



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Incorporazione delle nanoparticelle in fluidi stampabili in 3D

E. Ponticorvo, M. Iuliano, S. De Pasquale, M. Sarno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO



Dipartimento di
Fisica E.R. Caianiello



Report RdS/PTR2021/229

Incorporazione delle nanoparticelle in fluidi stampabili in 3D

E. Ponticorvo^b, M. Iuliano^b, S. De Pasquale^{a,b}, M. Sarno^{a,b}

^a Department of Physics "E.R. Caianiello" University of Salerno, via Giovanni Paolo II, 132 - 84084 Fisciano (SA)

^b Nano_Mates (Research Centre for Nanomaterials and Nanotechnology at the University of Salerno),
University of Salerno, via Giovanni Paolo II, 132 - 84084 Fisciano (SA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo : Tecnologie

Progetto: Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP3 - Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia

Linea di attività: LA15 - Incorporazione delle nanoparticelle in fluidi stampabili in 3D

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali e componenti per additive manufacturing, con impatto sul sistema elettrico".

Responsabile scientifico ENEA: Dott. Sergio Galvagno.

Responsabile scientifico: CO-BENEFICIARIO: Prof.ssa Maria Sarno.

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA DELLE POLVERI PER AM	7
2.1.1 Acciao (SSPL2LAV).....	7
2.1.2 Al ₂ O ₃ (Al-PL-28-SONIC)	8
2.1.3 Lega Titanio (LT).....	10
2.1.4 Nanoparticelle di SiC e successivo ricoprimento con grafene	13
2.1.5 Nanocomposito Ag/rGO.....	13
2.2 RICOPRIMENTO E FUNZIONALIZZAZIONE PARTICELLE	13
2.2.1 Primo step: funzionalizzazione particelle e ricoprimento con ossido di grafene.....	14
2.2.2 Secondo step: funzionalizzazione della polianilina con DBSA	14
2.2.3 Terzo step: Funzionalizzazione delle particelle con PANI-DBSA	15
2.3 BLENDING.....	16
2.3.1 Introduzione.....	16
2.3.2 Preparazione campioni	16
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI COMPOSITI CONDUTTIVI.....	17
2.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI DISPOSITIVI REALIZZATI CON I COMPOSITI CONDUTTIVI	26
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	30
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	32

Sommario

L'additive manufacturing (AM) è un gruppo di tecnologie emergenti, di tipo bottom-up, in grado di rivoluzionare le strategie produttive più comuni, nonostante i vantaggi progettuali ed ambientali, l'adozione dell'AM come approccio principale per la realizzazione di componenti per l'uso finale è stata storicamente ostacolata dalla difficoltà di conferire le proprietà desiderate/necessarie ai materiali prodotti, come resistenza, conducibilità elettrica e termica e la trasparenza, tipicamente inferiori rispetto alle controparti prodotte in modo convenzionale. L'utilizzo di particolari rinforzi (metallici, ceramici, ...), nella forma di fibre, baffi, piastrine o particelle, è una valida strategia, oggetto di numerosi studi, per il superamento delle problematiche connesse ai composti polimerici consentendo la realizzazione di compositi completamente nuovi con proprietà uniche. Nell'ambito dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3, intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing (AM), per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia", e più precisamente in riferimento alla linea di attività **LA15 - Incorporazione delle nanoparticelle in fluidi stampabili in 3D**, è stata svolta la sperimentazione relativa alla preparazione di semilavorati impiegabili in stampa 3D.

1 Introduzione

Nell'ambito dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3 intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing (AM), per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia" e più precisamente nel terzo anno del progetto, in merito alla linea di attività **LA15 - Incorporazione delle nanoparticelle in fluidi stampabili in 3D** si è continuata la campagna sperimentale per la preparazione di materiali funzionalizzati e della loro incorporazione in fluidi stampabili in 3D, in vista di applicazioni nell'AM e per lo sviluppo di nuovi supercapacitori.

L'Additive Manufacturing, nota come la stampa in 3D, prototipazione rapida (RP) o solid-freeform (SFF), è una tecnica di produzione che, al fine di ottenere prodotti e manufatti grazie alla consecutiva addizione di strati di materiale, utilizza tecnologie differenti. L'AM viene descritta per la prima volta nel 1986 da Charles Hull [1]. Grazie all'utilizzo di questa tecnologia è possibile, quindi, creare oggetti aggiungendo materiale, strato dopo strato, fino alla realizzazione dei manufatti dall'elevata precisione geometrica, riducendo gli sprechi [2]. Difatti, i metodi AM presentano diversi vantaggi rispetto alle tecniche più tradizionali, tra questi si elencano: (i) l'ampia "libertà di progettazione", tramite tale approccio è possibile infatti realizzare strutture geometriche anche molto complesse in modo semplice e controllato; (ii) la possibilità di realizzare, nel medesimo oggetto, più parti funzionali adiacenti tra loro senza necessità di successivo montaggio; (iii) la notevole riduzione degli sprechi e l'uso minimo di sostanze chimiche pericolose (come i solventi per l'etching e la pulizia). Per tale motivo, L'AM è stata ampiamente utilizzata in diversi settori, tra cui l'edilizia, la prototipazione e la biomeccanica.

Nel corso degli anni sono state sviluppate varie tecniche di stampa 3D. Tra queste alcune tecniche sono ben consolidate, come la fused deposition modeling (FDM), la selective laser sintering (SLS), l'inkjet 3D printing (3DP), la stereolithography (SLA), mentre altre sono ancora in fase di sviluppo o utilizzate solo da piccoli gruppi di ricercatori. Ogni tecnica ha i suoi vantaggi e i suoi limiti nella produzione di oggetti più o meno complessi. La scelta della tecnica di fabbricazione dipende dai materiali di partenza, dai requisiti di velocità di elaborazione e risoluzione, dai costi e dai requisiti di prestazione dei prodotti finali. I vantaggi e gli svantaggi di queste tecniche sopra citate sono riassunti in Tabella 1.

Tabella 1 Vantaggi e limiti delle varie tecniche di stampa in 3D

Tecnica	Vantaggi	Svantaggi
fused deposition modeling (FDM)	Basso costo, buona resistenza, processabilità di materiali misti	Anisotropia, intasamento degli ugelli
selective laser sintering (SLS)	Realizzazione di manufatti caratterizzati dalla buona resistenza, facile rimozione della polvere di supporto, realizzazione di superfici porose	Alto costo, accuratezza limitata dalla dimensione delle polveri
inkjet 3D printing (3DP)	Basso costo, processabilità di materiali misti, facile rimozione della polvere di supporto, realizzazione di superfici porose	Intasamento, post-elaborazione necessaria per rimuovere l'umidità, scarse proprietà meccaniche, difficile preparazione dello slurry
stereolithography (SLA)	Elevata risoluzione di stampa	Limitazione in termini di materiali processabili, costo elevato
Laminated object manufacturing (LOM)	Tempi di lavorazione ridotti, vasta gamma di materiali utilizzabili, basso costo, facile realizzazione di manufatti dalle grandi dimensioni	Precisione dimensionale inferiore, difficile realizzazione di forme complesse
Direct energy deposition (DED)	Tempi e costi di produzione ridotti, eccellenti proprietà meccaniche, microstruttura	Bassa precisione, bassa qualità superficiale, richiede un sistema di controllo complesso, difficile

controllata, controllo accurato realizzazione di forme complesse
della composizione, ottimo per e piccoli dettagli
riparazioni e retrofitting

La maggior parte dei materiali in questo periodo utilizzati dalle moderne tecniche di tipo AM è a base di polimeri, i quali sono generalmente vantaggiosi grazie alle loro molteplici peculiarità: facilità di lavorazione, leggerezza, basso costo, durata e, spesso, duttilità. Tuttavia, rispetto ai metalli e ai materiali ceramici, essi sono caratterizzati da resistenza e modulo elastico inferiori [3-5]. L'utilizzo di particolari rinforzi (metallici, ceramici, ...), nella forma di fibre, baffi, piastrine o particelle [6,7], è una valida strategia, oggetto di numerosi studi, per il superamento delle problematiche connesse ai composti polimerici consentendo la realizzazione di compositi completamente nuovi con proprietà uniche.

L'ossido di alluminio (Al_2O_3), noto come allumina, è il materiale ceramico a base di ossidi più utilizzato, difatti le sue applicazioni sono diffuse dall'ingegneria al campo biomedico [8]. Tale materiale è comunemente studiato nell'AM grazie alla sua versatilità, al suo basso prezzo e alla sua temperatura di sinterizzazione relativamente bassa [9]. Essa è caratterizzata anche da un'elevata durezza, un basso attrito e un'eccellente resistenza all'usura e alla corrosione.

Un altro materiale di forte interesse nell'AM è l'acciaio, infatti è il candidato idoneo per differenti campi di applicazione come quello della difesa, del biomedico, dell'aerospaziale, dell'oli & gas, del petrolchimico e ecc.. L'acciaio presenta numerosi vantaggi come (i) resistenza alla corrosione, (ii) duttilità, durezza, tenacità e resistenza all'usura, (iii) basso costo, (iv) ampia varietà di caratteristiche microstrutturali, che vanno dalla martensite ultra dura a composti multifase, (v) ferromagnetismo.

Un metallo di transizione che ha suscitato un grande interesse nell'AM è il rame (Cu). Cu è un metallo duttile, caratterizzato da una buona resistenza alla corrosione, una bassa reattività chimica, una straordinaria lavorabilità nonché un'elevata conducibilità elettrica (60×10^6 S/m) e conducibilità termica (400 W/mK)[10]. Grazie a queste caratteristiche uniche, il rame attira numerose attenzioni per la produzione di dispositivi impiegati in disparate applicazioni come elettronica, radiatori, intercooler e scambiatori di calore [11], e altri settori industriali: l'imballaggio elettrico, l'industria automobilistica e l'edilizia [12]. Tuttavia nell'attuazione delle tecnologie AM, la processabilità del rame e delle leghe di rame tramite processi AM metallici deve affrontare diverse sfide a causa proprio dell'elevata conducibilità elettrica e termica e dell'elevata tendenza all'ossidazione [13]. Eppure, l'opportunità di ottenere componenti ad alte prestazioni stimola un'ampia ricerca scientifica per sviluppare o migliorare la fattibilità del rame e delle sue leghe mediante processi AM [14].

L'argento, come anche l'oro, fu tra i primi metalli usati dalle società antiche, questo metallo di transizione presenta un aspetto lucido, un'eccellente resistenza alla corrosione, inoltre è un metallo morbido, duttile e malleabile con un'eccellente riflettività e un'elevata conduttività elettrica e termica [15]. Per tale motivo l'argento è stato fonte di studio nell'applicazioni AM [16].

I materiali come il titanio e le sue leghe sono ampiamente utilizzati in numerose applicazioni grazie all'elevata resistenza specifica, alla resistenza alle alte temperature, alla buona resistenza alla frattura ed all'eccezionale resistenza alla corrosione [17]. Purtroppo, l'alto costo di queste leghe, rispetto ad altri materiali di concorrenza, come l'alluminio e l'acciaio, incide notevolmente sulla loro diffusione. Per questi motivi le tecnologie AM sono state utilizzate per produrre componenti riducendo i costi di fabbricazione e ampliando le applicazioni di queste leghe [18].

Infine, l'utilizzo del carburo di silicio (SiC), per differenti applicazioni, è costantemente incrementato grazie alle sue eccellenti proprietà quali, elevata resistenza chimica e termica, elevata resistenza all'usura, elevata rigidità, elevata conduttività termica, bassa dilatazione termica e bassa densità.

Tra i materiali carboniosi, l'ossido di grafene (GO), è una delle migliori alternative per la realizzazione di supercondensatori, grazie alla sua peculiare natura, alle buone proprietà elettriche e meccaniche e al costo ridotto [1-3]. Uno dei vantaggi dell'ossido di grafene è la sua facile disperdibilità in acqua e in altri solventi organici, nonché in diverse matrici, grazie alla presenza di gruppo funzionali contenenti ossigeno. Questa rimane una proprietà molto importante quando si mescola il materiale con matrici ceramiche o polimeriche e quando si cerca di migliorarne le proprietà elettriche e meccaniche.

Le funzionalità presenti nella struttura del GO consentono inoltre l'autoassemblaggio controllabile dei fiocchi di GO su superfici funzionalizzate tramite un processo di self assembly monolayer (SAM) [4-6]. Infine la realizzazione di compositi conduttivi, processabili in 3D, contenenti materiali attivi, è una prospettiva sicuramente interessante per la semplice realizzazione di sistemi di accumulo innovativi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Caratterizzazione chimico fisica delle polveri per AM

2.1.1 Acciaio (SSPL2LAV)

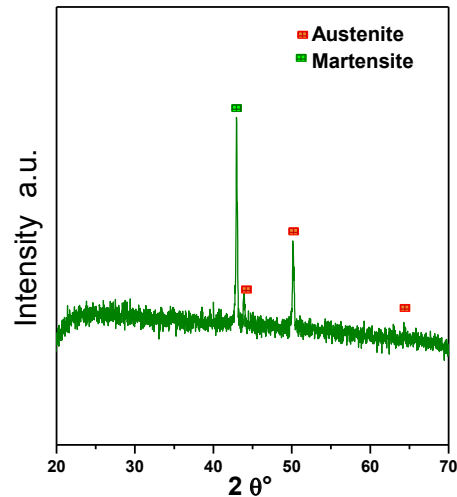


Figura 1 Analisi XRD delle particelle di acciaio (SSPL2LAV)

Un materiale di interesse, nell'ambito dell'AM, è sicuramente rappresentato da particelle di acciaio. Nel periodo oggetto della LA15 sono state caratterizzate particelle di acciaio (SSPL2LAV) prodotte tramite reattore al plasma presso il Centro Ricerche ENEA, in particolare in Figura 1 è mostrata l'analisi XRD nell'intervallo 2θ compreso tra 20° e 70° . L'analisi XRD mostra la presenza di tre picchi, a valori di 2θ pari a 44.2° , 50.38° e 64.4° [19], correlati alla fase austenite. E' inoltre osservabile la presenza della fase martensitica, evidenziata dal picco principale posto a 42.86° [20].

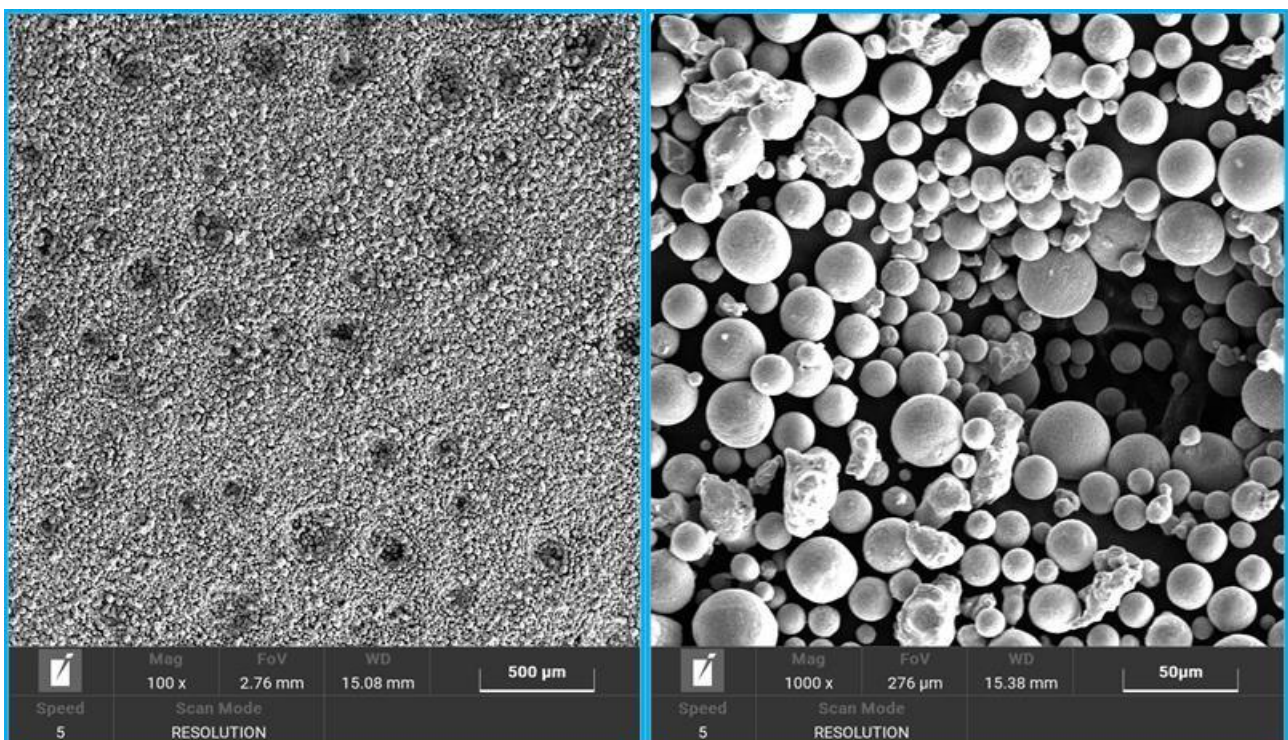


Figura 2 Analisi SEM delle microparticelle di acciaio (SSPL2LAV)

La Figura 2 mostra le immagini acquisite tramite microscopia a scansione elettronica (SEM, TESCAN- VEGA LMH, 230 V). Le immagini mostrano particelle aventi morfologia quasi-sferica con distribuzione delle dimensioni tra 10÷40 μm .

