

Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante
AM: studio del consumo energetico nelle celle
elettrochimiche ovvero elettrodi realizzati mediante AM
(Report 3.9.4)

Claudia Cirillo, Mariagrazia Iuliano, Luca Gallucci, 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, 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
- Risultati ottenuti	4
- Analisi degli scostamenti su attività e risultati	4
- Sintesi delle attività svolte	4
1.1 Dettaglio delle attività	4
- Conclusioni.....	5

Indice delle figure

- Risultati attesi

Riduzione del consumo di energia elettrica nelle celle elettrochimiche in flusso grazie all'integrazione di calore a bassa temperatura e all'impiego di componenti realizzati mediante tecnologie di Additive Manufacturing, senza compromettere l'efficienza complessiva del processo

- Risultati ottenuti

È stato condotto uno studio finalizzato a valutare la possibilità di ridurre ulteriormente il consumo di energia elettrica nei processi elettrochimici, attraverso l'impiego di calore a bassa temperatura. Tale approccio è stato applicato in particolare a celle elettrochimiche in flusso, realizzate mediante tecnologie di Additive Manufacturing, sviluppate e ottimizzate nell'ambito del progetto. I risultati dell'analisi hanno evidenziato che un lieve aumento della temperatura consente di ridurre il consumo elettrico complessivo, a parità di prodotto ottenuto.

- Analisi degli scostamenti su attività e risultati

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

L'attività svolta si colloca nell'ambito dello sviluppo di celle elettrochimiche innovative, realizzate con componenti prodotti mediante tecnologie di Additive Manufacturing (AM), con l'obiettivo di migliorare l'efficienza energetica dei processi elettrochimici. In particolare, lo studio si è concentrato sulla possibilità di integrare calore a bassa temperatura (<150 °C) come fonte energetica complementare, al fine di ridurre il fabbisogno di energia elettrica nei processi in flusso. A tal fine, è stata analizzata e approfondita l'applicazione delle celle termoelettrochimiche (TEC), una tecnologia emergente in grado di convertire direttamente i gradienti termici in energia elettrica, attraverso reazioni redox sensibili alla temperatura.

1.1 Dettaglio delle attività

La fase iniziale dell'attività progettuale ha riguardato lo sviluppo, la progettazione e la realizzazione dei principali componenti strutturali e funzionali delle celle elettrochimiche, mediante l'impiego di tecnologie avanzate di manifattura additiva (Additive Manufacturing, AM). Questo approccio ha rappresentato un elemento chiave di innovazione tecnologica, consentendo non solo un'elevata libertà progettuale, ma anche una precisa ingegnerizzazione delle microstrutture dei materiali, finalizzata all'ottimizzazione delle performance elettrochimiche complessive. L'intera fase è stata supportata da un'articolata analisi tecnica e da un processo sistematico di ottimizzazione, ampiamente documentato nei precedenti report del progetto, e condotto secondo criteri scientifici rigorosi orientati alla massimizzazione dell'efficienza dei dispositivi.

In questo contesto, sono stati ideati, fabbricati e validati elettrodi e supporti strutturali dotati di geometrie funzionali avanzate, progettate attraverso simulazioni numeriche e modellazione fluidodinamica per ottimizzare la superficie elettroattiva, migliorare l'uniformità della distribuzione dell'elettrolita all'interno del sistema e consentire l'implementazione efficiente di gradienti termici controllati. L'integrazione delle tecnologie AM ha reso possibile una personalizzazione estremamente precisa delle caratteristiche strutturali e morfologiche dei materiali, contribuendo così a migliorare il trasporto di massa e carica, aumentare la densità di corrente e ridurre le perdite energetiche interne.

A partire da questa solida base di conoscenze e risultati sperimentali, l'attività progettuale ha successivamente focalizzato l'attenzione su una seconda linea di ricerca, volta allo studio e all'integrazione

del calore a bassa temperatura (<150 °C) come fonte energetica complementare nei sistemi elettrochimici in flusso. L'obiettivo era quello di valutare il potenziale di questa strategia per la riduzione del consumo di energia elettrica, mantenendo inalterata l'efficienza complessiva del sistema. Tale integrazione si inserisce in un più ampio contesto di valorizzazione del calore di scarto, proveniente da processi industriali, ambienti naturali o sorgenti distribuite, in linea con le attuali esigenze di sostenibilità e decarbonizzazione del settore energetico [1–5].

