



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia

Individuazione di un processo automatizzabile per l'ottenimento della polvere di silicio

In alphabetical order: G. B. Appetecchi, E. Burresti, L. Capodieci, D. Carbone, A. Fiore, S. Grilli, A. Laera, G. Magnani, B. Palazzo, M. Palmisano, M. Penza, E. Pesce, M. L. Protopapa*, E. Salernitano, M. Schioppa

*lucia.protopapa@enea.it



D2.6, INDIVIDUAZIONE DI UN PROCESSO AUTOMATIZZABILE PER L'OTTENIMENTO DELLA POLVERE DI SILICIO

In alphabetical order: G. B. Appetecchi^c, E. Burresti^a, L. Capodiecici^a, D. Carbone^a, A. Fiore^a, S. Grilli^b, A. Laera^a, G. Magnani^b, B. Palazzo^a, M. Palmisano^a, M. Penza^a, E. Pesce^a, M. L. Protopapa^a, E. Salernitano^b, M. Schioppa^a,

^aSSPT-PROMAS-MATAS

^bSSPT-PROMAS-TEMAF

^cSSPT-PROMAS-MATPRO

Dicembre 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: IEMAP

Work package: Materiali sostenibili per accumulo elettrochimico dell'energia

Linea di attività: Valutazione di una metodologia di sintesi automatizzabile per polvere di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione

Responsabile del Progetto: Massimo Celino ENEA

Responsabile della LA: Maria Lucia Protopapa ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	4
2 STATO DELL'ARTE	6
3 ANALISI PRELIMINARE DEL MATERIALE DI SCARTO DI PARTENZA ("SOLAR CHIPS")	12
3.1 ANALISI COMPOSIZIONALE MEDIANTE FTIR E RAMAN	12
3.2 CARATTERIZZAZIONE DEI SOLAR CHIPS MEDIANTE MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM) E MICROANALISI EDS	16
3.3 ANALISI COMPOSIZIONALE MEDIANTE ANALISI TERMICHE	17
3.3 RICOSTRUZIONE DELLA STRUTTURA ORIGINALE DEL PANNELLO PV	18
4 RECUPERO DEL SILICIO MEDIANTE TRATTAMENTI TERMICI	20
4.1 ANALISI TERMO-GRAVIMETRICA DEI "SOLAR CHIPS"	20
4.2 ANALISI DEI RESIDUI DEI TRATTAMENTI TERMICI EFFETTUATI SUI "SOLAR CHIPS"	21
4.2.1 Spettroscopia IR	21
4.2.2 Spettroscopia Raman	24
5 MACINAZIONE DELLA POLVERE OTTENUTA DAI TRATTAMENTI TERMICI	32
5.1 MACINAZIONE E ANALISI GRANULOMETRICA DELLA POLVERE #P3	32
5.2 MACINAZIONE E ANALISI GRANULOMETRICA DELLA POLVERE #P4	34
7 PIROLISI IN ARGON DEI SOLAR CHIPS NEI FORNI DEL CENTRO RICERCHE ENEA DI FAENZA	47
8 RECUPERO DI SILICIO VIA SOLVENTE	50
8.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE ICP-OES	54
8.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE XRD	55
8.3 CARATTERIZZAZIONE TERMICA DELLE POLVERI	56
9 CONCLUSIONI	56
10 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	58

Sommario

Obiettivo della linea LA 2.5 è quello di recuperare polvere di silicio dai “solar chips” (Fig. 1), ovvero da frammenti di pannelli fotovoltaici forniti da ERION (ex-ECODOM), consorzio italiano leader nel trattamento dei rifiuti, ottenuti da un processo di pre-trattamento (*hammer milling*) di pannelli fotovoltaici a fine vita. Tale processo consiste nella macinazione dei pannelli una volta che il telaio in alluminio, i cavi e la scatola di giunzione sono stati rimossi. In questo modo, vengono ottenute tre diverse frazioni di materiali: frammenti vetrosi, agglomerati di EVA e una terza frazione, non vetrosa, formata da schegge contenenti il materiale otticamente attivo (silicio) incorporato in strati polimerici (“solar chips”).

In particolare, i solar chips sono stati sottoposti ad un trattamento termico di pirolisi in argon. La polvere così ottenuta è stata processata al fine di ottenere una polvere idonea ad essere utilizzata come materiale anodico nelle batterie a ioni di litio. Il processo, attualmente in fase di brevettazione, consistente in una sequenza opportunamente studiata di macinazioni e setacciature, mira ad eliminare le componenti ossidate a bassa conducibilità elettrica e a ridurre la polvere a dimensioni sub-micrometriche per ottenere un’elevata superficie specifica. Gli scarti di lavorazione della polvere di silicio sono stati invece impiegati per l’infiltrazione di SiC al fine di ottenere materiali compositi Si/SiC per la realizzazione di freni di automobili.



Figura 1. Solar chips ottenuti dalla procedura di smaltimento ERION

1 Introduzione

Il 95% dei pannelli fotovoltaici attualmente sul mercato utilizzano come materiale attivo per la conversione di energia solare in energia elettrica il silicio [1], materiale di cui la Cina è il principale fornitore su scala globale per una quota pari al 76% della produzione mondiale [2]. Il silicio è fondamentale non solo per l’industria del fotovoltaico ma anche per l’industria dell’elettronica, nel settore metallurgico e in numerose altre filiere [3]. Inoltre, per quanto esso sia il secondo elemento più abbondante sulla crosta terrestre dopo l’ossigeno [4], lo si trova in natura per lo più sotto forma di silice (SiO_2) e la sua produzione a partire dall’ossido di silicio risulta essere ad elevato impatto ambientale in quanto è altamente energivora. Il recupero del silicio dai pannelli fotovoltaici dismessi consentirebbe la re-immissione del materiale in differenti filiere, tra cui quella delle batterie. Le tecnologie di recupero dovrebbero essere a basso impatto ambientale per offrire una modalità sostenibile di approvvigionamento di questo prezioso materiale. Nell’attuale contesto di fragilità degli equilibri internazionali la UE risulta esposta a potenziali interruzioni nelle forniture di materie prime a causa della limitata produzione interna e della dipendenza dagli approvvigionamenti da paesi caratterizzati da elevato rischio geopolitico. L’interruzione della fornitura di beni essenziali durante la crisi dovuta al COVID-19 e la crisi energetica scatenata dall’aggressione russa all’Ucraina del 2022 hanno messo in luce la scarsa resilienza dell’economia europea e il forte impatto che la dipendenza dalle importazioni da paesi terzi determina sullo stile di vita in tempo di crisi. L’accesso

affidabile e senza ostacoli a determinate materie prime è dunque una preoccupazione crescente per l'Italia e all'interno dell'UE. Per affrontare questa sfida, la Commissione europea ha stilato un elenco di CRM per l'UE, che è soggetto a regolare revisione e aggiornamento. Il primo elenco di CRM è stato pubblicato nel 2011 e viene aggiornato regolarmente ogni tre anni sulla base dei cambiamenti nella produzione, nelle dinamiche di mercato e nelle tecnologie. Lo scorso 16 marzo 2023 è stato pubblicato un quinto elenco di 34 CRM, basato sullo studio pubblicato nel Report "Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 - Final Report" [2]. I materiali esaminati sono stati suddivisi in tre categorie: materiali strategici, critici e non critici. I materiali strategici sono un sottogruppo dei materiali critici: si tratta di materiali caratterizzati da un'elevata importanza per aree strategiche come quella delle energie rinnovabili, il digitale, l'aerospazio e le tecnologie di difesa, ma sono a rischio di potenziali future carenze di approvvigionamento [5], per tali materiali sono, cioè, previsti squilibri globali tra domanda e offerta. Fra i materiali strategici rientrano sia il silicio sia la grafite naturale utilizzata per la realizzazione degli anodi delle batterie a ioni di litio. Recuperare il silicio dai pannelli fotovoltaici a fine vita e riutilizzarlo nel settore delle batterie in sostituzione della grafite naturale, che è l'obiettivo della linea LA2.5 di Mission Innovation IEMAP, risulta dunque di estrema importanza per il sistema energetico nazionale. L'impiego del silicio come materiale anodico nelle batterie a ioni di litio consentirebbe l'ottenimento di anodi ad elevata capacità specifica per batterie litio-ione dotate di maggiori densità di energia rispetto a quelle commerciali. Tale progresso porterebbe indubbi vantaggi in molti settori, quali ad esempio il settore della mobilità sostenibile e più in generale per i sistemi accumulo di energia. L'impiego del silicio recuperato da prodotti a fine vita, come i pannelli fotovoltaici dismessi, consentirebbe inoltre al sistema energetico nazionale di procedere nel difficile percorso verso il raggiungimento dell'autonomia nel reperimento delle materie prime strategiche.

Nella LA 2.5 la polvere a base silicio viene ricavata da pannelli fotovoltaici a fine vita mediante pirolisi. Altri metodi testati in via esplorativa per l'estrazione del silicio dai pannelli dismessi sono l'estrazione via solvente e la carbonizzazione in aria. Perché tale polvere trovi applicazione industriale nel settore delle batterie, essa deve avere composizione chimica e granulometria standardizzata, ovvero deve essere resa quanto più possibile indipendente dalla struttura compositiva iniziale del pannello. Dal momento che la polvere ottenuta dal trattamento termico dei pannelli contiene i residui della combustione del *backsheet* e dal momento che quest'ultimo può essere di differenti tipologie (<https://it.ensolar.com/pv/backsheet>), la formulazione chimica della polvere può variare a seconda della tipologia di pannelli trattati. In particolare, ci si aspetta che il trattamento termico della sola cella fotovoltaica preventivamente privata del *backsheet* possa dare una formulazione standardizzata della polvere, indipendente dalla tipologia iniziale dei pannelli. Per tale motivo nel seguito della ricerca il processo di pirolisi verrà applicato ai pannelli con e senza l'asportazione del *backsheet*. Uno studio sistematico della composizione della polvere al variare della tipologia iniziale dei pannelli è assente in letteratura ed è proposto per la prima volta in IEMAP. Inoltre, perché tale polvere possa trovare impiego come materiale anodico nelle batterie a ioni di litio, essa deve avere buona conducibilità elettrica ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) ed elevata superficie specifica (valori pari a $12 \text{ m}^2 / \text{g}^{-1}$ sono stati riportati in letteratura per il nano-silicio ottenuto da pannelli PV [6] Pertanto, la polvere deve essere processata al fine di eliminare le componenti ossidate a bassa conducibilità elettrica e deve essere macinata al fine di ottenere dimensioni sub-micrometriche. In letteratura [7] sono stati impiegati processi chimici di *etching* per la purificazione del silicio proveniente dai pannelli al fine di renderla idonea al riuso come materiale anodico per le batterie a ioni di litio. Anche per quanto riguarda l'indagine brevettuale eseguita utilizzando la banche dati Esp@cenet (<https://worldwide.espacenet.com/patent/>) e QUESTEL (<https://express.orbit.com/>), i brevetti CN112259719A, CN113387343A, CN110817882A, CN110444733A, CA3117764A1, attinenti al tema del riuso della polvere a base di silicio proveniente da pannelli solari come materiale anodico per batterie Li-ione, utilizzano trattamenti chimici, acidi o basici, utili a eliminare le impurezze metalliche e alla creazione di porosità necessarie per il processo di litiazione/delitiazione. Il processo messo a punto nelle linee LA2.5/2.7 è invece un processo di lavorazione esclusivamente meccanica a basso impatto ambientale. Al termine del report verrà anche descritta una procedura di recupero di silicio via solvente, ai fini di descrivere un'alternativa possibile ai trattamenti termici e

meccanici, applicabile in determinati contesti (es. possibilità di riutilizzo del solvente, scelta di solventi meno impattanti, volontà di riciclare il polimero non dissolto).

