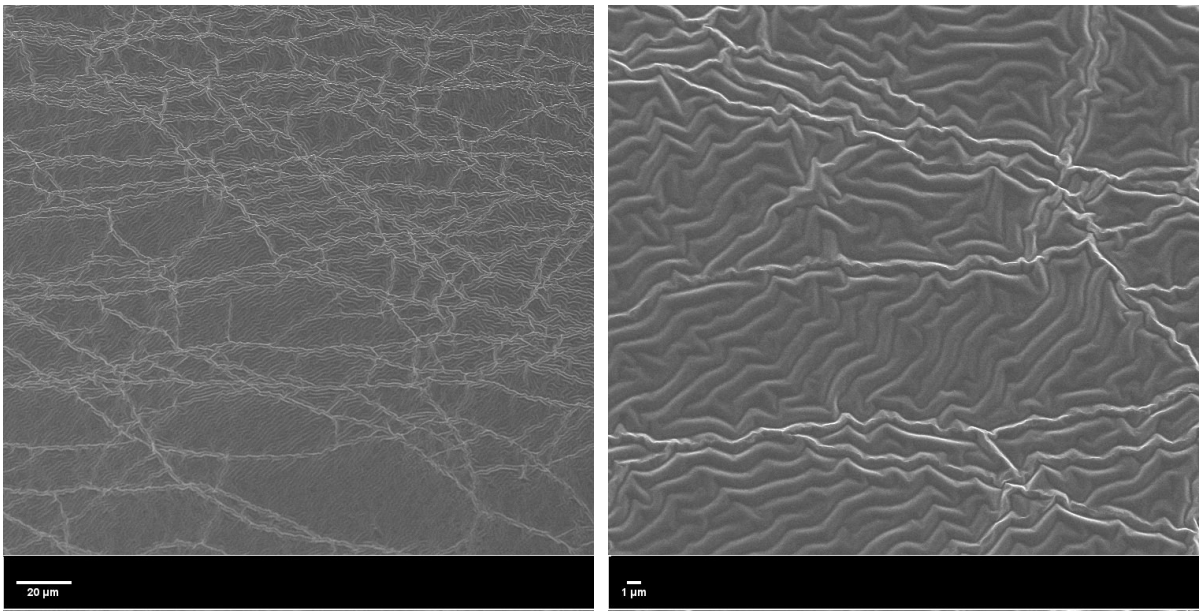
A questo effetto si aggiunge il contributo chimico associato alla natura monofunzionale dell'AMPS, già discusso nel capitolo relativo alle prove meccaniche. La sostituzione parziale del monomero bifunzionale PEGDA con un monomero contenente un solo gruppo vinilico polimerizzabile riduce la funzionalità media della frazione reattiva e può limitare, a parità di conversione, la densità di reticolazione raggiungibile al termine della reazione. Questo effetto influisce sulla connettività della rete e può contribuire a spiegare il modulo a compressione più basso osservato per PA20. Esso non determina tuttavia, da solo, il tempo necessario alla formazione della prima struttura percolante, che è la grandezza operativamente individuata mediante il *gel point*.
La pendenza di [G'] nella fase immediatamente successiva al *crossover* (7,3 Pa s^{-1} per PA0, 2,0 Pa s^{-1} per PA10 e 45,1 Pa s^{-1} per PA20) suggerisce inoltre che, oltre al contributo elastico della sospensione, possa essere presente una componente di accelerazione della cinetica di reticolazione, probabilmente legata alla maggiore concentrazione locale di gruppi vinilici nella fase ancora disciolta.

Nel complesso, i dati indicano che *gel point* e modulo elastico finale descrivono grandezze distinte: il primo la formazione della prima struttura continua capace di una risposta elastica macroscopica, il secondo la connettività effettiva della rete a reazione completa.
Il fatto che le due grandezze non varino nella stessa direzione non è quindi contraddittorio ma compatibile con l'esistenza di una finestra di formulazione delimitata dalla solubilità del co-monomero: al di sotto del limite i gruppi solfonici risultano incorporabili nel reticolo, al di sopra la formulazione tende a una sospensione, con perdita di omogeneità, di conversione e di proprietà meccaniche.

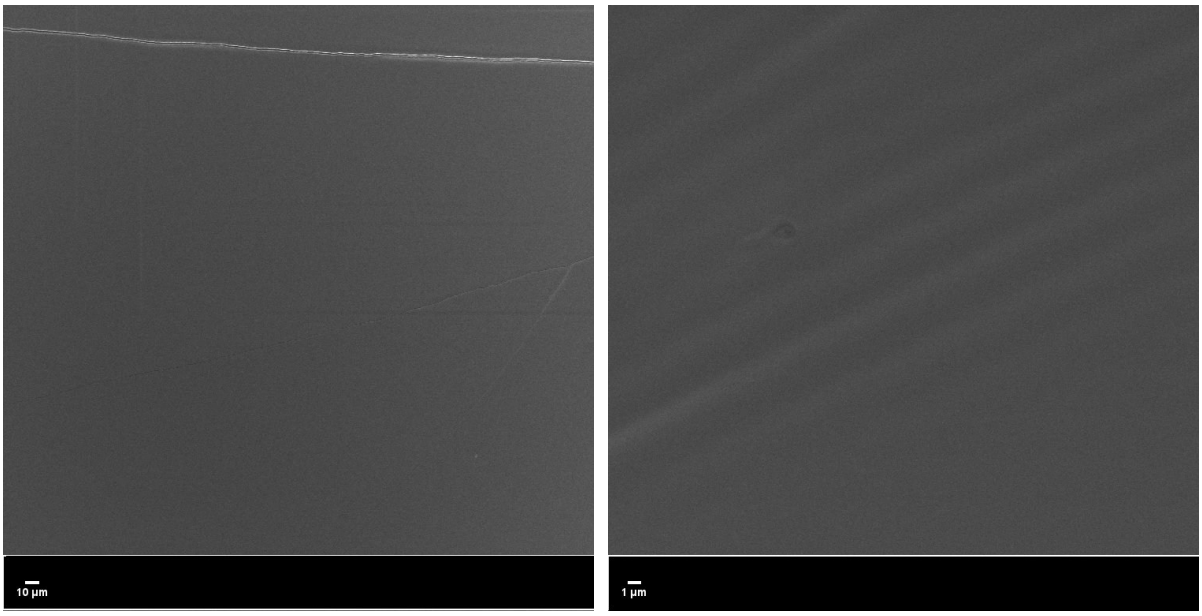
4.1.5. Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

Le superfici delle membrane fotoreticolate sono state osservate mediante FESEM dopo metallizzazione con un sottile strato di platino. Le immagini sono riportante nella Figura 4.14.
Poiché i campioni polimerici sono stati sottoposti allo stesso trattamento di preparazione e alle medesime condizioni di osservazione, il confronto tra le formulazioni può essere considerato principalmente in termini qualitativi. Va tuttavia tenuto presente che la metallizzazione e

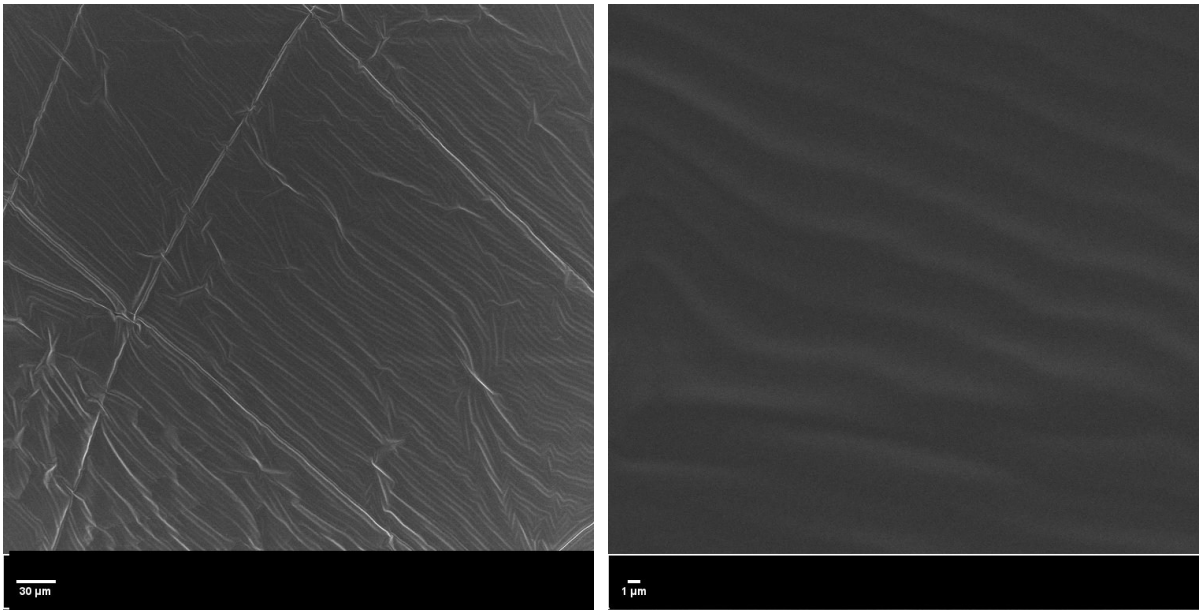
l’esposizione al vuoto possono contribuire alla comparsa di irregolarità superficiali e fessurazioni, che non possono quindi essere attribuite esclusivamente alla struttura originaria delle membrane.
PA0 presenta una superficie caratterizzata da una corrugazione fine e diffusa, mentre PA10 appare complessivamente più liscia e uniforme, con un numero limitato di discontinuità superficiali. PA20 mostra invece una morfologia più irregolare, con fessurazioni più ampie e ben definite che delimitano regioni di dimensioni maggiori. Le immagini evidenziano quindi una diversa risposta superficiale delle tre formulazioni alle condizioni di preparazione e osservazione.
Pur non consentendo di ricavare direttamente informazioni quantitative sulla densità di reticolazione, le differenze osservate risultano qualitativamente coerenti con il diverso comportamento meccanico delle membrane: PA10 mantiene una superficie relativamente uniforme, mentre PA20, caratterizzata dal modulo a compressione più basso, mostra una maggiore presenza di discontinuità superficiali.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14: Morfologia superficiale delle membrane (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20 al FESEM, a basso ingrandimento (500×, colonna sinistra) e alto ingrandimento (5000×, colonna destra). Tutti i campioni sono stati metallizzati con platino nelle medesime condizioni.

4.2. Caratterizzazioni elettrochimiche

4.2.1. Conducibilità ionica

La conducibilità ionica è uno dei parametri più rilevanti per valutare l'idoneità di un elettrolita all'impiego nella cella. Durante i processi di carica e scarica, gli ioni attraversano la membrana elettrolitica e la resistenza al trasporto determina una caduta di potenziale proporzionale alla corrente applicata: all'aumentare della corrente, tale contributo può favorire il raggiungimento dei limiti di potenziale della cella prima che la capacità elettrochimica disponibile sia stata completamente sfruttata. Per gli elettroliti destinati alle batterie al litio, una conducibilità dell'ordine di 10^{-3} S cm^{-1} alla temperatura di esercizio è generalmente considerata un valore di riferimento per limitare il contributo della resistenza dell'elettrolita alla polarizzazione complessiva della cella; il valore effettivamente richiesto dipende tuttavia anche dallo spessore della membrana, dalla geometria della cella, dalla temperatura e dalle resistenze interfacciali.
Le misure sono state condotte mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica su celle simmetriche SS|GPE|SS, secondo le condizioni e la procedura di calcolo descritte nel paragrafo 3.6.1. La configurazione con elettrodi bloccanti impedisce il trasferimento faradico di carica attraverso le interfacce acciaio/elettrolita e consente di analizzare principalmente il contributo della membrana.
Gli spettri registrati presentano, alle basse frequenze, una risposta prevalentemente capacitiva associata all'accumulo di carica ionica in prossimità delle interfacce elettrodo-elettrolita. La resistenza di bulk R_b è stata ricavata dall'intercetta ad alta frequenza della curva con l'asse reale del diagramma di Nyquist e la conducibilità, poi, calcolata mediante la relazione riportata nel paragrafo 3.6.1.

Per lo screening iniziale delle formulazioni è stata preparata anche la composizione PA30, contenente il 30 wt% di AMPS nella frazione polimerica. PA30 è stata utilizzata esclusivamente per le misure di conducibilità, con l'obiettivo di verificare se l'aumento del contenuto di AMPS oltre il 20 wt% producesse un ulteriore miglioramento del trasporto ionico. Questa campagna di misure ha permesso di valutare l'effetto dell'incremento del contenuto nominale di AMPS e di individuare l'intervallo compositivo più promettente da approfondire mediante le successive caratterizzazioni.
La Figura 4.15 mostra la conducibilità delle quattro formulazioni PA0, PA10, PA20, PA30 in funzione di 1000/T, nell'intervallo di temperatura compreso tra 20 e 60 °C. Ciascun punto rappresenta la media ottenuta da tre celle indipendenti, mentre le barre di errore corrispondono alla deviazione standard.

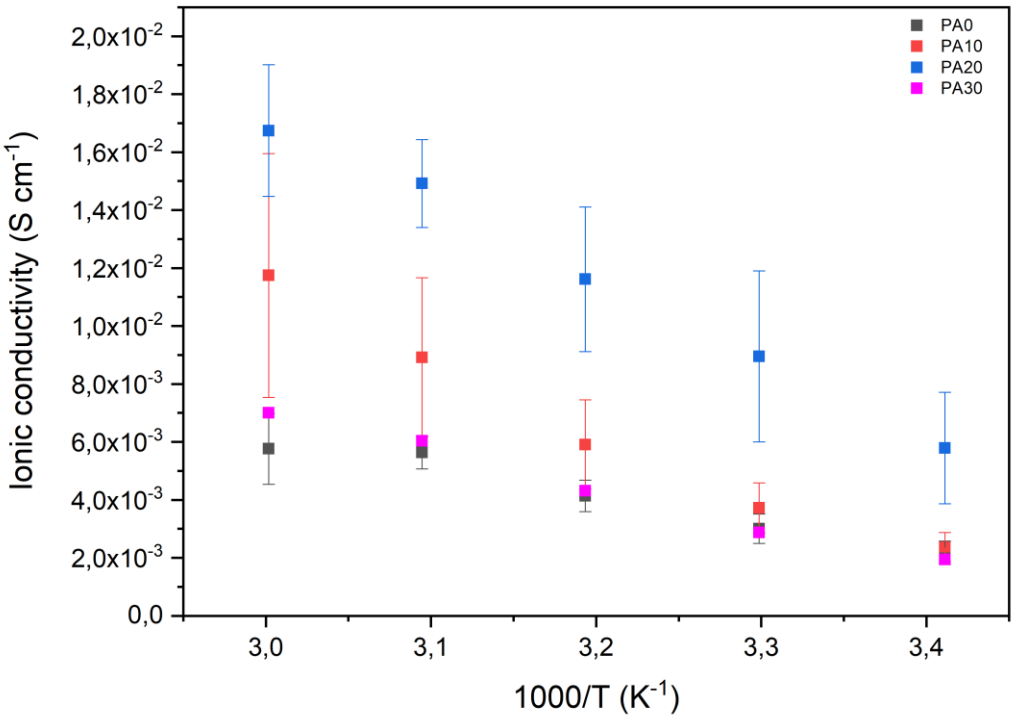


Figura 4.15: Conducibilità ionica delle formulazioni PA0, PA10, PA20 e PA30 in funzione dell'inverso della temperatura (20–60 °C). Ciascun punto rappresenta la media di tre celle indipendenti; le barre indicano la deviazione standard.