La Figura 3a mostra lo spettro FT-IR del campione in esame (SSPL2LAV), come si può osservare dallo spettro IR non sono visibili bande vibrazionali dovute alla presenza di coating organici, l'assenza di ricoprimento organico è anche confermata dall'analisi termo-gravimetrica del campione mostrata in Figura 3b, difatti il profilo termo-gravimetrico non evidenzia nessuna perdita di peso, il campione stabile per tutta la prova.

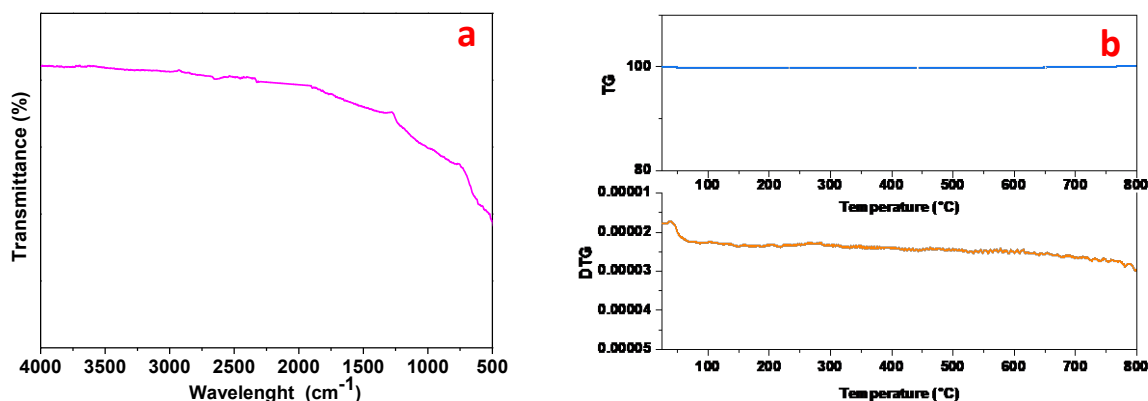


Figura 3 Analisi FT-IR (a) e TG-DTG (b) del campione acciaio (SSPL2LAV)

2.1.2 Al_2O_3 (Al-PL-28-SONIC)

Un altro materiale d'interesse studiato è rappresentato dalle particelle di Al_2O_3 (Al-PL-28-SONIC) prodotte tramite reattore al plasma presso il Centro Ricerche ENEA. Il pattern XRD (Figura 4) mostra la presenza della fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sono visibili infatti i picchi corrispondenti ai piani (012), (104), (110), (113), (024), (116), (211), (018), (214), (300) e (119), posti rispettivamente a valori dell'angolo $2\theta = 24.80^\circ, 34.55^\circ, 36.89^\circ, 43.90^\circ, 51.49^\circ, 56.87^\circ, 59.32^\circ, 60.67^\circ, 65.80^\circ, 67.89^\circ$ e 76.47° , rispettivamente, in accordo con il database ICDD (The International Center for Diffraction Data), JCPDS n.: 10-0173. Le dimensioni e la morfologia delle particelle di Al_2O_3 sono mostrate nelle immagini SEM mostrate in Figura 5. Esse esibiscono forma quasi sferica e diametro medio di circa 18 μm .

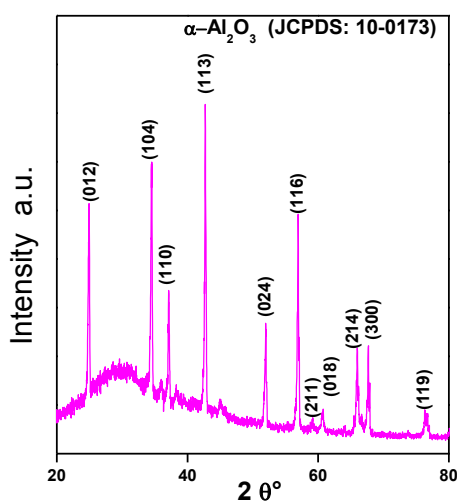


Figura 4 Analisi XRD del campione Al_2O_3 (Al-PL-28-SONIC)

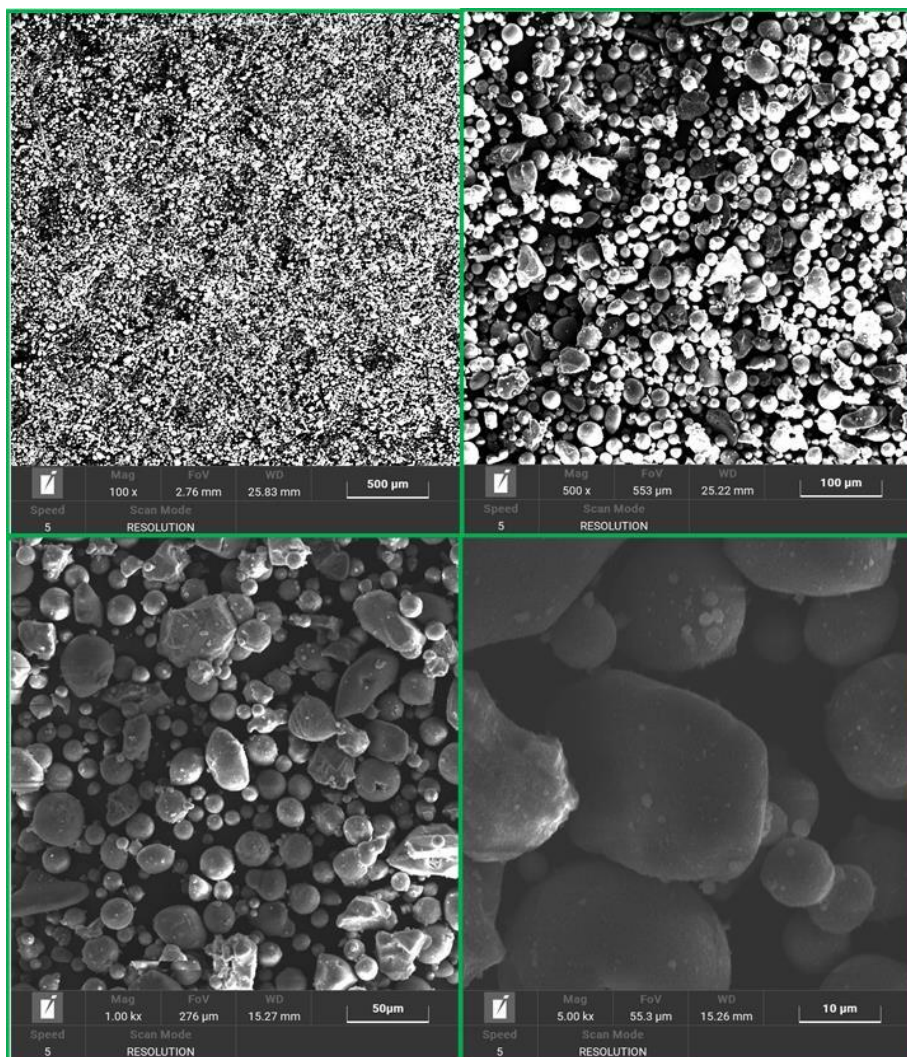


Figura 5. Immagine SEM di $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AI-PL-28-SONIC})$

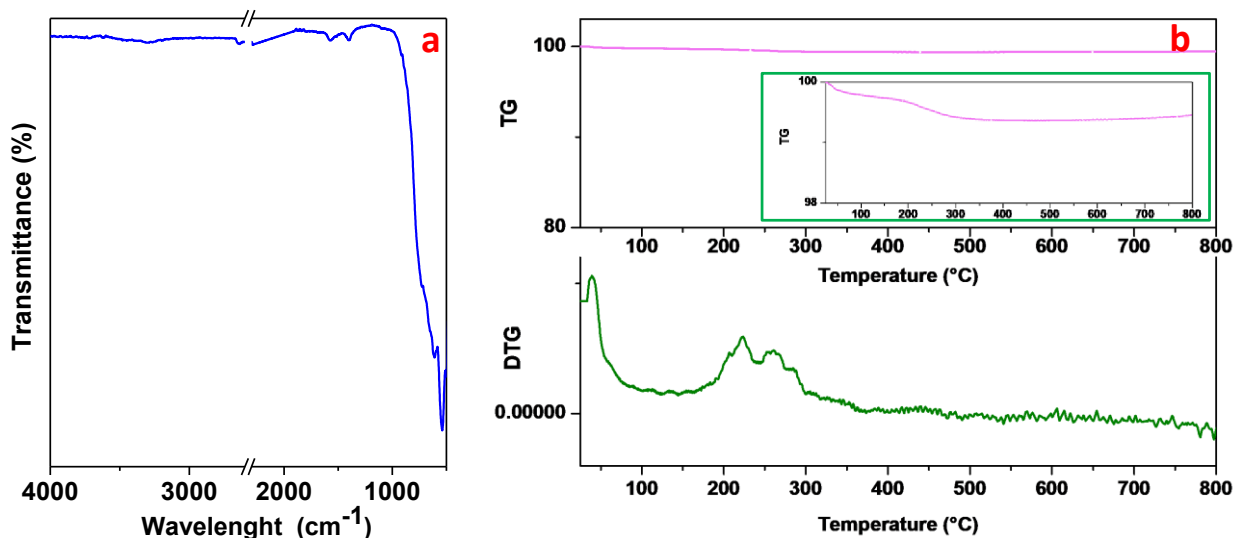


Figura 6. Analisi FT-IR di $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AI-PL-28-SONIC})$ (a); analisi TG-DTG di $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AI-PL-28-SONIC})$ (b).

Lo FT-IR del campione di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ è mostrato nella Figura 6a, il profilo IR mostra una debole banda 3297 cm^{-1} , caratteristica della vibrazione di allungamento del gruppo -OH legata ad Al^{3+} [21], inoltre è visibile una banda vibrazionale a 1574 cm^{-1} corrispondente all'acqua fisioassorbita. A 1408 cm^{-1} è presente una banda caratteristica delle vibrazioni di deformazione dell'acqua [22]. Infine, tra 1000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} sono presenti bande dovute alle frequenze vibrazionali dei legami O-Al-O [23,24]. L'analisi termogravimetrica delle particelle di allumina è rappresentata in Figura 6b. Il profilo termogravimetrico ottenuto sotto flusso d'aria mostra una leggera perdita di peso (come si può osservare dall'ingrandimento mostrato sempre in Figura 6b nel riquadro verde) e l'assenza di gradini evidenti, dimostrando la presenza di una singola fase cristallina e l'assenza di impurezze. La perdita di peso ($\sim 1\%$) si verifica a temperature inferiori a 400°C ed è dovuta all'evaporazione delle componenti volatili, come i residui di acqua, inclusa l'acqua adsorbita, l'acqua libera e l'acqua cristallina.

2.1.3 Lega Titanio (LT)

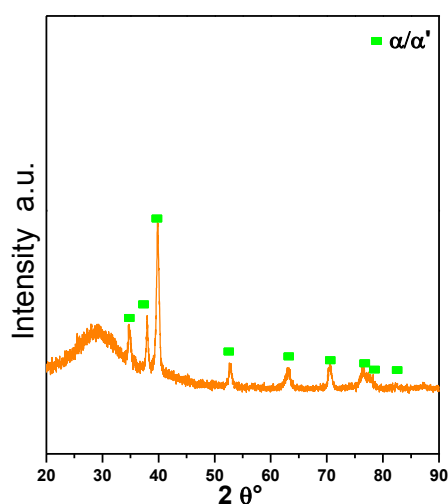


Figura 7. Analisi XRD del campione lega di titanio

Le particelle di titanio studiate nell'ambito dell'AM sono state fornite dalla prof.ssa Caiazzo (UNISA), in particolare si tratta di una lega di titanio commerciale. La Figura 7 mostra il pattern XRD per il campione lega di titanio. In particolare l'analisi XRD mostra la presenza della fase α/α' e l'assenza della fase β , in accordo con il database ICDD, JCPDS n. 44-1294 [25].

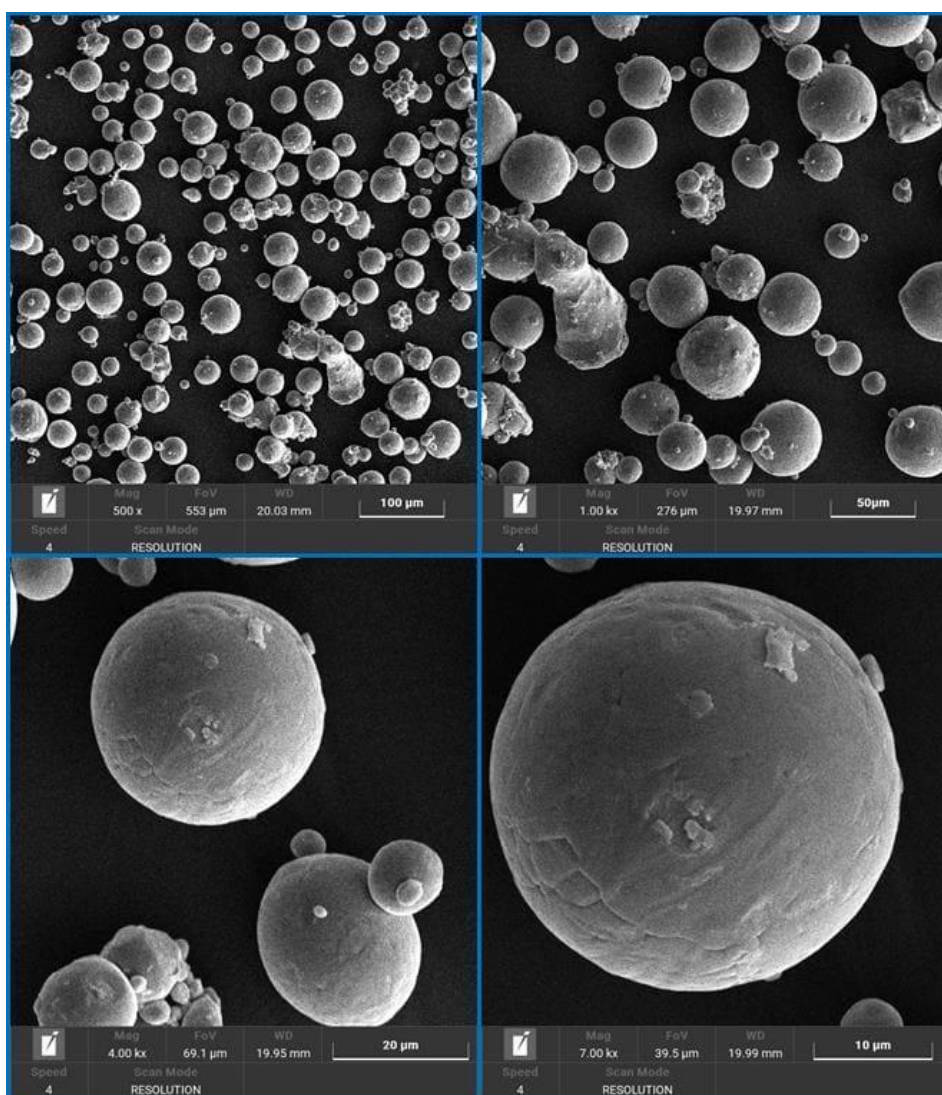


Figura 8. Immagine SEM di Lega di titanio

La Figura 8 mostra le immagini SEM acquisite. Le immagini mostrano particelle aventi morfologia sferica con distribuzione delle dimensioni tra 3÷40 μm. L'analisi EDX della lega di titanio è mostrata nella Figura 9. L'analisi mostra la presenza di tre elementi N, Al, e Ti rispettivamente con un rapporto atomico 55.2 at% per l'azoto, 28.7 at.% per l'alluminio e 16.1 at% per il titanio. Si evince dalle immagini una distribuzione uniforme degli elementi.

