

Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM: test di stampa preliminari (LA3.8-Report 3.8.3)

Davide Scarpa, Claudia Cirillo, Mariagrazia Iuliano, Maria Sarno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

DF Dipartimento di
Fisica E.R. Caianiello



SVILUPPO DI COMPONENTI PER CELLE ELETTROCHIMICHE MEDIANTE AM: TEST DI STAMPA PRELIMINARI

(LA3.8 *Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM: test preliminari*)

Davide Scarpa^{1,2}, Claudia Cirillo^{1,2}, Mariagrazia Iuliano^{1,2}, Maria Sarno^{1,2}

¹ Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132-84084 Fisciano, Italia;

² Centro di ricerca NANO_MATES, Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132-84084 Fisciano, Italia

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: *LA 3.8*

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *Università di Salerno*

Mese inizio previsto: *gennaio 2022*

Mese inizio effettivo: *gennaio 2022*

Mese fine previsto: *giugno 2023*

Mese fine effettivo: *giugno 2023*

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	3
3	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	4
4	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	5

Risultati attesi

Di seguito si elencano i risultati attesi della LA 3.8, come previsti dal capitolato:

- Progettazione per l'Additive Manufacturing e i risultati di test di stampa preliminari di elettrodi e di un prototipo di reattore elettrochimico, ovvero una cella in flusso di elettrolita, comprendente anche essa stessa elettrodi che potranno già includere nella loro struttura i nanocatalizzatori.

Risultati ottenuti

Di seguito si elencano i risultati ottenuti nel corso della linea di attività:

- Progettazione per l'Additive Manufacturing e test di stampa preliminari di 3 diversi elettrodi a geometria elicoidale (differenziati per diverso numero di avvolgimenti dell'elica) e di un prototipo di cella in flusso di elettrolita

La realizzazione dei componenti elettrochimici tramite AM, che verrà completata durante la linea di attività successiva ma è stata avviata con successo nella presente linea di attività, consentirà di ridurre enormemente i costi energetici a fronte di un processo di produzione molto più snello e versatile. Inoltre, la futura incorporazione dei nuovi catalizzatori prodotti, durante la presente linea di attività, nei prototipi definitivi sarà in grado di fornire un contributo decisamente positivo al sistema energetico, soprattutto dal punto di vista dell'impatto ambientale.

Sintesi delle attività svolte

Nel seguente Report 3.8.3, sono stati eseguiti test di stampa preliminari su: (1) tre elettrodi progettati con diverse geometrie elicoidali (uno, due, tre avvolgimenti a parità di lunghezza); (2) un prototipo di cella in flusso. Tra le possibili geometrie degli elettrodi, la forma elicoidale è stata scelta perché a fronte di una relativa semplicità di stampa, assicurare una elevata interfaccia di contatto tra l'elettrodo e l'elettrolita, favorendo contestualmente il distacco delle bolle di gas generato, problema annoso nei sistemi più semplici a geometria cilindrica. Per quanto riguarda la scelta dei materiali sia di elettrodi che cella, si è optato per il PLA, come cuore della struttura, sia per la facilità di stampa che per la capacità di formare delle mescole con diversi additivi, come ad esempio il grafene, in previsione dei test che verranno condotti nella linea di attività successiva.

Dettaglio delle attività svolte

1.1 Progettazione per l'Additive Manufacturing e risultati preliminari di test di stampa di elettrodi e di un prototipo di cella elettrochimica in flusso

4.1.1. Progettazione e stampe preliminari degli elettrodi

Nell'ambito della catalisi dell'HER, la scelta della geometria dell'elettrodo riveste un'importanza fondamentale, sia nell'assicurare opportuni tempi di contatto che nell'evoluzione e nel desorbimento dei prodotti gassosi dalla superficie, in modo da evitare la formazione di bolle che passivano la superficie attiva, con conseguente diminuzione dell'attività [1]. In questo contesto, la stampa 3D diventa cruciale nel consentire agevolmente la realizzazione di elettrodi dalle geometrie più disparate. Questi aspetti, del resto, sono solo recentemente diventati oggetto di ricerca e la letteratura sul tema non è sufficientemente rappresentata, soprattutto, per quanto concerne elettrodi inglobanti il catalizzatore nella struttura [2–4].