A 60 °C la conducibilità aumenta passando da 5,76 mS cm^{-1} per PA0 a 11,75 mS cm^{-1} per PA10, raggiungendo il valore massimo di 16,74 mS cm^{-1} per PA20; per PA30 si osserva invece una riduzione, con un valore pari a 7,00 mS cm^{-1}.
Il massimo di conducibilità osservato per PA20 indica che l'incremento del contenuto di AMPS non produce un miglioramento indefinito del trasporto ionico: PA20 mantiene la conducibilità più elevata nell'intero intervallo di temperatura analizzato, mentre PA30 presenta valori inferiori e compatibili, nell'ambito della deviazione sperimentale, con quelli della formulazione PA0.
La differenza tra PA20 e PA10 risulta più contenuta alla temperatura più elevata, dove la dispersione dei dati è maggiore, ma il valore medio di PA20 rimane superiore.

L'andamento osservato può essere interpretato considerando i due fattori che determinano la conducibilità ionica, ovvero la concentrazione dei portatori di carica e la loro mobilità. In tutte le formulazioni la fase elettrolitica contiene la stessa concentrazione nominale di LiTFSI e la stessa miscela di solventi; la dissociazione del sale è inoltre favorita dall'elevata costante dielettrica del carbonato ciclico (EC) e dalla bassa energia reticolare del LiTFSI, il cui anione voluminoso presenta carica delocalizzata [27].
Inoltre, la presenza di una banda attribuita a specie $TFSI^-$ associate negli spettri FTIR evidenzia l'esistenza di interazioni tra gli ioni e l'ambiente chimico circostante. Tale osservazione può essere compatibile con una dissociazione non completa del sale o con la presenza di coppie ioniche e aggregati ionici nella fase liquida confinata nella rete polimerica. Questo risultato non dimostra tuttavia che la concentrazione effettiva dei portatori sia identica nelle diverse membrane, ma non evidenzia variazioni sostanziali associate al contenuto di AMPS.

In prima approssimazione, l'effetto dell'AMPS può quindi essere discusso principalmente in relazione alla mobilità ionica.
Il passaggio da PA0 a PA20 comporta la sostituzione parziale del PEGDA, monomero bifunzionale, con AMPS, monomero monofunzionale. Tale variazione può ridurre la densità effettiva di reticolazione e il vincolo imposto dalla rete alla fase elettrolitica, favorendo una maggiore mobilità degli ioni. L'aumento della conducibilità è pertanto compatibile con una maggiore mobilità della fase liquida confinata e con una diversa struttura della rete, come discusso nella sezione dedicata alle proprietà meccaniche.
Per PA30, il maggiore contenuto di co-monomero può invece compromettere l'omogeneità della formulazione e l'efficienza della fotoreticolazione, soprattutto se viene raggiunto o superato il limite di solubilità dell'AMPS nella fase elettrolitica: in queste condizioni, la frazione di co-monomero che non partecipa efficacemente alla formazione di una rete continua può introdurre disomogeneità e ostacolare il trasporto ionico.

La dipendenza della conducibilità dalla temperatura è stata analizzata mediante il modello di Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 * e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad 2.2$$

dove σ_0 è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione apparente del processo di conduzione, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura assoluta.
I dati sono stati interpolati nel piano ln(σ) in funzione di 1000/T, come riportato in Figura 4.16.

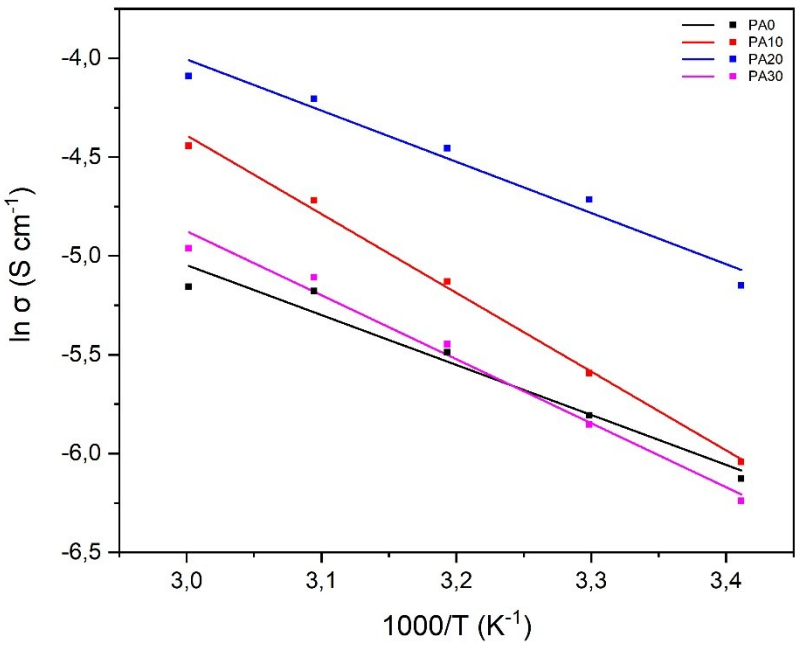


Figura 4.16: Rappresentazione di Arrhenius (ln σ vs 1000/T) delle formulazioni studiate. I simboli rappresentano i valori sperimentali medi, le linee le rette di regressione lineare da cui sono state ricavate le energie di attivazione riportate nel testo.

Per tutte le formulazioni si osserva una buona linearità della rappresentazione di Arrhenius nell'intervallo di temperatura investigato. Tale risultato indica che il modello descrive adeguatamente la dipendenza termica della conducibilità nelle condizioni sperimentali considerate. La linearità della rappresentazione non consente tuttavia di identificare in modo univoco il

meccanismo di trasporto, né di discriminare tra un contributo prevalente della fase liquida confinata e un eventuale contributo della dinamica segmentale della rete polimerica. Per distinguere tra un comportamento di tipo Arrhenius e un eventuale comportamento di tipo Vogel-Tammann-Fulcher sarebbe necessario effettuare un confronto quantitativo tra i due modelli, considerando anche la qualità dei residui e l'intervallo di temperatura analizzato [54]
I parametri ottenuti dall'interpolazione sono riportati in Tabella 4.3. I coefficienti di determinazione risultano pari o superiori a 0,96 per tutte le formulazioni, indicando una buona linearità nell'intervallo di temperatura considerato, sebbene PA0 presenti una dispersione leggermente maggiore attorno alla retta interpolante. I valori di energia di attivazione apparente non seguono un andamento regolare all'aumentare del contenuto di AMPS. In particolare, PA10 presenta il valore più elevato, pari a 33,2 ± 1,1 kJ mol^{-1}, mentre PA0 e PA20 mostrano valori molto simili, rispettivamente pari a 21,0 ± 2,4 e 21,5 ± 2,2 kJ mol^{-1}.
Questo indica che la conducibilità di PA10 risente maggiormente della variazione di temperatura, ma non permette di attribuire tale comportamento a uno specifico meccanismo. L'energia di attivazione ottenuta deve infatti essere considerata come un parametro apparente, influenzato complessivamente dalla mobilità ionica, dalla struttura della rete e dalle interazioni tra matrice polimerica e fase liquida.
In particolare, il valore più alto ottenuto per PA10 indica che la sua conducibilità varia maggiormente con la temperatura, ma non permette di individuare con certezza quale fenomeno sia responsabile di questo comportamento.

Tabella 4.3: Energie di attivazione apparenti (E_a) e coefficienti di determinazione (R^2) ricavati dall'interpolazione lineare di Arrhenius (ln σ vs 1000/T) per le formulazioni PA0, PA10, PA20 e PA30.

Campione	E_a (kJ mol^{-1})	R^2
PA0	21,0 ± 2,4	0,961
PA10	33,2 ± 1,1	0,997
PA20	21,5 ± 2,2	0,970
PA 30	26,9 ± 1,9	0,986

Al termine della scansione termica, la misura ripetuta a 20 °C ha fornito valori molto simili a quelli iniziali, considerando la normale variabilità sperimentale. Questo indica che, nell'intervallo di temperatura analizzato, il comportamento delle membrane è sostanzialmente reversibile e non si osservano modifiche permanenti rilevanti dovute alla prova.

È possibile osservare come i valori ottenuti siano elevati rispetto a quelli generalmente riportati per i solid polymer electrolytes (SPE), nei quali il sale è disciolto direttamente nella matrice polimerica in assenza di una fase liquida. A 20 °C, la conducibilità di PA20, pari a 5,79 mS cm^{-1}, risulta superiore di oltre un ordine di grandezza rispetto ai valori tipicamente inferiori a 10^{-4} S cm^{-1} riportati a temperatura ambiente per molti SPE [55], e si avvicina all'ordine di grandezza degli elettroliti liquidi a base di carbonati, per i quali la conducibilità a temperatura ambiente è generalmente dell'ordine di 10^{-2} S cm^{-1}.
Questo risultato è coerente con la composizione del sistema, nel quale la fase elettrolitica liquida costituisce il 90% in massa della formulazione e rappresenta il principale mezzo di trasporto ionico.

4.2.2. Numero di trasporto

La conducibilità ionica descrive il trasporto complessivo delle specie cariche presenti nell'elettrolita, ma non consente di distinguere il contributo dei singoli ioni. Per questo motivo è stato determinato il numero di trasporto di Li^+ mediante il metodo di Bruce-Vincent, applicato a celle simmetriche Li|GPE|Li attraverso una prova di polarizzazione in corrente continua, secondo la procedura riportata nel Capitolo 3.6.2.
I valori ottenuti, pari a 0,472 per PA0, 0,484 per PA10 e 0,448 per PA20, riportati in Figura 4.17, risultano compresi in un intervallo ristretto e mostrano variazioni limitate tra le formulazioni. In particolare, PA10 presenta il valore più elevato, seguito da PA0 e PA20.

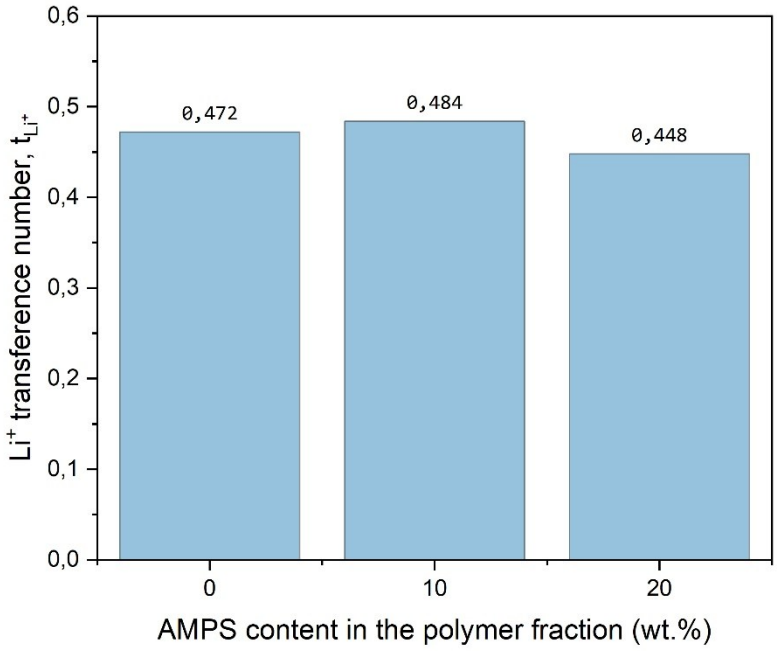
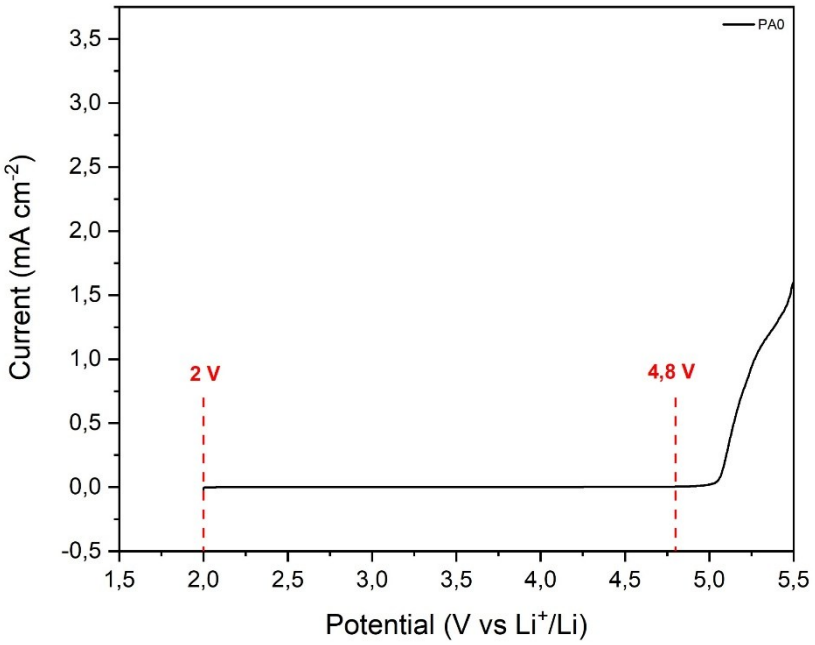


Figura 4.17: Numero di trasporto dello ione Li+ delle formulazioni PA0, PA10 e PA20, determinato mediante polarizzazione in celle simmetriche Li|GPE|Li secondo il metodo di Bruce–Vincent.

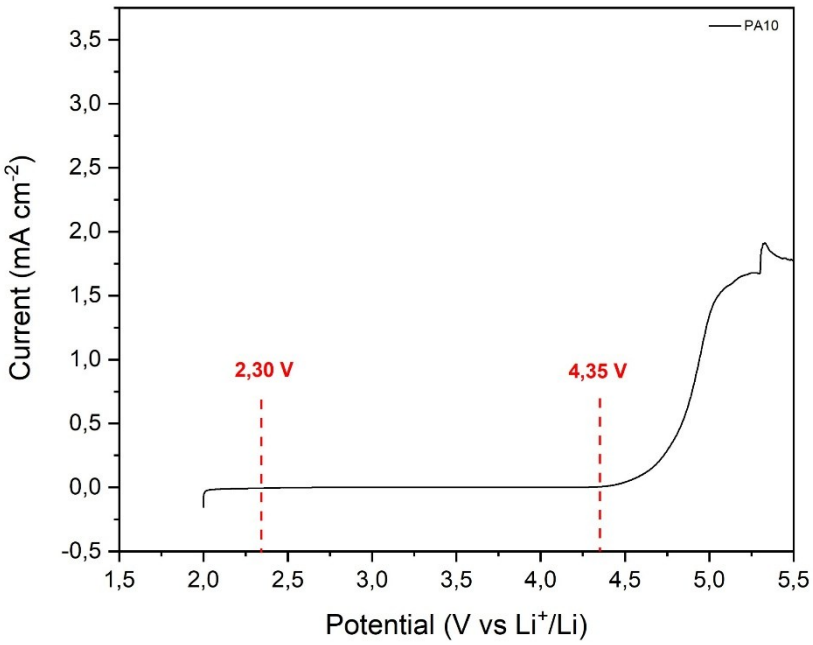
Nel complesso, l'introduzione di AMPS non determina un incremento monotono del numero di trasporto di Li^+, ma sembra influenzare solo in modo moderato la ripartizione della corrente ionica tra catione e anione.
Il confronto con la conducibilità ionica evidenzia che i due parametri descrivono aspetti differenti del trasporto. L'aumento della conducibilità osservato per le formulazioni contenenti AMPS non implica necessariamente un aumento del contributo specifico degli ioni Li^+ alla conduzione totale. I valori ottenuti non forniscono pertanto evidenza di un comportamento di tipo *single-ion* nelle condizioni sperimentali analizzate. Il co-monomero AMPS è introdotto nella forma acida e i dati ottenuti non indicano un'immobilizzazione efficace dell'anione $TFSI^-$ all'interno della rete polimerica. La lieve variazione di t_{Li}^+ tra le formulazioni può quindi essere ricondotta a modifiche delle interazioni tra Li^+, $TFSI^-$, matrice polimerica e frazione liquida, che influenzano il trasporto complessivo ma non in modo selettivo il contributo del catione.
Nel complesso, i valori di t_{Li}^+ ottenuti indicano che una frazione apprezzabile della corrente ionica è ancora associata al trasporto dell'anione, e dunque l'aumento della conducibilità ionica indotto dall'AMPS non si traduce in una maggiore selettività del trasporto verso Li^+, ma riflette piuttosto un miglioramento generale delle proprietà di trasporto del GPE. [56]