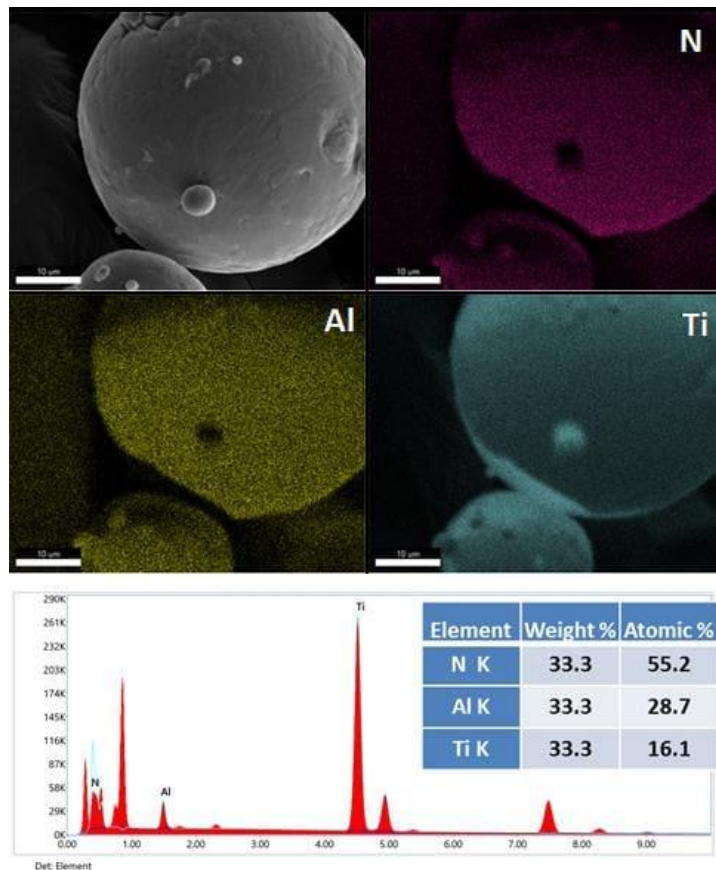


Figura 9. Immagine SEM/EDX di Lega di titanio

La Figura 10a mostra lo spettro FT-IR del campione di lega di titanio, come si può osservare non sono visibili bande vibrazionali dovute alla presenza di coating organici, l'assenza di ricoprimento organico è anche confermata dall'analisi termo-gravimetrica del campione mostrata in Figura 10b, difatti il profilo termo-gravimetrico non evidenzia nessuna perdita di peso evidente.

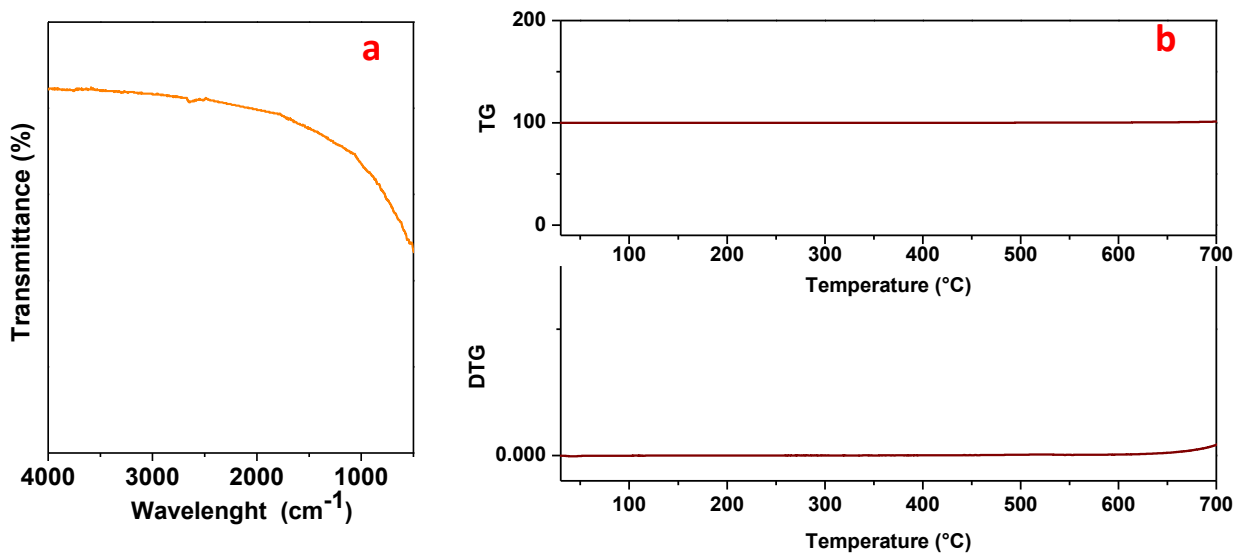
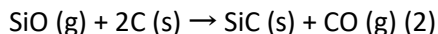
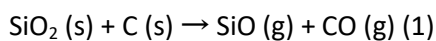


Figura 10. Analisi FT-IR di Lega di titanio (a); analisi TG-DTG di Lega di titanio (b).

Di seguito, nei paragrafi 2.1.4 e 2.1.5, è riportata una breve descrizione dei materiali sintetizzati (SiC e Ag/rGO) presso il laboratorio, la cui caratterizzazione chimico/fisica è stata ampiamente discussa nel report che descrive l'attività LA14.

2.1.4 Nanoparticelle di SiC e successivo ricoprimento con grafene

La polvere di carburo di silicio (SiC) è stata sintetizzata a partire da carbone attivo e biossido di silicio, mediante una reazione di riduzione carbotermica che prevede i seguenti passaggi fondamentali:



La matrice carboniosa, precedente macinata in particelle di dimensioni inferiori ad 1 mm, è stata miscelata con gel di silice commerciale (gel di silice Carlo ERBA 60 230-400 mesh ASTM) in un miscelatore a tamburo per 2 h, con rapporto in peso SiO_2/C pari a 1,5. Successivamente, al fine di effettuare la riduzione carbotermica, il campione è stato posto in un forno tubolare a temperature comprese tra 1500 e 1800 °C (Nabertherm 120/300/1800) in atmosfera inerte (con portata 50 l/h di argon). Le nanoparticelle di SiC sono state poi purificate dal carbonio residuo trattando i campioni a 700 °C in atmosfera ossidante e dalla silice residua sciogliendo i campioni in una soluzione di acido fluoridrico (HF) al 50% in peso e lavando i residui con alcool. Il carburo di silicio così prodotto è stato poi ricoperto da grafene con l'utilizzo di un microreattore a flusso continuo alimentato da argon puro, azoto, idrogeno, metano o miscele di questi. Per fornire una portata costante di ciascun gas sono stati utilizzati controllori di portata massici (MFC). Il reattore è stato riscaldato da un forno elettrico, mentre analizzatori posti in linea hanno consentito il monitoraggio delle concentrazioni di CH_4 e idrogeno nel gas in uscita dal reattore. Per la sintesi del grafene è stato utilizzato quindi idrogeno come gas di trasporto e metano come fonte di carbonio. La polvere di SiC è stata posta su un supporto rimovibile all'interno di un reattore in quarzo ed un flusso di gas ha investito il substrato. Inizialmente è stata imposta una temperatura di 1250 °C sotto flusso di solo idrogeno, successivamente è stata condotta la crescita del grafene aggiungendo metano all'idrogeno per 5 min.

2.1.5 Nanocomposito Ag/rGO

Per la realizzazione del nanocomposito costituito da nanoparticelle di argento ricoperte da ossido di grafene ridotto (Ag/rGO): GO (300 mg), AgNO_3 (3% in peso/peso di GO), acido citrico (100 mg) e urea (1,8 g) sono stati miscelati in 30 ml di glicole etilenico e sonicati a una frequenza fissa di 100 kHz per 5 min. La soluzione è stata poi posta in un'autoclave alla pressione di 7 bar. È stato imposto un valore di temperatura pari a 200 °C per 4 ore. Al termine delle 4 ore la soluzione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e il materiale risultante è stato miscelato tre volte con alcool etilico e acqua. È seguita l'essiccazione a 60 °C per 12 ore.

2.2 Ricoprimento e funzionalizzazione particelle

In vista della realizzazione di materiali, per l'energy harvesting, tramite additive manufacturing, le particelle sono state funzionalizzate impiegando un approccio multi-step riassunto di seguito:

- **Primo step:** la superficie delle particelle è stata modificata con gruppi amminici poi rivestita da ossido di grafene (GO), il quale una volta che reagisce con le particelle modificate si presenta sotto forma di ossido di grafene ridotto (rGO). L'ossido di grafene è un materiale stratificato che esibisce gruppi funzionali, ossia gruppi idrossilici, carbossilici ed epossidici, sui piani e sui bordi basali. Grazie a questa peculiarità, alla sua struttura bidimensionale e alle sue straordinarie proprietà meccaniche e chimiche ha attirato ampia attenzione in svariati settori [26,27,28].
- **Secondo step:** realizzazione del complesso Polianilina-acido dodecilbenzenesulfonico (PANI-DBSA). Il PANI è un polimero caratterizzato dall'alta conduttività elettrica, esso viene quindi applicato per la realizzazione di differenti dispositivi come supercapacitori, dispositivi fotoelettrici, sensori, ecc.. Sfortunatamente i polimeri conduttivi si prestano poco all'additive manufacturing [29] a causa della loro scarsa lavorabilità e alla loro bassa stabilità termica. Infatti ad alte temperature il PANI si decompone perdendo la sua natura conduttiva. Per tale motivo il PANI, prima di essere ancorato sulle particelle funzionalizzate, è stato prima funzionalizzato anch'esso con la molecola di DBSA in modo da garantire elevata conduttività anche alle temperature di lavorazione necessarie per la stampa 3D.
- **Terzo step:** processo di self-assembly tra le particelle ricoperte da rGO e la soluzione contenente il complesso PANI-DBSA.

2.2.1 Primo step: funzionalizzazione particelle e ricoprimento con ossido di grafene

Le particelle ricoperte da rGO sono state preparate mediante un processo in due fasi.

La prima fase ha previsto la modifica delle particelle con (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES). In particolare, 200 mg di particelle sono state disperse in una soluzione contenente 10 mL di etanolo e 5 mL di acqua deionizzata; la soluzione è stata poi sonicata per qualche minuto prima di aggiungere 0.5 mL di APTES. È seguito uno step di funzionalizzazione, ad 80°C per 12 h sotto agitazione magnetica. A valle delle 12 h i prodotti sono stati centrifugati più volte in etanolo per ottenere particelle funzionalizzate con gruppi amminici. Tale funzionalizzazione ha reso le particelle cariche positivamente [30]. La seconda fase ha previsto un processo di self-assembly tra il GO (Sigma Aldrich) e le particelle modificate con l'ammina. In particolare, sono stati aggiunti 10 mg di GO a 20 mL di acqua regolando il pH della soluzione a 4–6 con idrossido di sodio diluito. Contemporaneamente è stata preparata una seconda miscela aggiungendo 200 mg di particelle funzionalizzate a 20 mL di acqua deionizzata, è stato regolato il pH di tale sospensione ad un valore di 3 tramite l'aggiunta di una soluzione diluita di acido cloridrico. Infine, sotto agitazione magnetica, la soluzione contenente GO è stata aggiunta goccia a goccia alla sospensione con le particelle funzionalizzate. È seguita una fase di sonicazione della durata di 1 h. Durante questa fase, l'ossido di grafene caricato negativamente, in quanto in soluzione esso subisce la ionizzazione dei gruppi funzionali superficiali (e.g. gruppi carbossilici), permette la realizzazione di un semplice self-assembly grazie alle interazioni elettrostatiche che si instaurano tra le suddette cariche negative e le particelle caricate positivamente dai gruppi amminici superficiali. In Figura 11 è mostrato un esempio di schema che riassume il processo di ricoprimento di particelle di acciaio con ossido di grafene.



Figura 11. Schema per ricoprimento di ossido di grafene su particelle di acciaio

2.2.2 Secondo step: funzionalizzazione della polianilina con DBSA

Durante la linea di attività in oggetto si è proceduto alla funzionalizzazione della polianilina al fine di renderla processabile e conduttiva anche alle temperature di lavorazione necessarie all'additive manufacturing. In particolare, il PANI (emeraldine base, Sigma Aldrich) è stato miscelato con DBSA a 140 °C per 5 min con un rapporto in peso PANI/DBSA pari 1:3, successivamente la soluzione è stata fatta asciugare a 50 °C per 4 h. La Figura 12a mostra l'immagine SEM del composito PANI-DBSA mentre la Figura 12b mostra l'analisi EDX con la mappatura degli elementi. L'analisi EDX evidenzia la presenza dei seguenti elementi C, N, O e S che confermano con successo la funzionalizzazione del PANI con DBSA.

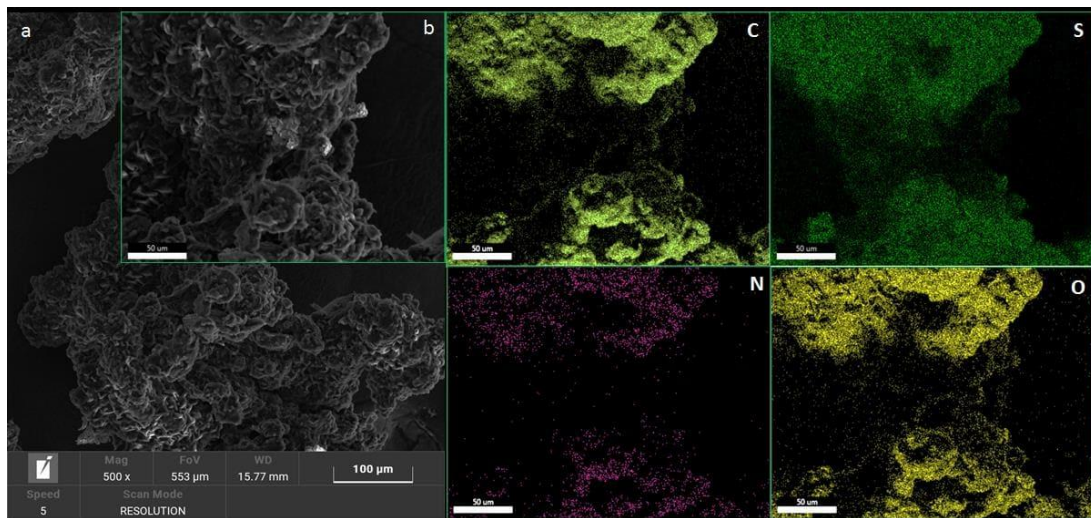


Figura 12. Immagine SEM di PANI-DBSA (a); analisi EDX di PANI-DBSA (b).