Nel corso della presente attività, la forma elicoidale è stata selezionata tra le possibili geometrie, in quanto relativamente semplice e in grado di poter essere stampata agevolmente. D'altra parte, richiederebbe tempi di processo lunghi per essere prodotta con metodi standard (si pensi, ad esempio, al Subtractive Manufacturing) e con un grande spreco di materiale. Geometrie elicoidali garantiscono anche un maggiore contatto tra elettrodo e soluzione elettrolitica, facilità di scambio di elettroni tra l'anodo e il catodo, oltre che un migliore controllo del flusso verticale [5–7], contribuendo inoltre al rapido distacco delle bolle [8]. È stato infatti dimostrato che strutture porose o a rete ostacolano l'evoluzione dei gas prodotti, intrappolando le bolle all'interno della struttura [9].

Per quanto riguarda il materiale selezionato, sono state realizzate stampe in acido polilattico (PLA). Grazie al basso costo, alla ridotta temperatura di fusione e alla bassa tendenza alla deformazione, il PLA è, infatti, uno dei materiali più facili da adottare con successo nell'AM, in particolar modo attraverso Fused Deposition Modeling (FDM). Inoltre, in virtù di una facile miscelazione e catene polimeriche uniformi è possibile ottenere prototipi in PLA stampati attraverso FDM anche in presenza di quantità relativamente elevate di additivi [10]. I vantaggi dell'impiego del PLA superano di gran lunga gli svantaggi legati ad una non elevatissima resistenza meccanica e moderata tendenza alla degradazione idrolitica e fotolitica, nonché un costo medio leggermente più alto rispetto ad altri filamenti comunemente utilizzati come l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) e il polietilentereftalato (PET).

La letteratura in questo contesto è ancora in uno stato embrionale. Il PLA in applicazioni elettrochimiche è stato testato in sensoristica (filamenti di PLA modificato con nanografite (PLA/NG)) [11,12], nella produzione di batterie agli ioni di litio (LiFePO_4 e i nanotubi di carbonio (LIF/CNT)) [13] e come supporto per l'evoluzione di idrogeno e ossigeno in soluzioni elettrolitiche standard basiche e acide (2D-MoSe_2 con Super P® (nerofumo conduttivo)) [14].

Prevedendo di studiare la produzione di filamenti di PLA che inglobino i catalizzatori prodotti nella successiva linea di attività, nella presente LA 3.8 sono stati eseguiti test di stampa di elettrodi in PLA progettati con diverse geometrie elicoidali. A tale scopo sono stati stampati tre elettrodi della stessa lunghezza di 5 cm con 1, 2 e 3 avvolgimenti (o rivoluzioni) a parità di lunghezza. I modelli degli elettrodi da stampare sono stati progettati tramite il software Thinkercad®, e i file gcode corrispondenti sono stati ottenuti tramite il software slicer UltiMaker Cura® e infine stampati tramite tecnica FDM utilizzando una stampante Ultimaker 3S®. Nelle Figure 1 e 2 sono riportati rispettivamente, il progetto al software CAD e la versione stampata tramite FDM dei tre prototipi.