4.2.3. Voltammetria a scansione lineare

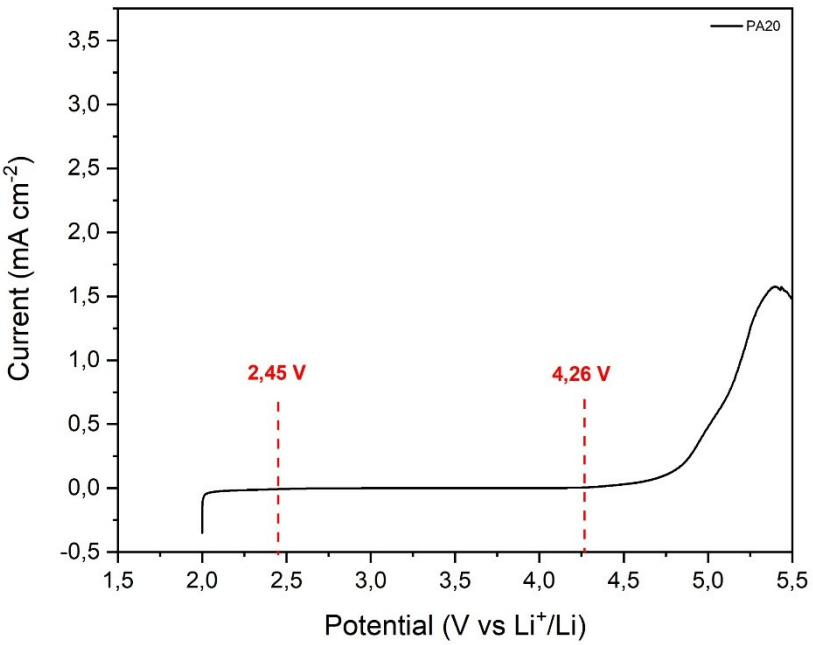
La finestra di stabilità elettrochimica (ESW) definisce l'intervallo di potenziale entro il quale l'elettrolita non subisce processi ossidativi o riduttivi apprezzabili. Essa rappresenta un parametro fondamentale per valutarne la compatibilità con i potenziali imposti dagli elettrodi durante il funzionamento della cella, poiché eventuali processi di degradazione comportano consumo di elettrolita, correnti parassite e formazione di prodotti di reazione. Le misure sono state condotte mediante voltammetria a scansione lineare su celle SS|GPE|Li, secondo le condizioni descritte nel paragrafo 3.6.3.
I limiti della finestra sono stati individuati utilizzando come criterio il superamento di una soglia di densità di corrente pari a $|j|=0{,}005$ mA cm^{-2}.
Le curve ottenute per le tre formulazioni sono riportate in Figura 4.18.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.18: Curve LSV delle formulazioni (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20 (celle SS|GPE|Li, 1 mV s^{-1}). Le linee tratteggiate indicano i limiti della finestra di stabilità elettrochimica, definiti dal superamento della soglia di densità di corrente di 0,005 mA cm^{-2}.

L’andamento delle curve mostra inizialmente una regione nella quale la densità di corrente rimane prossima al valore di fondo, compatibile con l’assenza di processi anodici rilevabili nelle condizioni della misura. Al superamento di un determinato potenziale, la corrente aumenta progressivamente o più rapidamente, indicando l’insorgenza di processi di ossidazione a carico dei componenti della formulazione. L’utilizzo di una soglia di corrente prefissata consente di individuare in modo uniforme il potenziale di onset anodico e di confrontare le diverse composizioni.
La formulazione PA0 presenta la maggiore stabilità anodica della serie: la densità di corrente rimane infatti inferiore alla soglia adottata fino a un potenziale di circa 4,8 V vs Li^+/Li. Poiché la scansione non ha previsto una misura separata verso potenziali inferiori, non è possibile determinare un limite catodico indipendente per questa formulazione. Il valore di 2,0 V deve pertanto essere considerato esclusivamente come limite inferiore dell’intervallo analizzato e non come limite catodico effettivo dell’elettrolita.
Per PA10, l’aumento della corrente anodica oltre la soglia di riferimento viene osservato a circa 4,35 V vs Li^+/Li.
PA20 mostra un onset anodico ancora più basso, pari a circa 4,26 V vs Li^+/Li. Questo valore indica che, nelle condizioni della prova, l’aumento della corrente anodica viene rilevato a un potenziale inferiore rispetto a PA0 e PA10.

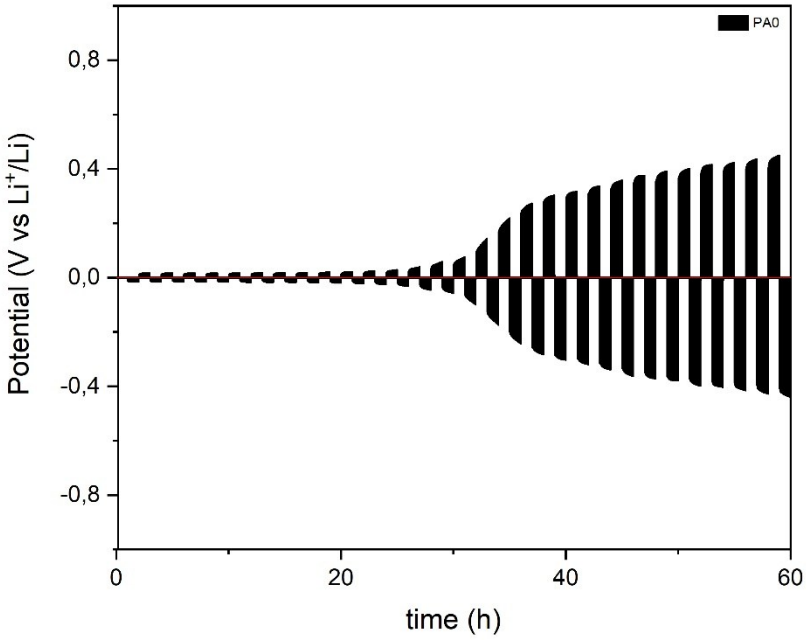
Il confronto tra le formulazioni evidenzia quindi una riduzione dell’onset anodico all’aumentare del contenuto di AMPS. L’onset passa da circa 4,8 V per PA0 a 4,35 V per PA10 e 4,26 V per PA20. Questo andamento suggerisce che la presenza del co-monomero, o le modificazioni dell’ambiente chimico da esso indotte, possa favorire l’insorgenza di processi ossidativi a potenziali inferiori. Tuttavia, le sole misure LSV non consentono di identificare in modo univoco la specie responsabile della corrente anodica. Potrebbero contribuire i gruppi funzionali dell’AMPS, eventuali frazioni non reagite oppure modifiche delle interazioni tra matrice polimerica, sale e solvente.

Dal punto di vista applicativo, il confronto deve essere effettuato con il potenziale massimo di 4,20 V adottato nella ciclazione delle celle Li|GPE|LFP. Per PA0, l’onset anodico si trova circa 0,60 V al di sopra di tale limite, mentre per PA10 il margine si riduce a circa 0,15 V. Nel caso di PA20, l’onset anodico è pari a circa 4,26 V, con un margine di soli 0,06 V rispetto al limite superiore di esercizio.
I risultati indicano pertanto che tutte le formulazioni presentano un onset anodico superiore al potenziale massimo utilizzato nella ciclazione delle celle con LFP. Il margine operativo si riduce tuttavia progressivamente con l’aumento del contenuto di AMPS e risulta particolarmente limitato per PA20.
Nel complesso, l’introduzione dell’AMPS è associata a un miglioramento della conducibilità ionica, ma anche a una riduzione del margine di stabilità anodica misurato mediante LSV. La formulazione PA0 presenta il valore di onset più elevato, mentre PA20 mostra il valore più basso e quindi la condizione più critica rispetto al potenziale massimo di 4,20 V. [57] ; [58]

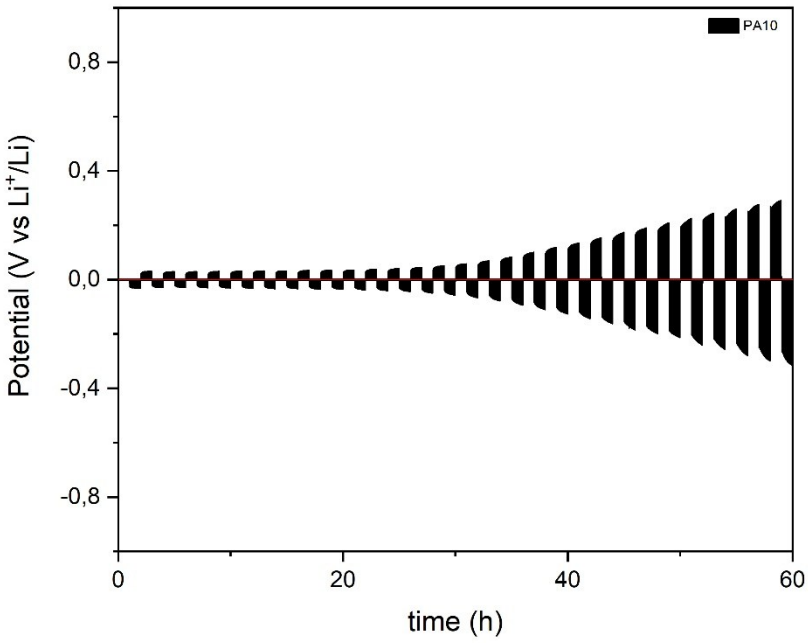
4.2.4. Plating e Stripping

Le prove galvanostatiche di *plating* e *stripping* in celle simmetriche Li|GPE|Li sono state utilizzate per valutare la stabilità elettrochimica del sistema durante i processi ripetuti di deposizione e dissoluzione del litio. A corrente imposta, la tensione registrata rappresenta la polarizzazione complessiva della cella e include contributi associati al trasporto ionico nel GPE, alla resistenza ohmica e ai processi interfacciali alle superfici Li|GPE. Durante il passaggio di corrente, la tensione si discosta da 0 V in funzione della polarizzazione necessaria a sostenere la

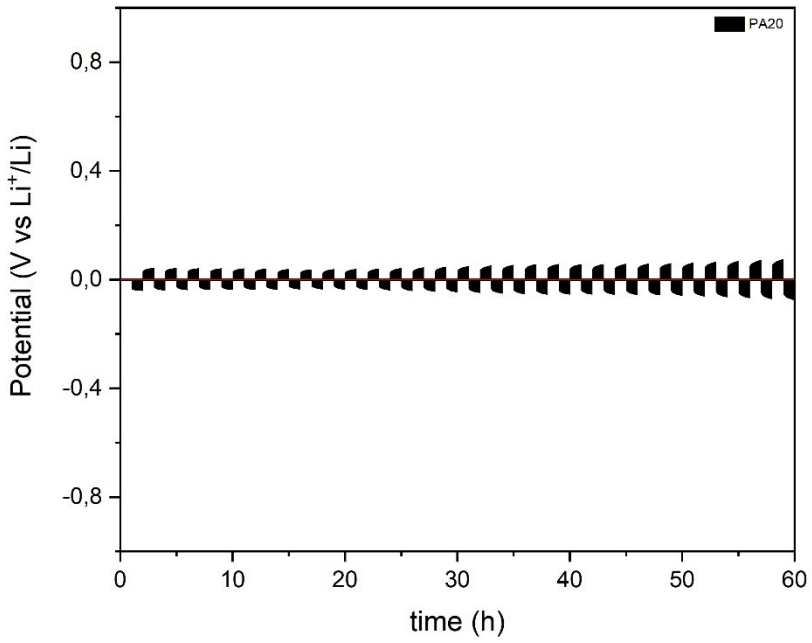
reazione elettrochimica. In generale, una sovratensione più bassa e più stabile indica una minore resistenza globale al processo e una risposta elettrochimica più regolare. Anche la forma del profilo è informativa: un andamento quasi simmetrico tra polarità positiva e negativa suggerisce che *plating* e *stripping* avvengano con polarizzazioni comparabili, mentre asimmetrie marcate o oscillazioni possono indicare un'evoluzione non uniforme dell'interfaccia o una minore stabilità del sistema.
Le misure sono state condotte su celle Li|GPE|Li, secondo le condizioni descritte nel paragrafo 3.6.4. e i profili ottenuti per PA0, PA10 e PA20 sono riportati in Figura 4.19.
Per consentire un confronto diretto tra le formulazioni, viene considerato il medesimo intervallo temporale di 60 h.



(a)



(b)



+

(c)

Figura 4.19: Profili galvanostatici di plating/stripping delle formulazioni (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20 in celle simmetriche Li|GPE|Li, riportati nell'intervallo temporale di 60 h.

PA0 mostra inizialmente una polarizzazione contenuta, dell'ordine di 0,02 V. Tuttavia, dopo circa 25-30 h si osserva un incremento marcato della tensione, che raggiunge valori prossimi a ±0,4 V verso 60 h. Poiché la corrente applicata rimane costante, questo andamento indica un progressivo aumento della polarizzazione della cella durante i processi di deposizione e dissoluzione del litio.

Anche PA10 presenta un comportamento qualitativamente simile, ma meno pronunciato. La polarizzazione aumenta gradualmente nel corso della prova, raggiungendo dopo circa 60 h valori dell'ordine di ±0,3 V. Rispetto a PA0, la presenza del 10 wt% di AMPS nella frazione polimerica sembra quindi contribuire a una riduzione della sovratensione necessaria a sostenere *plating* e *stripping*.

Un comportamento più favorevole si osserva per PA20. Il profilo rimane regolare e pressoché simmetrico nell'intervallo considerato, con valori di tensione nettamente inferiori rispetto a PA0 e PA10. La polarizzazione, inizialmente pari a circa ±0,04 V, aumenta solo moderatamente nel tempo, raggiungendo valori dell'ordine di ±0,06-0,08 V nella parte finale della prova.

