

# Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante  
AM: performance elettrochimiche dei  
prototipi/nanocatalizzatori (Report 3.9.3)

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



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO  
**DF** Dipartimento di  
Fisica E.R. Caianiello



## Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM: performance elettrochimiche dei prototipi/nanocatalizzatori

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

Claudia Cirillo<sup>1,2</sup>, Mariagrazia Iuliano<sup>1,2</sup>, Luca Gallucci<sup>1,2</sup>, Nicola Funicello<sup>1,2</sup>, Salvatore De Pasquale<sup>1,2</sup>, Maria Sarno<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> 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 svolte .....	5
1.2 Reagenti.....	5
1.3 Preparazione e funzionalizzazione dell'elettrodo stampato in 3D .....	5
1.4 Deposizione elettrochimica di nanoparticelle metalliche .....	5
1.4.1 Caratterizzazione dell'elettrodo .....	6
1.4.2 Valutazione dell'attività elettrochimica dell'elettrodo ricoperto e produzione di idrogeno.....	7
1.5 Materiali .....	9
1.5.1 Fabbricazione dell'elettrodo stampato in 3D .....	9
1.5.2 Deposizione elettrochimica di Pd su grafene (3DE-Pd/G) .....	9
1.5.3 Transesterificazione elettroassistita dell'olio esausto .....	9
1.5.4 Resa di Biodiesel .....	9
1.6 Caratterizzazione del biodiesel .....	10
1.6.1 Convesione elettrochimica .....	10
1.6.2 Spettroscopia FT-IR e NMR del biodiesel ottenuto.....	10
1.6.3 Analisi <sup>1</sup> H NMR.....	11
- Conclusioni.....	13

## Indice delle figure

Figura 1 XRD dell'elettrodo dopo elettrodeposizione .....	6
Figura 2 Immagini SEM dell'elettrodo dopo elettrodeposizione .....	7
Figura 3 Curve CV dell'elettrodo dopo elettrodeposizione a 1 spirale in 0.5 M di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	8
Figura 4 Curve di polarizzazione prima e dopo 20000 cicli .....	8
Figura 5 Biodiesel yield % a diversi potenziali. Condizioni: Rapporto molare metanolo/olio: 25:1. Acqua 1.0% in peso. Tempo 60 min.....	10
Figura 6 Spettri FTIR di: (a) olio da cucina esausto (WCO) e biodiesel prodotto a partire da WCO, utilizzando l'elettrodo con Pd/G nelle condizioni ottimizzate, nell'intervallo spettrale 400–4000 cm <sup>-1</sup> ; (b) area evidenziata tra 600–1700 cm <sup>-1</sup> . .....	11
Figura 7 1H NMR dell'olio da cucina esausto (WCO) e biodiesel prodotto a partire da WCO, utilizzando l'elettrodo Pd/G nelle condizioni ottimizzate. ....	12
Figura 8 Biodiesel yield% dell'elettrodo ricoperto dopo differenti cicli. Condizioni: Rapporto molare metanolo/olio: 25:1. Acqua 1.0% in peso. Tempo 60 min a 20 V.....	12

## - Risultati attesi

I risultati attesi erano:

1. la fabbricazione di elettrodi stampati in 3D con geometrie ottimizzate e caratteristiche superficiali tali da migliorare sia l'attività elettrochimica che la stabilità operativa e valutazione delle prestazioni elettrochimiche;
2. la realizzazione di un sistema catalitico per la produzione elettrochimica di biodiesel a partire da oli vegetali, capace di garantire rese elevate e condizioni operative più semplici rispetto ai metodi convenzionali e valutazione delle prestazioni elettrochimiche.

## - Risultati ottenuti

Sono stati realizzati con successo elettrodi conduttivi mediante stampa 3D, utilizzando filamenti a base di Carbon Black (CB) e acido polilattico (PLA). Questi elettrodi presentano una geometria elicoidale, studiata per aumentare la superficie attiva. Gli elettrodi sono stati sottoposti a trattamenti chimici ed elettrochimici al fine di ottimizzarne la conducibilità e la funzionalizzazione superficiale. Successivamente, è stata effettuata la deposizione di nanoparticelle metalliche (Ni, Ir, Ru), la cui presenza è stata confermata da analisi strutturali e morfologiche (XRD e SEM).

Tali elettrodi hanno evidenziato ottime prestazioni in prove di voltammetria ciclica, raggiungendo una capacità specifica fino a 2000  $\mu\text{F/g}$  e mantenendo la stabilità fino a 20.000 cicli di test, dimostrando così elevata efficienza e robustezza in applicazioni come la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). Inoltre, nell'ambito della produzione di idrogeno da acqua di mare, sono stati raggiunti valori di Tafel slope inferiori a 100 mV/dec, indicando buone performance catalitiche.

Parallelamente, gli elettrodi stampati in 3D sono stati impiegati anche nella produzione elettrocatalitica di biodiesel da olio da cucina esausto, previa deposizione di nanoparticelle di palladio (Pd) su un substrato di grafene. Il processo di transesterificazione elettroassistita ha consentito di ottenere una resa in esteri metilici (FAME) superiore all'80%, operando a temperatura ambiente e a basse tensioni (10–20 V), senza l'impiego di catalizzatori chimici tradizionali. Il sistema si è dimostrato efficiente e stabile fino a 15 cicli di reazione consecutivi, con rese superiori al 95%.