2 Stato dell'arte

2.1 Anodi a base silicio per batterie a ioni di litio

Diversi studi in letteratura hanno riportato la possibilità di realizzare l'anodo per le LIB utilizzando materiali a base di silicio, in particolare aventi granulometria nanometrica, al fine di sostituire completamente o parzialmente la grafite [7,8]. Il nanosilicio in polvere è uno dei materiali più promettenti per sostituire la grafite naturale. È noto, infatti, che il silicio può formare leghe con il litio, esibendo una capacità specifica teorica pari a 4200 mAh g⁻¹ [6]. Questo valore è notevolmente superiore rispetto alla capacità specifica teorica della grafite (372 mAh g⁻¹) e persino anche a quella del litio metallico (3800 mAh g⁻¹). Il fattore limitante del silicio, in qualità di materiale anodico, è costituito dalla sua espansione volumetrica che, durante i cicli di carica-scarica della batteria [7], può raggiungere valori sino al 300% [6]. Una variazione volumetrica così elevata comporta progressiva frammentazione e perdita di materiale attivo (che risulta elettricamente isolato dal resto dell'elettrodo) con il procedere dei cicli di carica-scarica, con conseguente rapido decremento della capacità accumulata. Inoltre, la notevole espansione volumetrica provoca continua rottura del film passivo (SEI) all'interfase elettrolita/elettrodo e, pertanto, il silicio (quando non è protetto dal SEI perché si rompe) viene a diretto contatto con l'elettrolita. Questo induce una continua reazione, da parte dell'elettrodo di silicio, con la componente elettrolitica e porta ad un incremento della capacità irreversibile accumulata durante la carica della batteria, con conseguente diminuzione dell'efficienza coulombica (CE) della batteria. Per ovviare a tale inconveniente, la polvere di nanosilicio è stata miscelata con grafite naturale sferica [7] ed è stato osservato un aumento della capacità specifica dell'anodo rispetto a quello costituito solamente da grafite. Questo ha permesso la diminuzione del contenuto di grafite nelle celle agli ioni di litio di un fattore pari a 1,6. In particolare, un recente lavoro di letteratura [6] riporta i risultati relativi alla realizzazione di un elettrodo costituito da una miscela di nano-Si ottenuto da pannelli fotovoltaici e grafite, composto per il 5% in peso di nano-Si (capacità teorica calcolata 563 mAhg⁻¹), avente promettenti prestazioni elettrochimiche come anodo nelle batterie a ioni di litio. Tale elettrodo presenta infatti una capacità di carica di 426 mAh g⁻¹ dopo 600 cicli e una efficienza coulombica media del 99,4%. Tuttavia, poiché l'efficienza coulombica iniziale è piuttosto bassa (49%), è stato adottato un processo di prelitazione che ha portato la CE iniziale al 90% con una capacità di carica stabile di 405 mAhg⁻¹ anche dopo 500 cicli. Le batterie realizzate utilizzando una miscela di grafite e silicio come materiale anodico hanno mostrato una densità di energia specifica gravimetrica e volumetrica superiore di circa il 20% rispetto alle batterie agli ioni di litio basate sulla convenzionale grafite naturale [7]. Tuttavia, la recente entrata del silicio nella lista dei materiali critici, rende il recupero e il riciclo di tale materiale estremamente interessante, in particolare da pannelli fotovoltaici a fine vita o difettati o da scarti di produzione dei pannelli. Il principale elemento di innovazione dell'invenzione è dunque la messa a punto di un processo di lavorazione meccanica della polvere a base silicio da pannelli fotovoltaici. Perché tale polvere possa trovare impiego come materiale anodico nelle batterie a ioni di litio, essa dovrà avere buona conducibilità elettrica (> 10⁻⁴ S cm⁻¹) ed elevata superficie specifica (valori pari a 12 m²/g sono stati riportati in letteratura per il nano-silicio ottenuto da pannelli PV [6]). Per raggiungere tali valori di benchmark occorre agire sulle dimensioni della polvere, ridotte al range micrometrico, e sulla composizione chimica della polvere che è stata impoverita delle fasi ossidate. L'irregolarità nella forma e nelle dimensioni dei grani della polvere di silicio ottenuta fornisce un ulteriore vantaggio rispetto al silicio nanometrico commerciale costituito da nanoparticelle sferiche, dal momento che più spazi vuoti possono formarsi tra gli agglomerati di particelle. La maggiore porosità della struttura dell'elettrodo può infatti facilitare il trasporto dell'elettrolita e favorire un migliore adattamento della struttura dell'elettrodo all'espansione/contrazione del volume durante i cicli di litiazione/de-litiazione. Tale variazione del volume è infatti un problema tipico degli anodi formati da solo nano-silicio commerciale [6]. Inoltre, la struttura ideale dell'anodo prevede particelle nanometriche

aggregate in strutture secondarie micrometriche. Tale configurazione, oltre a favorire il trasporto veloce di cariche, consente una maggiore densità di impacchettamento del materiale anodico e può favorire una maggiore capacità volumetrica in vista della realizzazione di batterie a volume ridotto. Inoltre, gli agglomerati di nanoparticelle di silicio devono essere interamente avvolti nella matrice carboniosa in modo da creare un network elettronicamente conduttivo [6]. Tale configurazione di contatto intimo tra il silicio e la matrice carboniosa è stata facilmente ottenuta nella macinazione della polvere di silicio, dal momento che essa contiene i residui carboniosi della pirolisi del backsheet dei pannelli. La matrice carboniosa non solo garantisce una migliore conducibilità elettrica, ma agevola l'accomodamento della struttura nelle variazioni di volume legate ai cicli di litiazione/de-litiazione. Risulta inoltre di fondamentale importanza il controllo della composizione chimica della polvere. È stato infatti riportato in letteratura che la presenza delle impurezze metalliche nella polvere di silicio proveniente dai pannelli fotovoltaici garantisce valori più bassi della resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}). In particolare, un valore pari di R_{ct} pari a 165Ω è stato ottenuto per l'elettrodo costituito dal 5% di nano-silicio fotovoltaico e per la restante parte da grafite mentre un elettrodo costituito dal 5% di nano-silicio commerciale esibisce un valore di R_{ct} pari a 462Ω [6]. L'indagine relativa allo stato dell'arte è stata eseguita anche sulle banche dati brevettuali. La banca dati Esp@cenet (<https://worldwide.espacenet.com/patent/>) è stata consultata utilizzando per la ricerca le parole-chiave "Anode" OR "negative electrode" nel titolo, "silicon" (abstract OR title), "battery" AND "lithium" (a distanza di due parole nel titolo, abstract o claims). I risultati della ricerca sull'impiego del silicio per realizzare anodi di batterie a ioni di litio hanno dato in totale 3206 brevetti depositati, il primo risalente al 1995. L'elevato numero di brevetti relativo all'utilizzo del silicio come materiale anodico per batterie Li ione dimostra l'interesse scientifico e tecnologico verso le potenzialità di questo materiale in sostituzione della grafite, utilizzata attualmente nelle batterie commerciali. Tuttavia, limitando la ricerca ai soli brevetti che utilizzando materiali di scarto dell'industria fotovoltaica ("Anode" OR "negative electrode" nel titolo, "silicon" (abstract OR title), "battery" AND "lithium" (a distanza di due parole nel titolo, abstract o claims) OR "waste" e aggiungendo come ulteriori parole chiave "photovoltaic/solar" nel titolo, abstract o claims) si ottengono 25 brevetti. La ricerca è stata effettuata anche su Orbit usando come parole chiave ("anode" OR "negative electrode") AND ("silicon") AND ("lithium ion" OR "lithium battery" OR "lithium secondary battery" OR "ion battery") AND ("photovoltaic" or "solar") AND ("waste" OR "recycling" OR "sludge" OR "crushing" OR "leachate"). Sono stati trovati 41 brevetti, molti già presenti fra quelli ottenuti dalla ricerca su Esp@cenet. Dei 53 brevetti totali inerenti all'uso del silicio come materiale anodico, solo 5 sono quelli relativi al recupero del silicio da pannelli PV per la realizzazione degli anodi delle batterie a ioni di litio.

2.2 I pannelli fotovoltaici a base silicio: struttura e composizione

Occorre tener presente che i pannelli fotovoltaici a fine vita costituiscono una risorsa in crescita di silicio, oltre ad altri materiali utili e preziosi (argento, rame, alluminio). La potenza fotovoltaica installata nel mondo è infatti aumentata esponenzialmente a partire dal 1990 e ci si aspetta che debba ancora crescere sino a raggiungere 1,6 TW nel 2030 e 4,5 TW nel 2050 [9]. Dal momento che il tempo di vita di un pannello fotovoltaico è di circa 25-30 anni, nel 2050 sono previsti circa 60-78 milioni di tonnellate di pannelli da smaltire su scala mondiale.

Tipica struttura di un pannello PV

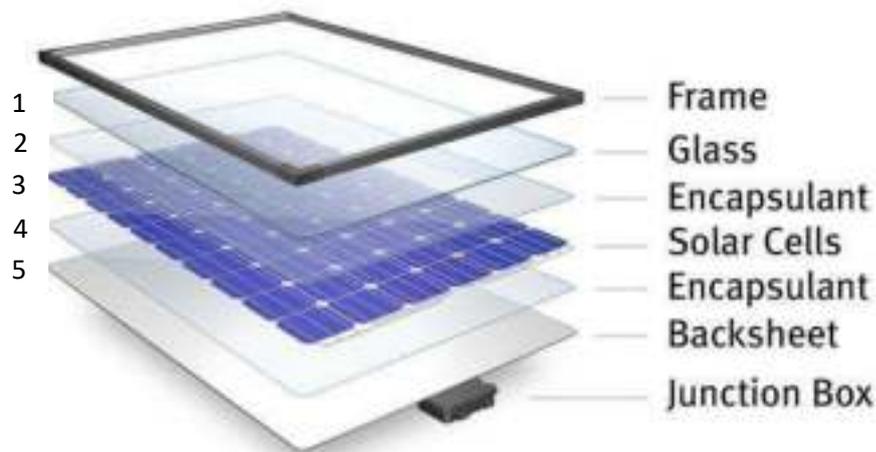


Figura 2. Struttura tipica di un pannello PV.