I prototipi preliminari sono stati stampati con le seguenti specifiche ottimizzate:

- Temperatura di stampa: 200°C
- Temperatura del letto di stampa: 50°C
- Velocità di stampa: 80 mm/sec

- Velocità di movimento: 100 mm/sec
- Percentuale del flusso: 100%
- Altezza primo layer: 0.15 mm
- Altezza layer: 0.1 mm
- Numero di perimetri: 2
- Riempimento: 100%
- Distanza di retrazione: 5 mm
- Velocità di retrazione: 40 mm/sec
- Velocità ventole di raffreddamento: 100%
- Diametro ugello estrusore: 0.4 mm
- Tempo di stampa: 40 min

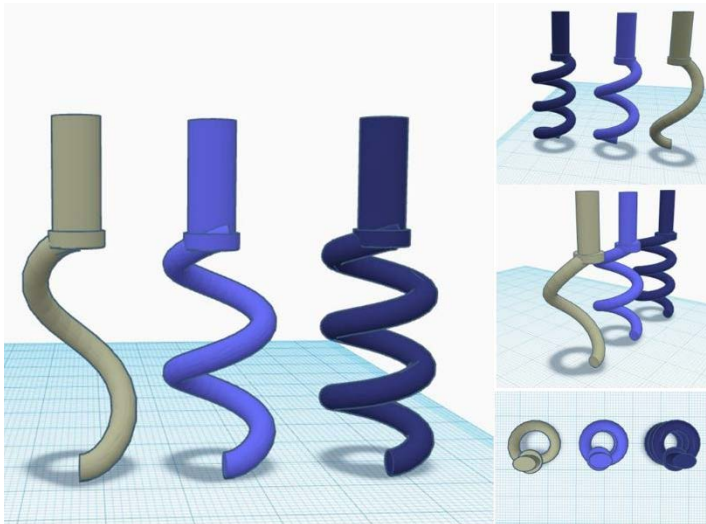


Figura 1. Progetto al software Thinkercad® dei tre prototipi di elettrodi elicoidali con 1, 2 e 3 avvolgimenti.



Figura 2. Fotografia dei prototipi di elettrodi stampati in PLA attraverso tecnica FDM, ricoperti da Nafion attivo.

4.1.2 Progettazione e stampe preliminari della cella elettrochimica in flusso

Le tecnologie AM, a parte i vantaggi intrinseci che consentono loro di avere un impatto in una vasta gamma di contesti, rappresentano nell'ambito dell'elettrochimica un vero e proprio elemento di svolta e di possibilità di sviluppo. Esse, infatti, forniscono una piattaforma unica, se confrontate con le altre tipologie di fabbricazione di elettrodi quali la fotolitografia e la nanoarchitettura, o di elettro-reattori dove la

principale alternativa è l'injection molding, grazie all'estrema versatilità e adattabilità. Tali tecnologie non richiedono supporti di partenza, non prevedono diversi e complessi passaggi per realizzare il componente elettrochimico e non necessitano di operatori particolarmente specializzati. L'elettrodo, che può essere esso stesso l'intera cella a costituire un reattore elettrochimico, può essere ottenuto in un unico step, anche inglobando i reagenti in comparti riempiti durante la stampa [15] e la fase attiva nella struttura [14], ed il tutto in maniera estremamente veloce. La tecnologia AM, d'altra parte, consente la costruzione di sistemi complessi, per la milli- e la micro-fluidica, realizzati su misura, a prezzi ridotti, con grande versatilità per il controllo dei processi diffusivi [15,16]. Del resto, la letteratura sulla produzione tramite AM di celle in flusso di elettrolita, in particolare tramite la più economica tecnica FDM, è ancora in uno stato embrionale, soprattutto per quanto riguarda celle elettrochimiche inglobanti la fase attiva nella struttura [17,18].

Per quanto riguarda la scelta dei materiali della cella, si è optato per il PLA, come cuore della struttura, sia per la facilità di stampa che per la capacità di formare delle mescole con diversi additivi in previsione dei test che verranno condotti nella linea di attività successiva.

Il prototipo di cella è stato progettato mediante software Thinkercad®, e i file gcode corrispondenti sono stati ottenuti tramite software slicer UltiMakerCura® e infine stampati tramite tecnica FDM utilizzando una stampante 3D Ultimaker 3S®. Nelle Figure 3 e 4 sono riportati, rispettivamente, il progetto al software CAD e la versione stampata tramite FDM di un possibile prototipo. Il prototipo ha una dimensione di 12 cm×10 cm×4 cm. Tra le due parti del prototipo si prevede l'inserimento di un'opportuna membrana a scambio protonico (Nafion™ 117).