Le analisi FT-IR e NMR del biodiesel prodotto hanno confermato l'avvenuta trasformazione dei trigliceridi in esteri metilici, validando l'efficacia del processo.

## - 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

Le attività sono state avviate, a seguito della fase di progettazione svolta nella LA 3.8 precedente, con la fabbricazione degli elettrodi mediante stampa 3D utilizzando la tecnologia FDM e filamenti conduttivi a base di CB/PLA. La struttura elicoidale degli elettrodi è stata appositamente progettata per massimizzare l'efficienza superficiale. Una volta realizzati, gli elettrodi sono stati trattati chimicamente con N,N-dimetilformammide (DMF) e successivamente attivati elettrochimicamente in acido solforico, al fine di migliorarne le proprietà catalitiche. La funzionalizzazione è proseguita con la deposizione di metalli (Ni, Ir, Ru) tramite cicli di voltammetria ciclica, ottenendo superfici cataliticamente attive e stabili.

Gli elettrodi così preparati sono stati successivamente testati in una cella a tre elettrodi, mediante analisi di voltammetria ciclica (CV), mostrando elevata capacità specifica, buona stabilità e prestazioni promettenti per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER).

Parallelamente, un altro filone di attività ha riguardato la produzione di biodiesel da olio esausto, utilizzando elettrodi in grafene stampati in 3D, successivamente modificati tramite deposizione di palladio (Pd). Il processo di transesterificazione elettrocatalitica ha consentito di ottenere biodiesel ad alta resa in condizioni operative blande. Il prodotto ottenuto è stato caratterizzato mediante spettroscopia FT-IR e NMR, che hanno confermato l'efficacia del processo di conversione.

Infine, è stata valutata la riutilizzabilità degli elettrodi attraverso test di stabilità su più cicli di reazione, che hanno evidenziato buone performance fino al 15° ciclo, con un successivo calo attribuito a fenomeni di leaching del catalizzatore.

L'insieme delle attività svolte ha contribuito a consolidare la validità dell'approccio basato sull'AM e sulla catalisi elettrochimica in ambito energetico, offrendo soluzioni innovative, efficienti e sostenibili.

## 1.1 Dettaglio delle attività svolte

### Produzione di idrogeno

#### 1.2 Reagenti

Per la realizzazione degli elettrodi è stato utilizzato un filamento conduttivo commerciale a base di carbon black e acido polilattico (CB/PLA), acquistato dall'azienda Protopasta e specificamente progettato per applicazioni di stampa 3D.

Tutti i reagenti chimici impiegati nelle varie fasi sperimentali sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich e utilizzati senza ulteriori purificazioni. Tra questi si annoverano: cloruro di nichel ( $\text{NiCl}_2$ ), cloruro di iridio ( $\text{IrCl}_3$ ), cloruro di rutenio ( $\text{RuCl}_3$ ), acido solforico concentrato ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%), N,N-dimetilformammide (DMF) e acetone.

#### 1.3 Preparazione e funzionalizzazione dell'elettrodo stampato in 3D

Gli elettrodi sono stati realizzati mediante stampa 3D utilizzando la tecnologia Fused Deposition Modeling (FDM) e una stampante Raise3D. Il design dell'elettrodo, sviluppato con il software Ideamaker, prevedeva una struttura a spirale, appositamente scelta per aumentare la superficie esposta e migliorare i fenomeni di diffusione durante le misurazioni elettrochimiche.

La stampa è stata eseguita impostando il piatto riscaldato a 60 °C e l'estrusore a 205 °C. Una volta stampato, il componente è stato immerso in 5 mL di DMF per 180 minuti, al fine di rimuovere parzialmente la matrice polimerica superficiale in PLA e favorire l'esposizione delle particelle conduttive di carbon black. Terminato il trattamento chimico, l'elettrodo è stato accuratamente risciacquato con etanolo e acetone, quindi essiccato in forno sottovuoto a 60 °C per 60 minuti.

Per incrementare la presenza di gruppi funzionali ossigenati sulla superficie, una condizione favorevole all'aumento dell'attività elettrocatalitica, è stato effettuato un trattamento elettrochimico in acido solforico diluito. In particolare, l'elettrodo è stato sottoposto a 300 cicli di voltammetria ciclica in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M, procedura che ha favorito l'ossidazione superficiale del carbonio e la formazione di gruppi -OH, -COOH e C=O.

#### 1.4 Deposizione elettrochimica di nanoparticelle metalliche

Successivamente alla funzionalizzazione, è stata eseguita sulla superficie dell'elettrodo la deposizione elettrochimica di nanoparticelle metalliche tramite voltammetria ciclica. Il processo è stato condotto in una soluzione contenente 0,5 mM di ciascuno dei tre precursori metallici ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ), disciolti in acido solforico 0,5 M.

La deposizione è stata realizzata eseguendo 10 cicli di scansione a una velocità di 50 mV/s, favorendo così la co-deposizione dei metalli e la formazione di un film catalitico composito sulla superficie dell'elettrodo.

