

Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM:
realizzazione di elettrodi (LA3.9-Report 3.9.2)

Claudia Cirillo, Mariagrazia Iuliano, Luca Gallucci, Nicola Funicello,
Salvatore De Pasquale, Maria Sarno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO



Dipartimento di
Fisica E.R. Caianiello



Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM: realizzazione di elettrodi

SVILUPPO DI COMPONENTI PER CELLE ELETTROCHIMICHE MEDIANTE AM: REALIZZAZIONI ELEMENTI PROTOTIPALI (LA3.9)

Claudia Cirillo^{1,2}, Mariagrazia Iuliano^{1,2}, Luca Gallucci^{1,2}, Salvatore De Pasquale^{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

Dicembre 2024

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 3.9

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work Package: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile Linea di Attività: Università degli Studi di Salerno - Dipartimento di Fisica "E. R. Caianiello - Centro di Ricerca Interdipartimentale NanoMates

Mese inizio previsto: luglio 2023

Mese inizio effettivo: luglio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: "Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM"

Indice

- Risultati attesi	4
- Realizzazione e caratterizzazione funzionale di elettrodi per celle elettrochimiche, prodotti mediante tecnologie di Additive Manufacturing (AM)	4
- Risultati ottenuti	4
- Analisi degli scostamenti su attività e risultati	4
- Sintesi delle attività svolte	4
1.1 Dettaglio delle attività svolte	5
1.2 Stampa elettrodi	5
1.2.1 Caratterizzazione dell'elettrodo	5
1.2.2 Valutazione dell'attività elettrochimica dell'elettrodo stampato con le migliori prestazioni	7
1.2.3 Realizzazione della cella elettrochimica in flusso	8
Riferimenti.....	9

Indice delle figure

Figura 1 Spettro di diffrazione a raggi X (XRD) dell'elettrodo stampato	6
Figura 2 Immagini SEM dell'elettrodo a spirale prima del trattamento chimico (a) e dopo trattamento (b)	6
Figura 3 Curve CV (a) e EIS (b) dell'elettrodo a 1 spirale in 0.5 M di H ₂ SO ₄	7

- Risultati attesi

Di seguito si elencano i risultati attesi per la Linea di attività LA 3.9, come previsti dal capitolato tecnico:

- Realizzazione e caratterizzazione funzionale di elettrodi per celle elettrochimiche, prodotti mediante tecnologie di Additive Manufacturing (AM).

La caratterizzazione comprenderà analisi morfologiche, strutturali ed elettrochimiche, con l'obiettivo di individuare la geometria ottimale degli elettrodi in funzione delle prestazioni ottenute sia in prove di laboratorio che in test in cella.

Particolare attenzione sarà dedicata all'interfaccia elettrodo/elettrolita e alla dinamica di rilascio dei gas, al fine di ottimizzare l'efficienza del dispositivo e garantirne la stabilità operativa.

- Risultati ottenuti

Nel corso della presente Linea di Attività è stata completata con successo la progettazione e la successiva realizzazione, mediante tecnologia di Additive Manufacturing, di tre differenti elettrodi caratterizzati da una geometria elicoidale, distinti ciascuno per il numero di avvolgimenti (rispettivamente uno, due e tre). Parallelamente, è stato sviluppato anche un prototipo di cella a flusso di elettrolita, finalizzato all'esecuzione delle prove sperimentali.

Le analisi morfologiche e le prove elettrochimiche condotte sui vari elettrodi hanno permesso di individuare nella configurazione a un avvolgimento la soluzione più performante. Tale geometria ha evidenziato numerosi vantaggi, tra cui un'elevata superficie attiva disponibile per le reazioni elettrochimiche, un'efficiente dinamica di scambio di carica e una spiccata capacità di favorire il distacco delle bolle di gas generate durante il processo di elettrolisi, contribuendo così al miglioramento dell'efficienza complessiva del sistema.