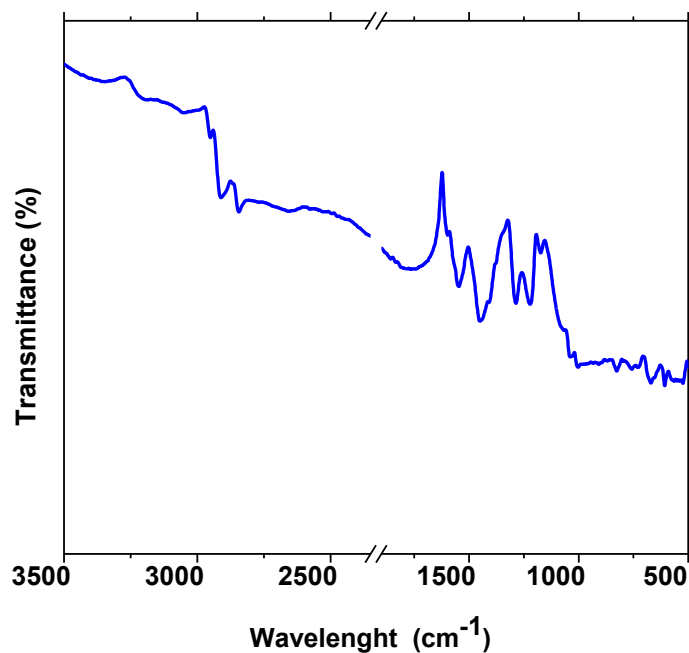


Figura 13. Analisi FT-IR di PANI-DBSA.

Un ulteriore conferma del successo del drogaggio del PANI con DBSA è mostrato in Figura 13 dallo spettro IR nell'intervallo da 500 a 3500 cm⁻¹. Il composito PANI-DBSA mostra una leggera banda vibrazionale del legame N-H a 3389 cm⁻¹ [31]. Sono presenti, inoltre, due bande di assorbimento a 2925 cm⁻¹ e 2854 cm⁻¹, dovute ai legami -CH₂ e -CH₃, generate dalla componente alifatica del DBSA nella polianilina [31]. Inoltre nel profilo IR, si possono osservare le bande caratteristiche del PANI, a 1547 cm⁻¹ e 1456 cm⁻¹, caratteristiche del legame C=C degli anelli aromatici ad indicare il successo del drogaggio del DBSA con il PANI [32]. Le bande di assorbimento osservate a 1280 cm⁻¹ e 1222 cm⁻¹ corrispondono alla vibrazione del legame C-N delle ammine aromatiche secondarie del PANI [33], inoltre, la banda a 1044 cm⁻¹ è dovuta al legame R-SO- del DBSA, infine è possibile osservare una banda a 673 cm⁻¹ assegnata allo stretching S=O del DBSA.

2.2.3 Terzo step: Funzionalizzazione delle particelle con PANI-DBSA

Una volta ottenuto il complesso PANI-DBSA, quest'ultimo è stato immerso in N-metil-2-pirrolidone (NMP) ottenendo una concentrazione pari a 30 mg/mL. La soluzione è stata poi aggiunta a 6 mL di una dispersione 16 mg/mL di particelle. La miscela è stata fatta poi agitare per 10 min a temperatura ambiente al fine di ottenere un gel costituito da particelle ricoperte da carbonio-PANI-DBSA. Di seguito sono riportate le analisi FT-IR, TG-DTG e SEM dell'acciaio (SSPL2LAV).

Lo spettro FT-IR del composito acciaio-rGO@PANI-DBSA (Figura 14a) mostra differenti bande di vibrazione, in particolare è possibile osservare a 3394 cm^{-1} una banda vibrazionale dovuta allo stiramento del legame O-H dell'rGO, a seguire si osservano due intense bande vibrazionali intorno a 2917 cm^{-1} e 2834 cm^{-1} dovute agli stretching rispettivamente del gruppo CH_2 e CH_3 . A 1655 cm^{-1} è visibile una intensa banda dovuta alla vibrazione scheletrica dei fogli di grafene. Le bande a 1511 e 1466 cm^{-1} sono attribuibili allo stiramento $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ del PANI [33]. Le bande a 1390 e 1307 cm^{-1} sono assegnate allo stiramento $\text{C}-\text{N}$ dell'anello del PANI [33]. Una banda vibrazionale debole, a 1216 cm^{-1} , è originata dalla vibrazione del gruppo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Sono osservabili nel range $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ bande vibrazionali più deboli che suggeriscono la presenza di legami come $\text{C}-\text{H}$ o $\text{C}-\text{O}$. Una banda vibrazionale a 762 cm^{-1} è attribuibile allo stiramento del legame $\text{S}=\text{O}$ della molecola di DBSA. Le osservazioni FT-IR indicano chiaramente la formazione di particelle di acciaio ricoperte di rGO@PANI-DBSA. L'analisi termogravimetrica mostra una sostanziale perdita di peso dovute a tutto il coating organico che ricopre l'acciaio mostrando un residuo del 12 wt.%.

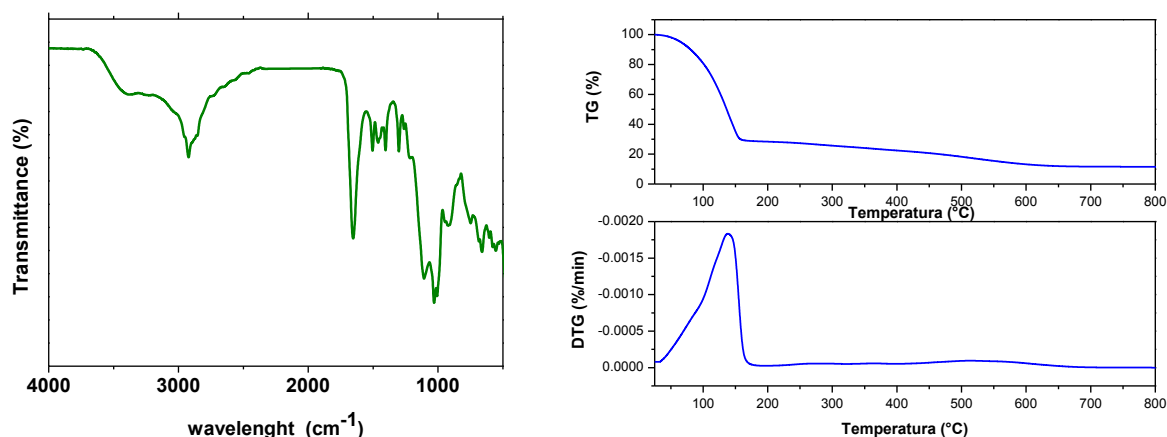


Figura 14. Analisi FT-IR (a) e TG-DTG (b) del campione acciaio-rGO@PANI-DBSA

2.3 Blending

2.3.1 Introduzione

Negli ultimi decenni la crescente domanda di materiali polimerici in possesso di nuove ed affascinanti proprietà, ed in grado di fornire alte prestazioni, ha spinto la ricerca verso la realizzazione di blend ottenuti dal mescolamento di polimeri diversi. La ragione principale che ha condotto questo tipo di sviluppo risiede nella possibilità di ottenere un prodotto finale le cui proprietà possono essere opportunamente definite in relazione alla tipologia e alla modalità con cui si procede a mescolare i componenti base. Ciò permette di rispondere più rapidamente alle necessità di mercato, riducendo sensibilmente il tempo e gli investimenti richiesti per l'identificazione di nuovi polimeri innovativi. Inoltre, il blending offre anche vantaggi in termini di migliore processabilità e uniformità di prodotto. Per tale motivo il processo di blending è stato preso in considerazione per migliorare la processabilità del PANI in quanto presenta una natura termoindurente [34]. Difatti le particelle ricoperte da rGO o grafene, e funzionalizzate con il complesso PANI-DBSA sono state miscelate con un polimero termoplastico. Il polimero termoplastico preso inizialmente in considerazione è l'acido polilattico (PLA). Il PLA è un poliestere alifatico termoplastico biodegradabile più utilizzato, poiché è facilmente disponibile, ha una resistenza relativamente buona, e biocompatibile [35,36].

2.3.2 Preparazione campioni

Le particelle di acciaio, Al_2O_3 , titanio, Cu (commerciale) ricoperte da rGO, le nanoparticelle di Ag/rGO e SiC, una volta ricoperte con il complesso PANI-DBSA, sono state miscelate con il PLA (Sigma Aldrich) in modo da ottenere un materiale processabile, conduttivo e contenente particelle funzionali. In breve, le particelle ricoperte da PANI-DBSA sono state aggiunte al PLA con rapporto 1:2 wt./wt. alla temperatura di 200°C. La miscela è stata posta all'interno di uno stampo e lasciata raffreddare a temperatura ambiente.

2.4 Caratterizzazione dei compositi conduttivi

In Figura 15 sono mostrate le fotografie dei compositi conduttivi realizzati con i materiali studiati, ottenuti attraverso un blending con il PLA. In particolare, le polveri funzionalizzate sono state mescolate a 220°C con PLA. La miscela è stata mescolata fino ad ottenere un composto omogeneo, successivamente il composto è stato inserito all'interno di uno stampo avente area di 1 cm².

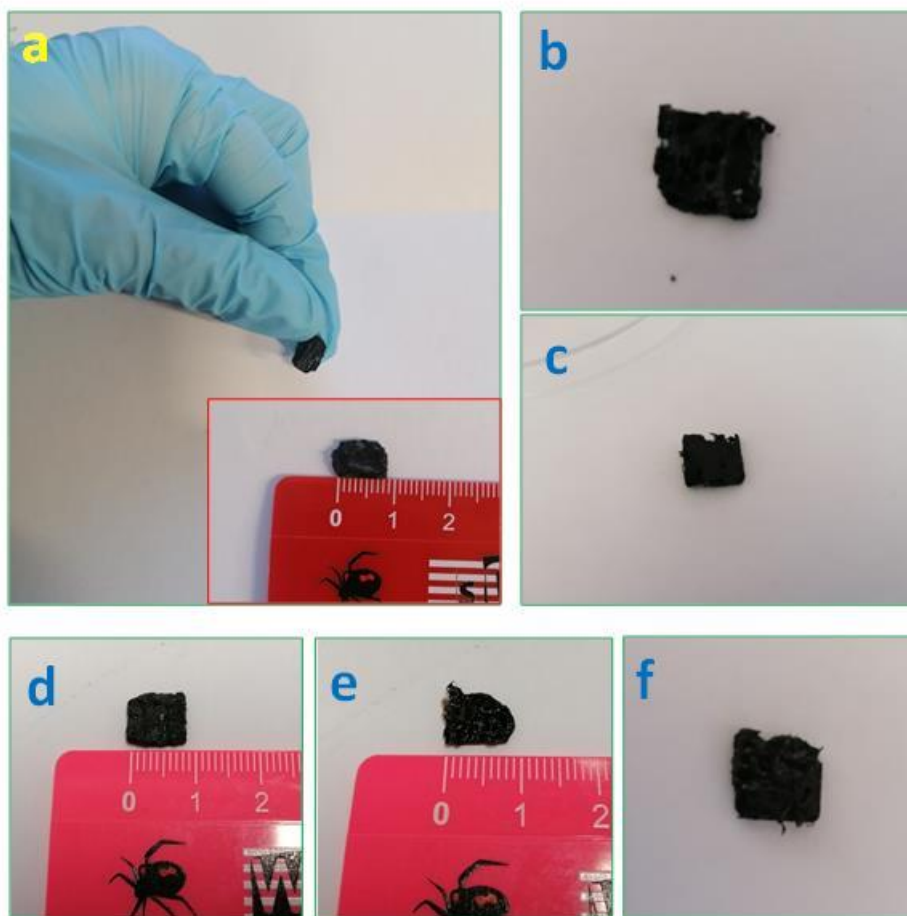


Figura 15. Fotografie dei compositi conduttivi: acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA (a); Al_2O_3 -rGO@PANI-DBSA-PLA (b) ; Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA (c) ; Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA-PLA (d); Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA (e) ; SiC@PANI-DBSA-PLA (f).

L'analisi FT-IR mostrata in Figura 16a mostra i profili IR del composito conduttivo e del PLA. Come si può osservare le bande del PLA sono molto intense e tendono a mascherare le bande del campione acciaio-rGO@PANI-DBSA. Le bande nel range 2845-2990 cm⁻¹ sono dovute agli stretching dei gruppi CH, CH₂ e CH₃ caratteristiche del PLA, del PANI-DBSA, dell'rGO e anche dell'APTES, la banda vibrazionale caratteristica dei fogli di grafene, a 1655 cm⁻¹, è totalmente coperta dalla banda a 1750 cm⁻¹ relativa allo stretching C=O del PLA. Inoltre è presente a 1187 cm⁻¹ una banda vibrazionale dovuta agli stretching C-O-C del PLA. Si può osservare un leggero spostamento della banda a 1466 cm⁻¹ del PANI a 1447 cm⁻¹ a causa, probabilmente, della sua interazione con il PLA. Così come per la banda a 1216 cm⁻¹, caratteristica dalla vibrazione del gruppo C-O-C dell'rGO, che si è spostata a 1213 cm⁻¹. Inoltre, intorno a 746 cm⁻¹ è anche debolmente

visibile la banda vibrazionale dovuta allo stiramento del legame S=O della molecola di DBSA. Infine le bande comprese tra $1000-500\text{ cm}^{-1}$ sono dovute alle vibrazioni dei legami -OH, C-C, C-COO e C= del PLA [37]. Anche per il composito conduttivo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA-PLA}$ è stata eseguita l'analisi FT-IR (Figura 16b) che conferma con successo la presenza del PLA nel campione. Lo spettro presenta le bande vibrazionali dovute ai legami CH, CH_2 e CH_3 del campione. Le bande più evidenti sono visibili a 1750 cm^{-1} e a 1599 cm^{-1} , dovute, rispettivamente, allo stretching C=O del PLA e alle vibrazioni del legame C=N del PANI.