Il prototipo preliminare è stato stampato con le seguenti specifiche ottimizzate:

- Temperatura di stampa: 210°C
- Temperatura del letto di stampa: 50°C
- Velocità di stampa: 80 mm/sec
- Velocità di movimento: 120 mm/sec
- Percentuale del flusso: 100%
- Altezza primo layer: 0.15 mm
- Altezza layer: 0.1 mm
- Numero di perimetri: 3
- Riempimento: 100%
- Distanza di retrazione: 2 mm
- Velocità di retrazione: 50 mm/sec
- Velocità ventole di raffreddamento: 100%
- Diametro ugello estrusore: 0.4 mm
- Tempo di stampa: 8 h

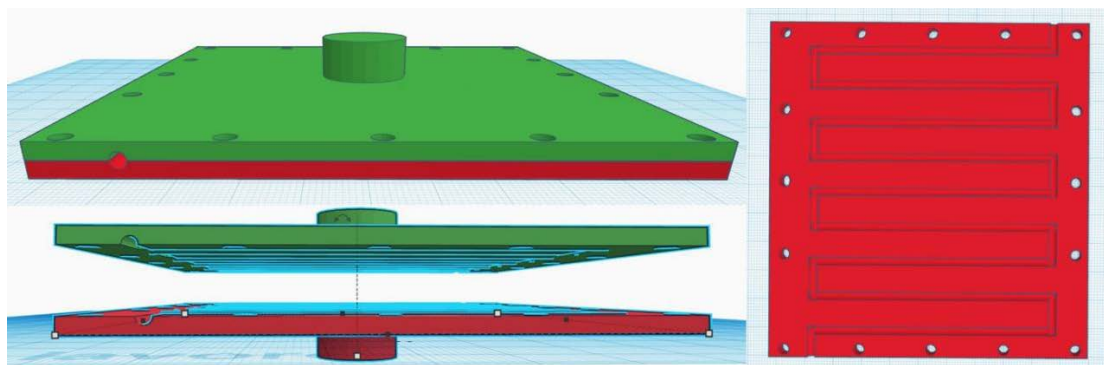


Figura 3. Progetto al software Thinkercad® di un prototipo di cella in flusso.



Figura 4. Fotografia di un prototipo di cella in flusso stampato in PLA attraverso tecnica FDM

Bibliografia

- [1] M.P. Browne, A. Mills, Determining the importance of the electrode support and fabrication method during the initial screening process of an active catalyst for the oxygen evolution reaction, *J Mater Chem A Mater* 6 (2018) 14162–14169. <https://doi.org/10.1039/C8TA02908C>.
- [2] A. Ambrosi, M. Pumera, Self-Contained Polymer/Metal 3D Printed Electrochemical Platform for Tailored Water Splitting, *Adv Funct Mater* 28 (2018) 1700655. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201700655>.
- [3] M.J. Whittingham, R.D. Crapnell, E.J. Rothwell, N.J. Hurst, C.E. Banks, Additive manufacturing for electrochemical labs: An overview and tutorial note on the production of cells, electrodes and accessories, *Talanta Open* 4 (2021) 100051. <https://doi.org/10.1016/J.TALO.2021.100051>.
- [4] W.B. Veloso, T.R.L.C. Paixão, G.N. Meloni, 3D printed electrodes design and voltammetric response, *Electrochim Acta* 449 (2023) 142166. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142166>.
- [5] F. Zhang, Z. Ge, J. Grimaud, J. Hurst, Z. He, Improving electricity production in tubular microbial fuel cells through optimizing the anolyte flow with spiral spacers, *Bioresour Technol* 134 (2013) 251–256. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.02.010>.
- [6] J.S. Kim, J.H. Lim, H.Y. Nam, H.J. Lim, J.S. Shin, J.Y. Shin, J.H. Ryu, K. Kim, I.C. Kwon, S.M. Jin, H.R. Kim, S.J. Kim, C.G. Park, In situ application of hydrogel-type fibrin–islet composite optimized for rapid glycemic control by subcutaneous xenogeneic porcine islet transplantation, *Journal of Controlled Release* 162 (2012) 382–390. <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2012.07.018>.
- [7] Q. Liao, J. Zhang, J. Li, D. Ye, X. Zhu, B. Zhang, Increased performance of a tubular microbial fuel cell with a rotating carbon-brush anode, *Biosens Bioelectron* 63 (2015) 558–561. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2014.08.014>.
- [8] A. Ambrosi, J.G.S. Moo, M. Pumera, Helical 3D-Printed Metal Electrodes as Custom-Shaped 3D Platform for Electrochemical Devices, *Adv Funct Mater* 26 (2016) 698–703. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201503902>.
- [9] M.P. Browne, E. Redondo, M. Pumera, 3D Printing for Electrochemical Energy Applications, *Chem Rev* 120 (2020) 2783–2810. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00783/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR9B00783_0012.GIF.