La progressiva riduzione della polarizzazione passando da PA0 a PA10 e PA20 è coerente con l'aumento della conducibilità ionica misurato per le tre formulazioni. Una maggiore conducibilità riduce infatti il contributo resistivo associato al trasporto delle specie ioniche attraverso il GPE e può contribuire alla diminuzione della sovratensione osservata nelle celle simmetriche. Tale correlazione non implica però che la risposta dipenda esclusivamente dal bulk, poiché anche l'evoluzione delle interfacce con il litio contribuisce in modo significativo alla tensione complessivamente misurata.
Un contributo dell'AMPS al miglioramento della risposta interfacciale è inoltre riportato in letteratura. In un lavoro su un elettrolita polimerico a base di PVDF contenente AMPS è stata osservata una riduzione della sovratensione di *plating* e *stripping* rispetto alla formulazione priva di AMPS; gli autori hanno attribuito questo comportamento sia al miglioramento del trasporto ionico sia alle modifiche dell'interfase formata a contatto con il litio (Figura 4.20). [59]

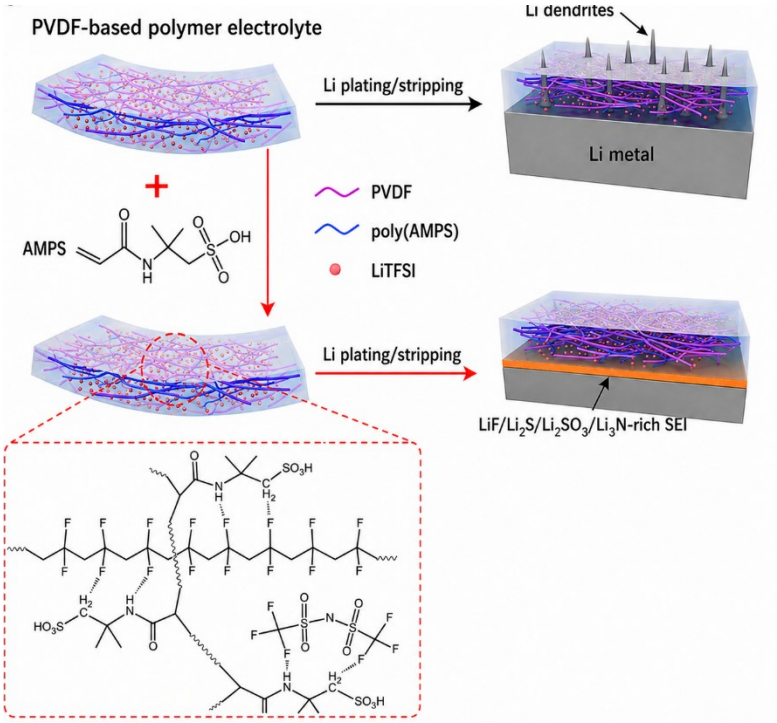


Figura 4.20: Schema del meccanismo di funzionamento dell'elettrolita polimerico a base PVDF/AMPS: la co-presenza di PVDF e poli(AMPS) con LiTFSI forma una rete in cui i gruppi solfonici immobilizzano l'anione, favorendo la formazione di un'interfase ricca in LiF/Li_2S/Li_2SO_3/Li_3N durante il plating/stripping del litio, che sopprime la crescita dendritica rispetto all'elettrolita non modificato. Figura tratta da [56] (Guan et al., 2022)

Nel complesso, nelle condizioni sperimentali adottate, l'aumento del contenuto di AMPS è associato a una riduzione della polarizzazione della cella. PA20 mostra il profilo più favorevole tra le formulazioni analizzate, con valori di sovratensione inferiori e un andamento più regolare durante la prova. Questo comportamento è coerente con la maggiore conducibilità ionica misurata per PA20, ma non consente di attribuire il risultato esclusivamente al trasporto nel bulk, poiché la tensione registrata comprende anche i contributi delle interfacce Li|GPE e dei processi di deposizione e dissoluzione del litio.

4.2.5. Ciclazioni galvanostatiche e rate capablity

Prima di valutare il comportamento delle celle contenenti i GPE durante la ciclazione galvanostatica, è stata testata una cella di riferimento Li|GF|LFP contenente il medesimo catodo commerciale e l'elettrolita liquido EDL supportato da un separatore commerciale in fibra di vetro. La prova è stata utilizzata per verificare la risposta del catodo nelle condizioni di ciclazione adottate e per ottenere un riferimento sperimentale con cui confrontare le prestazioni delle formulazioni gel.
Come mostrato in Figura 4.21, dopo il primo ciclo la capacità di scarica si stabilizza intorno a 100-102 mAh g^{-1} e rimane pressoché costante per oltre 80 cicli.
La capacità di carica si mantiene leggermente superiore, mentre l'efficienza coulombica si assesta nell'intervallo di circa 95-97%. Il comportamento stabile della cella di riferimento conferma quindi l'idoneità del catodo commerciale alle condizioni di ciclazione considerate e fornisce il *benchmark* sperimentale per l'interpretazione dei risultati ottenuti con i GPE.

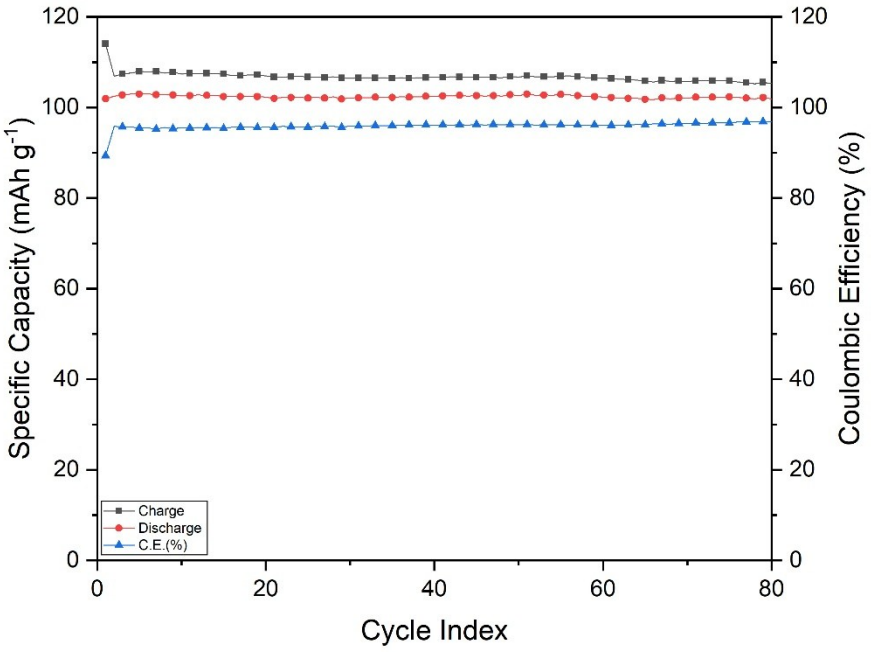
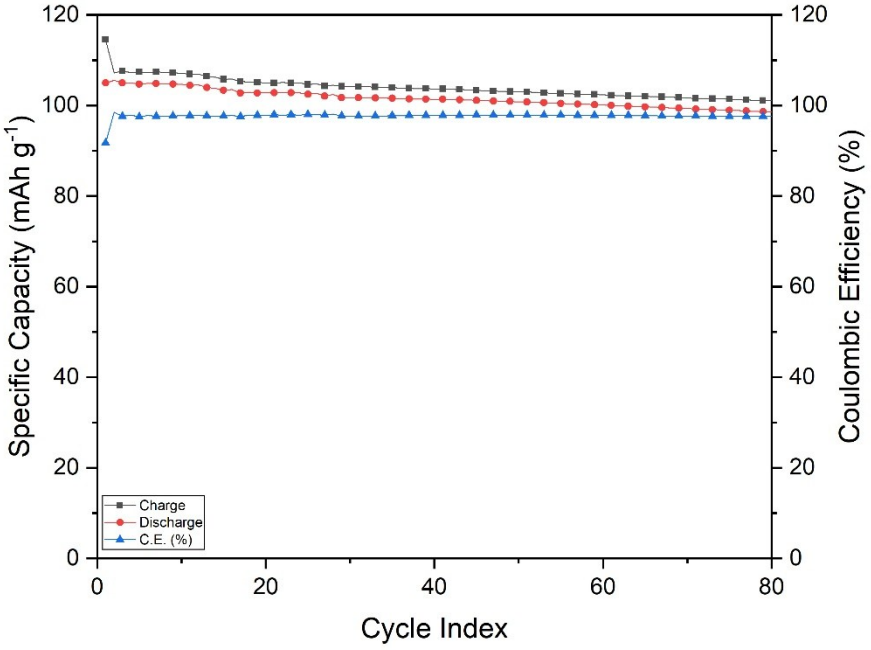
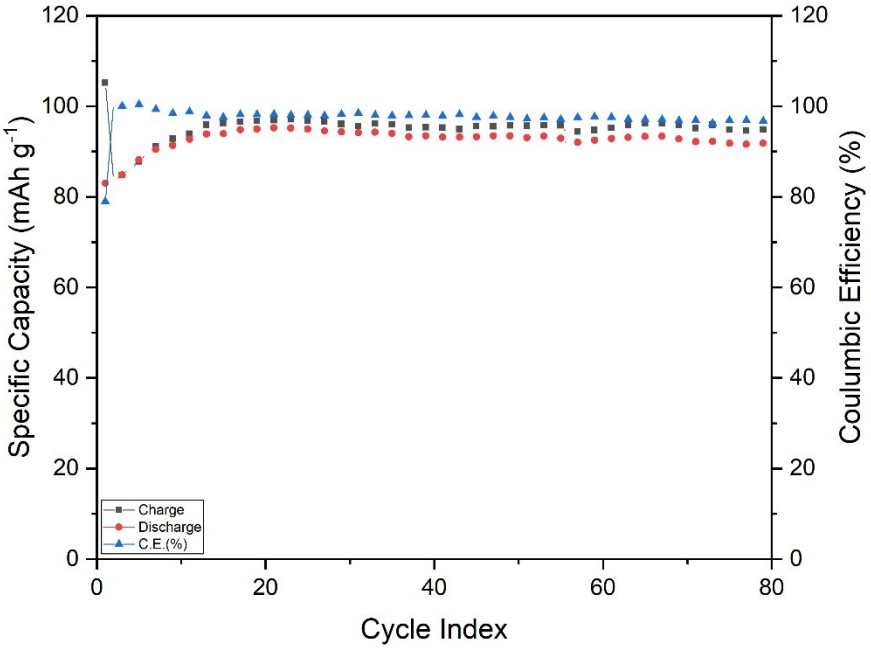


Figura 4.21: Capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica della cella di riferimento Li|GF|LFP contenente elettrolita liquido EDL, in funzione del numero di cicli durante la ciclazione galvanostatica.

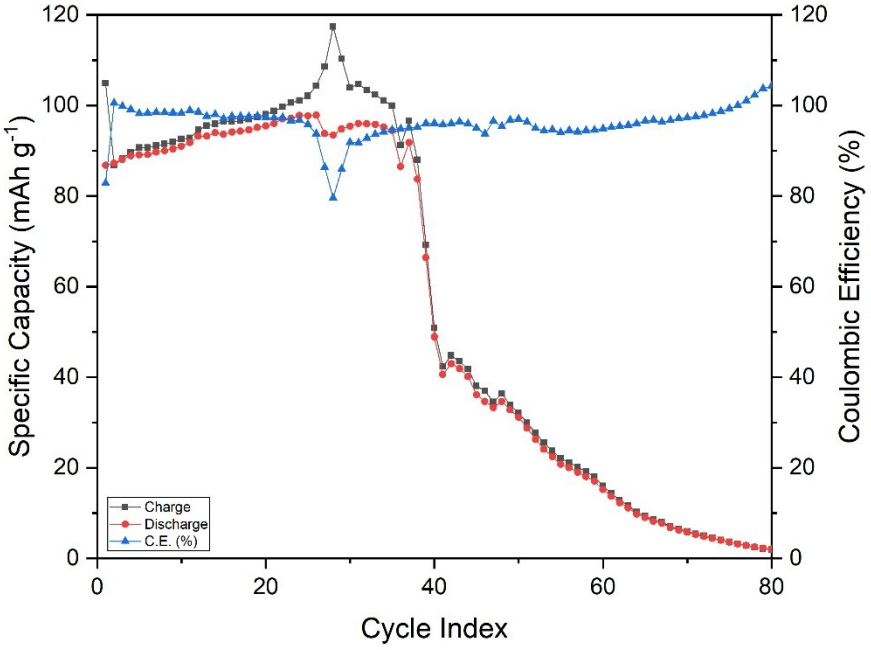
Gli andamenti, per le tre formulazioni del caso studio, della capacità di scarica e dell'efficienza coulombica sono riportati in Figura 4.22.
PA0 (FiguraX(a)) mostra il comportamento più stabile tra le formulazioni analizzate. Dopo il primo ciclo, la capacità di scarica si stabilizza intorno a 105 mAh g^{-1} e diminuisce gradualmente nel corso della prova, mantenendosi prossima a 100 mAh g^{-1} anche ai cicli più avanzati. L'efficienza coulombica rimane superiore al 97%, indicando una buona reversibilità dei processi elettrochimici nel periodo considerato.
PA10 presenta una fase iniziale di assestamento più evidente. La capacità di scarica aumenta da circa 83–85 mAh g^{-1} nei primi cicli fino a circa 94-96 mAh g^{-1} dopo 10-20 cicli. Questo incremento iniziale può essere associato a un progressivo condizionamento delle interfacce elettrodo/elettrolita durante i primi cicli.
Nei cicli successivi, la capacità diminuisce moderatamente e si mantiene intorno a 90-92 mAh g^{-1} all'80° ciclo, per cui, rispetto al valore massimo raggiunto durante la fase iniziale, la perdita di capacità risulta contenuta.
PA20 mostra invece un comportamento significativamente diverso. Dopo un incremento iniziale, con capacità pari a circa 95-97 mAh g^{-1} intorno al 20°-25° ciclo, la cella va incontro a un rapido decadimento. La capacità si riduce a circa 40-50 mAh g^{-1} intorno al 40° ciclo, scende a circa 20 mAh g^{-1} tra il 55° e il 60° ciclo e diventa pressoché trascurabile all'80° ciclo.
Questo andamento evidenzia una perdita progressiva della capacità reversibile e una rapida riduzione delle prestazioni della cella durante la ciclazione.


Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Index
Charge
Discharge
C.E. (%)
0
20
40
60
80
100
120

(a)


Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Index
Charge
Discharge
C.E.(%)
0
20
40
60
80
100
120

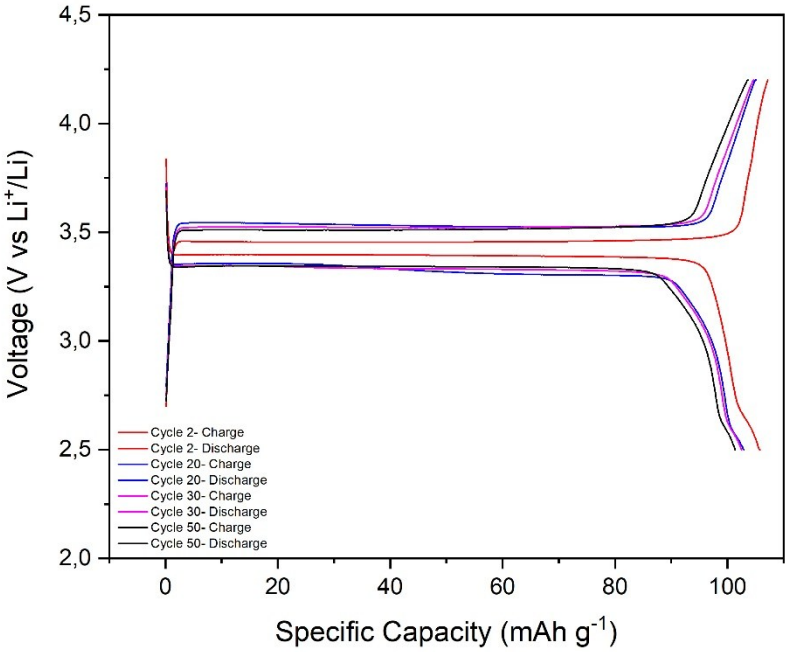
(b)