La Fig. 2 riporta uno schema della struttura tipica di un pannello PV. Gli strati che compongono un pannello fotovoltaico sono i seguenti:

1. Un materiale trasparente che funge da protezione meccanica anteriore per le celle fotovoltaiche. Si tratta in genere di vetro temperato a basso contenuto di ferro per garantire una maggiore trasparenza (lascia passare circa il 91,5% dell'irraggiamento ricevuto). Lo spessore di questo strato è in genere di 3,2 mm ma può variare da 2 mm a 4 mm a seconda del tipo di vetro scelto. L'aggiunta di strati antiriflesso sul vetro di protezione può portare a un miglioramento complessivo dell'efficienza del modulo.
2. Un sottile strato di Etilene Vinil Acetato (indicato con la sigla EVA), la cui funzione è quella di fissare le celle al vetro di copertura e garantire un buon isolamento dielettrico.
3. La cella in silicio, i cui cristalli sono drogati in due modi diversi: la parte posteriore drogata generalmente con atomi di boro per formare una struttura di tipo p; la parte frontale con fosforo a formare una struttura di tipo n. Le due strutture sono poste a contatto e separate da una zona di giunzione. Lo spessore delle celle è mantenuto al minimo per ragioni di costo del materiale, e di (0,20 ÷ 0,25) mm per il silicio monocristallino e (0,30 ÷ 0,35) mm per quello multicristallino. Le celle a silicio multicristallino sono più spesse di quelle monocristalline a causa della maggiore fragilità di questo materiale rispetto al primo.
4. Un secondo strato di EVA grazie al quale le celle vengono fissate alla superficie posteriore del pannello (backsheet). Le celle vengono quindi "incapsulate" tra i due strati di EVA, che forma una guaina protettiva e isolante attorno ad esse e funge da legante tra le celle stesse e gli strati superiore (vetro) e inferiore (polimerico) del pannello PV. L'EVA è il materiale più comune utilizzato come incapsulante; è un polimero traslucido venduto in rotoli. Deve essere tagliato in fogli e depositato prima e dopo le celle fotovoltaiche. Quando sottoposto a un processo termico sottovuoto, questo particolare polimero diventa simile al gel trasparente e incorpora le celle fotovoltaiche. La qualità di questo processo, chiamato laminazione, garantisce un'elevata durata del modulo stesso, mentre la qualità dell'incapsulamento influisce sulla trasmissione della luce, sulla velocità del processo e sulla resistenza all'ingiallimento dovuta ai raggi UV.
5. Una superficie posteriore di supporto denominata "backsheet", in genere realizzata in un materiale isolante con scarsa dilatazione termica. Essendo richiesta minore resistenza meccanica rispetto a quella necessaria per la faccia superiore, per il backsheet vengono generalmente impiegati materiali sintetici a più basso costo come il Polivinilfluoruro (PVF), commercialmente

noto come Tedlar, o il PET. Il materiale plastico che compone il backsheet ha la funzione di proteggere dagli agenti atmosferici, dall'umidità e isolare elettricamente le celle fotovoltaiche. Esso deve inoltre soddisfare i requisiti di stabilità all'UV, resistenza meccanica, adesione all'agente incapsulante, stabilità alle variazioni di temperatura, resistenza al fuoco e non deve subire variazioni dimensionali nel tempo. Solitamente di colore bianco, viene venduto in rotoli o fogli e può essere costituito da più strati di differente materiale polimerico.

Il "sandwich" in Fig. 2, una volta assemblato, subisce un trattamento in forno (laminazione) in cui, tramite un riscaldamento a circa 150 °C si realizza la sigillatura dei componenti e l'EVA, in origine traslucido, diviene trasparente. In seguito al processo di laminazione gli strati non possono più essere separati e ciò implica che, qualora una cella venga danneggiata, non è possibile eseguire una riparazione se occorre sostituirla. In conclusione si inserisce tutto in una cornice in alluminio, che risulta utile per il fissaggio del pannello alle strutture di sostegno atte a sorreggerlo e orientarlo opportunamente verso il sole.

Le diverse tipologie di backsheet

Esistono numerose versioni del backsheet che si differenziano per spessore, composizione, colore e costo e che possono offrire un differente grado di schermatura o resistenza meccanica. Alcune possibili strutture in commercio (reperite da siti web di vendita di materiali per l'assemblaggio di pannelli PV) del backsheet sono raffigurate in Fig. 3 ed un elenco più esteso di tipologie è riportato in Tab. 1 10.

Come si può notare in Fig. 3 e Tab.1, la maggior parte dei backsheet è costituita da tre strati: lo strato "Air Side", "Inner Core" e "Cell Side", ciascuno con le sue funzioni specifiche.

Tabella 1 Tipologie di backsheet in commercio.

Backsheet Design	TPT	KPK	TPE	KPE	PPE	KPC	CPC
Air Side Film	PVF	PVDF	PVF	PVDF	PET	PVDF	Coating
Inner Core Film	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
Cell Side Film	PVF	PVDF	Olefin	Olefin	Olefin	Coating	Coating

In particolare, i requisiti richiesti all'**Air Side Film** includono:

- Stabilità intrinseca agli agenti atmosferici: raggi UV e umidità
- Resistenza all'abrasione (sabbia, particolato)
- Resistenza allo strappo, alla rottura o alla deformazione fisica
- Stabilità termica
- Isolamento elettrico
- Protezione dell'Inner Core Film in PET.

L'**Inner Core Film** in PET assolve a numerose funzioni fra cui:

- Isolamento elettrico
- Stabilità meccanica
- Barriera all'umidità.

Esso viene stabilizzato per resistere all'idrolisi.

Il **Cell Side Film** ha un ruolo fondamentale per la lunga durata del pannello PV. Esso deve assolvere alle seguenti funzioni:

- Protezione dell'Inner Core Film (PET)
- Stabilità termica alle deformazioni e al softening
- Stabilità all'UV e resistenza all'ingiallimento
- Isolamento elettrico
- Adesione all'Inner Core film e all'EVA

- Elevata riflettanza
- Elevata capacità di dissipare il calore

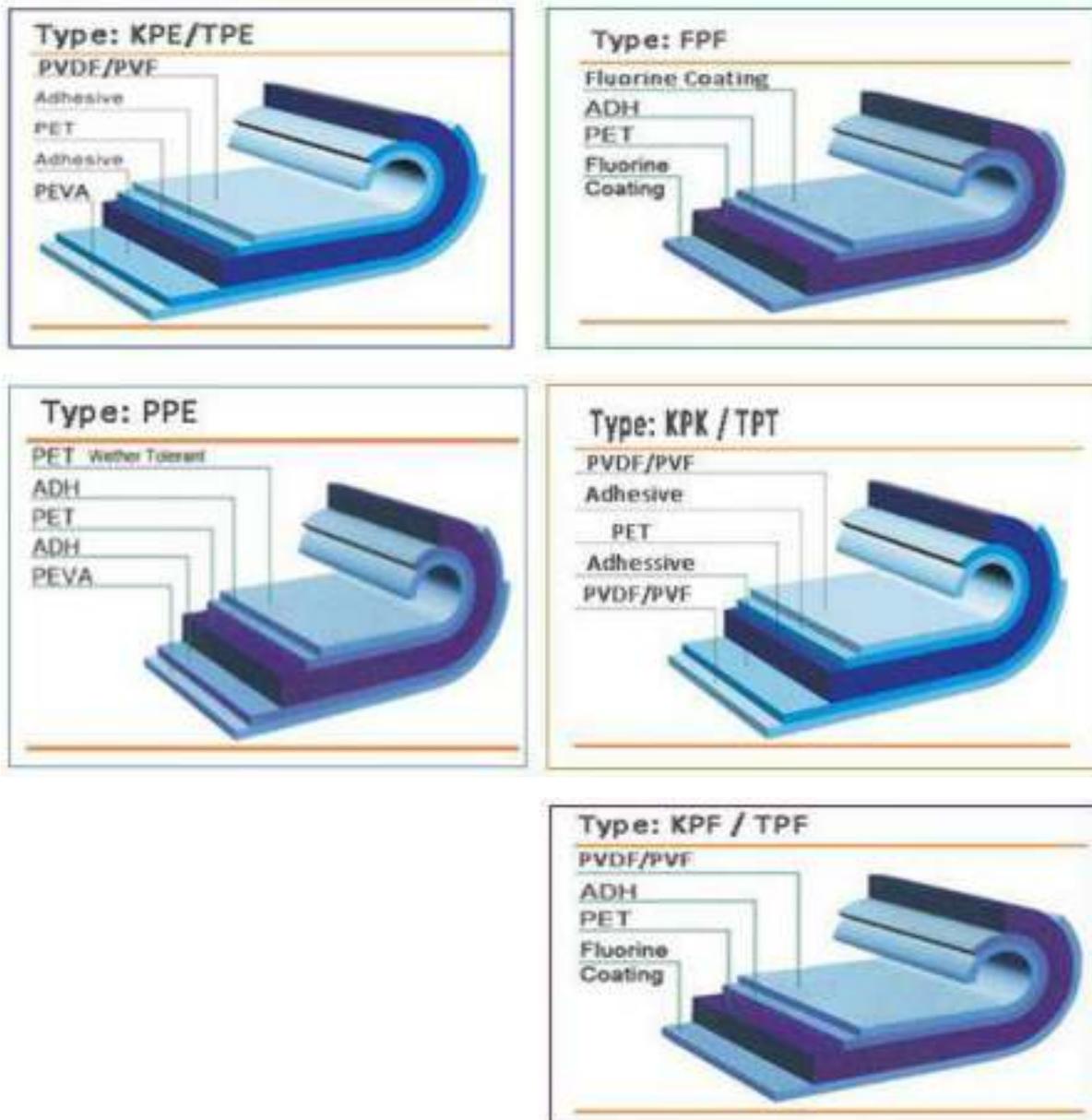


Figura 3 Tipologie di backsheet utilizzati nell'assemblaggio dei pannelli PV 8.

I polimeri fluorurati vengono ampiamente utilizzati per la realizzazione del backsheet per via della loro elevata resistenza all'UV e al vapor d'acqua. In tal modo è possibile assicurare al pannello PV una durata di almeno venticinque anni. Tra i polimeri fluorurati largamente usati, sono da annoverare il marchio di pellicole "Tedlar" della Dupont in polivinilfluoruro (PVF), il famoso marchio di film "Kynar" della Arkema in fluoruro di polivinilidene (PVDF) ed il marchio "Halar" della Solvay, un copolimero di etilene e clorotrifluoroetilene indicato con l'acronimo (ETCFE). Le due tipologie di backsheet denominate TPT (Tedlar® film-PET- Tedlar®) e KPK (Kynar® Film-PET-Kynar® Film) sono dunque quelle più diffuse perché più resistenti ai danni dovuti ad idrolisi e raggi UV e sono quindi adatte a qualsiasi condizione climatica. Tuttavia, esse sono anche molto costose (il KPK è meno costoso rispetto al TPT) e presentano lo svantaggio di contenere polimeri a base fluoro, ritenuti materiali inquinanti perché difficilmente degradabili e riciclabili. Inoltre, sebbene l'uso dei backsheet contenenti polimeri fluorurati sia giustificabile in condizioni

climatiche avverse, come ad esempio nei deserti o sul mare, nelle zone aventi condizioni climatiche meno critiche si possono utilizzare backsheet che impiegano polimeri esenti da fluoro e a minor costo come ad esempio il PET, tipicamente pigmentato, stabilizzato nei confronti dei processi di invecchiamento da raggi UV e idrolisi.