### 1.4.1 Caratterizzazione dell'elettrodo

La caratterizzazione strutturale dell'elettrodo, realizzato mediante stampa 3D con geometria elicoidale a singola spirale e successivamente modificato tramite elettrodeposizione di metalli catalitici (Ni, Ir, Ru), è stata effettuata mediante analisi di diffrazione a raggi X (XRD), come riportato in **Figura 1**.

Il diffrattogramma ottenuto mostra la presenza di riflessioni cristallografiche ben definite, attribuibili ai metalli depositati. In particolare, sono visibili segnali caratteristici riconducibili a nichel metallico (Ni), iridio (Ir) e rutenio (Ru), confermando la riuscita deposizione dei rispettivi film metallici sulla superficie dell'elettrodo.

Si osserva inoltre un picco a circa 38,3°, associabile alla fase NiO, che indica la formazione parziale di ossido di nichel, probabilmente sviluppatasi durante il trattamento elettrochimico o per effetto dell'esposizione all'aria. Degna di nota è anche la presenza di un segnale intorno ai 35°, compatibile con la sovrapposizione di riflessioni diffuse da IrO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>, suggerendo la coesistenza tra le fasi metalliche e le corrispondenti fasi ossidate.

Questo risultato evidenzia la natura composita e multifasica dell'elettrodo, un aspetto particolarmente vantaggioso per le applicazioni elettrocatalitiche, in quanto la combinazione sinergica tra metalli e ossidi può contribuire a migliorare l'attività catalitica complessiva.

La nitidezza e l'intensità dei picchi osservati indicano inoltre un buon grado di cristallinità dei materiali depositati, oltre a suggerire un'elevata aderenza degli stessi al substrato polimerico. Nel complesso, tali risultati confermano la validità del processo di fabbricazione adottato e la stabilità strutturale dell'elettrodo anche dopo le fasi di trattamento e attivazione superficiale.

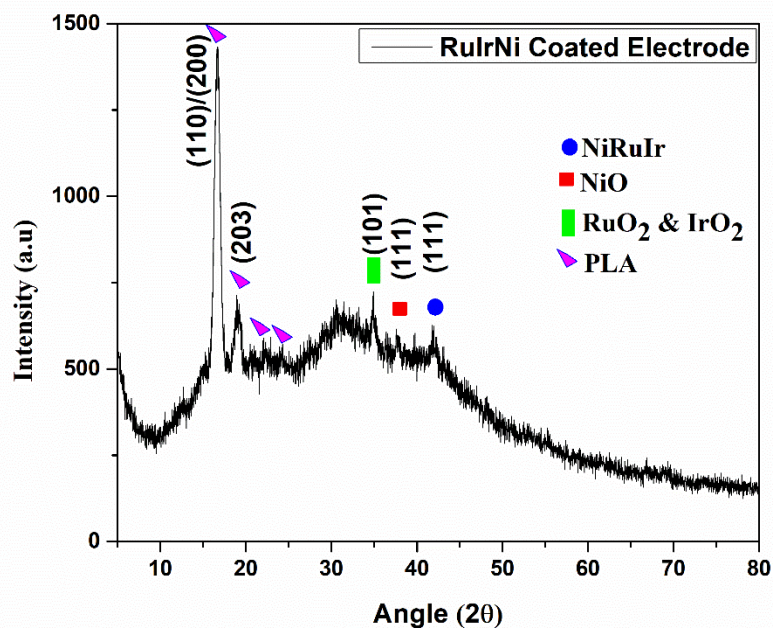


Figura 1 XRD dell'elettrodo dopo elettrodeposizione

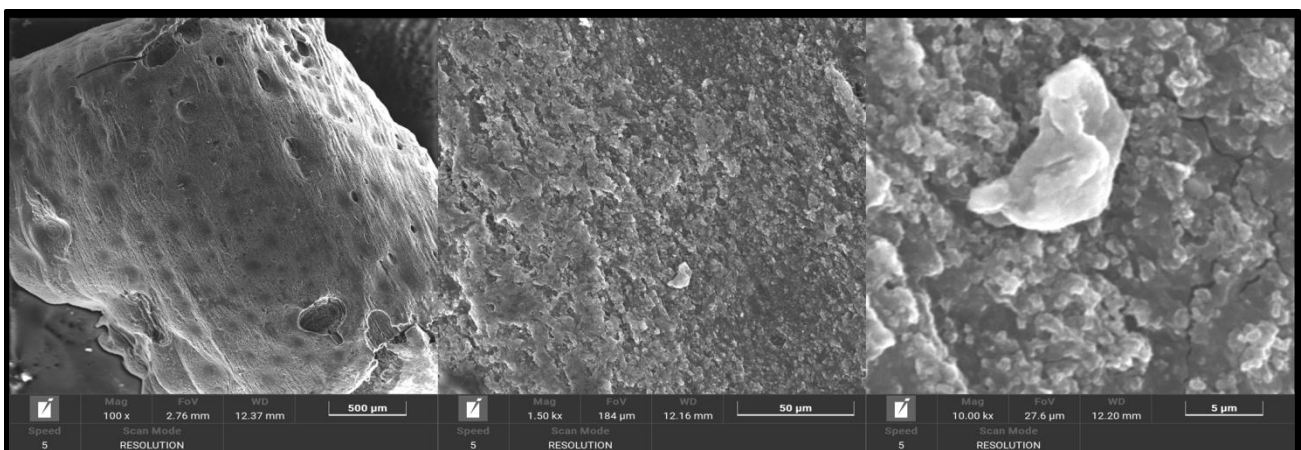


Figura 2 Immagini SEM dell'elettrodo dopo elettrodeposizione

L'analisi morfologica della superficie dell'elettrodo è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), come illustrato nelle [Figure 2a, 2b e 2c](#).