La produzione dei componenti elettrochimici tramite stampa 3D ha confermato l'efficacia e il potenziale della tecnologia AM come strumento innovativo di fabbricazione. Essa si è dimostrata particolarmente adatta alla realizzazione di geometrie complesse in tempi contenuti, offrendo al contempo flessibilità progettuale, ridotto impatto energetico e maggiore sostenibilità ambientale. Rispetto ai metodi di produzione tradizionali, l'adozione dell'AM ha permesso di semplificare le fasi del processo produttivo, minimizzare gli sprechi di materiale e ridurre in modo significativo i costi associati al consumo energetico.

- Analisi degli scostamenti su attività e risultati

(8000 caratteri max)

Descrivere le motivazioni di eventuali scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo e criticità riscontrate (*Evidenziare il contenuto in riferimento al piano di rischi presentato*)

Non si sono registrati scostamenti di natura economica rispetto alla pianificazione iniziale. Le attività si sono svolte in linea con quanto pianificato, anche grazie a un'attenta pianificazione delle risorse e alla completa disponibilità delle infrastrutture di ricerca necessarie allo svolgimento delle varie fasi operative.

- Sintesi delle attività svolte

Nel corso della Linea di Attività LA 3.9 sono stati progettati e realizzati, mediante stampa 3D FDM, elettrodi conduttivi in PLA con geometria elicoidale a uno, due e tre avvolgimenti. Gli elettrodi sono stati

successivamente sottoposti a trattamenti chimici ed elettrochimici volti a migliorarne la conducibilità e ad aumentare l'area superficiale esposta.

Le analisi strutturali condotte tramite XRD e le osservazioni morfologiche tramite SEM hanno confermato sia l'elevata qualità della stampa che l'efficacia dei trattamenti nel modificare e ottimizzare la morfologia superficiale degli elettrodi.

Le prove elettrochimiche condotte in soluzione di H_2SO_4 0,5 M hanno evidenziato prestazioni significativamente superiori per l'elettrodo a una spirale, che ha raggiunto una capacità specifica pari a 268 $\mu\text{F/g}$.

È stata inoltre progettata e realizzata una cella elettrochimica in flusso, interamente stampata in PLA, dotata di un alloggiamento dedicato per la membrana a scambio protonico.

Le attività svolte hanno confermato il potenziale dell'Additive Manufacturing come tecnologia abilitante per la realizzazione di dispositivi elettrochimici innovativi, sostenibili e personalizzabili, con ampie prospettive di sviluppo nel settore energetico.

1.1 Dettaglio delle attività svolte

1.2 Stampa elettrodi

Nel corso della presente Linea di Attività sono stati realizzati elettrodi conduttivi a base di acido polilattico (PLA) mediante tecnologia di stampa 3D Fused Deposition Modeling (FDM), utilizzando una stampante Raise3D. Per la fabbricazione è stato impiegato un filamento commerciale conduttivo in PLA, fornito dall'azienda Protopasta, specificamente progettato per applicazioni in cui è richiesta una moderata conducibilità elettrica associata alla versatilità della stampa additiva.

La geometria degli elettrodi è stata progettata tramite il software di slicing *Ideamaker* e presenta una struttura elicoidale composta da uno a tre avvolgimenti disposti lungo l'asse verticale. Ogni elettrodo stampato è dotato di una base circolare con diametro di 5 mm e un'altezza complessiva pari a 35 mm. Tale configurazione geometrica è stata selezionata con l'obiettivo di massimizzare la superficie attiva disponibile per le reazioni elettrochimiche e favorire il distacco delle bolle di gas durante i processi di elettrolisi.

Il processo di stampa è stato condotto in condizioni termiche controllate per garantire la stabilità dimensionale e la qualità del manufatto: il piano di stampa è stato mantenuto a una temperatura costante di 60 °C, mentre l'estrusore ha operato a 205 °C, valori ottimali per il materiale utilizzato.

Per incrementare la conducibilità elettrica degli elettrodi, è stato eseguito un trattamento chimico di attivazione superficiale. In particolare, gli elettrodi sono stati immersi in 5 mL di N,N-dimetilformamide (DMF) per un tempo di 180 minuti, seguendo protocolli validati in letteratura scientifica [1,2]. Questo trattamento ha permesso la parziale rimozione del PLA non conduttivo presente in superficie, favorendo l'esposizione delle particelle conduttive incorporate nella matrice polimerica.