Sono stati inoltre immessi nel mercato i backsheet del tipo CPC (coating-PET-coating), a basso costo, che presentano un rivestimento fluorurato pigmentato sottile su entrambi i lati di un PET che fa da Inner Core Film.

Per riassumere, i backsheet maggiormente utilizzati ricadono quindi nelle seguenti tipologie (raffigurate in Fig. 3):

KPE / TPE: L'Air Side Film è in PVF o PVDF, il Cell Side Film in EVA e l'Inner Core Film in PET di buona qualità. Garantisce una durata del pannello superiore ai 25 anni, ma presenta uno svantaggio: l'adesione con l'EVA è troppo forte; questo comporta che, in quei casi in cui dopo la laminazione vengono trovate delle celle solari difettose, diventa difficile lavorare nuovamente il pannello.

KPF / TPF (anche denominati **KPC/TPC** in Tab. 1, dove la C sta per coating): L'Air Side Film è in polimero fluorurato, il Cell Side Film invece consiste di un rivestimento in resina fluorurata. Il costo è simile a KPE o TPE. Questa tipologia di backsheet presenta uno svantaggio: il lato del coating fluorurato è scarsamente resistente ai graffi.

FPF (anche denominati **CPC** in Tab. 1): entrambi i lati del pannello sono rivestiti in resina fluorurata, è un backsheet a basso costo e rende facile de-assemblare il pannello in caso di celle difettose, tuttavia esso è poco resistente a sabbia e vento.

PPE: non contiene polimeri fluorurati, garantisce il buon funzionamento del pannello per 10 anni e ha costi inferiori, ma non consente il "reworking" del pannello in caso di difetti.

3 Analisi preliminare del materiale di scarto di partenza (“solar chips”)

3.1 Analisi composizionale mediante FTIR e Raman

Nella prima fase del lavoro i solar chips di partenza sono stati accuratamente caratterizzati in modo da poter correlare la composizione della polvere a base silicio alla struttura composizionale del materiale di partenza. A tal fine i solar chips sono stati divisi meccanicamente in tre strati chiamati rispettivamente #LA, #LB ed #LC (Fig. 4 e 5). La sezione laterale del solar chip è mostrata in Fig. 6. In particolare, gli spettri Raman per le facce F1-F6 sono riportati in Fig. 7. Come si può notare, per la faccia 1 si ottiene lo spettro dell’EVA, per le facce 2 e 3 a contatto tra loro si ottiene lo spettro del silicio, per la faccia 4 si osservano i picchi del silicio e dell’EVA, mentre per la faccia 5 si ottiene lo spettro dell’EVA a basso contenuto di VA e per la faccia 6 si ottiene un segnale di fotoluminescenza da cui emerge lo spettro del coating fluorurato (Air Side Film) convoluto con lo spettro del PET costituente l’Inner Core Film [12]. Successivamente, lo strato #LC, costituito da un multistrato polimerico con funzione di protezione dalle intemperie ed isolamento elettrico della cella (*backsheet*) è stato ulteriormente delaminato, come mostrato in Fig. 8, per ottenere gli strati costituenti. Per ciascuna faccia degli strati separati sono state effettuate analisi FTIR e Raman, oltre ad analisi SEM-EDS, analisi termiche TGA e DSC sui singoli strati, al fine di riconoscere i materiali costituenti ciascuno strato. Gli spettri FTIR per ciascuna faccia degli strati costituenti il backsheet sono riportati in Fig.

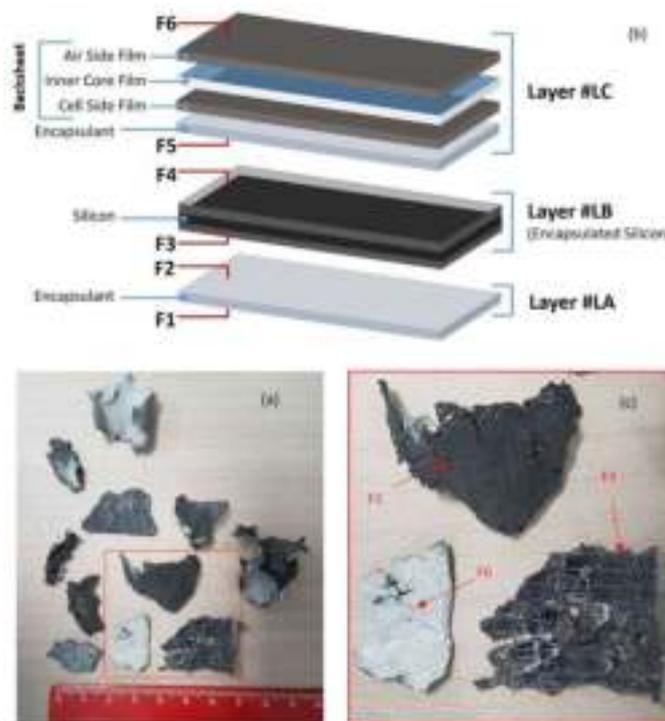


Figura 4. (a) Solar chips contenenti lo strato di silicio inglobato nella matrice polimerica (b) I frammenti sono stati delaminati in tre strati (#LA, #LB ed #LC) e ciascuna faccia degli strati è stata analizzata per risalire alla struttura composizionale dei pannelli. L’area in rosso in Fig.(a) è ingrandita in Fig. (c): la faccia F1 era precedentemente quella esposta al sole ed è costituita dallo strato di EVA che precedentemente teneva incollato il vetro di protezione alla cella. Tale strato, inizialmente trasparente, ha inglobato silicio in seguito alla macinazione del pannello. La faccia F6 corrisponde alla faccia posteriore del pannello, ovvero alla faccia esterna del backsheet polimerico che funge da isolante elettrico e strato protettivo del pannello dalle intemperie. Il frammento in basso a sinistra ha perso nella macinazione lo strato superiore di EVA #LA e quindi mostra la superficie della cella in silicio scoperta.

8. Dal confronto degli spettri di assorbimento IR in modalità ATR (Fig. 8) con quelli di letteratura [12], si può notare la presenza nei solar chips di uno strato di Etilene Vinil Acetato (EVA) a basso contenuto di Vinil Acetato VA (Cell Side Film), uno strato di PET (Inner Core Film) e un coating fluorurato (Air Side Film).

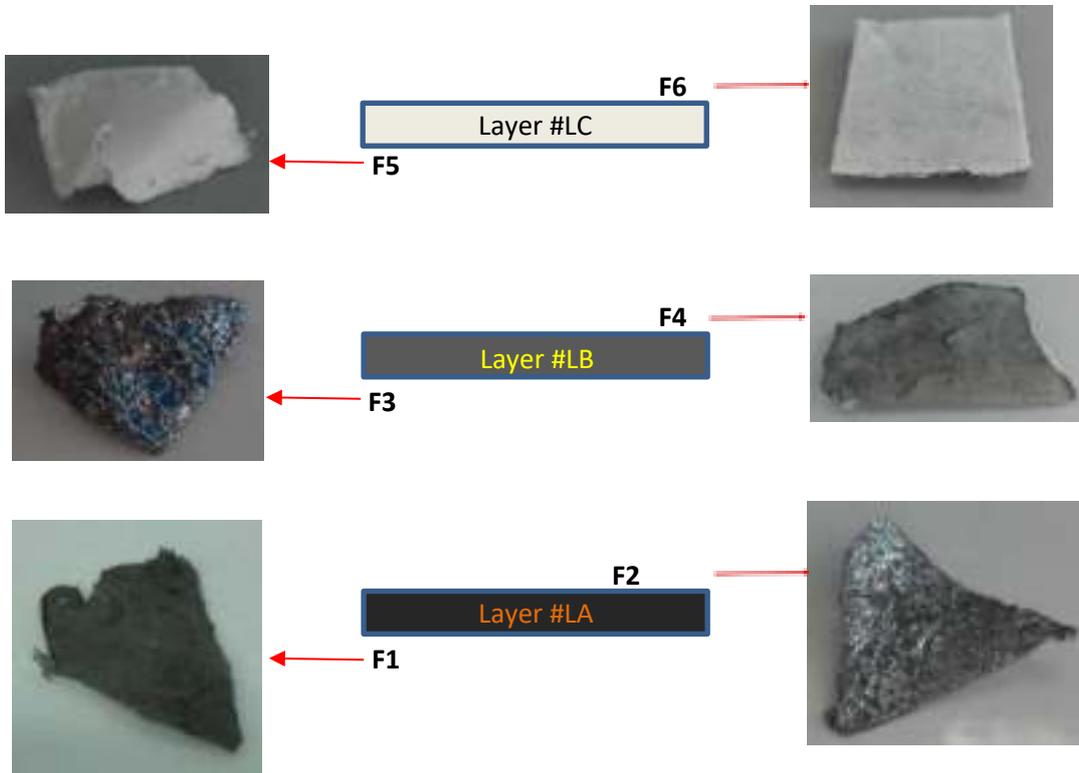


Figura 5. Nomenclatura attribuita alle facce dei tre layers in cui i frammenti sono stati scomposti meccanicamente.

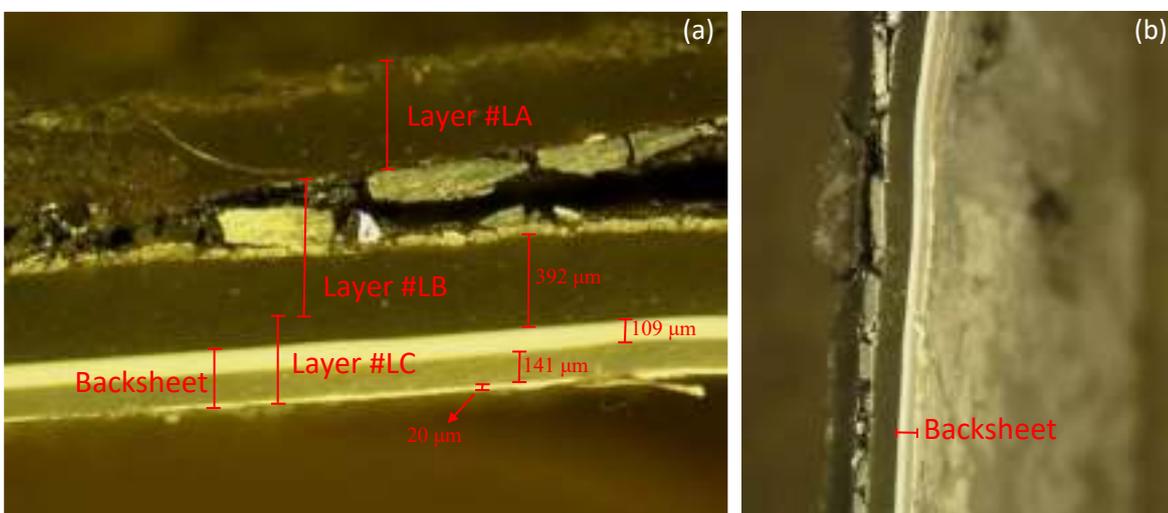


Figura 6. (a) Immagine al microscopio ottico della sezione laterale dei solar chips (b) L'immagine offre la sezione laterale del solar chip con un angolo di tilt che evidenzia il coating fluorurato esterno del backsheet Layer #LC) non più uniformemente adeso al backsheet per via della macinazione del pannello. Tale coating fluorurato ha funzione protettiva dalle intemperie.