In [Figura 2a](#) è riportato l'aspetto dell'elettrodo stampato in 3D nello stato iniziale, prima dell'applicazione di modifiche superficiali. La superficie si presenta liscia e compatta, rivestita da un sottile strato continuo di PLA, il polimero di base del filamento. Questo strato, di natura isolante, nasconde completamente la presenza delle componenti conduttive a base di carbon black, rendendo la superficie elettricamente inattiva.

In seguito ai trattamenti di attivazione chimica (eseguiti con una miscela di dimetilformammide, acetone e acqua) e alla successiva attivazione elettrochimica condotta in tampone fosfato (PBS 0,1 M) mediante applicazione di un potenziale di 2,5 V per 300 secondi, la superficie dell'elettrodo subisce una trasformazione morfologica evidente, come mostrato in [Figura 2b](#).

Successivamente, l'elettrodo è stato sottoposto a un processo di elettrodeposizione sequenziale di Ni, Ir e Ru, che ha ulteriormente modificato la morfologia superficiale. Come visibile in [Figura 2c](#), il risultato è una superficie profondamente ristrutturata, caratterizzata dalla comparsa di strutture granulari, agglomerati cristallini e depositi discontinui, interpretabili come aggregati di metalli e/o ossidi metallici distribuiti in maniera eterogenea lungo il supporto attivato.

In particolare, si evidenziano domini nanostrutturati riconducibili a film sottili di Ni, Ir e Ru, la cui morfologia indica una crescita non uniforme, verosimilmente favorita dalla topografia irregolare della superficie conduttiva emergente.

#### 1.4.2 Valutazione dell'attività elettrochimica dell'elettrodo ricoperto e produzione di idrogeno

Al fine di valutare le prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo stampato in 3D con geometria elicoidale, successivamente funzionalizzato tramite elettrodeposizione di metalli catalitici (Ni, Ir, Ru), sono state eseguite misure di voltammetria ciclica (CV) in soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, utilizzando una cella a tre elettrodi. In questo sistema sperimentale, l'elettrodo elicoidale attivato è stato impiegato come elettrodo di lavoro, un filo di platino come controelettrodo e un elettrodo Ag/AgCl come riferimento.

Particolare attenzione è stata riservata alla configurazione a singolo avvolgimento, che ha mostrato le prestazioni elettrochimiche più elevate tra le geometrie testate. Questo risultato è attribuibile a un bilanciamento ottimale tra area attiva esposta e resistenza al trasferimento di carica, ulteriormente migliorato dalla presenza dei depositi metallici catalitici, in grado di amplificare la risposta elettrica del sistema.

Le curve CV, registrate a velocità di scansione comprese tra 5 e 30  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , sono riportate in [Figura 3](#).

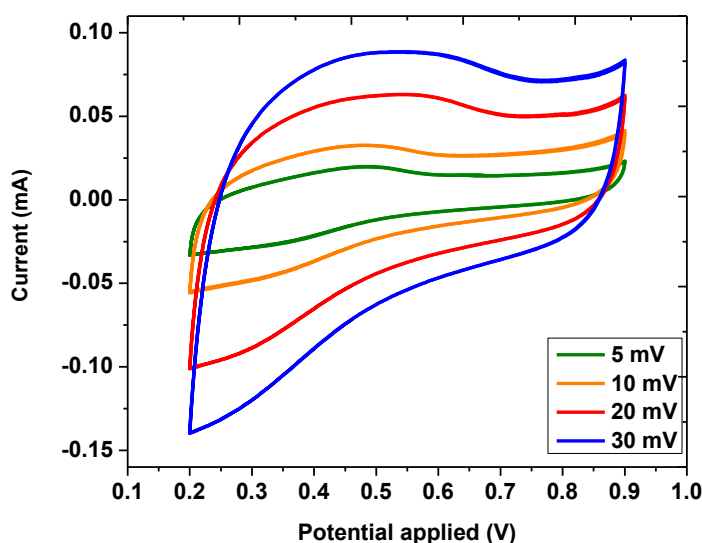


Figura 3 Curve CV dell'elettrodo dopo elettrodeposizione a 1 spirale in 0.5 M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Alla velocità di scansione di 5 mV·s<sup>-1</sup>, l'elettrodo a spirale ha raggiunto una capacità specifica massima pari a 2000 μF/g, evidenziando un notevole miglioramento rispetto al substrato non modificato. Questo valore rappresenta un risultato significativo per sistemi basati su elettrodi composti stampati in 3D, confermando l'efficacia del processo di funzionalizzazione adottato. I test elettrochimici sono stati eseguiti utilizzando un potenziostato Autolab PGSTAT302N, con l'obiettivo di valutare l'attività elettrocatalitica dell'elettrodo dopo la elettrodeposizione dei metalli, in relazione alla reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) in ambiente acido. Le misure sono state condotte in soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, sia prima che dopo 20.000 cicli di polarizzazione continua, al fine di analizzare la stabilità elettrochimica a lungo termine del materiale (Figura 4).