Al termine dell'immersione, ciascun elettrodo è stato accuratamente risciacquato con etanolo e acetone per eliminare eventuali residui di solvente o materiale polimerico, e successivamente asciugato in forno a 60 °C per 60 minuti, ottenendo così la configurazione finale chimicamente attivata.

L'attivazione conclusiva della superficie conduttiva è stata effettuata mediante trattamento elettrochimico in soluzione tampone fosfato (PBS) 0,1 M, applicando un potenziale costante di 2,5 V per 300 secondi in modalità cronoamperometrica. Tale procedura è stata condotta utilizzando un potenziostato/galvanostato modello Autolab PGSTAT302N, in accordo con il protocollo descritto da Zhong et al. [1].

1.2.1 Caratterizzazione dell'elettrodo

La caratterizzazione strutturale dell'elettrodo realizzato mediante stampa 3D con geometria a singola spirale, successivamente sottoposto a trattamenti di attivazione chimica ed elettrochimica, è stata condotta tramite analisi di diffrazione a raggi X (XRD), come illustrato in **Figura 1**.

Il diffrattogramma ottenuto evidenzia la presenza di picchi ben definiti a $16,15^\circ$ e $18,41^\circ$, associabili ai piani cristallini caratteristici del polimero di base, l'acido polilattico (PLA) [3,4]. Tali segnali confermano la persistenza di una fase cristallina residua all'interno del materiale anche dopo i trattamenti di attivazione, indicando una parziale conservazione dell'ordine strutturale originario.

La nitidezza e la definizione dei picchi osservati testimoniano l'elevata qualità del processo di stampa 3D e l'integrità del materiale nella sua configurazione elicoidale, confermando l'efficacia del percorso di fabbricazione adottato.