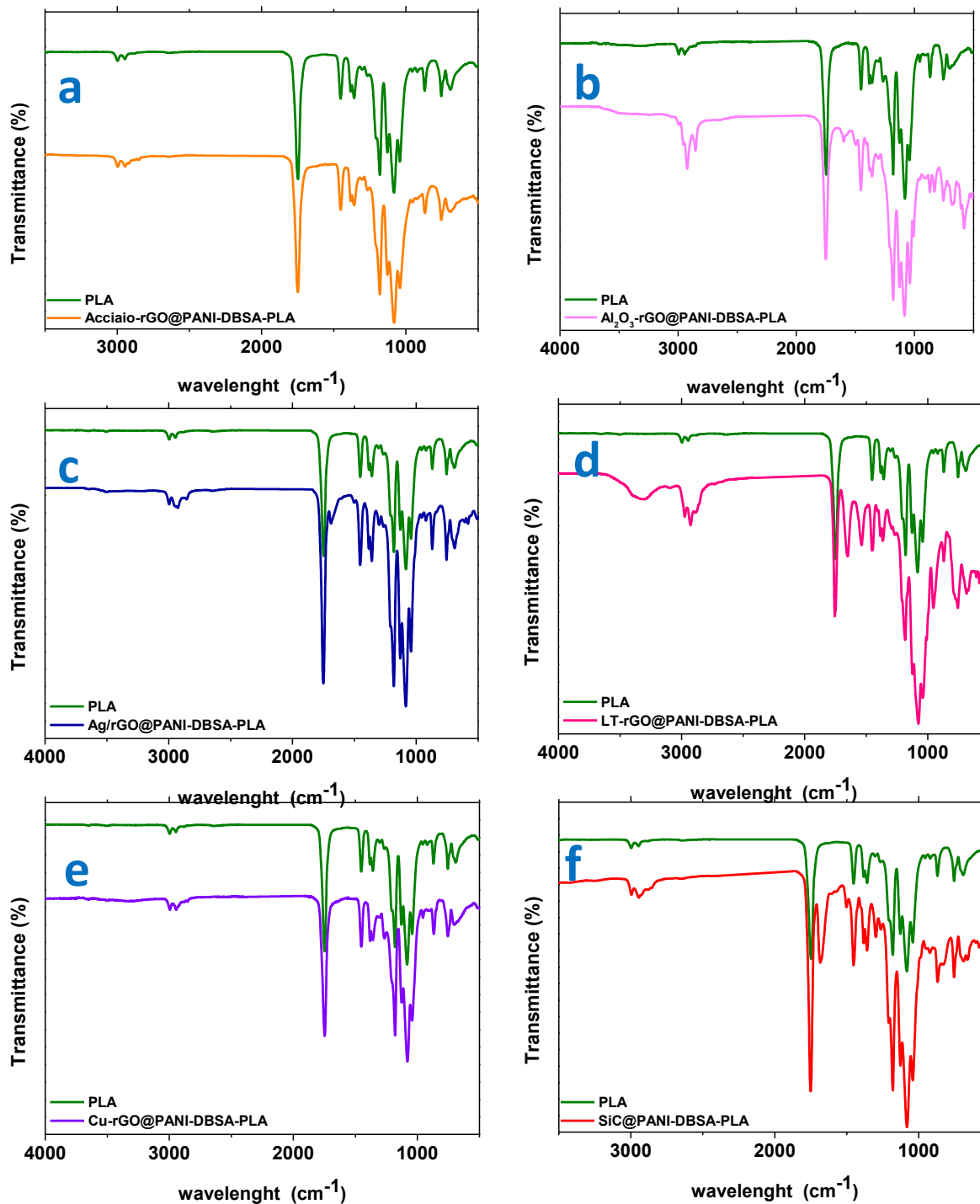


Figura 16. Analisi FT-IR dei compositi conduttivi: acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA (a); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA-PLA}$ (b) ; Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA (c) ; Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA-PLA (d); Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA (e) ; SiC@PANI-DBSA-PLA (f).

In Figura 16c è mostrata l'analisi FT-IR del composito $\text{Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA}$. Oltre alle bande caratteristiche del PLA, a 1620 cm^{-1} è visibile la banda caratteristica dello scheletro dell'rGO.

In Figura 16d e 16e sono mostrati, rispettivamente, i profili IR del composito conduttivo $\text{LT-rGO@PANI-DBSA-PLA}$ e $\text{Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA}$. Tali spettri confermano con successo il blending con il PLA.

Infine, in Figura 16f sono mostrati i profili IR del composito caricato con SiC e del PLA. Lo spettro del composito conduttivo SiC@PANI-DBSA-PLA mostra, nel range $500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, le bande vibrazionali caratteristiche del PLA. Inoltre, è riconoscibile una banda vibrazionale a 2863 cm^{-1} , dovuta agli stretching del legame C-H del SiC. Si può osservare, inoltre, uno spostamento delle bande del PANI a 1660 cm^{-1} e a 1502 cm^{-1} , che si riferiscono rispettivamente ai legami C=C e C=N. A 1290 cm^{-1} è presente la banda vibrazionale dovuta al legame Si-CH₃ caratteristica del SiC. Infine si possono evincere due bande a 685 cm^{-1} e a 575 cm^{-1} riguardanti le vibrazioni dei legami Si-H [38]. Concludendo, le analisi IR confermano per tutte le polveri funzionalizzate il corretto blending con il PLA.

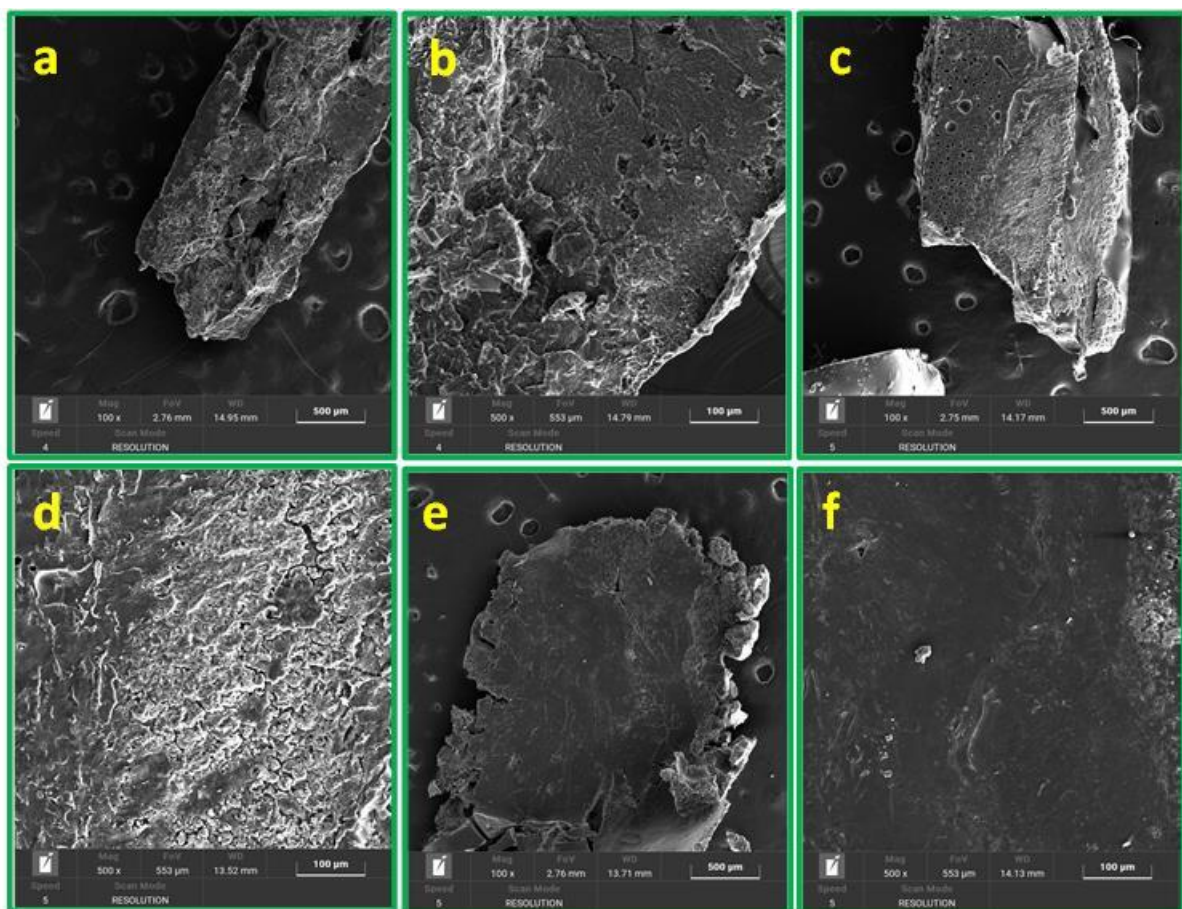


Figura 16. Immagini SEM dei compositi conduttivi: acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA (a,b); Al_2O_3 -rGO@PANI-DBSA-PLA (c,d) ; $\text{Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA}$ (e,f)

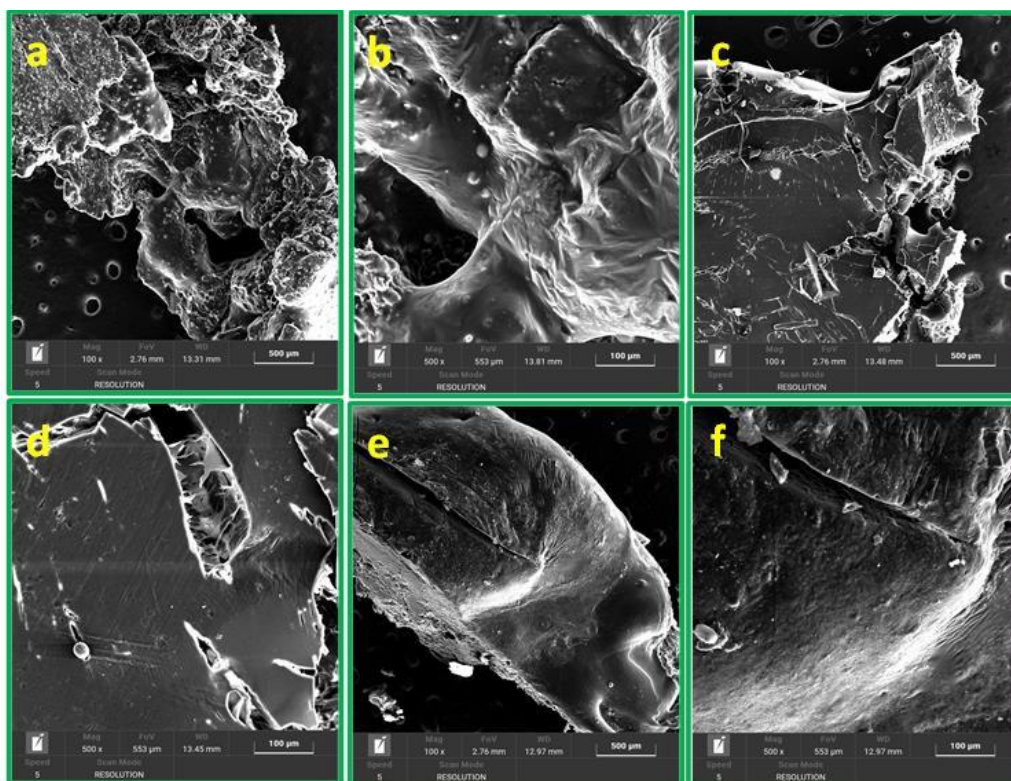


Figura 18. Immagini SEM dei compositi conduttivi: LT-rGO@PANI-DBSA-PLA (a,b); Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA (c,d) ; SiC@PANI-DBSA-PLA (e,f).

È stata esaminata la morfologia dei compositi conduttivi acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA, Al_2O_3 -rGO@PANI-DBSA-PLA, Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA; LT-rGO@PANI-DBSA-PLA, Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA e SiC@PANI-DBSA-PLA utilizzando il microscopio elettronica a scansione (Figura 17 e Figura 18). Esse mostrano una superficie rugosa con crepe e creste. Infine sono di seguito presentate, per ogni composito conduttivo, le mappe EDX che mostrano la presenza e la distribuzione dei singoli elementi.

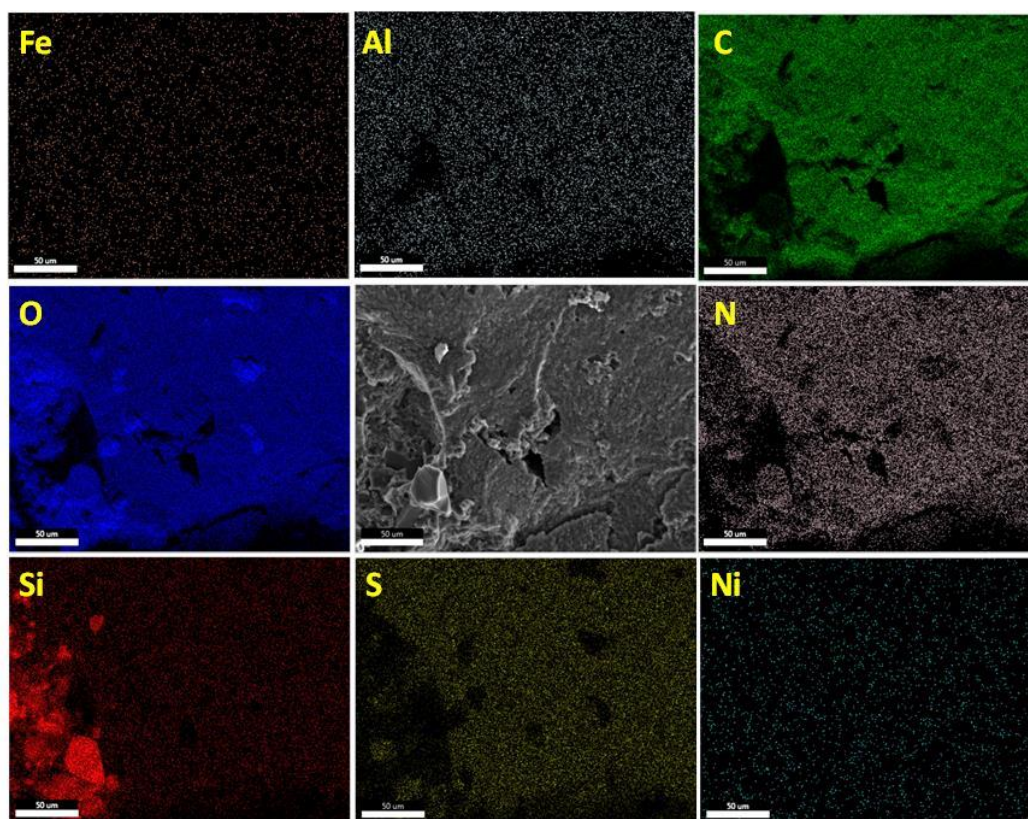


Figura 19. Mappe EDX del composito conduttivo acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA

La Figura 19 mostra le mappe EDX del composito conduttivo acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA come si può osservare le mappe evidenziano la presenza dei seguenti elementi:

- carbonio (C),
- ossigeno(O),
- silicio (Si),
- azoto (N),
- zolfo (S),
- nichel (Ni),
- ferro (Fe)
- alluminio (Al).

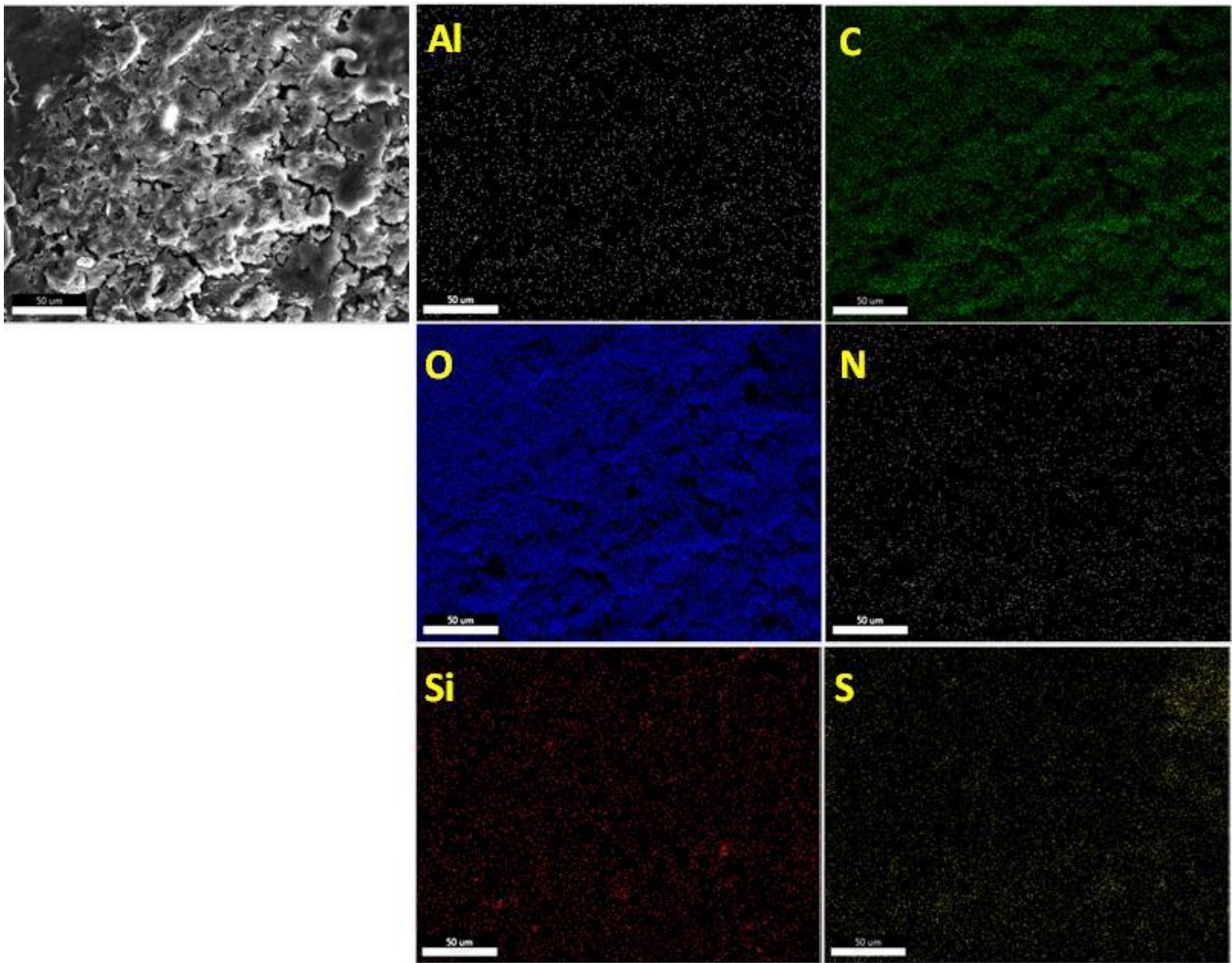


Figura 20. Mappe EDX del composito conduttivo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA-PLA}$

La Figura 20 mostra le mappe EDX del composito conduttivo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA-PLA}$ come si può osservare le mappe evidenziano la presenza dei seguenti elementi:

- carbonio (C),
- ossigeno(O),
- silicio (Si),
- azoto (N) ,
- zolfo (S),
- alluminio (Al).