La persistenza delle prestazioni anche dopo un numero elevato di cicli evidenzia la notevole robustezza e stabilità operativa del sistema catalitico NiRuIr in elettrolita acido, confermandone l'idoneità per applicazioni in elettrolita acido.

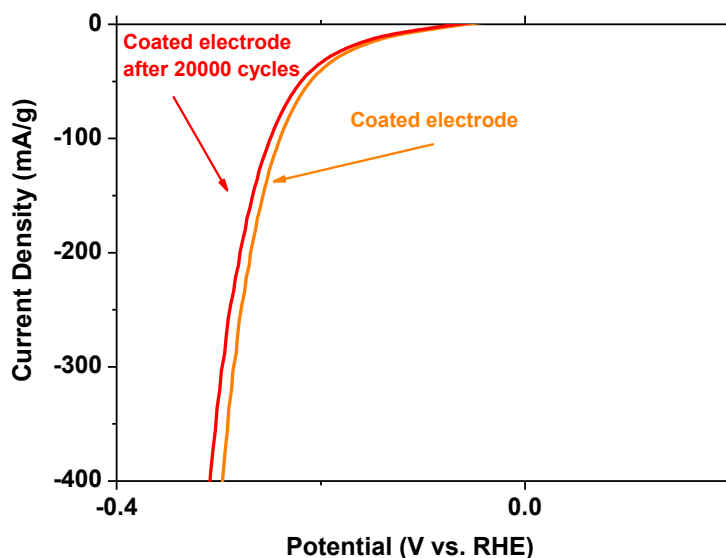


Figura 4 Curve di polarizzazione prima e dopo 20000 cicli

Produzione di biodiesel

## 1.5 Materiali

Metanolo, etanolo, cloruro di sodio, cloruro di palladio ( $\text{PdCl}_2$ ), acido solforico, cloruro di ammonio, cloruro di potassio, idrossido di sodio e acqua distillata di grado analitico sono stati acquistati da Sigma-Aldrich e utilizzati senza ulteriori purificazioni.

L'olio da cucina esausto (WCO) è stato ottenuto mediante ripetuta frittura di alimenti in olio di girasole commerciale, sottoposto a cinque cicli di utilizzo consecutivi.

### 1.5.1 Fabbricazione dell'elettrodo stampato in 3D

L'elettrodo stampato in 3D è stato realizzato mediante tecnologia di modellazione a deposizione fusa (FDM), utilizzando una stampante 3D dotata di sistema a doppia estrusione. Per la fabbricazione è stato impiegato un filamento conduttivo costituito da una matrice polimerica.

Al termine della stampa, l'elettrodo è stato lucidato per esporre le superfici fresche del grafene, quindi sottoposto a pulizia a ultrasuoni in etanolo e acqua deionizzata per 10 minuti ciascuno, al fine di eliminare eventuali impurità residue e migliorare l'attività superficiale.

### 1.5.2 Deposizione elettrochimica di Pd su grafene (3DE-Pd/G)

La deposizione del palladio sull'elettrodo in grafene stampato in 3D è stata eseguita tramite voltammetria ciclica, utilizzando un setup classico a tre elettrodi: il 3DE (elettrodo stampato in 3D) come elettrodo di lavoro, un elettrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 M KCl) come riferimento e un filo di platino come contro elettrodo.

L'elettrolita impiegato era una soluzione acquosa contenente 10 mM di  $\text{PdCl}_2$  e 0,1 M di HCl. Il processo di voltammetria ciclica è stato condotto in un intervallo di potenziale compreso tra  $-0,2$  V e  $+1,2$  V (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), con una velocità di scansione di 10 mV/s per un totale di 30 cicli, utilizzando un potenziostato Metrohm Autolab PGSTAT302N.

La procedura ha portato alla formazione di un rivestimento omogeneo di nanoparticelle di Pd sulla superficie del grafene. Al termine del processo, l'elettrodo è stato risciacquato con acqua deionizzata e asciugato sotto flusso di azoto, al fine di preservare l'integrità del deposito.

### 1.5.3 Transesterificazione elettroassistita dell'olio esausto

Il biodiesel è stato sintetizzato mediante una reazione di transesterificazione elettroassistita. La miscela di reazione era composta da 10 g di olio da cucina esausto (WCO), metanolo in un rapporto molare 1:25 (metanolo:olio), 0,5% in peso di acqua e 0,9% in peso di NaCl (relativi al peso dell'olio). Il processo è stato condotto a temperatura ambiente, con agitazione costante a 150 rpm.

La cella elettrochimica impiegata comprendeva un elettrodo di lavoro Pd/G (palladio su grafene) e un'asta di grafite come contro elettrodo. Una sorgente di corrente continua forniva una tensione costante variabile tra 10 e 20 V. Le reazioni sono state mantenute per una durata di 120 minuti.

Al termine del processo, la miscela è stata centrifugata a 7000 rpm per 5 minuti. Lo strato superiore contenente il biodiesel è stato separato, lavato più volte con acqua deionizzata calda (60 °C) per rimuovere impurità residue, quindi essiccato in forno a 105 °C per 1 ora.