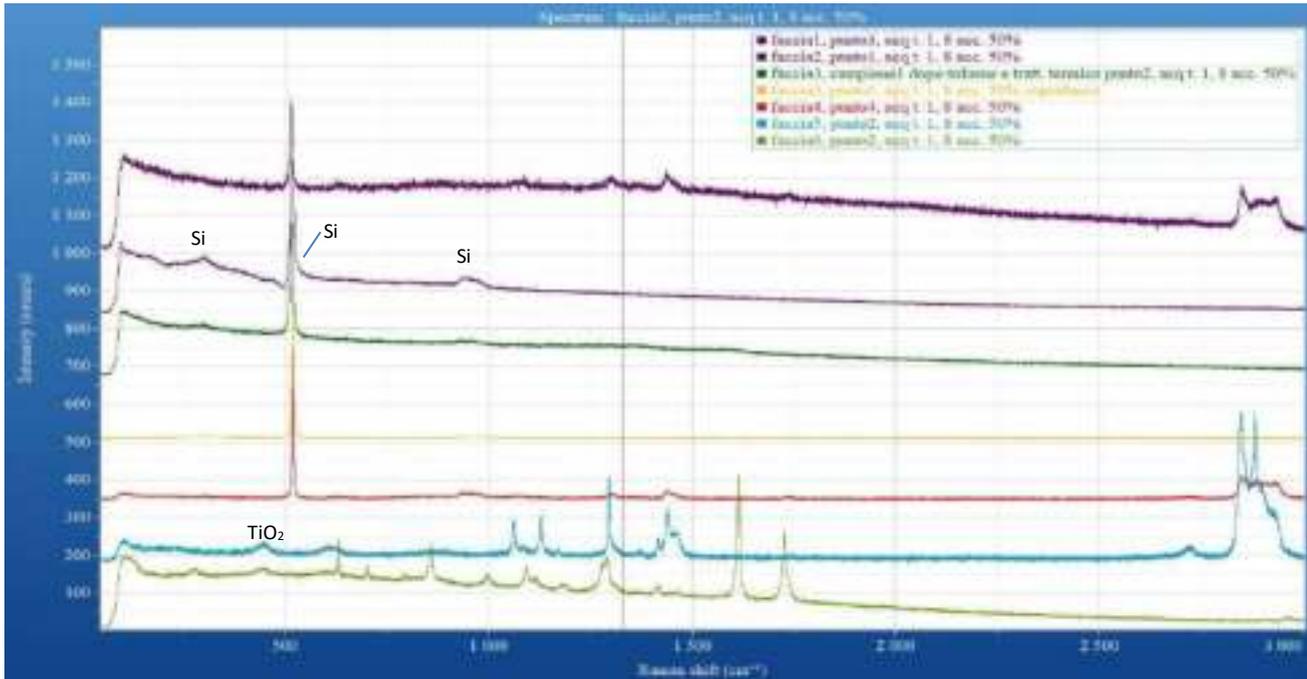


Figura 7. Spettri Raman su tutte le facce dei tre layers che compongono i solar chips.

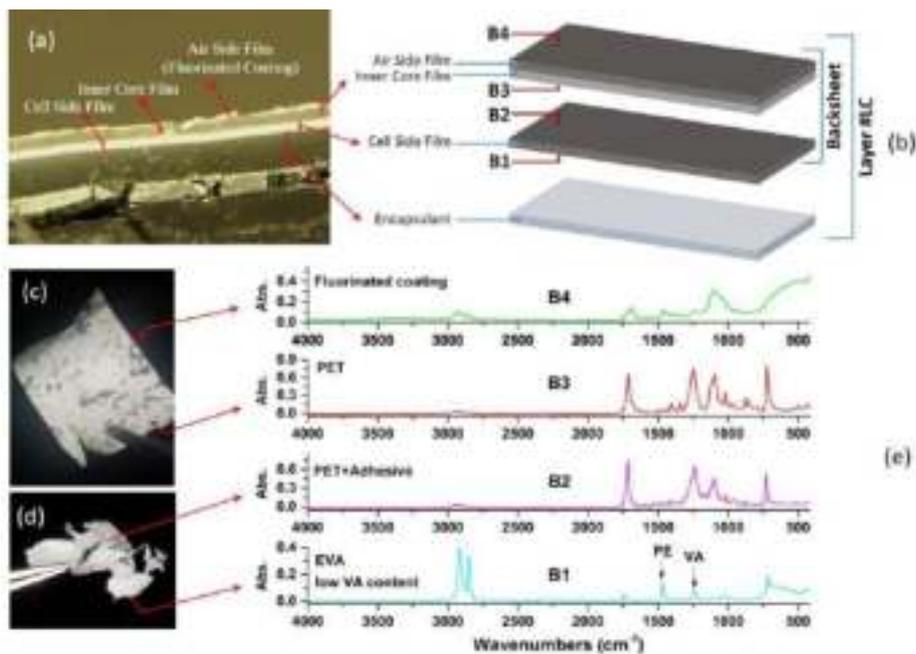


Figura 8. (a) Immagine al microscopio ottico della sezione laterale del *backsheet*. I tre strati costituenti il *layer* #LC sono evidenziati dalle frecce rosse. (b) Schema della delaminazione meccanica del *layer* #LC nei tre strati costituenti: lo strato dell'agente incapsulante (EVA), Cell Side Film (fotografato in (d)) e Inner Core Film ricoperto dall'Air Side Film (fotografato in (c)). (e) Spettri FTIR-ATR relativi a ciascuna faccia dei due strati mostrati rispettivamente in (c) e (d).

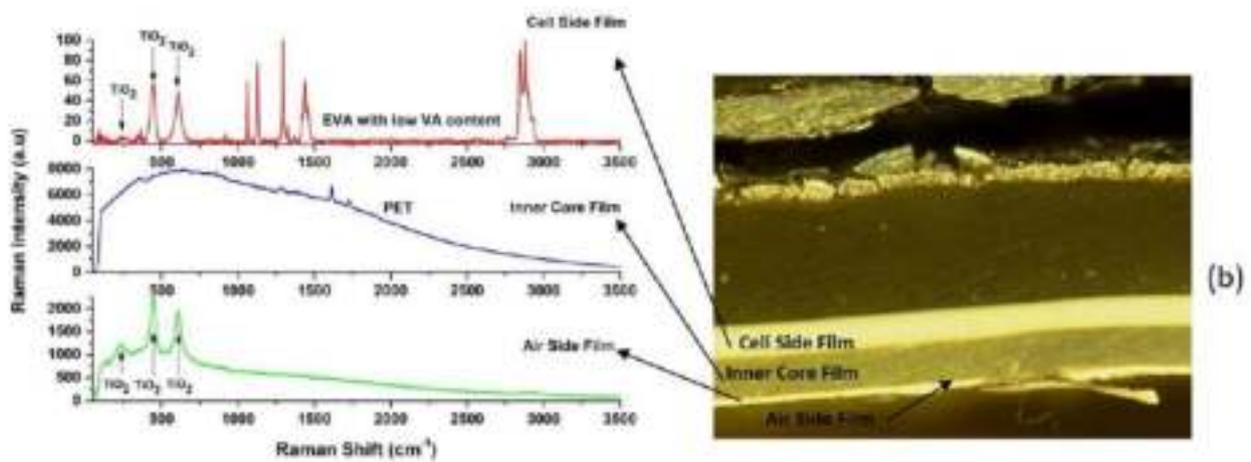
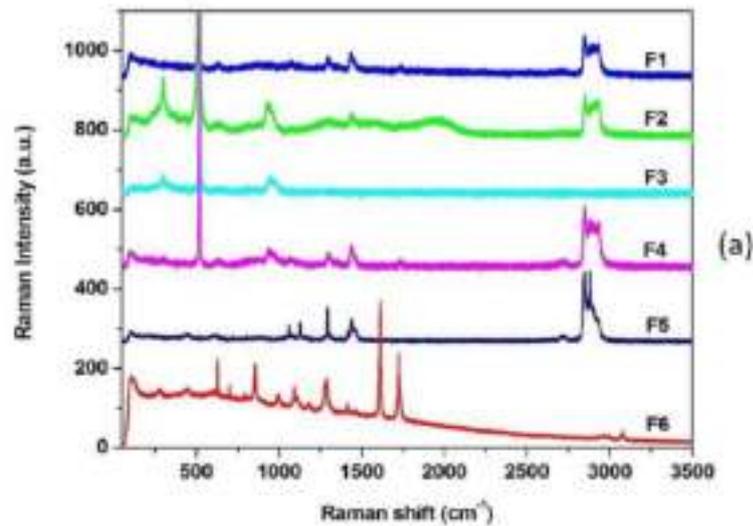


Figura 9. (a) Spettri Raman ottenuti su ciascuna faccia dei tre strati in cui i solar chips sono stati delaminati (b) Spettri Raman ottenuti in cross section sui tre strati costituenti il backsheet.

Il riquadro (b) di Fig. 9 mostra gli spettri Raman ottenuti in cross section in corrispondenza di ciascuno dei tre strati costituenti il backsheet. Si noti per il Cell Side Film e l'Air Side Film la presenza del pigmento di TiO_2 che serve a rendere bianco il backsheet per aumentarne la riflettanza. In tal modo la luce che si insinua tra i diversi moduli del pannello può essere riflessa ed essere quindi nuovamente assorbita dalla cella, aumentando di conseguenza l'efficienza di conversione di energia solare in energia elettrica del pannello fotovoltaico [13-15].