In questo ambito, è stato condotto uno studio dettagliato sulle celle termoelettrochimiche (TEC), una tecnologia emergente basata sulla conversione diretta di gradienti termici in energia elettrica tramite reazioni redox sensibili alla temperatura. L'attività ha incluso un'analisi critica della letteratura scientifica più recente [6–33], con lo scopo di identificare i principali parametri che condizionano le prestazioni e l'efficienza delle celle TEC. Tra questi, particolare attenzione è stata rivolta al coefficiente di Seebeck, alla conducibilità ionica dell'elettrolita, ai meccanismi di diffusione ionica, alla stabilità dei materiali a lungo termine e all'efficienza complessiva del trasferimento di carica.

Le celle TEC, note anche come celle termoelettriche liquide o thermocells, rappresentano un'alternativa innovativa ai generatori termoelettrici a stato solido. Mentre questi ultimi si basano sul trasporto di elettroni in materiali semiconduttori, le TEC operano grazie a coppie redox presenti in elettroliti liquidi o gelificati, che reagiscono diversamente in funzione della temperatura. Il principio di funzionamento si basa su una differenza di temperatura tra due elettrodi immersi nella soluzione: l'elettrodo più caldo (anodo) induce l'ossidazione delle specie redox, generando elettroni che fluiscono attraverso un circuito esterno verso l'elettrodo più freddo (catodo), dove avviene la riduzione delle specie ossidate. Il ciclo si chiude con la diffusione delle specie ridotte verso l'anodo caldo, generando una corrente continua finché è mantenuto il gradiente termico [6, 13, 26].

Uno degli aspetti più rilevanti delle celle TEC è la possibilità di ottenere coefficienti di Seebeck dell'ordine dei millivolt per grado Kelvin (mV/K), significativamente superiori ai valori tipici dei dispositivi termoelettrici a stato solido ($\mu\text{V/K}$) [12, 26]. Questo aspetto si traduce in un potenziale maggiore di efficienza di conversione, soprattutto in presenza di gradienti termici modesti. Inoltre, la possibilità di utilizzare materiali semplici, a basso costo e a ridotto impatto ambientale (come elettrodi in grafene, nanotubi di carbonio, microsferi di nichel e polimeri conduttivi [11, 33]) e la flessibilità progettuale dell'architettura del dispositivo, rendono le celle TEC estremamente interessanti per applicazioni decentralizzate, portatili o indossabili.

Le configurazioni realizzabili con questa tecnologia si adattano bene a scenari di recupero del calore disperso, come quelli presenti in ambienti industriali, nel settore della mobilità, nelle fonti geotermiche o persino nel recupero del calore corporeo umano per dispositivi biomedicali [2, 3, 18]. Le coppie redox utilizzabili spaziano da $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, fino a I^-/I_3^- , e possono operare in diversi tipi di elettroliti, siano essi acquosi, organici o liquidi ionici, in funzione dei requisiti di stabilità chimico-fisica, conducibilità e compatibilità con i materiali degli elettrodi [26, 32].

Nonostante i numerosi vantaggi, la tecnologia presenta ancora delle sfide significative, tra cui la bassa efficienza di conversione – solitamente inferiore all'1% rispetto al limite teorico del ciclo di Carnot [12, 26] – e problematiche legate alla stabilità operativa dei materiali e alla gestione delle dispersioni termiche. Tuttavia, i progressi nella stampa 3D di componenti elettrochimici e nella scienza dei materiali avanzati lasciano intravedere prospettive molto promettenti per una futura diffusione su scala industriale [7, 10, 33]. L'integrazione di celle TEC con sistemi elettrochimici realizzati tramite Additive Manufacturing si configura, quindi, come una soluzione altamente innovativa per la valorizzazione energetica di fonti termiche a bassa entalpia, contribuendo in modo significativo agli obiettivi di efficienza, sostenibilità e decarbonizzazione della filiera energetica.

- Conclusioni

L'attività di ricerca svolta ha permesso di consolidare le potenzialità offerte dalle tecnologie di Additive Manufacturing (AM) nella realizzazione di componenti avanzati per sistemi elettrochimici in flusso. L'utilizzo dell'AM ha consentito un'elevata personalizzazione geometrica e funzionale degli elettrodi, favorendo un miglioramento della distribuzione dell'elettrolita, dell'interfaccia elettroattiva e della gestione termica all'interno delle celle.