### 1.5.4 Resa di Biodiesel

La resa del biodiesel è stata calcolata con la seguente formula:

$$\text{Resa (\%)} = (W_p / W_{WCO}) \times 100$$

dove  $W_p$  è la massa del prodotto essiccato e  $W_{WCO}$  è la massa iniziale dell'olio esausto.

## 1.6 Caratterizzazione del biodiesel

### 1.6.1 Convesione elettrochimica

Nel corso della sperimentazione, è stata ottenuta una resa in esteri metilici degli acidi grassi (FAME) superiore all'80%, applicando tensioni comprese tra 10 e 20 V, in presenza dell'elettrodo stampato in 3D rivestito con Pd/G e con 0,3% in peso di NaCl, operando a temperatura ambiente.

In particolare, a 20 V il sistema ha evidenziato un'elevata efficienza di conversione, indicando che tale valore rappresenta un ottimo compromesso tra prestazioni energetiche e resa produttiva (Figura 5). Questo risultato conferma la validità dell'approccio elettrocatalitico per la produzione di biodiesel da oli esausti, proponendo una soluzione sostenibile, economicamente vantaggiosa e facilmente scalabile, rispetto ai metodi tradizionali che richiedono temperature elevate, lunghi tempi di reazione e l'impiego di catalizzatori omogenei o eterogenei.

Inoltre, la possibilità di operare a basse tensioni consente una riduzione significativa del consumo energetico complessivo, contribuendo alla realizzazione di un processo più efficiente e compatibile con l'impiego di fonti rinnovabili di energia elettrica.

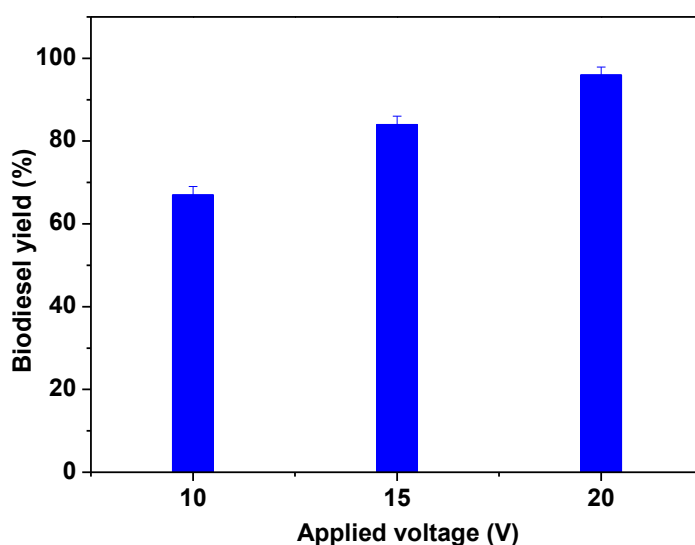


Figura 5 Biodiesel yield % a diversi potenziali. Condizioni: Rapporto molare metanolo/olio: 25:1. Acqua 1.0% in peso. Tempo 60 min.

### 1.6.2 Spettroscopia FT-IR e NMR del biodiesel ottenuto

Nella Figura 6 sono riportati gli spettri FTIR relativi all'olio da cucina esausto (WCO) e al biodiesel ottenuto tramite transesterificazione elettroassistita. Gli spettri mostrano una notevole somiglianza nei segnali caratteristici, riconducibili ai trigliceridi presenti nel WCO e agli esteri metilici formati nel biodiesel.

Un segnale di vibrazione di stiramento del gruppo carbonilico (C=O), tipico degli esteri, è ben visibile a  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Altri picchi significativi, osservati a  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , sono attribuibili alle vibrazioni di stiramento dei legami C-H nelle catene alchiliche.

La principale differenza tra i due campioni emerge nell'intervallo spettrale compreso tra  $700$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ . In questa regione, lo spettro del biodiesel presenta picchi distintivi a  $1443\text{ cm}^{-1}$  e  $1195\text{ cm}^{-1}$ , associati rispettivamente alla vibrazione asimmetrica del gruppo  $-\text{CH}_3$  e alle vibrazioni oscillanti del gruppo  $\text{O}-\text{CH}_3$ , segnali indicativi della presenza di esteri metilici.

Segnali comuni a entrambi i campioni, localizzati a  $1245\text{ cm}^{-1}$  e  $1169\text{ cm}^{-1}$ , sono riferibili all'allungamento dei legami C-O; tuttavia, l'intensità attenuata di questi picchi nel biodiesel conferma la conversione dei trigliceridi nei relativi esteri.

Infine, l'assenza del picco intorno ai  $3200\text{ cm}^{-1}$ , tipicamente associato alla presenza di gruppi  $-\text{OH}$ , indica l'assenza di glicerolo libero, monogliceridi, digliceridi e metanolo residuo nel prodotto finale, confermando la purezza del biodiesel sintetizzato.