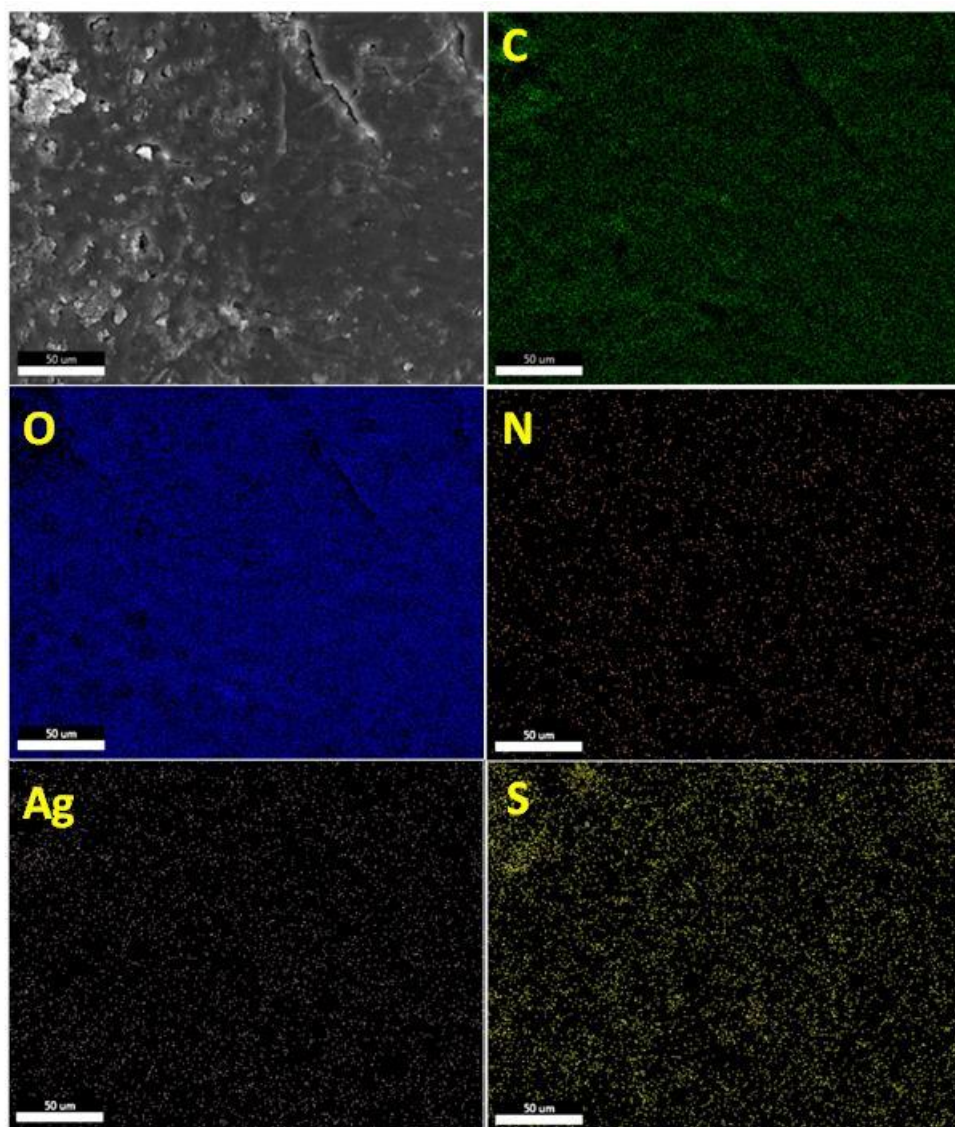


Figura 21. Mappe EDX del composito conduttivo Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA

Le mappe EDX mostrate in Figura 21 per il composito conduttivo Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA evidenziano la presenza dei seguenti elementi:

- carbonio (C),
- ossigeno(O),
- azoto (N),
- zolfo (S),
- argento (Ag).

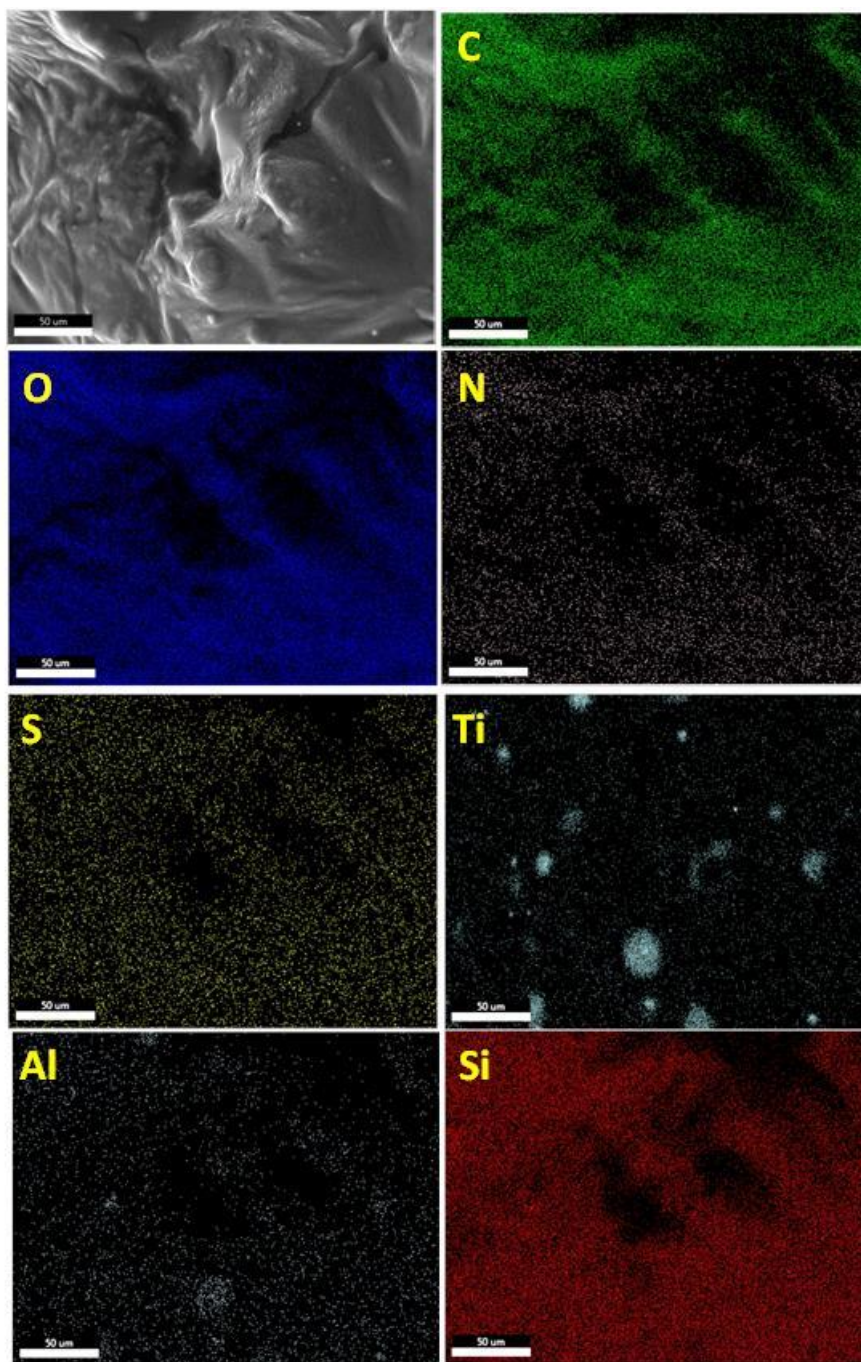


Figura 22. Mappe EDX del composito conduttivo LT-rGO@PANI-DBSA-PLA

Le mappe EDX mostrate in Figura 22 per il composito conduttivo LT-rGO@PANI-DBSA-PLA evidenziano la presenza dei seguenti elementi:

- carbonio (C),
- ossigeno(O),
- silicio (Si),
- azoto (N),
- zolfo (S),
- titanio(Ti),
- ferro (Fe),
- alluminio (Al).

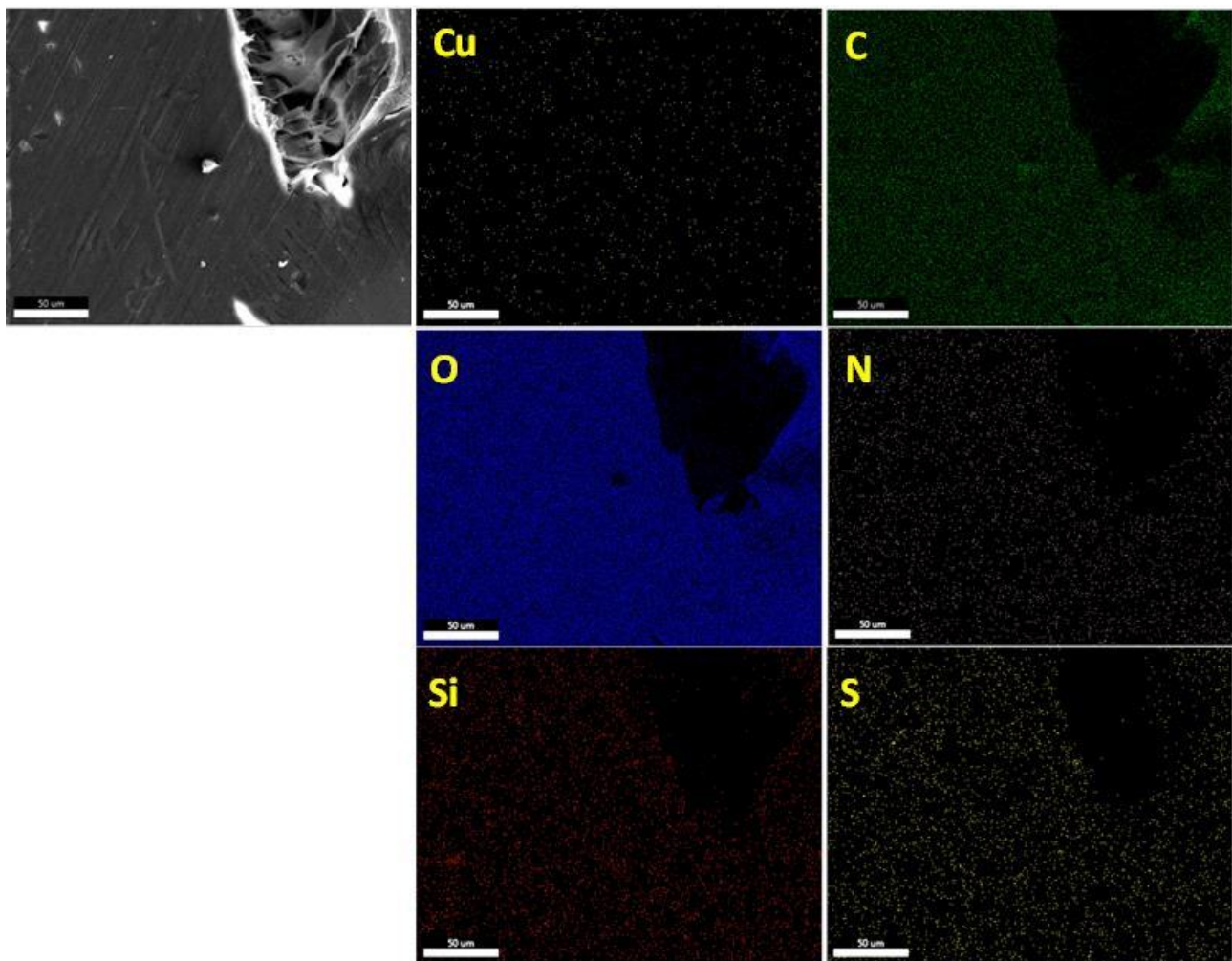


Figura 23. Mappe EDX del composito conduttivo Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA

Le mappe EDX mostrate in Figura 23 per il composito conduttivo Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA evidenziano la presenza dei seguenti elementi:

- carbonio (C),
- ossigeno(O),
- silicio (Si),
- azoto (N),
- zolfo (S),
- rame (Cu).

Infine le mappe EDX mostrate in Figura 24 per il composito conduttivo SiC@PANI-DBSA-PLA evidenziano la presenza dei seguenti elementi:

- carbonio (C),
- ossigeno(O),
- silicio (Si),
- azoto (N),
- zolfo (S).

L'analisi EDX ha confermato con successo l'avvenuto blending delle polveri funzionalizzate con il PLA. Per tutti i campioni si può osservare una distribuzione quasi omogenea degli elementi.