In parallelo, l'approfondito studio sulle celle termoelettrocchimiche (TEC) ha evidenziato come l'integrazione di calore a bassa temperatura possa rappresentare una strategia promettente per la riduzione del fabbisogno energetico elettrico nei processi elettrocchimici, senza compromettere l'efficienza di conversione complessiva. Le TEC, grazie alla loro capacità di operare a basse temperature e alla flessibilità nella scelta di materiali ed elettroliti, si prestano a essere impiegate in scenari di recupero energetico da fonti termiche di scarto, con ricadute significative in termini di sostenibilità e decarbonizzazione.

I risultati ottenuti confermano la validità dell'approccio sperimentale adottato e pongono le basi per futuri sviluppi nell'integrazione sinergica tra manifattura additiva e conversione termoelettrocchimica dell'energia. In particolare, ulteriori studi saranno necessari per incrementare l'efficienza di conversione delle celle TEC, migliorare la stabilità a lungo termine dei materiali impiegati e ottimizzare le architetture dei dispositivi per applicazioni su scala reale.

Riferimenti

1. Forman, C., Muritala, I. K., Pardemann, R., & Meyer, B. (2016). *Estimating the global waste heat potential*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1568–1579. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.192>
2. Straub, A. P., Yip, N. Y., Lin, S., Lee, J., & Elimelech, M. (2016). *Harvesting low-grade heat energy using thermo-osmotic vapor transport through nanoporous membranes*. *Nature Energy*, 1, 16090. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.90>
3. Yang, Y., Lee, S. W., Ghasemi, H., Loomis, J., Li, X., Kraemer, D., Zheng, G., Cui, Y., & Chen, G. (2014). *Charging-free electrochemical system for harvesting low-grade thermal energy*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 111(48), 17011–17016. <https://doi.org/10.1073/pnas.1415091111>
4. Evans, S. (2017). *Solar, wind and nuclear have 'amazingly low' carbon footprints*. *Carbon Brief*. Retrieved from <https://www.carbonbrief.org/solar-wind-nuclear-amazingly-low-carbon-footprints/>
5. COP26 Outcomes. (2021). *The United Nations Climate Change Conference 2021*. Retrieved from <https://ukcop26.org/the-conference/cop26-outcomes>
6. Bouty, E. (1880). *Phénomènes thermo-électriques et électro-thermiques au contact d'un métal et d'un liquide*. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9, 306–320. <https://doi.org/10.1051/jphysap:018800090030600>
7. Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2010). *Complex thermoelectric materials*. In *Materials for Sustainable Energy* (pp. 101–110). Macmillan Publishers / World Scientific.
8. Jangonda, C., Patil, K., Kinikar, A., Bhokare, R., & Gavali, M. D. (2016). *Review of various application of thermoelectric module*. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5(2), 3393.
9. Yang, X., Wang, C., Lu, R., Shen, Y., Zhao, H., Li, J., & Zheng, X. (2022). *Progress in measurement of thermoelectric properties of micro/nano thermoelectric materials: A critical review*. *Nano Energy*, 101, 107553. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107553>
10. Chen, X. Q., Fan, S. J., Han, C., Wu, T., Wang, L. J., Jiang, W., & Yang, J. P. (2021). *Multiscale architectures boosting thermoelectric performance of copper sulfide compound*. *Rare Metals*, 40(8), 2017–2025. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01531-4>
11. Chen, X., Zhang, H., Zhao, Y., Liu, W. D., Dai, W., Wu, T., & Yang, J. (2019). *Carbon-encapsulated copper sulfide leading to enhanced thermoelectric properties*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(24), 22457–22463. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04397>
12. Vining, C. B. (2009). *An inconvenient truth about thermoelectrics*. *Nature Materials*, 8, 83–85. <https://doi.org/10.1038/nmat2361>
13. De Bethune, A. J., Licht, T. S., & Swendeman, N. (1959). *The temperature coefficients of electrode potentials*. *Journal of The Electrochemical Society*, 106(7), 616. <https://doi.org/10.1149/1.2427483>
14. Landry, B. A. (1953). *Utilization of waste heat*. *Science*, 3(2), 3. <https://doi.org/10.1126/science.3.2.3>