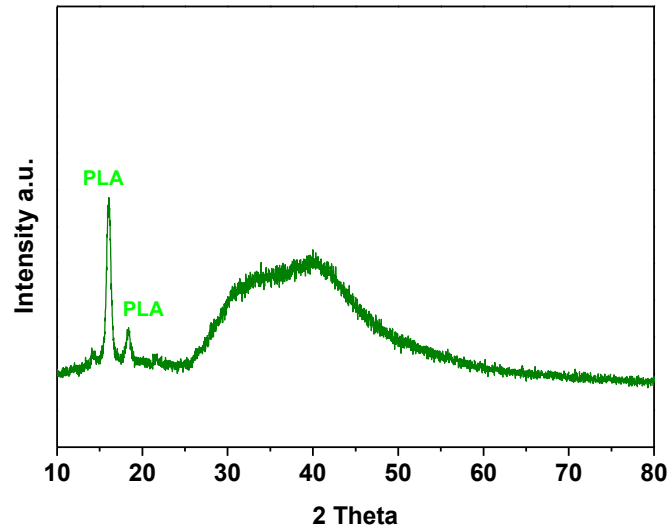


Figura 1 Spettro di diffrazione a raggi X (XRD) dell'elettrodo stampato

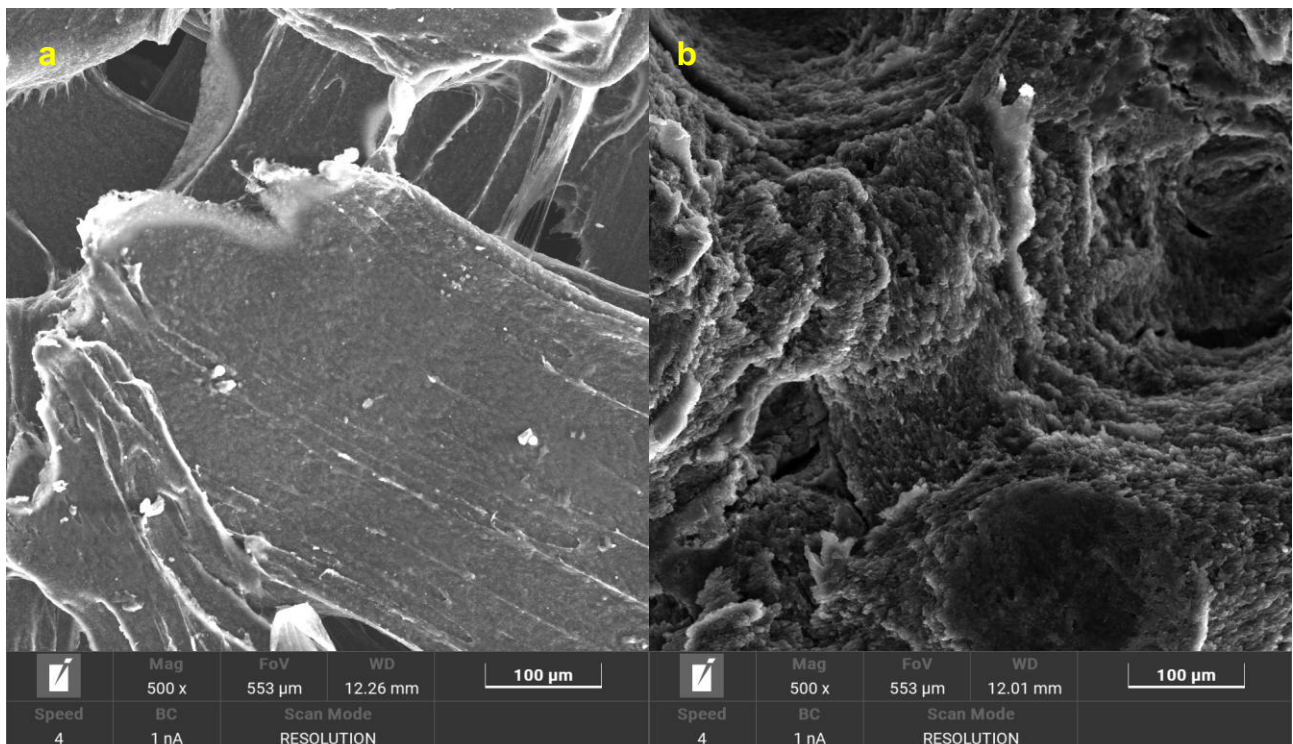


Figura 2 Immagini SEM dell'elettrodo a spirale prima del trattamento chimico (a) e dopo trattamento (b)

L'analisi morfologica superficiale dell'elettrodo è stata eseguita mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), come riportato nelle [Figure 2a e 2b](#).

La [Figura 2a](#) mostra la superficie dell'elettrodo allo stato iniziale, appena stampato, evidenziando uno strato esterno compatto di PLA che ricopre integralmente la struttura, occultando eventuali componenti conduttivi sottostanti. A causa della natura isolante del PLA, non si osservano strutture carboniose esposte in superficie. Successivamente al trattamento chimico con una miscela di dimetilformammide (DMF), acetone e acqua, e alla successiva attivazione elettrochimica in tampone fosfato (PBS) 0,1 M mediante applicazione di un potenziale di 2,5 V per 300 secondi, si rileva una marcata modifica della morfologia superficiale, come evidenziato in [Figura 2b](#).

La superficie risulta notevolmente più ruvida e disomogenea, con l'emersione di fiocchi e aggregati di materiale carbonioso conduttivo, indice della parziale rimozione dello strato polimerico superficiale. Questa trasformazione morfologica determina la cosiddetta forma attivata dell'elettrodo, caratterizzata da un aumento significativo dell'area superficiale esposta e da un miglioramento delle proprietà conduttive, entrambi requisiti fondamentali per applicazioni elettrochimiche ad alte prestazioni.

1.2.2 Valutazione dell'attività elettrochimica dell'elettrodo stampato con le migliori prestazioni

Al fine di valutare il potenziale elettrochimico degli elettrodi stampati in 3D con geometria a spirale, sono state analizzate le loro prestazioni in una soluzione acquosa di H_2SO_4 0,5 M, utilizzando una configurazione elettrochimica a tre elettrodi. In questo sistema, l'elettrodo a spirale è stato impiegato come elettrodo di lavoro, un elettrodo di platino come contro elettrodo e un elettrodo Ag/AgCl come riferimento.