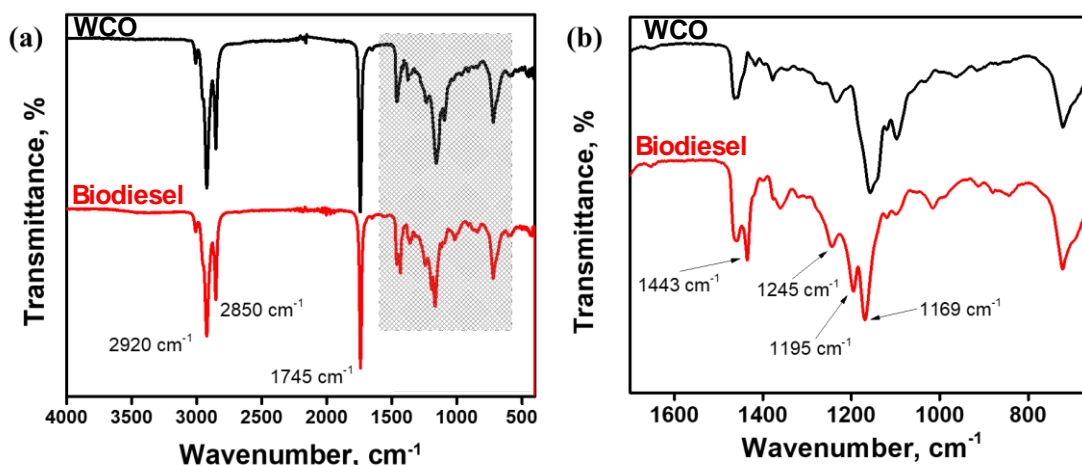


Figura 6 Spettri FTIR di: (a) olio da cucina esausto (WCO) e biodiesel prodotto a partire da WCO, utilizzando l'elettrodo con Pd/G nelle condizioni ottimizzate, nell'intervallo spettrale 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) area evidenziata tra 600–1700  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.6.3 Analisi $^1\text{H}$ NMR

Come evidenziato nella **Figura 7**, lo spettro NMR dell'olio esausto mostra picchi caratteristici dei trigliceridi, confermando la natura del materiale di partenza. I segnali compresi tra  $\delta$  0,80 e 1,01 ppm sono attribuibili ai protoni dei gruppi metilici terminali, mentre quelli osservati tra  $\delta$  1,20 e 1,41 ppm corrispondono ai protoni metilenici ( $\text{CH}_2$ ) lungo la catena degli acidi grassi. Ulteriori segnali tra  $\delta$  1,53 e 1,70 ppm sono associati ai protoni del  $\text{CH}_2$  adiacenti ai gruppi metilici terminali.

I picchi compresi tra  $\delta$  1,94 e 2,11 ppm indicano la presenza di protoni allilici, mentre i segnali localizzati tra  $\delta$  2,28–2,35 ppm e  $\delta$  2,74–2,78 ppm sono riferibili rispettivamente ai protoni in posizione  $\alpha$  rispetto al gruppo estere e ai protoni allilici doppi.

Le doppiette tra  $\delta$  4,09 e 4,34 ppm sono riconducibili ai protoni  $\text{CH}_2$  nelle posizioni C1 e C3 del gliceride, mentre il segnale a circa  $\delta$  5,25 ppm è associato ai protoni legati al carbonio centrale (C2) del gruppo glicerico. I segnali tra  $\delta$  5,28 e 5,43 ppm, infine, indicano la presenza di protoni olefinici ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

Nel biodiesel ottenuto, si osserva la scomparsa completa dei segnali tra  $\delta$  4,09 e 4,34 ppm, caratteristici del gliceride, e la comparsa di un picco netto a  $\delta$  3,68 ppm, tipico del gruppo metossilico ( $-\text{OCH}_3$ ). Questo nuovo segnale rappresenta una chiara evidenza della formazione degli esteri metilici (FAME).

Tali risultati sono in perfetto accordo con quanto riportato in letteratura e confermano l'avvenuta conversione dei trigliceridi in biodiesel mediante il processo di transesterificazione elettroassistita.