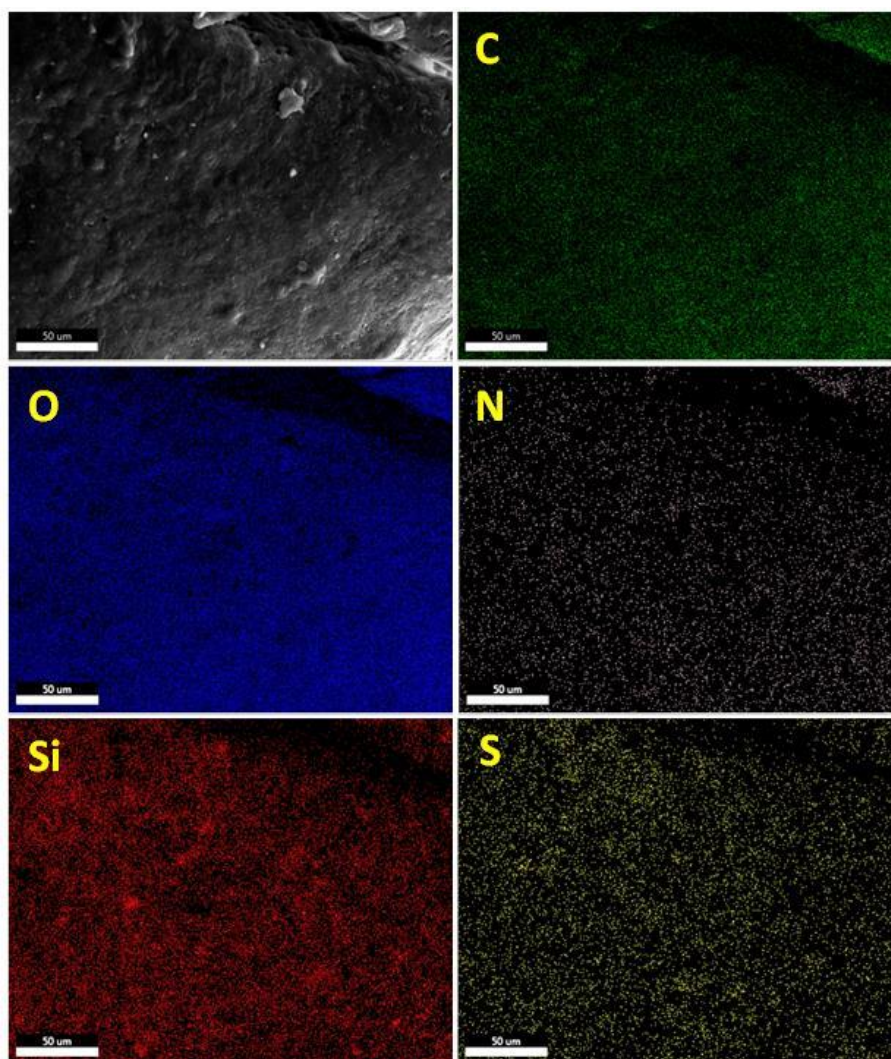


Figura 24. Mappe EDX del composito conduttivo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA-PLA}$

2.5 Caratterizzazione elettrochimica dei dispositivi realizzati con i compositi conduttivi

I compositi realizzati sono stati caratterizzati in termini di accumulo di energia utilizzando un sistema a tre elettrodi immersi in soluzioni 0,5 M H_2SO_4 . In particolare, i compositi realizzati con le particelle di SiC ricoperte da grafene e di Ag/rGO mostrano performance sicuramente ragguardevoli in ampi range di potenziale.

Sono stati poi realizzati dei dispositivi per la realizzazione di supercapacitori simmetrici, realizzati con ciascun composito attraverso la stessa procedura descritta nel paragrafo 2.3.2. Essi sono composti da due dischi costituiti dai compositi realizzati con i differenti materiali attivi (acciaio-rGO@PANI-DBSA, Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA, Cu-rGO@PANI-DBSA, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA}$, Ag/rGO@PANI-DBSA e SiC@PANI-DBSA) ed il PLA. Tra i due dischi è stato inserito un elettrolita solido, al fine di realizzare una struttura a sandwich. L'elettrolita è stato preparato miscelando 6 g di polivinilacetato (PVA) con 10 mL di una soluzione 1.0 M H_2SO_4 . Dopo la creazione del supercapacitore, è stata eseguita l'analisi galvanostatica, con il PVA- H_2SO_4 che funge da strato elettrolitico a stato solido, collegando i dispositivi al potenziostato/galvanostato. Nella Figura 26 sono riportate le curve galvanostiche di carica/scarica, ottenute a 1 mA con i dispositivi realizzati con i compositi conduttivi: acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA (curva rossa), Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA-PLA (curva viola), Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA (curva blu), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA-PLA}$ (curva rosa), Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA (curva verde) e SiC@PANI-DBSA-PLA (curva arancione).

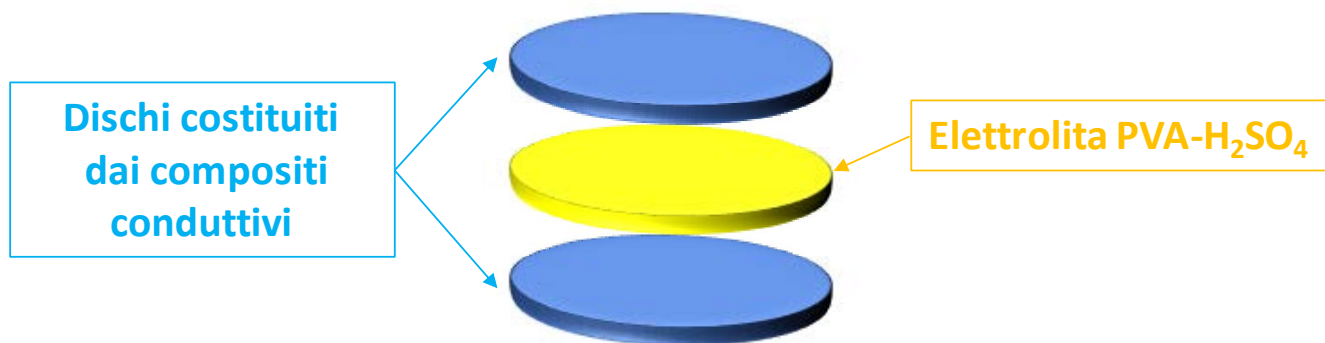


Figura 25. Schema dei dispositivi realizzati

I supercapacitori realizzati sono stati testati anche dopo diversi cicli di utilizzo, in particolare gli incoraggianti risultati dei test di durabilità dopo 500 cicli sono riportati nella Tabella 2. È stata valutata infine la densità di energia per tutti i dispositivi realizzati. Sono stati valutati valori di densità di energia compresi nel range di 55-81 Wh/kg, tali risultati sono sicuramente confrontabili con quelli ottenuti con altri elettrodi realizzati tramite AM e con elettrodi realizzati mediante approcci più tradizionali.

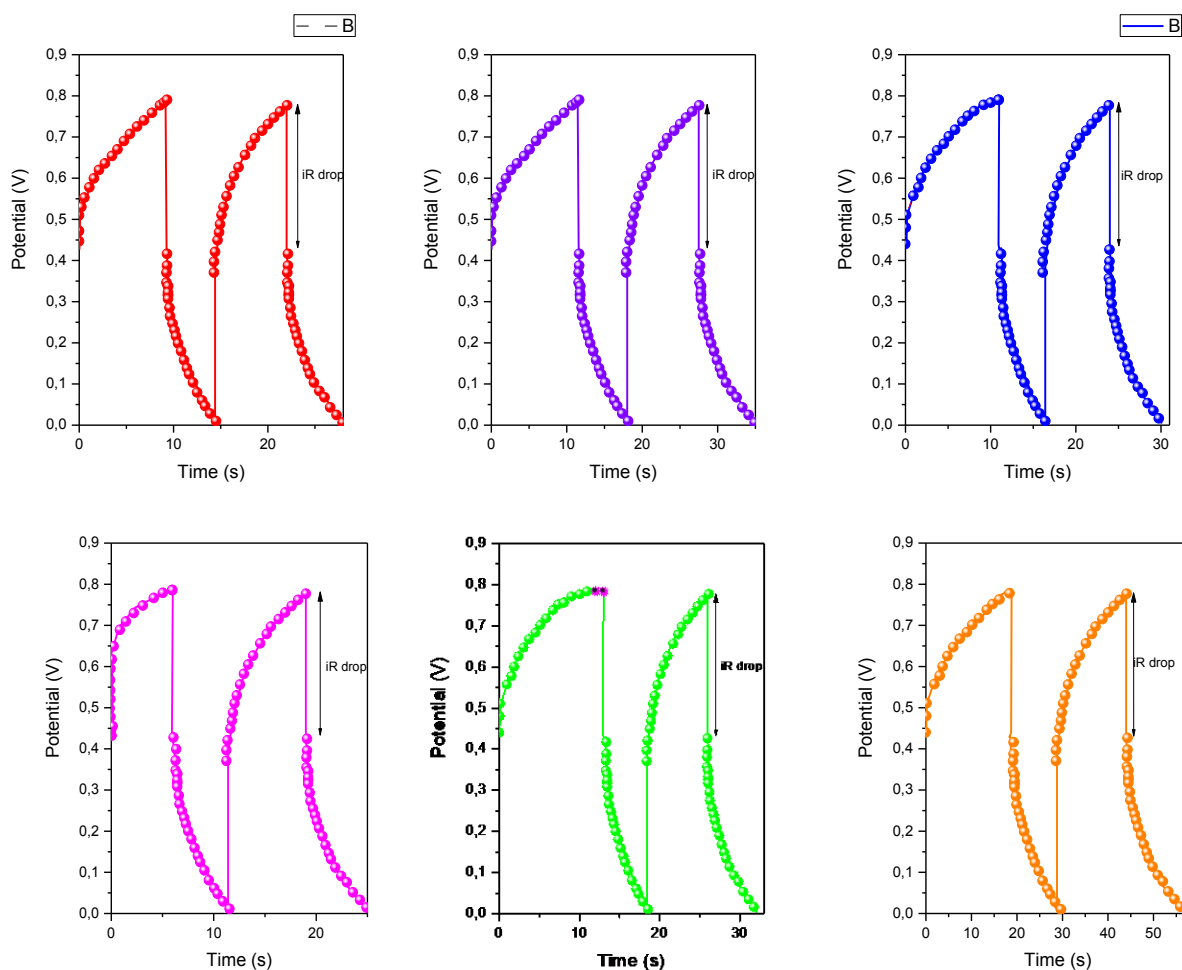


Figura 26. Curve galvanostatiche di carica-scarica dei dispositivi realizzati con i compositi: acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA (curva rossa), Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA-PLA (curva viola), Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA (curva blu), Al_2O_3 -rGO@PANI-DBSA-PLA (curva rosa), Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA (curva verde) e SiC@PANI-DBSA-PLA (curva arancione).

Tabella 2 Performance di stabilità dei dispositivi realizzati con i differenti compositi

Supercapacitore	Stabilità dopo 500 cicli di utilizzo
Acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA	~ 77 %
Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA-PLA	~ 78 %
Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA	~ 81 %
Al ₂ O ₃ -rGO@PANI-DBSA-PLA	~ 85 %
Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA	~ 91 %
SiC@PANI-DBSA-PLA	~ 96 %

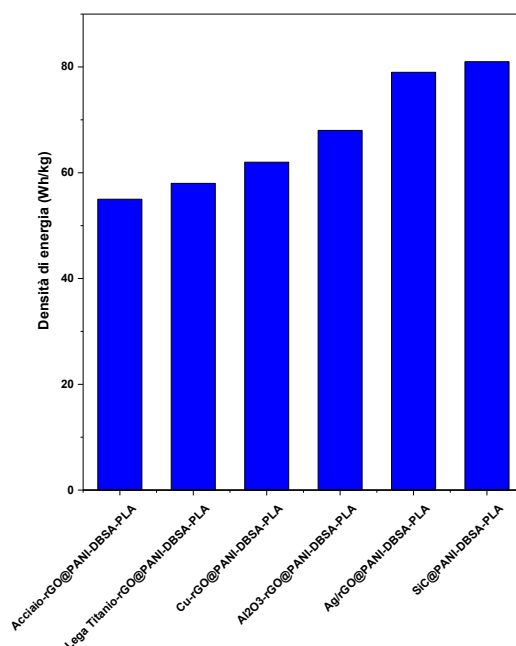


Figura 27. Densità di energia dei dispositivi realizzati con i compositi: acciaio-rGO@PANI-DBSA-PLA, Lega Titanio-rGO@PANI-DBSA-PLA, Cu-rGO@PANI-DBSA-PLA, Al₂O₃-rGO@PANI-DBSA-PLA, Ag/rGO@PANI-DBSA-PLA e SiC@PANI-DBSA-PLA.

In generale, i risultati suggeriscono l'impiego di questi materiali per l'accumulo di energia, evidenziando la possibilità di realizzare in modo semplice ed economico dispositivi di accumulo realizzati con materiali stampabili in 3D dalle buone prestazioni, modificabili con la variazione della percentuale di materiale attivo in ciascun composito.

3 Conclusioni

Nell'ambito del presente progetto le particelle considerate sono state utilizzate per identificare il miglior approccio di funzionalizzazione in vista della realizzazione di materiali per l'energy harvesting tramite additive manufacturing. In particolare, la funzionalizzazione ottimizzata può essere riassunta in differenti step: (i) la superficie delle particelle di Cu, Al₂O₃ e acciaio sono state prima funzionalizzate con gruppi amminici e poi ricoperte da ossido di grafene (GO), che ha ricoperto le particelle sotto forma di ossido di grafene ridotto (rGO); (ii) è stato realizzato un complesso Polianilina-acido dodecilbenzenesulfonico (PANI-DBSA); (iii) per migliorare ancora le caratteristiche di conducibilità e di processabilità per la stampa 3D, è seguito un processo di self-assembly tra le particelle ricoperte da materiale carbonioso e la soluzione contenente il complesso PANI-DBSA.

Per garantire e migliorare la processabilità del PANI, che presenta una natura termoindurente, le particelle ricoperte da rGO o grafene, e funzionalizzate con il complesso PANI-DBSA, sono state miscelate con un polimero termoplastico. Il polimero termoplastico preso in considerazione è l'acido polilattico (PLA). Il PLA è un poliestere alifatico termoplastico biodegradabile più utilizzato, poiché è facilmente disponibile, ha una resistenza relativamente buona, e biocompatibile. In particolare le particelle ricoperte da rGO o grafene e dal complesso PANI-DBSA sono state miscelate al PLA in modo da ottenere un materiale processabile, conduttivo e contenente particelle funzionali. I compositi sono stati analizzati tramite analisi FT-IR e SEM. I compositi realizzati sono stati caratterizzati in termini di accumulo di energia utilizzando un sistema a tre elettrodi immersi in soluzioni 0,5 M H_2SO_4 . Sono stati poi realizzati dei dispositivi per la realizzazione di supercapacitori simmetrici, realizzati con ciascun composito. Essi sono composti da due dischi costituiti dai compositi realizzati con i differenti materiali attivi ed il PLA. Tra i due dischi è stato inserito un elettrolita solido, al fine di realizzare una struttura a sandwich. Dopo la creazione del supercapacitore, è stata eseguita l'analisi galvanostatica, con il PVA- H_2SO_4 che funge da strato elettrolitico a stato solido, collegando i dispositivi al potenziostato/galvanostato mediante collettori di corrente. In generale, i risultati suggeriscono l'impiego di questi materiali per l'accumulo di energia, evidenziando la possibilità di realizzare in modo semplice ed economico dispositivi di accumulo realizzati con materiali stampabili in 3D dalle buone prestazioni, modificabili con la variazione della percentuale di materiale attivo in ciascun composito.