15. Wakao, N., & Nojo, K. (1978). *Nitric acid cycle process for extracting thermal energy from low-level heat sources*. *Nature*, 273, 25–27. <https://doi.org/10.1038/273025a0>
16. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., & O'Quinn, B. (2001). *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. *Nature*, 413, 597–602. <https://doi.org/10.1038/35098012>
17. Waske, A., Dzekan, D., Sellschopp, K., Berger, D., Stork, A., Nielsch, K., & Fähler, S. (2018). *Energy harvesting near room temperature using a thermomagnetic generator with a pretzel-like magnetic flux topology*. *Nature Energy*, 4, 68–74. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0277-1>
18. Li, T., Zhang, X., Lacey, S. D., Mi, R., Zhao, X., Jiang, F., Song, J., Liu, Z., Chen, G., & Dai, J. (2019). *Cellulose ionic conductors with high differential thermal voltage for low-grade heat harvesting*. *Nature Materials*, 18, 608–613. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0329-9>
19. Yu, B., Duan, J., Cong, H., Xie, W., Liu, R., Zhuang, X., Wang, H., Qi, B., Xu, M., & Wang, Z. L. (2020). *Thermosensitive crystallization-boosted liquid thermocells for low-grade heat harvesting*. *Science*, 370, 342–346. <https://doi.org/10.1126/science.abb6642>
20. Pandya, S., Wilbur, J., Kim, J., Gao, R., Dasgupta, A., Dames, C., & Martin, L. W. (2018). *Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films*. *Nature Materials*, 17, 432–438. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0031-2>
21. Thakre, A., Kumar, A., Song, H. C., Jeong, D. Y., & Ryu, J. (2019). *Pyroelectric energy conversion and its applications—Flexible energy harvesters and sensors*. *Sensors*, 19, 2170. <https://doi.org/10.3390/s19092170>
22. Quoilin, S., van den Broek, M., Declaye, S., Dewallef, P., & Lemort, V. (2013). *Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 168–186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.028>
23. Zhang, X., & Chau, K. T. (2011). *An automotive thermoelectric photovoltaic hybrid energy system using maximum power point tracking*. *Energy Conversion and Management*, 52, 641–647. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.037>
24. Zhang, H. W., Kong, W., Dong, F., Xu, H., Chen, B., & Ni, M. (2017). *Application of cascading thermoelectric generator and cooler for waste heat recovery from solid oxide fuel cells*. *Energy Conversion and Management*, 148, 1382–1390. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.054>
25. Li, P., Cai, L., Zhai, P., Tang, X., Zhang, Q., & Nino, M. (2010). *Design of a concentration solar thermoelectric generator*. *Journal of Electronic Materials*, 39, 1522–1530. <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1222-6>
26. Dupont, M. F., MacFarlane, D. R., & Pringle, J. M. (2017). *Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting—Progress and perspectives*. *Chemical Communications*, 53, 6288–6302. <https://doi.org/10.1039/C7CC02041F>
27. Chum, H. L., & Osteryoung, R. A. (1981). *Review of thermally regenerative electrochemical cells*. Solar Energy Research Institute.
28. Lalancette, J.-M., & Roussel, R. (1976). *Metals intercalated in graphite. V. A concentration cell with intercalated bromine*. *Canadian Journal of Chemistry*, 54, 3541–3544. <https://doi.org/10.1139/v76-504>
29. Endo, M., Yamagishi, Y., & Inagaki, M. (1983). *Thermocell with graphite fiber-bromine intercalation compounds*. *Synthetic Metals*, 7, 203–209. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(83\)90118-2](https://doi.org/10.1016/0379-6779(83)90118-2)
30. Inagaki, M., Matsumoto, A., Sakai, M., & Maeda, Y. (1983). *A cell of carbon-fibers and nitric acid with temperature difference*. *Nippon Kagaku Kaishi*, 2, 309–311. https://doi.org/10.1246/nikkashi1948.1983.2_309
31. Vigolo, D., Buzzaccaro, S., & Piazza, R. (2010). *Thermophoresis and thermoelectricity in surfactant solutions*. *Langmuir*, 26(11), 7792–7801. <https://doi.org/10.1021/la9049266>
32. Lee, J. H., Shin, G., Baek, J. Y., & Kang, T. J. (2021). *An electricity-generating window made of a transparent energy harvester of thermocells*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 21157–21165. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04922>
33. Im, H., Kim, T., Song, H., Choi, J., Park, J. S., Ovalle-Robles, R., Yang, H. D., Kihm, K. D., Baughman, R. H., & Lee, H. H. (2016). *High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon*

nanotube aerogel sheet electrodes. Nature Communications, 7, 10600.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10600>