3.2 Caratterizzazione dei solar chips mediante Microscopia Elettronica Scansione (SEM) e Microanalisi EDS

Per l'analisi della struttura e della morfologia dei frammenti è stato utilizzato un Microscopio Elettronico a Scansione ad emissione di campo e sorgente Schottky ZEISS Merlin® con colonna GEMINI II e beam-booster per tensioni di accelerazione tra 0.05 e 30 kV. La migliore risoluzione è pari a 0.8 nm. Il microscopio è dotato di due rilevatori per gli elettroni secondari (SE) uno in lens e uno in camera e due rivelatori per gli elettroni retro-diffusi (BSE) a quattro settori e per bassi angoli e di sistema di charge compensator e sample cleaning. Lo stesso è corredato di un sistema di microanalisi a dispersione di energia (EDS) della BRUKER, con rivelatore da 30 mm² e risoluzione di 129 eV, e può condurre analisi puntuali, su aree selezionate e mappature. La Fig. 10 mostra una microfotografia in sezione trasversale del backsheet. Le analisi EDS sono

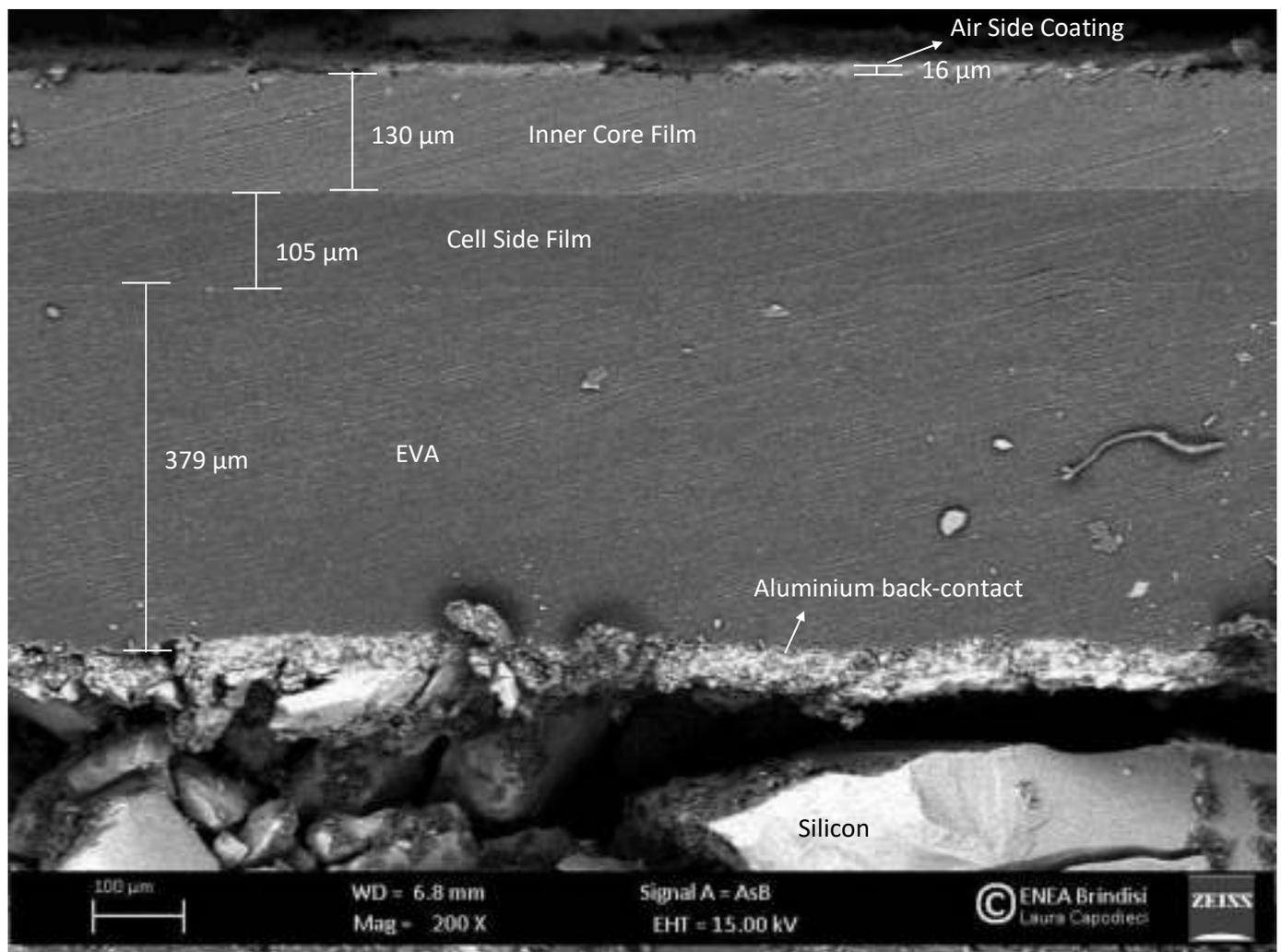


Figura 10. Micrografia SEM della sezione trasversale del backsheet. Lo strato di silicio e il contatto posteriore in alluminio sono visibili nella parte inferiore dell'immagine.

state raccolte su ognuno dei tre layer che formano il backsheet (Tab. 2). La microanalisi ha rivelato una diversa composizione chimica dei tre strati. Come si può notare in Tab. 2, l'abbondanza di carbonio e ossigeno è da ascrivere alla natura polimerica degli strati. Il contenuto di titanio nel Cell Side Film così come nell'Air Side Coating è dovuto alla presenza del pigmento bianco di titania. La presenza di F e Cl nell'Air Side Coating fa dedurre che il polimero sia a base di CTFE, come confermato dallo spettro FTIR ottenuto sulla faccia B4 (Fig. 8e). La presenza di alluminio e silicio negli strati del backsheet può essere attribuita alla triturazione del pannello fotovoltaico che ha provocato un rimescolamento dei materiali sulla superficie degli scarti, nonché al taglio trasversale del campione che potrebbe aver trascinato materiale lungo la sezione.

Tabella 2. Analisi della composizione chimica quantitativa standard-less tramite EDS, sui tre strati che formano il backsheet.

Element (Norm Wt%)	C	O	Si	Al	Na	Mg	F	Cl	Ca	Ti
Cell side Film	93.52	5.80	0.03			0.01				0.64
Inner Core Film	78.15	17.85	0.08	3.63				0.29		
Air side Film	45.80	27.33	4.14	1.19	0.09		9.64	1.86	0.18	9.77

3.3 Analisi composizionale mediante analisi termiche

L'identificazione dei materiali nei frammenti di pannelli fotovoltaici è stata supportata anche da analisi termiche. In particolare, le misurazioni DSC sono state eseguite mediante un calorimetro DSC dedicato (Discovery DSC) della TA Instruments. Le misure DSC sono state effettuate su campioni del peso di circa 10 mg, sottoponendoli ad un ciclo di riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento, nell'intervallo di temperatura da -75 a 275 °C, in atmosfera inerte alla velocità di 10 °C min⁻¹.

In Fig. 11 sono mostrate le curve DSC registrate durante la seconda rampa di riscaldamento sull'intero frammento (curva rossa) e sui due strati polimerici #LA (curva blu) e #LC (curva verde) che formano il frammento. In particolare, la curva verde è caratterizzata da un picco di fusione endotermico a circa 254 °C, caratteristico del PET come riportato in letteratura [16], mentre il picco endotermico che compare a 110 °C è da attribuire alla presenza di EVA a bassissimo contenuto di VA, costituito principalmente da segmenti di catena più lunghi di etilene [17]. La curva blu in Fig. 11 è la tipica curva DSC per il copolimero EVA poiché è caratterizzata da un fenomeno di transizione vetrosa nell'intervallo di temperatura da -50 °C a -40 °C e da un picco endotermico a una temperatura di 60 °C dovuto al processo di fusione [18, 19]. La curva rossa relativa all'intero frammento sembra contenere i picchi presenti su entrambe le curve (blu e verde) relative agli strati #LA e #LC; quindi, è possibile dedurre che l'intero frammento contiene PET, EVA a basso contenuto di VA e l'incapsulante copolimero EVA.

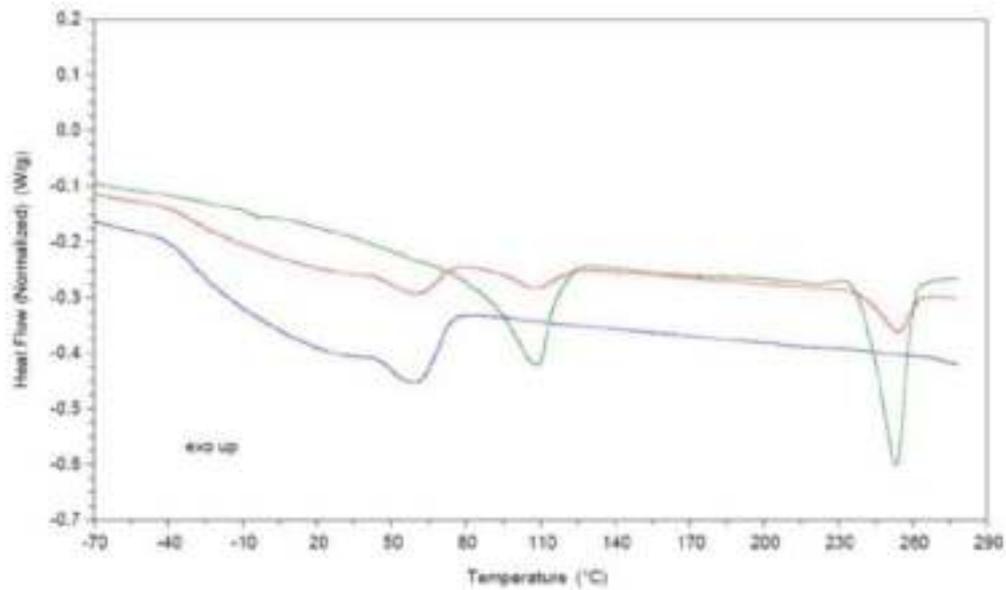


Figura 11. Segnali DSC acquisiti sull'intero frammento (curva rossa) e sui singoli strati polimerici: Layer #LA (curva blu) e Layer #LC (curva verde).

3.3 Ricostruzione della struttura originale del pannello PV

Le caratterizzazioni eseguite hanno consentito di ricostruire la struttura dei solar chips e quindi dei pannelli di partenza che risultavano così costituiti (Fig. 12): vetro di protezione/EVA (agente incapsulante)/strato antiriflesso (SiN)/silicio con piste conduttive in Ag/*back-contact* in Al/EVA (agente incapsulante)/EVA a basso contenuto di VA additivata con TiO₂/PET/coating fluorurato additivato con TiO₂. Occorre notare che il Layer #LC (*backsheet*) può assumere differente struttura e composizione nei pannelli in commercio (<https://www.ensolar.com/pv/backsheet>). Tale variabilità può ripercuotersi sulla composizione della polvere ottenuta da pirolisi/carbonizzazione dei solar chips, per cui il processo di vagliatura e macinazione ottimizzato in questa prima fase (LA2.5 Mission Innovation IEMAP) per la tipologia di solar chips mostrata in Fig. 1, è stato replicato in seguito (LA2.7/2.9 Mission Innovation IEMAP) a partire da più tipologie di pannelli aventi struttura composizionale differente. In tal modo verrà studiata la variabilità della composizione chimica della polvere finale in funzione della struttura dei pannelli di partenza. Un metodo per ridurre la variabilità composizionale della polvere di silicio potrebbe consistere nell'asportazione del *backsheet* per via termo-meccanica in connessione con le LA4.4/4.5 e 4.6, oppure per via chimica, utilizzando solventi organici o acquosi.