4 Riferimenti bibliografici

1. C.W. Hull, Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. (1986), Google Patents.
2. G.N. Levy, R. Schindel, J.-P. Kruth Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives CIRP Annals 52 (2003), pp. 589-609.
3. G.S. Gund, D.P. Dubal, B.H. Patil, S.S. Shinde, C.D. Lokhande, "Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn₃O₄ composite for high performance supercapacitors" *Electrochimica Acta* 92 (2013), pp. 205-215.
4. X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, "Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene", *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), pp. 11957-11961.
5. S. Park, R.S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotechnology* 4 (2009), pp. 217-224
6. H. Porwal, S. Grasso, M.J. Reece, "Review of graphene-ceramic matrix composites", *Advances in Applied Ceramics*, 112 (2013), pp. 443-454
7. C. Ramirez, P. Miranzo, M. Belmonte, M.I. Osendi, P. Poza, S.M. Vega-Diaz, M. Terrones "Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si₃N₄ composites using graphene sheets", *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (2014), pp. 161-169
8. B. Ben-Nissan, A.H. Choi, R. Cordingley, 'Alumina ceramics' in *Bioceramics and their clinical applications*, Chapter 10. In: T. Kokubo, (ed) *Bioceramics and their Clinical Applications* (2008) pp. 223-242. Woodhead Publishing
9. Y. Lakhdar, C. Tucka, J. Binnerc, A. Terryb, R. Goodridgea Additive manufacturing of advanced ceramic materials *Progress in Materials Science* 116 (2021) p. 100736,
10. L. Kaden, G. Matthäus, T. Ullsperger, H. Engelhardt, M. Rettenmayr, A. Tünnermann, et al. Selective laser melting of copper using ultrashort laser pulses *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 123 (2017), p. 596; A. Saboori, M. Pavese, C. Badini, P. Fino A novel cu-GNPs nanocomposite with improved thermal and mechanical properties *Acta Metallurgica Sinica* 31 (2018), pp. 148-152
11. S.D. Jadhav, S. Dadbakhsh, J. Vleugels, J. Hofkens, P. Van Puyvelde, S. Yang, et al. Influence of carbon nanoparticle addition (and impurities) on selective laser melting of pure copper *Materials (Basel)* 12 (2019), p. 2469.
12. R. Guschlbauer, S. Momeni, F. Osmanlic, C. Körner Process development of 99.95% pure copper processed via selective electron beam melting and its mechanical and physical properties *Materials Characterization* 143 (2018) pp. 163-170,
13. T.I. El-Wardany, Y. She, V.N. Jagdale, J.K. Garofano, J.J. Liou, W.R. Schmidt Challenges in three-dimensional printing of high-conductivity copper *Journal of Electronic Packaging* 140 (2018) .
14. F. Singer, D.C. Deisenroth, D.M. Hymas, M.M. Ohadi Additively manufactured copper components and composite structures for thermal management applications 2017 16th IEEE Intersoc. Conf. Therm. Thermomechanical Phenom. Electron. Syst. (2017), pp. 174-183,].
15. H. Zhang, L. Shen, J. Chang, Comparative study of electroless Ni-P, Cu, Ag, and Cu-Ag plating on polyamide fabrics. *Journal of Industrial Textiles* 41 (2010) pp. 25-40.
16. B. Wałpuski, Additive Manufacturing of Electronics from Silver Nanopowders Sintered on 3D Printed Low-Temperature Substrates, *advance engineering material* 23 (2021) 2001085
17. D. Banerjee, J.C. Williams, "Perspectives on titanium science and technology", *Acta Materialia*, 61 (2013) pp. 844-879.
18. F. Trevisan, F. Calignano, A. , Aversa, G. Marchese, M. Lombardi, S. Biamino, D. Ugués, D. Manfredi, Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: Processes, properties and applications. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* 16 (2017) pp. 57-66.
19. M.G. Shahri, S.R. Hosseini, M. Salehi, Formation of Nano/Ultrafine Grains in AISI 321 Stainless Steel Using Advanced Thermo-Mechanical Process. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* 28 (2015) pp. 499-504 (2015).

20. K. Saeidi, D. Zapata, F. Lofaj, L. Kvetková, Jon Olsén, Zhijian Shen, F. Akhtar, Ultra-high strength martensitic 420 stainless steel with high ductility, *Additive Manufacturing* 29 (2019) 100803
21. V.R. Santoyo, C.D. Moncada Sánchez, M. Martínez Rosales, Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al₂O₃ by hydrolysis/precipitation method, *Nova Scientia*; 10 (2018).
22. A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, R Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of solid state chemistry*, 182(2009) pp. 1171-1176.
23. Y. Aman, C. Rossignol, V. Garnier, E. Djurado, "Low temperature synthesis of ultrafine non vermicular α alumina from aerosol decomposition of aluminum nitrates salts", *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (2013) pp. 1917-1928.
24. B. Pacewska, M. Keshr, "Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate", *Thermochim Acta*, 385, (2002), pp. 73-80.
25. O.G. Klimova-Korsmik, G.A Turichin, S.A. Shalnova, M.O. Gushchin, V.V. Cheverikin, Structure and properties of Ti-6Al-4V titanium alloy products obtained by direct laser deposition and subsequent heat treatment, *Journal of Physics* 1109 (2018) p. 012061
26. Y. Zhu, D.K. James, J.M. Tour, "ChemInform abstract: new routes to graphene, graphene oxide and their related applications", *Advanced Materials*, 24 (2012), pp. 4924-4955
27. V. Kumar, N. Bahadur, D. Sachdev, S. Gupta, G.B. Reddy, R. Pasricha, "Restructural confirmation and photocatalytic applications of graphene oxide-gold composites synthesized by Langmuir-Blodgett method", *Carbon*, 80 (2014), pp. 290-304
28. L. Liu, S. Ryu, M.R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, G.W. Flynn, "Graphene oxidation: thickness-dependent etching and strong chemical doping", *Nano Letter*, 8 (2012), pp. 1965-1970.
29. H.T. Black, M.C. Celina, J.R. McElhanon, "Additive manufacturing of Polymers Materials opportunities and emerging application", Sandia report, (2016) SAND2016-6644.
30. J. Hong, K. Char, B.S. Kim, "Hollow capsules of reduced graphene oxide nanosheets assembled on a sacrificial colloidal particle". *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2013), pp. 3442-3445.
31. T. Del Castillo-Castro, M.M. Castillo, Ortega, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Pérez Tello, "Synthesis and characterization of composites of DBSA-doped polyaniline and polystyrene-based ionomers". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (2007), pp. 639-645.
32. P. Saini, V. Choudhary, K.N. Sood, S.K. Dhawan, "Electromagnetic interference shielding behavior of polyaniline/graphite composites prepared by in situ emulsion pathway". *Journal of Applied Polymer Science* 113 (2009), 3146-3155.
33. T.S. Chew, R. Daik, M. Azmi, A. Hamid, "Thermal Conductivity and Specific Heat Capacity of Dodecylbenzenesulfonic Acid-Doped Polyaniline Particles—Water Based Nanofluid". *Polymers*, 7 (2015), pp. 1221-1231.
34. F.D. Zailan, R.S. Chen, D. Shahdan, S. Ahmad, "Effect of conductive polyaniline in thermoplastic natural rubber blends on the mechanical, thermal stability, and electrical conductivity properties". *Journal of Applied Polymer Science*, 147 (2019), pp. 1-7.
35. F. Gironi, S. Frattari, V. , Piemonte, PLA chemical recycling process optimization: PLA solubilization in organic solvents. *Journal of Polymers and the Environment*, 24 (2016) pp. 328-333.
36. E. Mascheroni, V. Guillard, F. Nalin, L. Mora, L. Piergiovanni, Diffusivity of propolis compounds in Polylactic acid polymer for the development of anti-microbial packaging films. *Journal of Food Engineering*, 98 (2010) pp. 294-301.
37. A. M. Torres-Huerta, D. Del Angel-López, M. A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, M. E. Perales-Castro & A. Flores-Vela, Morphological and Mechanical Properties Dependence of PLA Amount in PET Matrix Processed by Single-Screw Extrusion. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55 (2016)
38. F. Shariatmadar Tehrani, B.T. Goh, M.R. Muhamad, Pressure dependent structural and optical properties of silicon carbide thin films deposited by hot wire chemical vapor deposition from pure silane and methane gases. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24 (2013) pp.

1361–1368.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AM additive manufacturing
SiC carburo di silicio
GO ossido di grafene
SAM self assembly monolayer
rGO grafene ridotto poroso
PANI polianilina
DBSA dodecilbenzenesulfonico
PLA acido polilattico
PVDF polivinilidenfluoruro
SEM microscopia elettronica a scansione
TG-DTG analisi termogravimetrica
FT-IR spettroscopia IR a trasformata di Fourier
Ag/rGO argento ricoperte da ossido di grafene ridotto
XRD diffrazione a raggi X
Al₂O₃ ossido di alluminio
ICDD international Center for Diffraction Data
APTES aminopropyltriethoxysilane
EDX spettroscopia a raggi X a dispersione di energia
NMP N-metil-2-pirrolidone
CV ciclo voltammetria
PLA Polilattico
RP prototipazione rapida
SFF solid-freeform
FDM fused deposition modeling
SLS selective laser sintering
3DP inkjet 3D printing
SLA stereolithography
PVA polivinilacetato
H₂SO₄ acido solforico

Curriculum Prof.ssa Maria Sarno

POSIZIONE ACCADEMICA

∴ **Professore Ordinario** (SSD: ING-IND/27, SC: 09/D3), Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno.

La professoressa Maria Sarno è **docente** di **Chimica Industriale, Sicurezza ed Igiene Industriale** e **Nanotecnologie** per i corsi di laurea di primo livello e magistrali in Fisica presso l'Università degli Studi di Salerno.

È **Direttore** del Centro interdipartimentale NANO_MATES che costituisce una rete di ricerca nel Campus universitario di Salerno con l'idea di attuare una forte sinergia tra ricercatori che si occupano di nanoscienza e di nanotecnologie.

È membro del comitato direttivo del centro interdipartimentale S.I.Ma.S. Lab. Centro di Ricerca sui Sistemi per l'Innovazione e Management Sanitario.

È **co-fondatrice** di uno Spin Off accademico Narrando (NANO caRbon_RAdiation Dosimeter).

È **vincitrice** di premi:

- Primo Premio Campania START CUP 2011 "NYBORG MAT Nano Hybrid Organic Inorganic Materials"
- Primo Premio Unicredit Talento delle idee South Italy Sezione 2012 "NYBORG MAT Nano Hybrid Organic Inorganic Materials"
- Primo Premio Campania START CUP 2012 "NARRANDO NANO caRbon_RAdiation Dosimeter".
- Selezionato per le fasi finali del premio Nanochallenge & Polymerchallenge
- Primo Premio Nazionale per l'Innovazione 2012 "NARRANDO NANO caRbon_RAdiation Dosimeter".

La prof.ssa Maria Sarno **ha partecipato e coordinato** numerosi progetti di ricerca internazionali e nazionali, finanziati da aziende nazionali ed internazionali, e di progetti ammessi al finanziamento sulla base di bandi competitivi che prevedono la revisione tra pari.

La prof.ssa Sarno è **co-autrice** di più di 200 lavori apparsi su riviste internazionali con referee, di 3 brevetti, di più di 80 contributi a congressi internazionali, di un libro, di capitoli di libro.

Curriculum Prof. Salvatore De Pasquale

POSIZIONE ACCADEMICA

∴ **Professore Ordinario** (SSD: FIS/01, SC: 02/A1), Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno.

∴ **Direttore del Dipartimento di Fisica** "E.R. Caianiello" dell'Università degli Studi di Salerno – dal 1/1/2019

∴ **Membro del Senato Accademico dell'Università degli Studi di Salerno**, eletto in rappresentanza del Personale Docente – dal 25/2/2019

∴ **Membro del Consiglio di Presidenza della Società Italiana di Fisica (SIF)**, Bologna – dal gennaio 2011 (rieletto per un quarto mandato fino al 31 dicembre 2022). Il Consiglio di Presidenza agisce allo stesso tempo da Consiglio Scientifico e Consiglio di Amministrazione della Società. La SIF è una delle società scientifiche più prestigiose e antiche d'Italia (ha superato i 120 anni di storia) con oltre 3000 soci.

∴ **Titolare di Incarico di Ricerca Scientifica dell'INFN** (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare) – dal 2004;

∴ **Titolare di Incarico di Ricerca Scientifica del Museo Storico della Fisica e Centro Studi e Ricerche Enrico Fermi** – dal 2012;

∴ **Membro del Collaboration Board dell'Esperimento Internazionale ALICE al CERN di Ginevra**, – dal 2003. L'organismo gestisce l'attività scientifica e il budget annuale dell'esperimento ALICE, un esperimento al quale contribuiscono circa un migliaio di scienziati provenienti da oltre 100 istituzioni scientifiche distribuite in 30 paesi. ALICE è uno dei quattro grandi esperimenti scientifici installati sul gigantesco acceleratore (27 km di lunghezza) *Large Hadron Collider* del CERN;

∴ **Coordinatore locale e P.I. del Progetto EEE (Extreme Energy Events)** - La Scienza nella Scuola – Collaborazione CERN, CENTRO FERMI, INFN, MIUR - dal 2004;

∴ **Coordinatore locale per il Progetto DarkSide** (INFN) dal 2017;

∴ **ASSOCIATE (unpaid)** presso l'**Organizzazione Europea per le Ricerche Nucleari (CERN)** di Ginevra, dove svolge una parte consistente della sua attività di ricerca – dal 1986.

∴ **Membro di numerose Commissioni di Ateneo dell'Università di Salerno: Partecipate e Consorzi – Master, Corsi di Aggiornamento e Perfezionamento - Spazi di Ateneo - Terza Missione e Impatto Sociale - Scatti Stipendiali - Iniziative Culturali - Attivazione Percorsi di Eccellenza - Associazioni Studentesche.**

∴ **Membro del Comitato per le Pubblicazioni Scientifiche di Ateneo** dell'Università di Salerno – dal 2017;

- ∴ **Responsabile di numerosi progetti pubblico-privato** promossi nell'ambito delle attività di applicazione delle metodologie fisiche e svolte in collaborazione con altri dipartimenti dell'Ateneo salernitano. Tra questi: ottimizzazione delle tecniche di disidratazione degli alimenti, rivelazione precoce di qualità delle nocciole tramite tecniche di risonanza magnetica, realizzazioni di calibri e dime "intelligenti" per l'industria automobilistica, tecniche di rilevazione della presenza di parassiti in manufatti artistici.
- ∴ **Autore di oltre 600 lavori scientifici**, in collaborazione, **pubblicati** sulle riviste a più alto *impact factor* nel settore della Fisica Nucleare e Subnucleare e della Strumentazione per la Fisica Nucleare, cui si aggiungono atti di conferenze, scuole e workshop internazionali, proposte, note e rapporti interni (CERN, INFN, DESY, Centro Fermi).

Curriculum Ing. Eleonora Ponticorvo

POSIZIONE ACCADEMICA

Dottoranda in Matematica, Fisica ed Applicazioni, curriculum in Fisica, Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno

L' Ing. Eleonora Ponticorvo si è laureata in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Salerno.

La sua attività di ricerca ha riguardato l'elettrochimica e le nanotecnologie con particolare attenzione al riciclaggio e alla sostenibilità.

I principali ambiti di ricerca in cui l' Ing. Eleonora Ponticorvo ha svolto le sue attività scientifiche sono la sintesi e la caratterizzazione di nanomateriali per applicazioni energetiche e ambientali, la preparazione di nanomateriali attraverso processi catalitico-chimici e la loro caratterizzazione, la preparazione e la caratterizzazione di nanomateriali per applicazioni energetiche, lo studio e lo sviluppo di nuovi nanocatalizzatori per sistemi elettrochimici, lo studio di elettrodi innovativi per lo sviluppo di sistemi di accumulo e lo studio e l'ottimizzazione del processo di preparazione e l'incorporazione di nanocellulosa.

Queste attività sono state svolte in stretta collaborazione con aree scientifiche di diversa estrazione, mostrando così un forte carattere multidisciplinare.

Ing. Eleonora Ponticorvo è co-autrice di più di 40 lavori apparsi su riviste internazionali con referee, di più di 40 contributi a congressi internazionali.

Curriculum Ing. Mariagrazia Iuliano

POSIZIONE ACCADEMICA

Dottoranda in Ingegneria Industriale, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Salerno

L' Ing. Mariagrazia Iuliano si è laureata in Food Engineering presso l'Università degli Studi di Salerno.

I principali ambiti di ricerca in cui l'Ing. Mariagrazia Iuliano ha svolto le sue attività scientifiche sono la sintesi chimica di nanomateriali per ottenere produzioni di alta qualità a basso costo, la caratterizzazione fisico-chimica di nanomateriali, lo studio morfologico dei nanomateriali, la realizzazione di nanomateriali per processi catalitici, la sintesi di nanoparticelle magnetiche come supporto per la catalisi enzimatica, la preparazione di nanomateriali per le bonifiche ambientali, lo studio di processi catalitici per N-alchilazione e altre reazioni organiche, lo sviluppo di nanocatalizzatori per processi di idrogenazione catalitica selettiva di oli vegetali.

Queste attività sono state svolte in stretta collaborazione con aree scientifiche di diversa estrazione, mostrando così un forte carattere multidisciplinare.

L'Ing. Mariagrazia Iuliano è coautrice di più di 25 pubblicazioni sulla rivista internazionale e di un brevetto con il revisore, di oltre 15 contributi a conferenze internazionali.