In particolare, è stata approfondita la caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo con un solo avvolgimento, che ha mostrato le migliori prestazioni tra le configurazioni testate. Tale risultato è riconducibile a un equilibrio ottimale tra l'elevata area superficiale disponibile per le reazioni e la ridotta resistenza al trasferimento di carica.

All'aumentare del numero di avvolgimenti, infatti, a parità di lunghezza complessiva dell'elettrodo, la distanza tra le spire si riduce, ostacolando l'efficace interazione con l'elettrolita. Questo effetto determina un incremento della resistenza di interfaccia elettrodo-elettrolita.

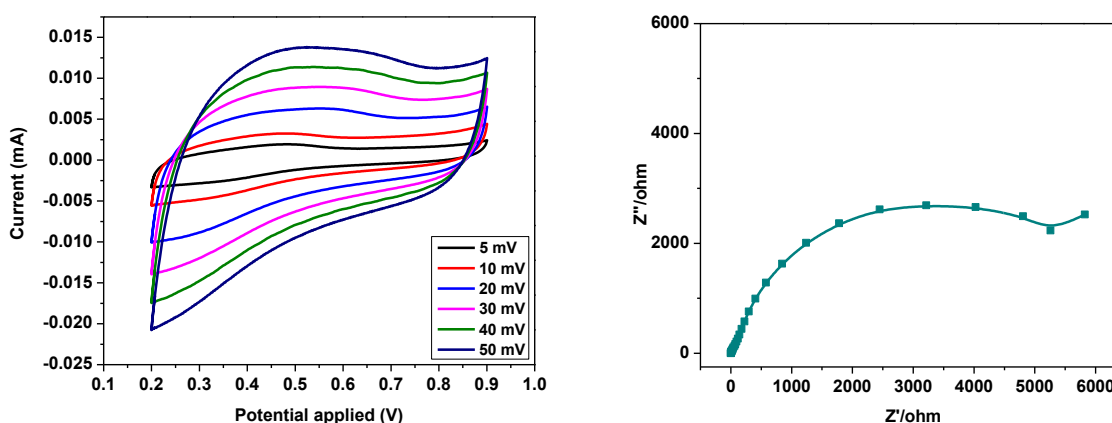


Figura 3 Curve CV (a) e EIS (b) dell'elettrodo a 1 spirale in 0.5 M di H_2SO_4

Le curve di voltammetria ciclica (CV), acquisite a velocità di scansione comprese tra 5 e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, presentano un profilo quasi rettangolare (**Figura 3a**), caratteristico di un comportamento capacitivo quasi ideale e privo di picchi redox significativi. Alla velocità di scansione di 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, l'elettrodo a una spirale ha raggiunto una capacità specifica massima pari a 268 $\mu\text{F}/\text{g}$, nettamente superiore rispetto ai valori ottenuti per gli elettrodi a due (135 $\mu\text{F}/\text{g}$) e tre spirali (100 $\mu\text{F}/\text{g}$).

L'analisi di impedenza elettrochimica (EIS), riportata in **Figura 3b**, ha evidenziato una resistenza equivalente serie (ESR) pari a circa 5500 Ω , attribuibile principalmente alla resistenza offerta dall'elettrolita. Inoltre, la presenza di un semicerchio ben definito nel diagramma di Nyquist indica una resistenza al trasferimento di carica (Rct) significativa, suggerendo la presenza di limitazioni nei processi di scambio ionico all'interfaccia tra l'elettrodo e la soluzione elettrolitica.

1.2.3 Realizzazione della cella elettrochimica in flusso

Nell'ambito della presente linea di ricerca è stata realizzata una cella elettrochimica in flusso mediante tecnologie di Additive Manufacturing (AM), progettata e sviluppata nella precedente Linea di Attività 3.8. Queste tecnologie, oltre a offrire vantaggi intrinseci in termini di rapidità, personalizzazione e riduzione dei costi, rappresentano un'autentica innovazione per il settore elettrochimico.