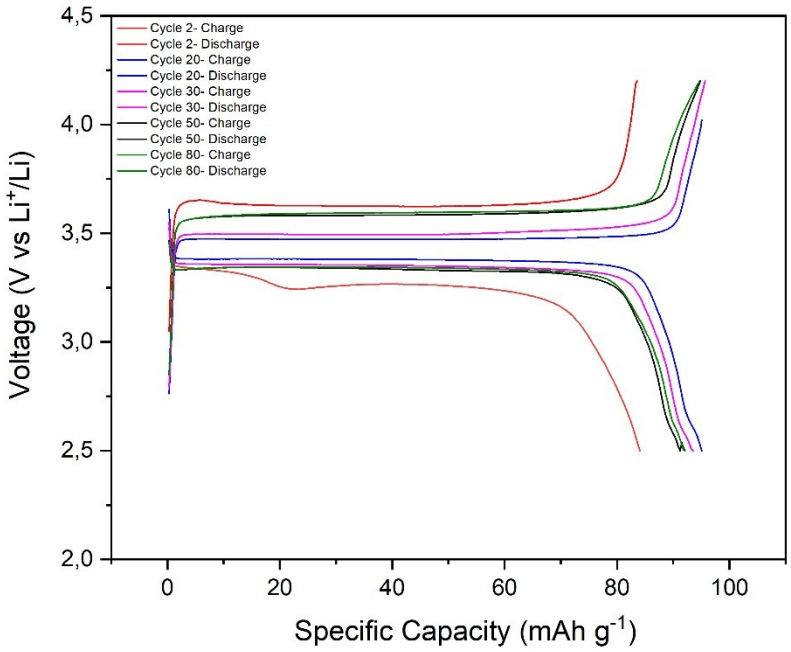
(c)

Figura 4.22: Capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli per le celle Li|GPE|LFP contenenti (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20, sottoposte a ciclazione galvanostatica a C/10

I profili galvanostatici di carica e scarica relativi ai cicli selezionati sono riportati in Figura 4.23.
Per PA0 (Figura 4.23 (a)), i profili conservano la forma caratteristica del materiale LFP e risultano sostanzialmente sovrapponibili nei diversi cicli. Si osserva soltanto un lieve aumento del sovrapotenziale tra i *plateau* di carica e scarica con il procedere della ciclazione, compatibile con un moderato incremento della polarizzazione della cella. Tale variazione rimane tuttavia limitata e non compromette in modo significativo la capacità accessibile.
Nel caso di PA10 (Figura 4.23(b)), i profili iniziali mostrano un maggiore sovrapotenziale tra carica e scarica, coerentemente con la fase di assestamento osservata nell'evoluzione della capacità. Nei cicli successivi, il sovrapotenziale tra i *plateau* diminuisce parzialmente e nella parte avanzata della prova si osserva nuovamente un moderato aumento della polarizzazione, ma i profili mantengono una forma riconducibile al comportamento caratteristico dell'LFP.
Per PA20 (Figura 4.23 (c)), i profili mostrano invece una progressiva distorsione, particolarmente evidente dopo il 40° ciclo. Il sovrapotenziale tra i plateau di carica e scarica aumenta in modo marcato e i tratti associati alla carica e alla scarica diventano progressivamente meno definiti. La cella raggiunge quindi più rapidamente i limiti di tensione imposti, limitando la quantità di litio che può essere reversibilmente estratta e reinserita nel materiale catodico. L'evoluzione dei profili è pertanto compatibile con un progressivo aumento della polarizzazione e della resistenza complessiva della cella.


Voltage (V vs Li+/Li)
Specific Capacity (mAh g-1)
Cycle 2- Charge
Cycle 2- Discharge
Cycle 20- Charge
Cycle 20- Discharge
Cycle 30- Charge
Cycle 30- Discharge
Cycle 50- Charge
Cycle 50- Discharge

(a)


Voltage (V vs Li+/Li)
Specific Capacity (mAh g-1)
Cycle 2- Charge
Cycle 2- Discharge
Cycle 20- Charge
Cycle 20- Discharge
Cycle 30- Charge
Cycle 30- Discharge
Cycle 50- Charge
Cycle 50- Discharge
Cycle 80- Charge
Cycle 80- Discharge

(b)

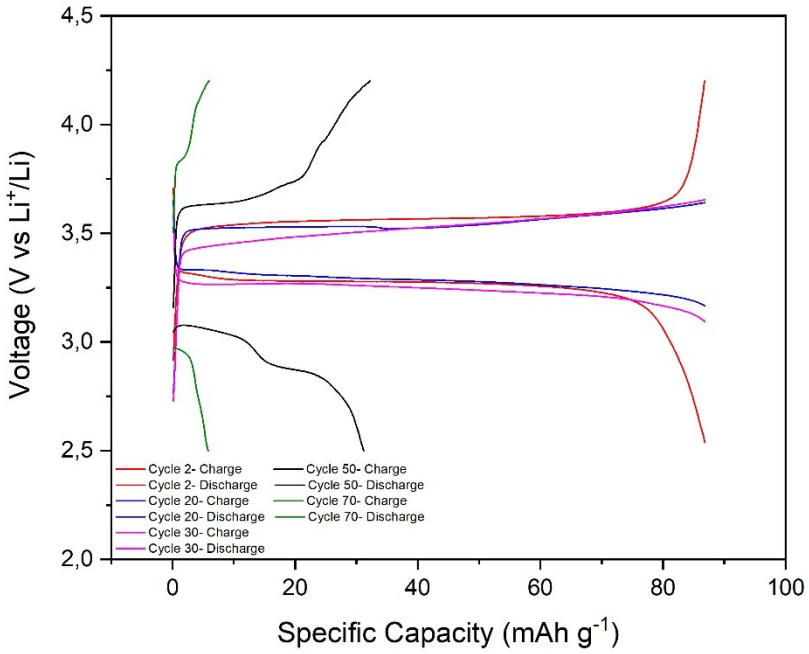


Figura 4.23: Profili galvanostatici di carica e scarica delle celle Li|GPE|LFP contenenti (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20, registrati a differenti cicli durante la ciclazione a C/10

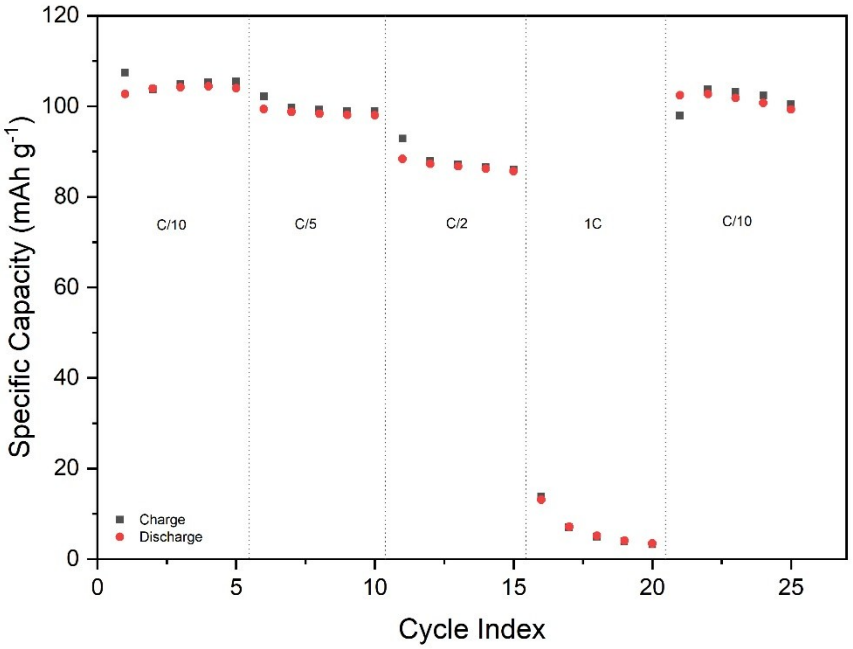
(c)

La perdita di capacità osservata per PA20 può essere associata all'evoluzione delle interfacce elettrodo/elettrolita durante la ciclazione. All'interfaccia Li|GPE, il contatto con il litio metallico può promuovere la decomposizione riduttiva del LiTFSI e dei componenti organici dell'elettrolita, con conseguente formazione e crescita della SEI.
Nel caso del $TFSI^-$, tra i prodotti potenzialmente coinvolti possono rientrare specie contenenti fluoro, zolfo e ossigeno, tra cui LiF e specie solforate derivanti dalla decomposizione del gruppo solfonilico. Anche la fase organica a base di PEGDA/AMPS può contribuire alla formazione di prodotti di decomposizione contenenti ossigeno.
La crescita di una SEI eccessivamente spessa, eterogenea o scarsamente conduttiva può aumentare la resistenza al trasferimento degli ioni Li^+, rendere meno uniforme la deposizione e la dissoluzione del litio e favorire il consumo di elettrolita e litio ciclabile. Tali fenomeni potrebbero contribuire sia alla perdita di capacità sia all'aumento della polarizzazione osservato nei profili di PA20. Tuttavia, sulla base dei soli dati galvanostatici, non è possibile stabilire in modo univoco quale processo interfacciale sia dominante.
In questo contesto, l'AMPS può contribuire a modificare l'evoluzione delle interfacce, poiché i gruppi solfonici e ammidici presenti nella rete PEGDA/AMPS possono interagire con Li^+, $TFSI^-$ e con i componenti della fase liquida. Tali interazioni potrebbero modificare localmente la solvatazione del litio e la distribuzione del sale, contribuendo all'aumento della conducibilità ionica osservato nelle formulazioni contenenti AMPS.
Tuttavia, il comportamento di PA20 mostra che una maggiore conducibilità nel bulk non garantisce necessariamente una maggiore stabilità interfacciale durante la ciclazione. L'interpretazione del contributo specifico dell'AMPS alle interfacce richiederebbe ulteriori analisi, come

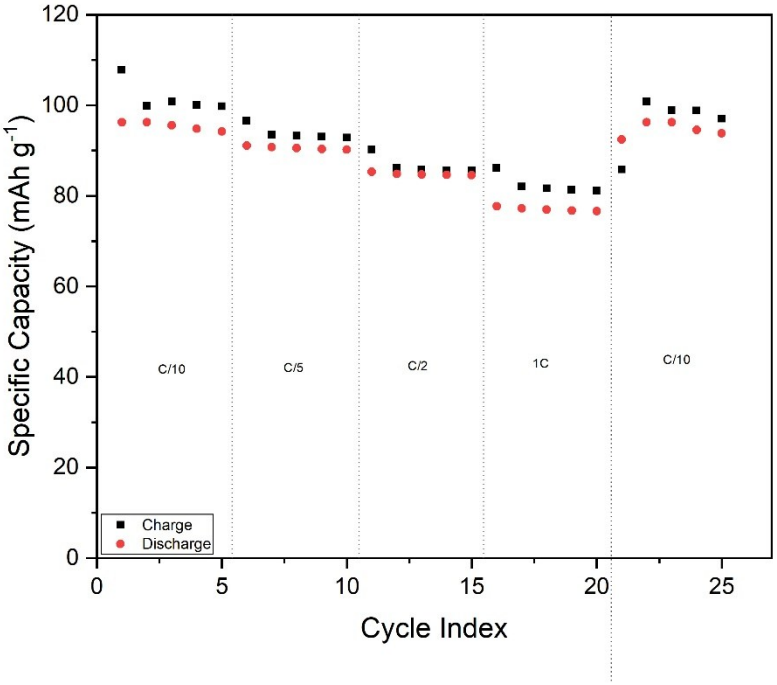
la caratterizzazione post-mortem degli elettrodi o misure di impedenza eseguite prima e dopo la ciclazione.
PA20, pur presentando la conducibilità più elevata, mostra infatti il decadimento più pronunciato della capacità e il maggiore aumento della polarizzazione. PA0 garantisce il miglior mantenimento della capacità nella ciclazione a C/10, mentre PA10 presenta una fase iniziale di assestamento seguita da un comportamento relativamente stabile.
Nel complesso, i risultati della ciclazione evidenziano un comportamento differenziato tra le formulazioni e confermano che la sola conducibilità ionica non è sufficiente per prevedere la stabilità della cella. Il comportamento elettrochimico dipende anche dall'evoluzione delle interfacce elettrodo|elettrolita e dalle proprietà strutturali della rete polimerica.

Questi risultati si inseriscono nel quadro delle proprietà già discusse nei sottocapitoli precedenti: l'AMPS migliora il trasporto ionico del GPE, ma il suo effetto sulla stabilità complessiva della cella dipende anche dalle interazioni interfacciali e dalle proprietà meccaniche della rete. In particolare, il comportamento di PA20 suggerisce che il miglioramento della conduzione nel bulk non sia sufficiente a compensare eventuali fenomeni di destabilizzazione delle interfacce durante il funzionamento.

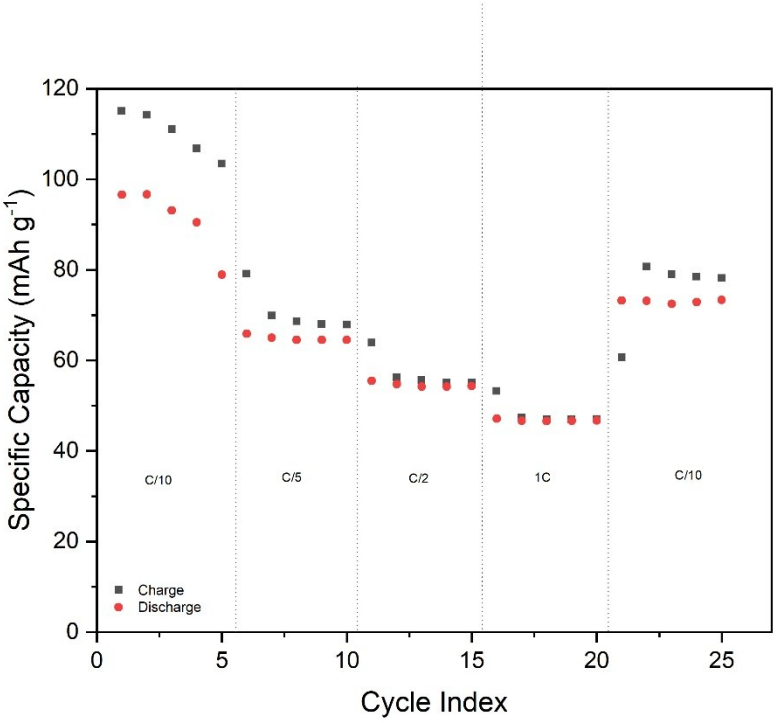
La prova di *rate capability* valuta la risposta della cella all'aumento progressivo della corrente, applicando in sequenza cinque cicli a C/10, C/5, C/2 e 1C, seguiti da un ritorno finale a C/10, secondo il protocollo descritto nel paragrafo 3.6.5. Nel blocco conclusivo, se la capacità si ristabilisce sui valori iniziali, la perdita osservata ad alta corrente è attribuibile a una limitazione cinetica reversibile, se, al contrario, il recupero è incompleto, nel corso della prova è intervenuto un degrado permanente. Le curve delle tre formulazioni sono riportate in Figura 4.24.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.24: Rate capability delle celle Li|GPE|LFP contenenti (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20, valutata a C/10, C/5, C/2 e 1C, con successivo ritorno a C/10

La formulazione PA0 mantiene una capacità stabile a C/10, C/5 e C/2, con una riduzione contenuta e coerente con l'aumento della caduta ohmica al crescere della corrente. A 1C il comportamento cambia bruscamente e la capacità crolla fin dal primo ciclo del blocco e si riduce a pochi mAh g^{-1}.