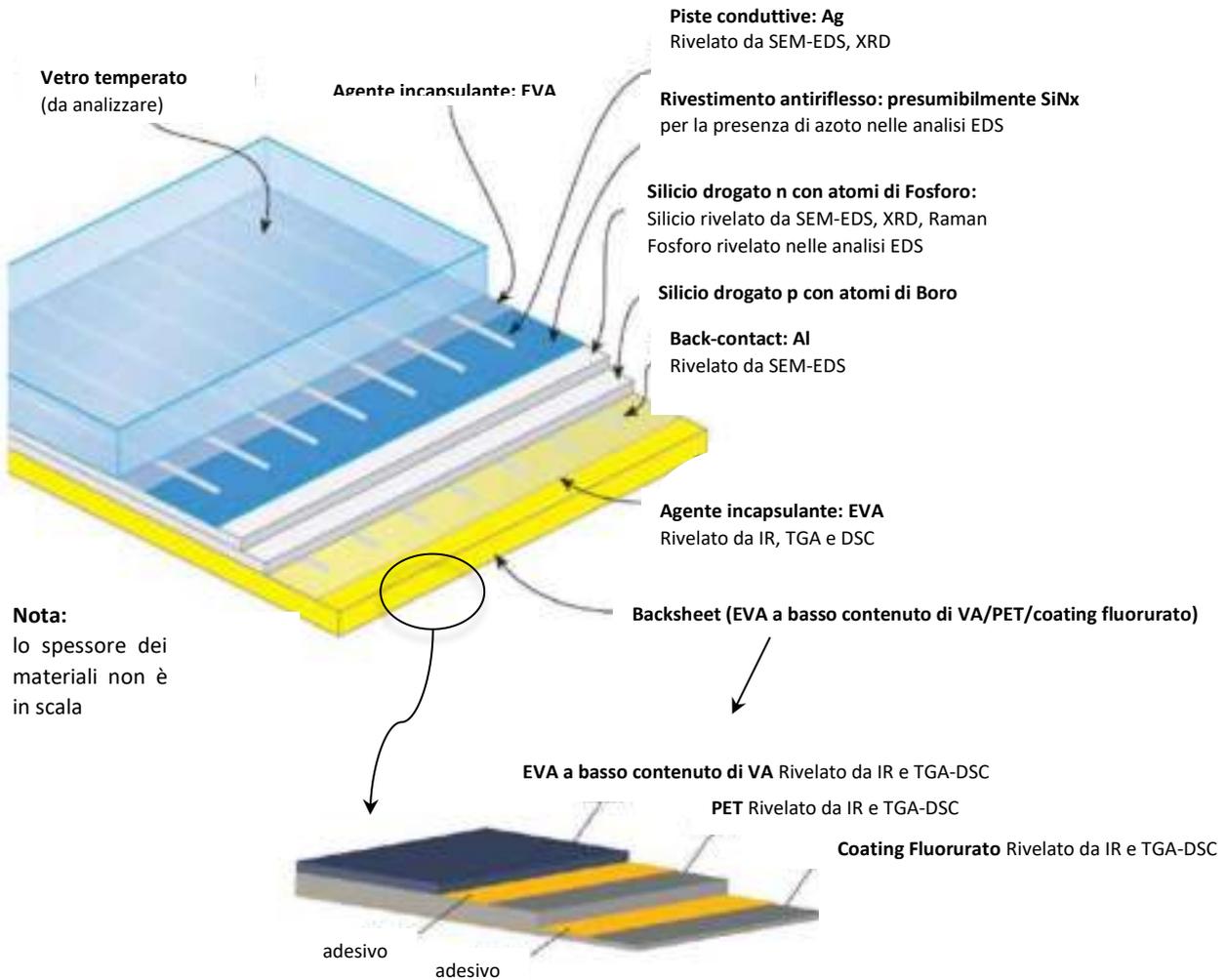


Figura 12. Anatomia del modulo PV, ricostruita a partire dalle analisi chimico-fisiche effettuate sui frammenti.

4 Recupero del silicio mediante trattamenti termici

4.1 Analisi termo-gravimetrica dei “solar chips”

Per individuare gli intervalli di temperatura in cui effettuare la calcinazione dei chips fotovoltaici finalizzata al recupero di silicio, sul materiale denominato “frammento totale” sono state condotte due misure termo-gravimetriche in due diverse atmosfere di analisi: aria ed argon. Dal confronto delle curve TGA risulta che il fenomeno degradativo del “frammento totale” si conclude in atmosfera inerte alla temperatura di 500°C con un residuo del 33%, mentre in aria il processo di combustione termina alla T di 550°C con un residuo del 29% (Fig. 13). Occorre tuttavia notare che il valore del residuo dipende fortemente dal particolare frammento scelto per l’analisi: la percentuale in massa della componente polimerica può infatti variare da frammento a frammento. Successivamente, sulla base delle misure TGA, è stato effettuato un trattamento di pirolisi in atmosfera di Argon a 600 °C per 1 ora. Le polveri residue delle misure TGA in aria **#P1** e in atmosfera di argon **#P2** sono state analizzate al Raman e in ATR.

Successivamente, sulla base delle misure TGA, sono state effettuate due tipologie di trattamento termico di solar chips in stufa:

Carbonizzazione in aria a 600 °C per 1 ora in aria: polvere **#P3**

Pirolisi in atmosfera di Argon a 600 °C per 1 ora: polvere **#P4**

I campioni di polvere analizzati sono quindi quelli riportati in Tab. 3.

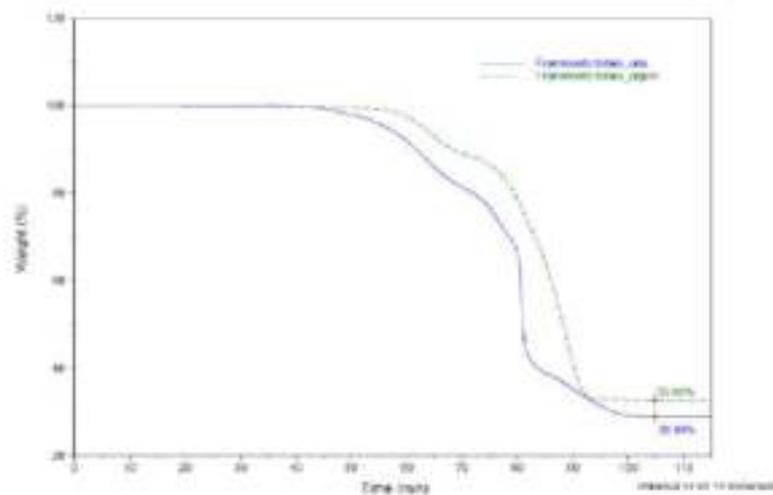


Figura 13. Misure termo-gravimetriche su solar chips in atmosfera di argon e in aria.

Tabella 3 Campioni di polvere ottenuti da solar chips sottoposti a differenti trattamenti

Campione	Processo	Parametri di processo
#P1	Residuo TGA in aria	Riscaldamento controllato in aria alla velocità di 5 °C/min nell'intervallo di temperatura 25-600 °C e poi isoterma a 600 °C per 1 ora
#P2	Residuo TGA in atmosfera di argon	Riscaldamento controllato in argon alla velocità di 5 °C/min nell'intervallo di temperatura 25-600 °C e poi isoterma a 600 °C per 1 ora
#P3	Carbonizzazione in aria	Temperatura costante 600 °C per 1 ora in aria
#P4	Pirolisi in atmosfera di argon	Temperatura costante 600 °C per 1 ora in argon con rampa da 5 °C/min

4.2 Analisi dei residui dei trattamenti termici effettuati sui "solar chips"

4.2.1 Spettroscopia IR

Per un'analisi veloce di tipo composizionale delle polveri residue, sono state effettuate misure FTIR. Allo scopo di indagare la composizione superficiale dei grani, dove con più probabilità potevano essere rimasti residui del backsheet di alluminio ossidato, dell'ossido di silicio o dell'antiriflesso di nitruro di silicio, si è scelto di ottenere gli spettri di assorbimento IR mediante l'accessorio ATR (Attenuated Total Reflectance). Tale accessorio, che utilizza come cristallo ad alto indice di rifrazione (Internal Reflection Element, IRE) il diamante, consente di avere una profondità di penetrazione della radiazione nel materiale esaminato di soli 2 µm e permette quindi di ottenere informazioni sulla composizione chimica della superficie del materiale. Il cristallo ATR deve avere un indice di rifrazione superiore rispetto a quello del campione per far sì che l'onda elettromagnetica possa essere totalmente riflessa all'interfaccia cristallo-campione e l'onda evanescente penetri quindi nel campione. Tuttavia, il silicio ha un indice di rifrazione più elevato rispetto a quello del diamante. Per tale motivo non si verificano le condizioni di riflessione totale all'interfaccia diamante-silicio. La variazione dell'indice di rifrazione del silicio con la lunghezza d'onda determina una distorsione dello spettro di assorbimento del silicio, con il segnale di assorbanza che aumenta al diminuire del numero d'onda. Come è possibile notare in Fig. 14, dove sono riportati gli spettri di assorbimento IR per le quattro polveri analizzate, l'assenza dei picchi caratteristici delle componenti organiche, osservati sui solar chips prima dei processi di trattamento termico (Fig. 8e), dimostra che i processi di trattamento termico effettuati sono efficaci nell'eliminazione del PET e dell'EVA. Gli spettri ottenuti per le polveri residue analizzate sono infatti quelli tipici del silicio in modalità ATR. In Tab. 4 sono riportati i principali legami chimici presenti nelle polveri e le relative frequenze vibrazionali da letteratura. Risultano visibili i picchi relativi al legame Si-O a circa 1024, 1080 e 1200 cm⁻¹. Inoltre, la banda piccata a 923 cm⁻¹ potrebbe essere la convoluzione di più picchi (Al-O a 940 cm⁻¹, Si-N a 890 cm⁻¹, Si-O a 835 cm⁻¹). Lo stretching del legame Ti-O cade invece attorno a 690 cm⁻¹. Per i due campionamenti sulla polvere #P4 è possibile notare a circa 1400 cm⁻¹, 1580 e 1700 cm⁻¹ i picchi relativi al residuo carbonioso tipici della pirolisi di polimeri in atmosfera inerte. Per identificare i picchi da attribuire al solo residuo della pirolisi della parte polimerica dei