- [10] M.J. Whittingham, R.D. Crapnell, E.J. Rothwell, N.J. Hurst, C.E. Banks, Additive manufacturing for electrochemical labs: An overview and tutorial note on the production of cells, electrodes and accessories, *Talanta Open* 4 (2021) 100051. <https://doi.org/10.1016/J.TALO.2021.100051>.
- [11] C.W. Foster, H.M. Elbardisy, M.P. Down, E.M. Keefe, G.C. Smith, C.E. Banks, Additively manufactured graphitic electrochemical sensing platforms, *Chemical Engineering Journal* 381 (2020) 122343. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122343>.
- [12] D.P. Rocha, C.W. Foster, R.A.A. Munoz, G.A. Buller, E.M. Keefe, C.E. Banks, Trace manganese detection via differential pulse cathodic stripping voltammetry using disposable electrodes: additively manufactured nanographite electrochemical sensing platforms, *Analyst* 145 (2020) 3424–3430. <https://doi.org/10.1039/D0AN00018C>.
- [13] V. Gupta, F. Alam, P. Verma, A.M. Kannan, S. Kumar, Additive manufacturing enabled, microarchitected, hierarchically porous polylactic-acid/lithium iron phosphate/carbon nanotube nanocomposite electrodes for high performance Li-Ion batteries, *J Power Sources* 494 (2021) 229625. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.229625>.
- [14] J.P. Hughes, P.L. Dos Santos, M.P. Down, C.W. Foster, J.A. Bonacin, E.M. Keefe, S.J. Rowley-Neale, C.E. Banks, Single step additive manufacturing (3D printing) of electrocatalytic anodes and cathodes for efficient water splitting, *Sustain Energy Fuels* 4 (2019) 302–311. <https://doi.org/10.1039/C9SE00679F>.
- [15] P.J. Kitson, M.H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic “lab on a chip” reactionware devices, *Lab Chip* 12 (2012) 3267–3271. <https://doi.org/10.1039/C2LC40761B/>.
- [16] A. Ambrosi, M. Pumera, 3D-printing technologies for electrochemical applications, *Chem Soc Rev* 45 (2016) 2740–2755. <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>.
- [17] M.J. Whittingham, R.D. Crapnell, E.J. Rothwell, N.J. Hurst, C.E. Banks, Additive manufacturing for electrochemical labs: An overview and tutorial note on the production of cells, electrodes and accessories, *Talanta Open* 4 (2021) 100051. <https://doi.org/10.1016/J.TALO.2021.100051>.
- [18] A. Ambrosi, M. Pumera, Multimaterial 3D-Printed Water Electrolyzer with Earth-Abundant Electrodeposited Catalysts, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 16968–16975. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B04327/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2018-04327E_0006.JPEG.