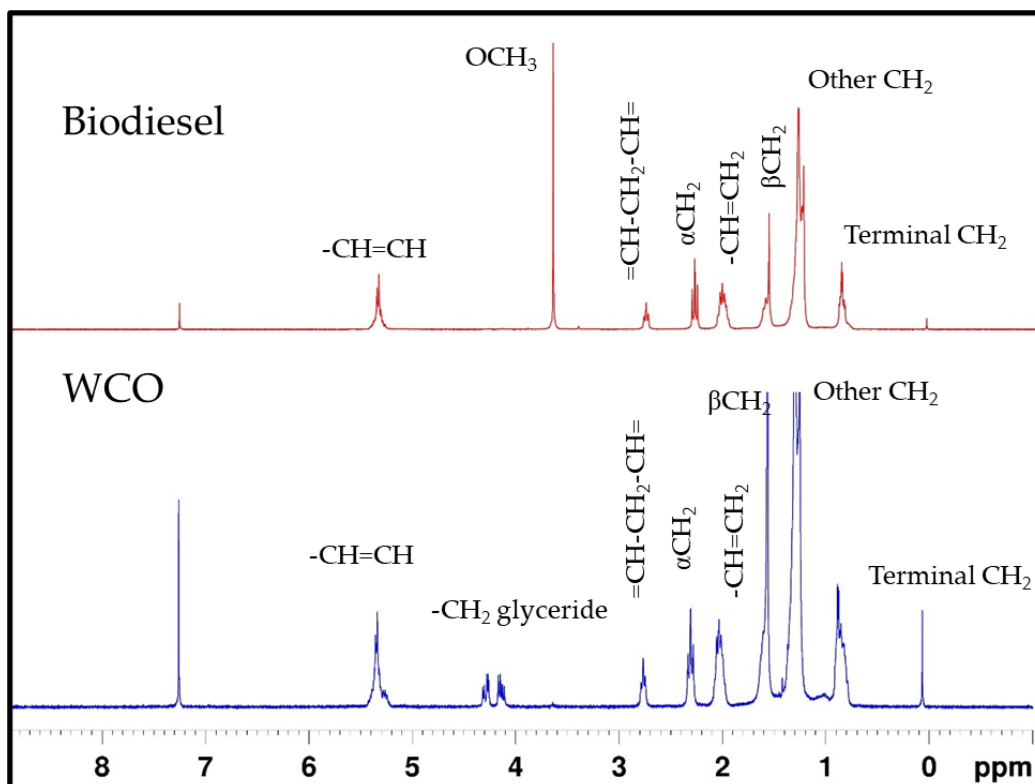


Figura 7  $^1\text{H}$  NMR dell'olio da cucina esausto (WCO) e biodiesel prodotto a partire da WCO, utilizzando l'elettrodo Pd/G nelle condizioni ottimizzate.

Per valutare la riutilizzabilità dell'elettrodo stampato in 3D rivestito con Pd/G, quest'ultimo è stato impiegato in 20 cicli consecutivi di reazione, monitorando la resa in biodiesel al termine di ciascun ciclo.

Come illustrato in **Figura 8**, l'elettrodo ha mantenuto prestazioni elevate e costanti fino al 15° ciclo, con una resa stabile superiore al 95%. Tuttavia, a partire dal 20° ciclo, si è osservato un calo nella resa produttiva, verosimilmente dovuto a fenomeni di rilascio (leaching) del palladio dalla superficie elettrodica. Tale ipotesi è supportata anche dalla comparsa di una leggera torbidità nella soluzione elettrolitica, indicativa della presenza di particelle metalliche disciolte.

Questi risultati evidenziano una buona stabilità operativa dell'elettrodo nel medio termine, pur suggerendo la necessità di ulteriori strategie per mitigare il leaching del catalizzatore in condizioni di uso prolungato.

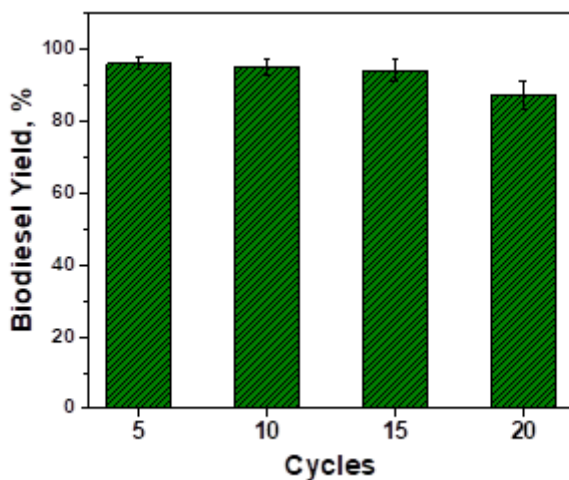


Figura 8 Biodiesel yield% dell'elettrodo ricoperto dopo differenti cicli. Condizioni: Rapporto molare metanolo/olio: 25:1. Acqua 1.0% in peso. Tempo 60 min a 20 V.

## - Conclusioni

Le attività svolte nell'ambito della LA 3.9 hanno permesso di sviluppare e validare un approccio innovativo per la realizzazione di elettrodi funzionali mediante tecnologie di Additive Manufacturing, dimostrando la validità dell'integrazione tra stampa 3D e catalisi elettrochimica per applicazioni energetiche sostenibili.

Gli elettrodi conduttivi a base di CB/PLA stampati in 3D con geometria elicoidale hanno evidenziato ottime prestazioni elettrochimiche, grazie all'ottimizzazione della superficie attiva e alla funzionalizzazione superficiale tramite deposizione di metalli catalitici (Ni, Ir, Ru). Tali elettrodi hanno mostrato una capacità specifica fino a 2000  $\mu\text{F/g}$  e una notevole stabilità fino a 20.000 cicli, rivelandosi adatti alla reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), anche in ambiente acido.

Parallelamente, è stato realizzato un sistema catalitico basato su elettrodi in grafene modificati con Pd per la produzione elettrocatalitica di biodiesel da olio esausto. Il processo di transesterificazione elettroassistita ha garantito rese elevate (superiori all'80%) in condizioni blande (temperatura ambiente, 10–20 V), confermando l'efficienza e la sostenibilità dell'approccio proposto. Le analisi FT-IR e  $^1\text{H NMR}$  hanno validato la completa conversione dei trigliceridi in esteri metilici (FAME).

Infine, la riutilizzabilità degli elettrodi Pd/G è stata confermata fino a 15 cicli consecutivi con rese stabili, suggerendo buone prospettive di scalabilità e applicazione pratica. Il calo osservato dopo il 20° ciclo ha evidenziato la necessità di ulteriori ottimizzazioni per limitare il leaching del catalizzatore.