A differenza delle tecniche convenzionali, quali fotolitografia, nanoarchitettura o stampaggio a iniezione, l'AM consente la realizzazione di componenti funzionali complessi senza necessità di supporti iniziali o processi intermedi complessi, semplificando in modo significativo il flusso produttivo. In ambito elettrochimico, ciò si traduce nella possibilità di fabbricare dispositivi integrati, in cui la struttura della cella può coincidere con l'elettrodo stesso, consentendo persino l'integrazione diretta di reagenti e materiali attivi durante il processo di stampa. Questo approccio apre la strada alla produzione di sistemi micro- e milli-fluidici su misura, estremamente versatili e adatti alla gestione controllata dei fenomeni diffusivi, con tempi di produzione ridotti e costi contenuti.

Per la realizzazione della cella è stato selezionato il PLA come materiale strutturale principale, in virtù della sua eccellente lavorabilità tramite tecnologia FDM e della possibilità di essere arricchito con additivi funzionali in fasi successive. Il modello tridimensionale della cella è stato sviluppato mediante il software Thinkercad®, mentre i file G-code sono stati generati con UltiMaker Cura®. La stampa è stata eseguita utilizzando una stampante 3D Ultimaker 3S®.

Il dispositivo realizzato (**Figura 4**) ha dimensioni pari a 12 cm \times 10 cm \times 4 cm e include un alloggiamento specifico per una membrana a scambio protonico (Nafion™ 117), posizionata tra le due metà della struttura. La stampa è stata effettuata con parametri ottimizzati: temperatura dell'ugello fissata a 210 °C, piano di stampa mantenuto a 50 °C, velocità di stampa pari a 80 mm/s, riempimento al 100% e spessore del layer di 0,1 mm. Il tempo totale di produzione è stato di circa 8 ore.



Figura 4. Fotografie di una cella in flusso stampata attraverso tecnica FDM

- Conclusioni

Le attività di ricerca hanno permesso di dimostrare con successo la validità delle tecnologie di Additive Manufacturing (AM) per la realizzazione di elettrodi conduttivi destinati ad applicazioni in celle elettrochimiche. Gli elettrodi realizzati mediante stampa 3D FDM, con geometrie elicoidali ottimizzate, hanno evidenziato buone proprietà strutturali e funzionali, risultando adatti a processi elettrochimici ad alta efficienza.

In particolare, l'elettrodo a un avvolgimento ha mostrato le migliori prestazioni in termini di area attiva, efficienza nello scambio di carica e facilità nel distacco delle bolle di gas, contribuendo a un miglioramento tangibile dell'efficienza elettrochimica globale. Le analisi XRD e SEM hanno confermato l'efficacia dei trattamenti superficiali, mentre le misure elettrochimiche (CV ed EIS) hanno evidenziato capacità specifica e resistenza al trasferimento di carica coerenti con le aspettative progettuali.

La realizzazione di una cella elettrochimica in flusso interamente stampata in PLA ha ulteriormente messo in luce le potenzialità dell'AM per la produzione rapida e sostenibile di dispositivi su misura, integrabili e modulari.

Riferimenti

- [1]. Zhong, L., Liao, M., Ou, J., Yang, Y., Wen, J., Jiang, Y., Yang, H., Dai, X., & Wang, L. (2024). Gold particles modified 3D printed carbon black nanonetwork electrode for improving the detection sensitivity of dopamine. *Microchemical Journal*, 201, 110630. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110630>;
- [2]. Marzo, A. M. L., Mayorga-Martinez, C. C., & Pumera, M. (2020). 3D-printed graphene direct electron transfer enzyme biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 151, 111980. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111980>
- [3]. Zhu, G., Hou, Y., Lu, J., Zhang, H., Zhuang, Z., Baig, M. M., Khan, M. Z., Akram, M. A., Dong, S., Liu, P., Ge, X., & Zhang, Y. (2023). MXene decorated 3D-printed carbon black-based electrodes for solid-state micro-supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(46), 25422–25428. <https://doi.org/10.1039/d3ta04573k>
- [4]. Chen, X., Kalish, J., & Hsu, S. L. (2011). Structure evolution of α' -phase poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 49(20), 1446–1454. <https://doi.org/10.1002/polb.22327>