La riduzione della capacità osservata a 1C e il successivo recupero al ritorno a C/10 indicano che, nelle condizioni della prova, il calo prestazionale è riconducibile prevalentemente a una limitazione di trasporto reversibile. Tuttavia, il recupero della capacità non consente di escludere completamente modifiche interfacciali di minore entità. L'introduzione del co-monomero mitigherebbe tale criticità, in linea con quanto riportato in letteratura per elettroliti polimerici in cui la conducibilità ionica limita le prestazioni ad alti regimi. [60]

La formulazione PA10 presenta l'andamento più regolare della serie: la capacità diminuisce gradualmente al crescere della corrente e a 1C la cella sostiene circa 78 mAh g^{-1} senza segni di collasso, mentre il ritorno a C/10 ripristina pienamente i valori iniziali.
PA20 mostra invece un comportamento più complesso. Difatti, pur partendo da una capacità più elevata, rispetto al resto della serie, coerentemente con la conducibilità massima misurata, il valore decresce sensibilmente già durante il primo blocco a C/10, prima ancora dell'aumento della corrente, e la riduzione prosegue nei regimi successivi fino a circa 46 mAh g^{-1} a 1C.
Il ritorno finale a C/10 recupera solo parzialmente la capacità, che si attesta ben al di sotto del valore di partenza, e il divario tra capacità di carica e di scarica risulta più marcato che nelle altre formulazioni. Questo insieme di osservazioni indica che il comportamento di PA20 non appare riconducibile esclusivamente a una limitazione cinetica reversibile.
Il recupero incompleto della capacità al ritorno a C/10 è infatti compatibile con l'insorgenza, durante la prova, di modifiche almeno parzialmente irreversibili della cella, che potrebbero essere associate all'aumento della resistenza interfacciale, alla perdita di contatto elettrochimicamente attivo o, più in generale, all'evoluzione delle interfacce elettrodo/elettrolita.
Tale interpretazione è inoltre coerente con quanto osservato nella ciclazione prolungata a C/10, dove PA20 mostra un progressivo decadimento della capacità a partire da circa 30-40 cicli, accompagnato da un aumento della polarizzazione. La morfologia più disomogenea della membrana e il ridotto margine di stabilità anodica possono rappresentare ulteriori fattori concorrenti, anche se il loro contributo specifico non può essere stabilito sulla base dei soli dati elettrochimici disponibili.
Fenomeni analoghi di degrado precoce sono stati osservati in sistemi polimerici con filler o reticolazioni non ottimali, dove la disomogeneità morfologica favorisce l'aumento della resistenza interfacciale [61]
Nel complesso, la prova mostra che l'introduzione dell'AMPS favorisce il funzionamento ad alta corrente, ma solo entro un determinato intervallo compositivo. Il beneficio è più evidente per PA10, mentre in PA20 la perdita di stabilità della rete riduce il vantaggio legato al miglior trasporto ionico.

L'andamento a 1C della PA10 è stato quindi verificato su una scala temporale più estesa della breve finestra della *rate capability*, sottoponendo la formulazione a una ciclazione galvanostatica prolungata di 100 cicli a 1C, secondo lo stesso protocollo.
I risultati sono riportati in Figura 4.25.

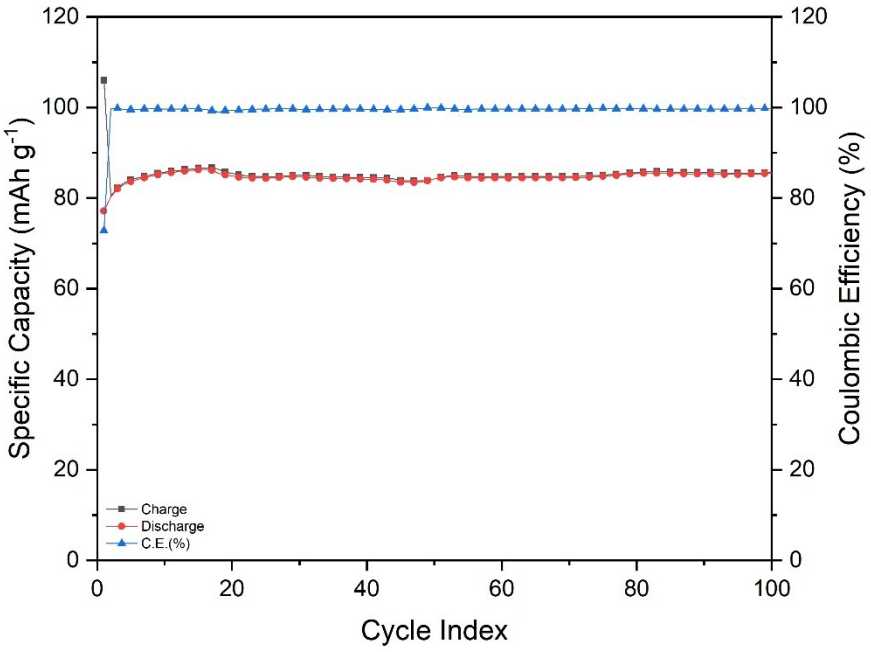


Figura 4.25: Capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica della cella PA10 in conformazione Li|GPE|LFP durante la ciclazione galvanostatica a 1C per 100 cicli.

Il primo ciclo presenta una capacità di scarica contenuta, di circa 77 mAh g^{-1}, e un'efficienza coulombica ridotta, intorno al 73%, probabilmente dovuto alla formazione dell'interfase solida all'elettrodo di litio. Nei successivi 10-15 cicli la capacità cresce gradualmente fino a circa 86 mAh g^{-1}, per poi stabilizzarsi intorno a 84-85 mAh g^{-1}, valore mantenuto pressoché invariato fino al termine della prova. L'efficienza coulombica si porta al 99-100% già dal secondo ciclo e rimane tale per l'intera durata, senza step di divergenza tra capacità di carica e di scarica. L'assenza di perdita di capacità e la stabilità dell'efficienza indicano che, anche su 100 cicli consecutivi ad alta corrente, non insorgono correnti parassite significative né fenomeni di degrado progressivo dell'interfaccia, confermando i risultati emersi dalla compatibilità nella LSV.

I profili galvanostatici dei cicli 5, 50 e 90 (Figura 4.26) completano il quadro.

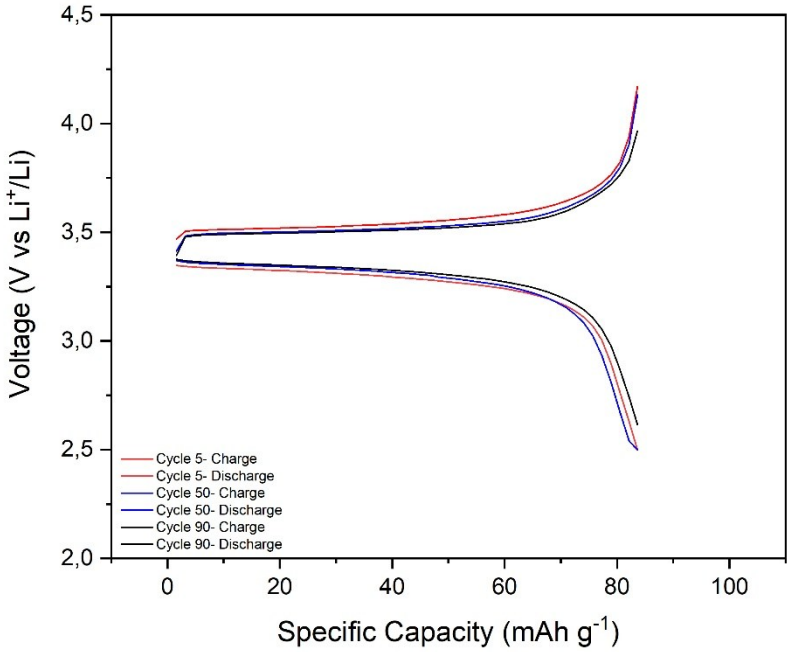


Figura 4.26: Profili galvanostatici di carica e scarica della cella PA10 in conformazione Li|GPE|LFP a 1C, registrati al 5°, 50° e 90° ciclo.

Le tre coppie di curve risultano pressoché sovrapposte: i *plateau* di carica e di scarica, collocati rispettivamente intorno a 3,50 e 3,35 V vs Li^+/Li come atteso per la transizione bifasica di $LiFePO_4$, mantengono forma, pendenza ed estensione invariate lungo tutta la prova, e la capacità raggiunta a fine step coincide con i valori della curva di ciclazione. In particolare, non si osservano inclinazione progressiva del plateau né l'anticipazione del *cut-off* superiore che segnalerebbero un accumulo di impedenza interfacciale. La polarizzazione complessiva della cella al 90° ciclo è praticamente sovrapponibile a quella del quinto, confermando che la stabilità di capacità osservata non deriva da effetti compensativi, ma riflette un'interfaccia elettrodo/elettrolita inalterata nel corso della ciclazione.

Alla luce dell'insieme delle caratterizzazioni svolte, il 10% di AMPS può essere considerato un risultato particolarmente significativo del lavoro di tesi, perché rappresenta la composizione in cui il miglioramento della conducibilità ionica si combina ancora con una sufficiente stabilità meccanica ed elettrochimica, mentre l'ulteriore aumento del contenuto di co-monomero in PA20 porta a disomogeneità morfologiche e a una minore stabilità complessiva che finiscono per annullare il beneficio ottenuto sul trasporto ionico. [62] [63] [64]

5. Conclusioni

Questo lavoro ha affrontato la funzionalizzazione di elettroliti gel polimerici a base di PEGDA, LiTFSI e una miscela di etilencarbonato e dietilcarbonato mediante l'introduzione del co-monomero AMPS. Sono state studiate tre formulazioni, indicate come PA0, PA10 e PA20, mantenendo costante il rapporto tra fase liquida e frazione polimerica e variando il contenuto di AMPS nella frazione polimerica. Questa impostazione ha permesso di valutare l'effetto del co-monomero sulla formazione della rete, sulle proprietà meccaniche e termiche e sul comportamento elettrochimico del GPE.

L'analisi FTIR ha confermato la presenza dell'AMPS nelle formulazioni PA10 e PA20 attraverso la banda di amide I, localizzata a circa 1664 cm^{-1}. La diminuzione della banda a circa 1612 cm^{-1} rispetto allo spettro dell'AMPS puro è compatibile con il consumo di una parte dei gruppi vinilici durante la fotopolimerizzazione. Il segnale residuo risulta più evidente in PA20 rispetto a PA10, indicando qualitativamente una maggiore persistenza di gruppi vinilici non convertiti nella formulazione con il maggiore contenuto di co-monomero.
L'incremento del contenuto di AMPS modifica anche la struttura e le proprietà meccaniche delle membrane. PA20 presenta il modulo a compressione più basso della serie, pari a 2,19 kPa, rispetto a 13,19 kPa per PA0 e 9,06 kPa per PA10. La riduzione del modulo è compatibile sia con la sostituzione parziale del PEGDA bifunzionale con l'AMPS monofunzionale sia con una maggiore disomogeneità della rete alle concentrazioni più elevate di co-monomero.
Anche la fotoreologia evidenzia una differenza importante tra le formulazioni. In PA20 il crossover tra G' e G'' si verifica dopo circa 11 secondi, ma questo valore deve essere interpretato come un tempo di crossover viscoelastico apparente. La presenza di una fase dispersa può infatti contribuire alla risposta elastica iniziale e anticipare il crossover senza corrispondere necessariamente alla formazione di una rete covalente continua.
Il *gel point* e il modulo elastico finale descrivono quindi grandezze diverse. Il primo individua la comparsa di una risposta elastica macroscopica, mentre il secondo dipende dalla connettività effettiva della rete a reazione completata. Il fatto che queste due grandezze non varino nella stessa direzione non è quindi necessariamente contraddittorio, ma può essere collegato alla presenza di una fase dispersa e alla diversa qualità della rete formata.
Le immagini FESEM mostrano una superficie relativamente uniforme per PA10 e una morfologia più irregolare per PA20, caratterizzata da fessurazioni superficiali più ampie. Questo risultato è coerente con il comportamento meccanico e fotoreologico della formulazione, anche se le immagini FESEM forniscono un'informazione principalmente qualitativa e non permettono di determinare direttamente la densità di reticolazione.

L'aumento del contenuto di AMPS determina un incremento della conducibilità ionica, che raggiunge il valore massimo per PA20. A 60 °C, la conducibilità passa da 5,76 mS cm^{-1} per PA0 a 11,75 mS cm^{-1} per PA10 e 16,74 mS cm^{-1} per PA20. Il valore di PA20 è quindi quasi tre volte superiore a quello di PA0.
Questo miglioramento è compatibile con la natura monofunzionale dell'AMPS, che può ridurre la densità di reticolazione e favorire una maggiore mobilità della fase elettrolitica confinata. L'aumento progressivo della conducibilità è inoltre coerente con la progressiva riduzione delle proprietà meccaniche osservata passando da PA0 a PA20, poiché una rete meno rigida può imporre un vincolo minore alla mobilità della fase liquida.
Tuttavia, non è possibile attribuire l'aumento della conducibilità a un solo fattore. Anche la morfologia, l'omogeneità della rete e la distribuzione della fase elettrolitica possono contribuire al comportamento osservato. Questo aspetto è evidente nel caso di PA30, per la quale l'aumento ulteriore del contenuto nominale di AMPS è accompagnato da una riduzione della conducibilità.
Il numero di trasporto del litio rimane invece sostanzialmente simile tra le formulazioni, con valori pari a 0,472 per PA0, 0,484 per PA10 e 0,448 per PA20. L'introduzione dell'AMPS non determina quindi un aumento significativo del contributo relativo degli ioni Li^+ alla corrente totale e non fornisce evidenza di un comportamento da elettrolita a singolo ione.
Il miglioramento della conducibilità deve pertanto essere interpretato principalmente come un aumento della mobilità complessiva delle specie ioniche, piuttosto che come un trasporto selettivo del litio.
PA20 mostra un comportamento favorevole durante il *plating* e lo *stripping* in celle simmetriche Li|GPE|Li, con una polarizzazione inferiore rispetto a PA0 e PA10. Questo risultato è

coerente con la maggiore conducibilità ionica misurata per PA20 e con la conseguente riduzione del contributo resistivo associato al trasporto nel bulk.
Tuttavia, la tensione misurata durante la prova comprende anche il contributo delle interfacce con il litio. Non è quindi possibile attribuire la minore polarizzazione esclusivamente alla maggiore conducibilità della formulazione.
Il comportamento favorevole di PA20 nel *plating* e nello *stripping* non si ripete nella stessa forma durante la ciclazione in cella completa. La formulazione presenta infatti il margine anodico più ridotto, con un onset a circa 4,26 V rispetto a Li^+/Li, e mostra un rapido decadimento della capacità durante la ciclazione a C/10.
Il comportamento di PA20 nella *rate capability* e nella ciclazione prolungata è compatibile con l'evoluzione delle interfacce elettrodo-elettrolita, l'aumento della resistenza interfacciale e una possibile perdita di contatto elettrochimicamente attivo. Tuttavia, la SEI non è stata caratterizzata direttamente nel presente lavoro. Non è quindi possibile identificare in modo univoco il meccanismo interfacciale responsabile del decadimento della capacità né stabilire se siano presenti microcortocircuiti.

PA10 rappresenta il miglior compromesso tra le proprietà analizzate. La sua conducibilità a 60 °C è circa doppia rispetto a quella di PA0 e la formulazione è in grado di sostenere il regime di 1C, mantenendo, dopo l'assestamento iniziale, una capacità di circa 84-85 mAh g^{-1}. L'efficienza coulombica raggiunge il 99–100% già dal secondo ciclo e rimane stabile per 100 cicli consecutivi, senza un aumento evidente della polarizzazione nei profili di carica e scarica.
Nell'intervallo compositivo studiato, PA10 identifica quindi la formulazione nella quale l'aumento del trasporto ionico ottenuto mediante l'introduzione dell'AMPS non compromette ancora in modo significativo l'integrità meccanica della rete e la stabilità elettrochimica della cella. PA20 raggiunge invece la conducibilità più elevata, ma l'ulteriore aumento del contenuto di co-monomero favorisce disomogeneità morfologiche, una riduzione della rigidezza e un peggioramento della stabilità durante il funzionamento in cella completa.

Un primo sviluppo futuro riguarda la verifica diretta dell'eventuale separazione di fase dell'AMPS nelle formulazioni più concentrate. A questo scopo, la calorimetria differenziale a scansione potrebbe permettere di individuare eventuali transizioni termiche o un endoterma residuo associato alla presenza di domini ricchi di AMPS. Se il segnale fosse sufficientemente separato dagli altri eventi termici e fosse disponibile un'adeguata calibrazione, l'area del picco potrebbe essere utilizzata per stimare la quantità di fase cristallina residua. Sarebbe inoltre necessario caratterizzare direttamente la SEI e le interfacce elettrodo-elettrolita dopo la ciclazione, mediante analisi post-mortem come XPS o Raman. Queste analisi permetterebbero di verificare la composizione e la morfologia degli strati interfacciali e di chiarire se l'aumento della polarizzazione e la perdita di capacità osservati soprattutto per PA20 siano associati alla formazione di una SEI più spessa, eterogenea o scarsamente conduttiva.
Un ulteriore sviluppo potrebbe consistere nell'ottimizzazione della procedura di preparazione alle concentrazioni più elevate di AMPS. In particolare, sarebbe utile verificare se la riduzione della conducibilità osservata per PA30 sia dovuta principalmente a un limite di solubilità del co-monomero oppure se possa essere ridotta mediante una diversa procedura di preparazione. Una possibilità consiste nella preparazione della rete in un ambiente acquoso, più compatibile con la solubilità del co-monomero, e successivamente convertita nella forma di solfonato di litio prima dello swelling nell'elettrolita liquido. Questo approccio permetterebbe di verificare se sia possibile ridurre la separazione di fase e aumentare il contenuto di gruppi solfonati incorporati nella rete.
La presenza di gruppi solfonato di litio ancorati alla matrice potrebbe favorire un trasporto più selettivo degli ioni Li^+ e ridurre il possibile contributo della forma acida alla minore stabilità

anodica osservata. La stessa strategia potrebbe infine costituire una base per studiare reti contenenti interazioni ioniche reversibili e valutare, in futuro, eventuali proprietà autoriparanti, che non sono state analizzate nel presente lavoro.

6. Liste

6.1. Lista Figure

Figura 1.1: Rappresentazione grafica dei settori in cui trovano applicazione le batterie al litio

Figura 1.2: Timeline dell'evoluzione delle batterie al litio, dalle prime batterie ricaricabili agli sviluppi più recenti nel campo delle LIB.

Figura 1.3: Rappresentazione schematica di una cella agli ioni di litio con anodo in grafite e catodo di ossido stra-tificato. Durante la carica gli ioni si de-intercalano dal catodo e si intercalano nell'anodo in grafite; il processo si inverte in scarica. Figura tratta da Nitta et al. (2015) con modifiche

Figura 2.1: Sviluppo storico dei materiali catodici a intercalazione (elaborazione propria)

Figura 2.2: Rappresentazione schematica della struttura cristallina stratificata di $LiCoO_2$, costituita da piani di ioni Li^+ alternati a strati di ottaedri CoO_6. Figura tratta da Manthiram (2020) con modifiche

Figura 2.3: Rappresentazione schematica della struttura cristallina a spinello di $LiMn_2O_4$, nella quale gli ioni Li^+ occupano siti tetraedrici all'interno della rete tridimensionale formata dagli ottaedri MnO_6. Figura tratta da Manthiram (2020) con modifiche.

Figura 2.4: Trasformazione reversibile della struttura olivinica $LiFePO_4/FePO_4$ durante carica e scarica

Figura 2.5: Rappresentazione schematica della struttura cristallina a spinello di $LiMn_2O_4$, nella quale gli ioni Li^+ occupano siti tetraedrici all'interno della rete tridimensionale formata dagli ottaedri MnO_6. Figura tratta da Manthiram (2020) con modifiche.

Figura 2.6: Classificazione dei principali materiali anodici in base al meccanismo di accumulo del litio: intercala-zione, alligazione, conversione e deposizione/dissoluzione del litio metallico. Elaborazione grafica pro-pria sulla base delle informazioni riportate in Chen et al. (2025).

Figura 2.7: Evoluzione morfologica dell'anodo di litio durante plating e stripping e principali conseguenze della deposizione disomogenea: reazioni parassite, formazione di litio isolato, aumento della polarizzazione e possibile cortocircuito interno. Adattata da Cheng et al. [6]

Figura 2.8: Rappresentazione grafica del ruolo svolto dall'elettrolita all'interno di una batteria al litio. Elaborazione propria sulla base della letteratura

Figura 2.9: Schema riassuntivo dell'evoluzione degli elettroliti polimerici per batterie al litio, dalle prime formulazioni di solid polymer electrolytes (SPE) ai gel polymer electrolytes (GPE) e ai composite polymer electrolytes (CPE).

Figura 2.10: Rappresentazione schematica dell'effetto di un difetto meccanico in un elettrolita polimerico solido convenzionale e in uno autoriparante. Nel materiale non autoriparante, il danneggiamento può favorire una deposizione localizzata del litio e la formazione di percorsi dendritici; nella rete autoriparante, la chiusura del difetto contribuisce a ristabilire la continuità della membrana

Figura 2.11: Grafici radar per confrontare diverse proprietà di a) elettroliti liquidi, b) elettroliti solidi polimerici, c) elettroliti gel polimerici.

Figura 2.12: Schema comparativo delle principali matrici polimeriche impiegate nei gel polymer electrolytes (GPE), con riferimento alle proprietà rilevanti per la ritenzione della fase liquida, il trasporto degli ioni Li^+, la stabilità meccanica e la compatibilità interfacciale. Elaborazione propria

Figura 3.1: Glovebox utilizzata durante la preparazione e assemblaggio delle celle

Figura 3.2: Torcia UV-A portatile DARKDAWN

Figura 3.3: Rappresentazione della configurazione di cella utilizzata per il presente lavoro

Figura 3.4: Schema rappresentativo della preparazione delle membrane GPE

Figura 3.5: Rappresentazione schematica delle modalità di acquisizione FTIR in ATR e in trasmissione: nel primo caso l'assorbimento è rilevato tramite l'onda evanescente generata al cristallo ATR, mentre nel secondo il fascio IR attraversa direttamente il campione. Elaborazione propria.

Figura 3.6: Analizzatore termogravimetrico TG 209 F3 Tarsus (Netzsch)

Figura 3.7: Rappresentazione dello strumento termogravimetrico

Figura 3.8: Rappresentazione dei principali punti caratteristici di una curva TGA

Figura 3.9: Schema della prova di compressione uniassiale e della corrispondente curva sforzo-deformazione, utilizzata per la determinazione del modulo di compressione e dello sforzo massimo

Figura 3.10: Reometro rotazionale MCR 302 (Anton Paar)

Figura 3.11: Rappresentazione schematica della risposta a un segnale sinusoidale in spettroscopia di impedenza elet-trochimica: diagramma di Nyquist dell'impedenza complessa, con indicazione del modulo |Z|, dell'an-golo di fase φ e delle componenti reale e immaginaria. Figura tratta da Magar et al. (2021) con modifi-che. [42]

Figura 3.12: Potenziostato multicanale VSP3-e (Biologic)

Figura 3.13: Camera climatica MKF56 (Binder)

Figura 3.14: Ciclatore con software Arbin's MIT Pro

Figura 4.1: Spettro ATR-FTIR della polvere di AMPS pura, con indicazione delle bande caratteristiche.

Figura 4.2: Spettri FTIR di PA0, PA10 e PA20 nella regione 2000-600 cm^{-1}

Figura 4.3: Ingrandimento degli spettri FTIR di PA0, PA10 e PA20 nella regione 1000-700 cm^{-1}

Figura 4.4: Spettri FTIR di PA0, PA10, PA20 e AMPS nella regione 1800-1500 cm^{-1}, con evidenza delle bande caratteristiche a 1664 e 1612 cm^{-1}

Figura 4.5: Spettri per il monitoraggio dell'avvenuta fotoreticolazione nel tempo per le tre formulazioni (a) PA0, (b) PA10, (c) PA20

Figura 4.6: Curva termogravimetrica (TGA, nero) e relativa curva derivata (DTG, rosso) del monomero AMPS puro, ottenute in atmosfera di N2 con rampa di riscaldamento di 20 °C min^{-1}.

Figura 4.7: Curve TGA acquisite in atmosfera di N2, nel range di temperatura che va da 25°C a 800°C, con rampa di riscaldamento di 20 °C min^{-1}, delle formulazioni PA0, PA10 e PA20, messe a confronto con quella del monomero AMPS puro

Figura 4.8: Curve derivate termogravimetriche (DTG) delle formulazioni PA0, PA10 e PA20. Nel riquadro interno è riportata, a titolo di confronto, la curva DTG del monomero AMPS puro.

Figura 4.9: Curve sforzo-deformazione ottenute da prove di compressione uniassiale per le formulazioni PA0, PA10 e PA20.

Figura 4.10: Modulo elastico a compressione delle formulazioni PA0, PA10 e PA20, calcolato come pendenza della regione lineare iniziale delle curve sforzo-deformazione.

Figura 4.11: Evoluzione dei moduli conservativo [G′] e dissipativo [G″] delle formulazioni PA0, PA10 e PA20 durante la fotoreticolazione (scala logaritmica), in funzione del tempo dall'inizio dell'acquisizione (accensione della sorgente UV a 60 s). Sono indicati i punti di *gel point*, individuati dal crossover G′ = G″

Figura 4.12: Aspetto della formulazione PA20: (a) dopo 5 minuti di agitazione magnetica, con torbidità persistente; (b) a riposo, con formazione di un sedimento sul fondo del vial; (c) dettaglio del sedimento con formulazione a riposo.

Figura 4.13: Membrana PA20 sollevata, a evidenziare la parziale perdita del carattere self-standing

Figura 4.14: Morfologia superficiale delle membrane (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20 al FESEM, a basso ingrandimento (500×, colonna sinistra) e alto ingrandimento (5000×, colonna destra). Tutti i campioni sono stati metallizzati con platino nelle medesime condizioni.

Figura 4.15: Conducibilità ionica delle formulazioni PA0, PA10, PA20 e PA30 in funzione dell'inverso della temperatura (20–60 °C). Ciascun punto rappresenta la media di tre celle indipendenti; le barre indicano la deviazione standard.

Figura 4.16: Rappresentazione di Arrhenius (ln σ vs 1000/T) delle formulazioni studiate. I simboli rappresentano i valori sperimentali medi, le linee le rette di regressione lineare da cui sono state ricavate le energie di attivazione riportate nel testo.

Figura 4.17: Numero di trasporto dello ione Li+ delle formulazioni PA0, PA10 e PA20, determinato mediante polarizzazione in celle simmetriche Li|GPE|Li secondo il metodo di Bruce–Vincent.

Figura 4.18: Curve LSV delle formulazioni (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20 (celle SS|GPE|Li, 1 mV s^{-1}). Le linee tratteggiate indicano i limiti della finestra di stabilità elettrochimica, definiti dal superamento della soglia di densità di corrente di 0,005 mA $cm^{-}2$.

Figura 4.19: Profili galvanostatici di plating/stripping delle formulazioni (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20 in celle simmetriche Li|GPE|Li, riportati nell'intervallo temporale di 60 h.

Figura 4.20: Schema del meccanismo di funzionamento dell'elettrolita polimerico a base PVDF/AMPS: la co-presenza di PVDF e poli(AMPS) con LiTFSI forma una rete in cui i gruppi solfonici immobilizzano l'anione, favorendo la formazione di un'interfase ricca in

$LiF/Li_2S/Li_2SO_3/Li_3N$ durante il plating/stripping del litio, che sopprime la crescita dendritica rispetto all'elettrolita non modificato. Figura tratta da [56] (Guan et al., 2022)

Figura 4.21: Capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica della cella di riferimento Li|GF|LFP contenente elettrolita liquido EDL, in funzione del numero di cicli durante la ciclazione galvanostatica.

Figura 4.22: Capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli per le celle Li|GPE|LFP contenenti (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20, sottoposte a ciclazione galvanostatica a C/10

Figura 4.23: Profili galvanostatici di carica e scarica delle celle Li|GPE|LFP contenenti (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20, registrati a differenti cicli durante la ciclazione a C/10

Figura 4.24: Rate capability delle celle Li|GPE|LFP contenenti (a) PA0, (b) PA10 e (c) PA20, valutata a C/10, C/5, C/2 e 1C, con successivo ritorno a C/10

Figura 4.25: Capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica della cella PA10 in conformazione Li|GPE|LFP durante la ciclazione galvanostatica a 1C per 100 cicli.

Figura 4.26: Profili galvanostatici di carica e scarica della cella PA10 in conformazione Li|GPE|LFP a 1C, registrati al 5°, 50° e 90° ciclo.

6.2. Lista Tabelle

Tabella 1: Confronto indicativo tra i principali materiali catodici. I valori pratici dipendono dalla composizione, dalla finestra di potenziale e dalla microstruttura dell'elettrodo

Tabella 3.1: Reagenti impiegati nella preparazione degli elettroliti gel polimerici

Tabella 3.2: Schematizzazione delle diverse configurazioni di cella, divise per caratterizzazione finale

Tabella 3.3: Protocollo di plating e stripping su celle simmetriche Li|GPE|Li.

Tabella 3.4: Protocollo di ciclazione galvanostatica prolungata.

Tabella 3.5: Protocollo di rate capability: blocchi consecutivi di 5 cicli galvanostatici (carica e scarica CC alla medesima corrente, limiti 2,5–4,2 V vs Li^+/Li) a regimi di corrente cre-scenti, con ritorno finale a C/10 per la verifica della reversibilità.

Tabella 4.1: Riassunto delle bande caratteristiche attese dalla struttura molecolare dell'AMPS

Tabella 4.2: Valori del modulo elastico a compressione delle tre formulazioni, accompagnati dai valori della variazione percentuale rispetto al riferimento PA0

Tabella 4.3: Energie di attivazione apparenti (Ea) e coefficienti di determinazione (R^2) ricavati dall'interpolazione lineare di Arrhenius (ln σ vs 1000/T) per le formulazioni PA0, PA10, PA20 e PA30.

6.3. Lista simboli e acronimi

Simbolo	Significato	Unità di misura
$\mathbf{A_0}$	Area iniziale della sezione trasversale	mm^2
E	Modulo elastico a compressione	kPa
$\mathbf{E_a}$	Energia di attivazione apparente	$kJ\ mol^{-1}$
F	Forza applicata	N
G'	Modulo di accumulo (storage modulus)	Pa
G''	Modulo di perdita (loss modulus)	Pa

$\mathbf{h_0}$	Altezza iniziale del provino	mm
$\mathbf{R_b}$	Resistenza di bulk	Ω
$\boldsymbol{t_{Li^+}}$	Numero di trasporto del catione litio	-
T(5%)	Temperatura di onset di degradazione (5% perdita di massa)	°C
$\mathbf{T_{max}}$	Temperatura di massima velocità di degradazione	°C
Δh	Variazione di altezza	mm
σ	Conducibilità ionica	S cm^{-1}
$\boldsymbol{\sigma_0}$	Fattore pre-esponenziale	S cm^{-1}
Φ	Sfasamento tra i due segnali	°

Acronimo	Significato
LIB	Lithium-Ion Battery (batteria agli ioni di litio)
LMB	Lithium Metal Battery (batteria al litio metallico)
GPE	Gel Polymer Electrolyte
PEGDA	Poli(etilenglicole) diacrilato
AMPS	Acido 2-acrilammido-2-metilpropansolfonico
LiTFSI	Litio bis(trifluorometansolfonil)immide
PA0	Formulazione di riferimento priva di AMPS (100% PEGDA)

PA10	Formulazione con 10% in massa di AMPS rispetto alla frazione polimerica
PA20	Formulazione con 20% in massa di AMPS rispetto alla frazione polimerica
PA30	Formulazione con 30% in massa di AMPS, utilizzata esclusivamente per lo screening di conducibilità
EDL	Elettrolita liquido di riferimento, a base di EC:DEC con LiTFSI
SEI	Solid Electrolyte Interphase
CEI	Cathode Electrolyte Interphase
ESW	Electrochemical Stability Window
EC	Etilene carbonato
DEC	Dietil carbonato
DMC	Dimetil carbonato
PC	Policarbonato
LFP	LiFePO4 (litio ferro fosfato)
SPE	Solid Polymer Electrolyte
CPE	Composite Polymer Electrolyte
FTIR	Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
ATR	Attenuated Total Reflectance
TGA	Analisi termogravimetrica
DTG	Termogravimetria derivata
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
LSV	Voltammetria a scansione lineare

7. Riferimenti bibliografici

[1] T. Wulandari, D. Fawcett, S. Majumder e G. Poinern, «Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives,» *Battery Energy,* vol. 2, n. 6, pp. 1-53, 2023.

[2] D. Versaci, «Materiali sostenibili per batterie di nuova generazione,» *La Chimica e l'Industria,* vol. 105, n. 2, pp. 44-47, 2023.

[3] M. Burton, S. Narayanan, B. Jagger, L. Olbrich, S. Dhir, M. Shibata, M. Lain, R. Astbury, N. Butcher, M. Copley, T. Kotaka, Y. Aihara e M. Pasta, «Techno-economic assessment of thin lithium metal anodes for solid-state batteries,» *Nature Energy,* vol. 10, n. 1, pp. 135-147, 2025.

[4] M. Mastragostino, C. Arbizzani e F. Soavi, «Lo sviluppo delle batterie al litio dagli anni ottanta ad oggi,» *La Chimica e l'Industria,* vol. 102, n. 2, pp. 9-15, 2020.

[5] M. Winter, B. Barnett e K. Xu, «Before Li-Ion Batteries,» *Chemical Reviews,* vol. 118, n. 23, pp. 11433-11456, 2018.

[6] The Royal Swedish Academy of Sciences, «Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019: Lithium-Ion Batteries,» Stoccolma, 2019. Disponibile Online: https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf

[7] M. Whittingham, «Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry,» *Science,* vol. 192, pp. 1126-1127, 1976.

[8] J. Goodenough e K.-S. Park, «The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective,» *Journal of the American Chemical Society,* vol. 135, n. 4, pp. 1167-1176, 2013.

[9] M. Lagadec, R. Zahn e V. Wood, «Characterization and Performance Evaluation of Lithium-Ion Battery Separators,» *Nature Energy,* vol. 4, pp. 16-25, 2019.

[10] N. Nitta, F. Wu, J. Lee e G. Yushin, «Li-ion Battery Materials: Present and Future,» *Materials Today,* vol. 18, n. 5, pp. 252-264, 2015.

[11] A. Manthiram, «A Reflection on Lithium-Ion Battery Cathode Chemistry,» *Nature Communications,* vol. 11, p. 1550, 2020.

[12] W. Hawley e J. Li, «Electrode Manufacturing for Lithium-Ion Batteries - Analysis of Current and Next Generation Processing,» *Journal of Energy Storage,* vol. 25, p. 100862, 2019.

[13] M. Armand, P. Axmann e D. Bresser, «Lithium-Ion Batteries - Current State of the Art and Anticipated Developments,» *Journal of Power Sources,* vol. 479, p. 228708, 2020.

[14] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman e J. Goodenough, «LixCoO2 (0 < x <= 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density,» *Materials Research Bulletin,* vol. 15, pp. 783-789, 1980.

[15] W. Li, E. Erickson e A. Manthiram, «High-Nickel Layered Oxide Cathodes for Lithium-Based Automotive Batteries,» *Nature Energy,* vol. 5, pp. 26-34, 2020.

[16] M. Thackeray, W. David, P. Bruce e J. Goodenough, «Lithium Insertion into Manganese Spinels,» *Materials Research Bulletin,* vol. 18, pp. 461-472, 1983.

[17] S. Choi, W. Feng e Y. Xia, «Recent Progress of High Voltage Spinel LiMn1.5Ni0.5O4 Cathode Material for Lithium-Ion Battery: Surface Modification, Doping, Electrolyte, and Oxygen Deficiency,» *ACS Omega,* vol. 9, pp. 18688-18708, 2024.

[18] A. Padhi, K. Nanjundaswamy e J. Goodenough, «Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 144, pp. 1188-1194, 1997.

[19] T. Zhao, H. Mahandra, R. Marthi, X. Ji, W. Zhao, S. Chae, M. Traversy, W. Li, F. Yu, L. Li, Y. Choi, A. Ghahreman, Z. Zhao, C. Zhang, Y. Kang, Y. Lei e Y. Song, «An overview on the life cycle of lithium iron phosphate: synthesis, modification, application, and recycling,» *Chemical Engineering Journal,* vol. 485, 2024.

[20] J. Chen e J. Graetz, «Study of Antisite Defects in Hydrothermally Prepared LiFePO4 by in Situ X-ray Diffraction,» *ACS Applied Materials & Interfaces,* vol. 3, n. 5, pp. 1380-1384, 2011.

[21] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen e D. Bresser, «The Success Story of Graphite as a Lithium-Ion Anode Material - Fundamentals, Remaining Challenges, and Recent Developments Including Silicon (Oxide) Composites,» *Sustainable Energy & Fuels,* vol. 4, pp. 5387-5416, 2020.

[22] M. Obrovac e V. Chevrier, «Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries,» *Chemical Reviews,* vol. 114, pp. 11444-11502, 2014.

[23] X. Chen, W. Cheng, H. Liu, H. Chen, J. Ma, Y. Zhang, Z. Wu, C. Wang, Y. You e X. Xing, «Research Progresses on Nano-Structured Silicon-Based Materials as Anode for Lithium-Ion Batteries,» *Materials,* vol. 18, n. 4, p. 830, 2025.

[24] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao e Q. Zhang, «Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review,» *Chemical Reviews,* vol. 117, pp. 10403-10473, 2017.

[25] H. Zhang, Y. Yang, H. Xu, L. Wang, X. Lu e X. He, «Li4Ti5O12 Spinel Anode: Fundamentals and Advances in Rechargeable Batteries,» *InfoMat,* vol. 4, p. 12228, 2022.

[26] D. Lin, Y. Liu e Y. Cui, «Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries,» *Nature Nanotechnology,* vol. 12, pp. 194-206, 2017.

[27] K. Xu, «Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries,» *Chemical Reviews,* vol. 104, n. 10, pp. 4303-4418, 2004.

[28] D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand e G. Wang, «Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects,» *Chem,* 2019.

[29] H. Yang e N. Wu, «Ionic Conductivity and Ion Transport Mechanisms of Solid-State Lithium-Ion Battery Electrolytes: A Review,» *Energy Science & Engineering,* 2022.

[30] S. Choudhury, S. Stalin, D. Vu, A. Warren, Y. Deng, P. Biswal e L. Archer, «Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Metal Batteries,» *Nature Communications,* 2019.

[31] A. Marinow, Z. Katcharava e W. Binder, «Self-Healing Polymer Electrolytes for Next-Generation Lithium Batteries,» *Polymers,* vol. 15, p. 1145, 2023.

[32] M. Armand, F. Endres, D. MacFarlane, H. Ohno e B. Scrosati, «Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future,» *Nature Materials,* vol. 8, pp. 621-629, 2009.

[33] F. Elizalde, J. Amici, S. Trano, G. Vozzolo, R. Aguirresarobe, D. Versaci, S. Bodoardo, D. Mecerreyes, H. Sardón e F. Bella, «Self-Healable Dynamic Poly(urea-urethane) Gel Electrolyte for Lithium Batteries,» *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 10, n. 23, p. 12588–12596, 2022.

[34] J. Li, F. Li, L. Zhang, H. Zhang, U. Lassi e X. Ji, «Recent Applications of Ionic Liquids in Quasi-Solid-State Lithium Metal Batteries,» *Green Chemical Engineering,* vol. 2, n. 3, pp. 253-265, 2021.

[35] B. Merinov, S. Zybin, S. Naserifar, S. Morozov, J. Oppenheim, W. Goddard, J. Lee, J. Lee, H. Han, Y. Choi e S. Kim, «Interface Structure in Li-Metal/[Pyr14][TFSI]-Ionic Liquid System from ab Initio Molecular Dynamics Simulations,» *The Journal of Physical Chemistry Letters,* vol. 10, n. 16, pp. 4577-4586, 2019.

[36] J. Song, Y. Wang e C. Wan, «Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries,» *Journal of Power Sources,* 1999.

[37] L. Long, S. Wang, M. Xiao e Y. Meng, «Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries,» *Journal of Materials Chemistry A,* 2016.

[38] C. H. D. C. Y.-S. K. e. H.-K. S. Y.-G. Cho, «Gel/Solid Polymer Electrolytes Characterized by In Situ Gelation or Polymerization for Electrochemical Energy Systems,» *Advanced Materials,* vol. 31, n. 2, 2018.

[39] S. Zhao, Q. Wu, W. Ma e L. Yang, «Polyethylene Oxide-Based Composites as Solid-State Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries: A Mini Review,» *Frontiers in Chemistry,* vol. 8, n. , p. 640, 2020.

[40] M. Ahmed, M. Islam, B. Raut, S. Yun, H. Kim e K.-W. Nam, «A Comprehensive Review of Functional Gel Polymer Electrolytes and Applications in Lithium-Ion Battery,» *Gels,* vol. 10, p. 563, 2024.

[41] C. Han, X. Shui, G. Chen, G. Xu, J. Ma, S. Dong, S. Wang, X. Zhou, Z. Cui, L. Qiao e G. Cui, «Recent Progress in Gel Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries,» *Giant,* vol. 20, n. , p. 100337, 2024.

[42] H. Winter e F. Chambon, «Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point,» *Journal of Rheology,* vol. 30, pp. 367-382, 1986.

[43] E. Barsoukov e Macdonald J.R. (a cura di), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications,* 2005.

[44] Magar H.S., Hassan R.Y.A. and Mulchandani A., [DOI: 10.3390/s21196578], «Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications.,» *Sensors 21(19),* n. 6578, 2021.

[45] J. Evans, C. Vincent e P. Bruce, «Electrochemical Measurement of Transference Numbers in Polymer Electrolytes,» *Polymer,* vol. 28, n. 13, pp. 2324-2328, 1987.

[46] A. J. Bard e L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: John Wiley & Sons, 2001.

[47] F. Rosa, J. Bordado e M. Casquilho, «Hydrosoluble Copolymers of Acrylamide-(2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid). Synthesis and Characterization by Spectroscopy and Viscometry,» *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 87, n. 2, pp. 192-198, 2003.

[48] K. Kim e D. Hallinan, «Lithium Salt Diffusion in Diblock Copolymer Electrolyte Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy,» *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 124, n. 10, pp. 2040-2047, 2020.

[49] M. Longo, M. Gandolfo, F. Schimmenti, J. Del Real, L. Meabe, M. Ibañez, D. Fontana e J. Amici, «In-situ UV Cured Deep Eutectic Solvent-Based Gel Polymer Electrolyte for Li Metal Batteries,» *Journal of Power Sources,* vol. 674, p. 239709, 2026.

[50] N. Yan, Ion Transport in Crosslinked AMPS/PEGDA Hydrogel Membranes. Tesi di dottorato, The University of Texas at Austin, 2017.

[51] C. Yu, X. Chen, W. Zhu, L. Li, M. Peng, Y. Zhong, A. Naeem, Z. Zang e Y. Guan, «Synthesis of Gallic Acid-Loaded Chitosan-Grafted-2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid Hydrogels for Oral Controlled Drug Delivery: In Vitro Biodegradation, Antioxidant, and Antibacterial Effects,» *Gels,* vol. 8, p. 806, 2022.

[52] V. Nilsson, A. Kotronia e M. Lacey, «Highly Concentrated LiTFSI-EC Electrolytes for Lithium Metal Batteries,» *ACS Applied Energy Materials,* vol. 3, n. 1, pp. 200-207, 2020.

[53] S. Levchenko, E. Barcaro, A. Comini, A. Matic e J. Hassoun, «Thermally stable electrolyte for lithium-oxygen battery and its metal-free version,» *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 706, p. 139622, 2026.

[54] S. Aziz, T. Woo, M. Kadir e H. Ahmed, «A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models,» *Journal of Science: Advanced Materials and Devices,* vol. 3, n. 1, pp. 1-17, 2018.

[55] J. Mindemark, M. Lacey, T. Bowden e D. Brandell, «Beyond PEO, Alternative Host Materials for Li+-Conducting Solid Polymer Electrolytes,» *Progress in Polymer Science,* vol. 81, pp. 114-143, 2018.

[56] Y. Shao, H. Gudla, J. Mindemark, D. Brandell e C. Zhang, «Ion Transport in Polymer Electrolytes: Building New Bridges between Experiment and Molecular Simulation,» *Accounts of Chemical Research,* vol. 57, n. 8, pp. 1123-1134, 2024.

[57] M. Longo, M. Gandolfo, N. Plebani, C. Calderon, M. Destro, D. Fontana, S. Bodoardo e J. Amici, «Comparative Study of Photopolymerized Gel Polymer Electrolytes Obtained via Thiol-Ene Click Reaction for Li Metal Batteries,» *Energy & Environmental Materials,* vol. 8, p. 70028, 2025.

[58] F. Yu, L. Zhao, H. Zhang, Z. Sun, Y. Li, Q. Hu e Y. Chen, «Cathode/Gel Polymer Electrolyte Integration Design Based on Continuous Composition and Preparation Technique for High Performance Lithium Ion Batteries,» *RSC Advances,* vol. 11, pp. 3854-3862, 2021.

[59] S. Guan, K. Wen, Y. Liang, C. Xue, S. Liu, J. Yu, Z. Zhang, X. Wu, H. Yuan, Z. Lin, H. Yu, L. Li e C. Nan, «An Organic Additive Assisting with High Ionic Conduction and Dendrite Resistance of Polymer Electrolytes,» *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 10, pp. 24269-24279, 2022.

[60] H. Junoh, N. Awang, H. Zakria e Zainuddin, «Advancements in Polyethylene Oxide (PEO)–Active Filler Composite Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Prospects,» *Materials,* vol. 17, n. 17, p. 4344, 2024.

[61] M. Lei, X. Wu, Y. Liu, K. Chen, J. Hu e C. Li, «Polymer Electrolytes Reinforced by 2D Fluorinated Filler for All-Solid-State Li-Fe-F Conversion-Type Lithium Metal Batteries,» *Nano Research,* vol. 16, n. 6, pp. 8469-8477, 2023.

[62] J.-H. Baik, S. Kim, D. Hong e J.-H. Lee, «Gel Polymer Electrolytes Based on Polymerizable Lithium Salt and Poly(ethylene glycol) for Lithium Battery Applications,» *ACS Applied Materials & Interfaces,* 2019.

[63] W. Li, Y. Pang, J. Liu, G. Liu, Y. Wang e Y. Xia, «A PEO-based Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Batteries,» *RSC Advances,* vol. 7, pp. 23494-23501, 2017.

[64] Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao e L. Archer, «Designing Solid-State Electrolytes for Safe, Energy-Dense Batteries,» *Nature Reviews Materials,* 2020.

[65] Y.-G. Cho, C. Hwang, D. Cheong, Y.-S. Kim e H.-K. Song, «Gel/Solid Polymer Electrolytes Characterized by In Situ Gelation or Polymerization for Electrochemical Energy Systems,» *Advanced Materials,* vol. , n. , p. , 2018.

[66] X. Cao, H. Jia, W. Xu e J.-G. Zhang, «Review - Localized High-Concentration Electrolytes for Lithium Batteries,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 168, n. , p. 010522, 2021.

[67] D. F. S. M. e. G. P. «.-b. b. h. c. s. c. a. f. p. B. E. v. 2. n. 6. p. 1.-5. 2. d. T. Wulandari, «Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives,,» *Battery Energy,,* pp. 1-53, 2023.