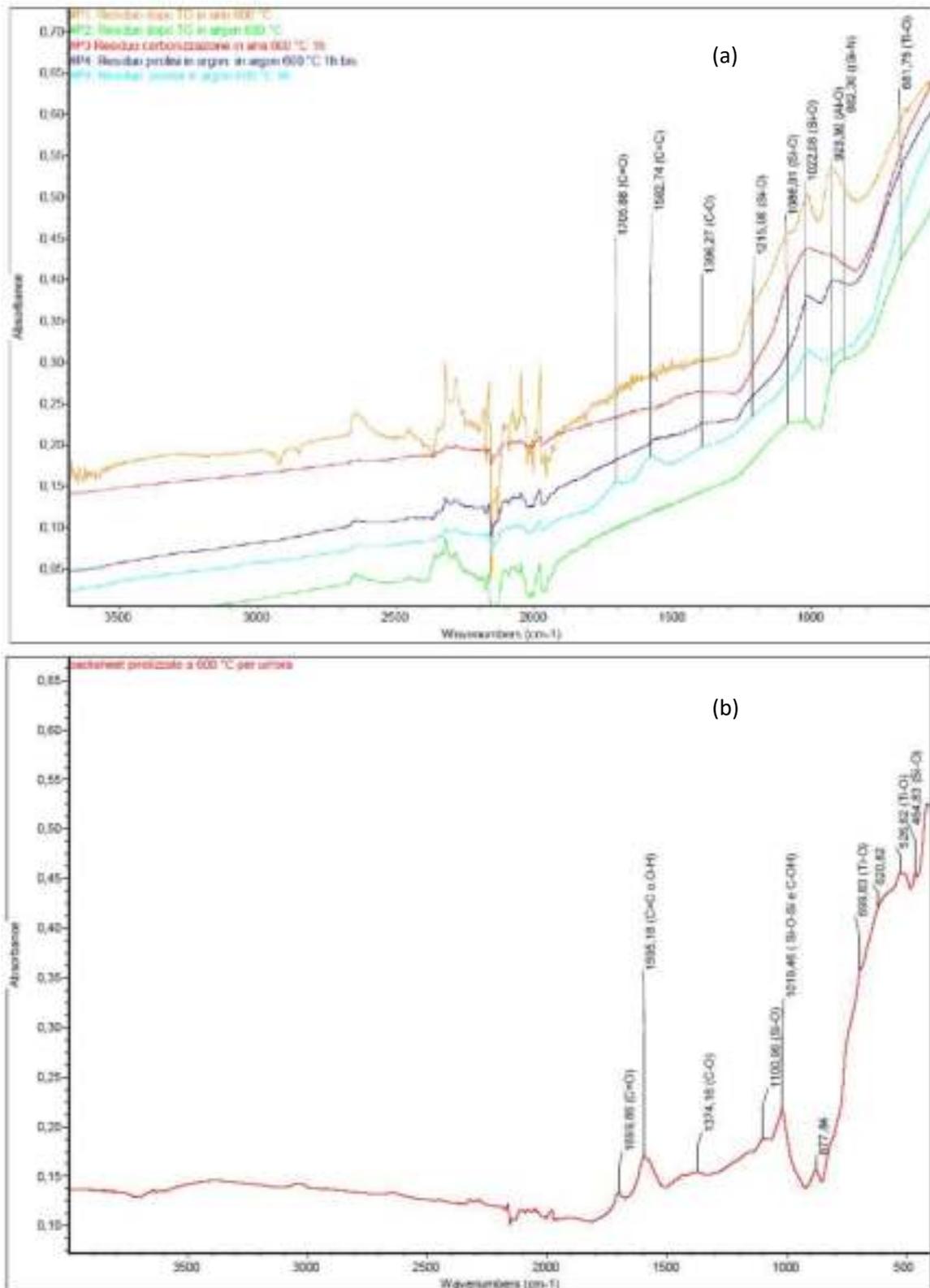


Figura 14. Spettri di assorbimento IR acquisiti in modalità ATR sulle polveri residue (a) e sul solo backsheet sottoposto a pirolisi in atmosfera di argon a 600 °C per un'ora (b).

frammenti PV, è stato registrato lo spettro del residuo della pirolisi a 600 °C per un'ora del solo backsheet (Fig. 14b). Come si può notare, oltre ai picchi del residuo carbonioso della pirolisi del PET, sono visibili i picchi relativi al TiO₂ usato come pigmento bianco per rendere riflettente il backsheet. Come si può notare

in Fig. 14(a), la banda dovuta all'ossidazione del silicio a circa 1022 cm^{-1} appare più intensa per il campione #P3/2 carbonizzato in aria.

Tabella 4. Principali legami chimici presenti nelle polveri e relative frequenze vibrazionali da letteratura.

Wavenumber (cm^{-1})	Legame	Referenza
460	Si-O	[20,21]
580-620	Si-O	[20,21]
600	BaSO ₄	[22]
637, 660–690	Si-Si	[21,23]
400-700	Ti-O	[24]
765	Ca-F	[25,26]
814	Si-O	[20,21]
832-890	Si-N	[20,27]
943	Al-O	[28]
970	Si-OH	[20,29]
1073, 1192	BaSO ₄	[22]
1080-1107	Si-O	[30]
1240	Si-O	[30]
420, 712, 873, 1393	CaCO ₃	[31, 32]
694, 878, 1409-1424	Na ₂ CO ₃	[33]

4.2.2 Spettroscopia Raman

Polvere #P1 residuo della TGA in aria

Gli spettri Raman, ottenuti in più punti dei grani di polvere, rivelano la presenza di silicio e TiO_2 . Non sono più visibili i picchi tipici del PET e dell'EVA che erano stati rivelati sulle facce 1, 4, 5 e 6 dei solar chips prima della carbonizzazione in aria (Fig. 9).

In particolare, mentre gli spettri relativi al silicio nei solar chips prima dei processi termici (Fig. 7) erano

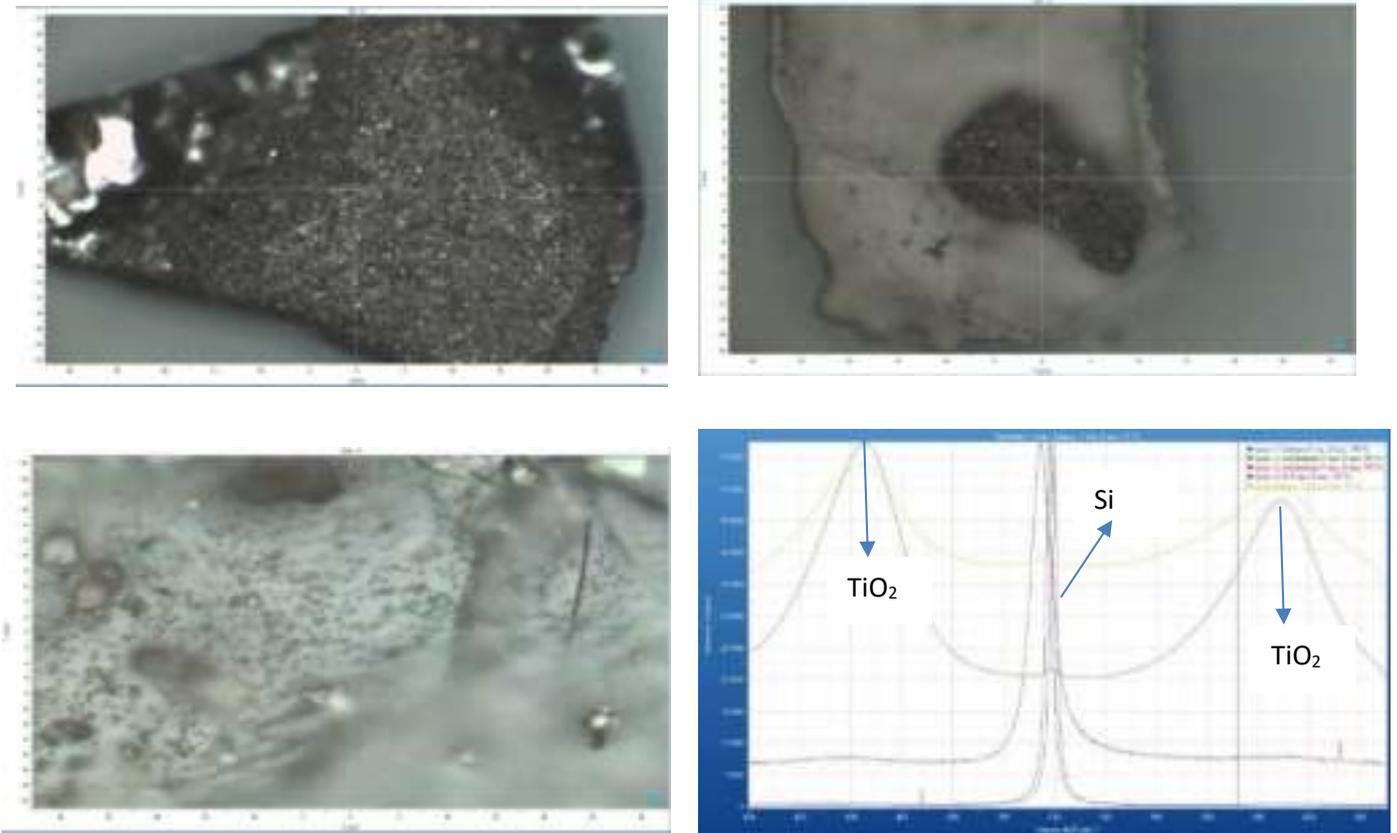


Fig. 15 Immagini acquisite al microscopio ottico confocale dei grani della polvere #P1 e spettri Raman acquisiti in modo puntuale.

quelli del silicio cristallino, che ha modi vibrazionali caratteristici che producono nello spettro Raman un picco posizionato a 300 cm^{-1} , un picco stretto e intenso a 520 cm^{-1} ed un *overtone* a 940 cm^{-1} (Fig.16) [34,35], nella polvere #P1 il picco a 520 cm^{-1} appare allargato e spostato a più bassi valori di shift Raman. Le distorsioni nel reticolo cristallino del silicio determinano infatti un cambiamento della forza di legame tra gli atomi, motivo per cui il silicio amorfo è caratterizzato da una banda a 480 cm^{-1} (Fig. 17) [36-38]. Il rapporto tra i picchi a 520 cm^{-1} e 480 cm^{-1} I_{520}/I_{480} viene spesso usato come indice di cristallinità del silicio [39]. Al diminuire dell'indice di cristallinità del silicio, viene spesso osservato uno shift del picco a 520 cm^{-1} ed il suo progressivo allargamento asimmetrico [40-44] come riportato in Fig. 17. La simmetria e l'elevata intensità del picco a 520 cm^{-1} osservato negli spettri di Fig. 7, prima del trattamento termico, confermano quindi l'elevato grado di cristallinità del silicio nei solar chips, mentre lo shift e l'allargamento del picco a 520 cm^{-1} in Fig. 15 dimostrano la perdita di cristallinità in alcuni punti della polvere in seguito al trattamento termico.

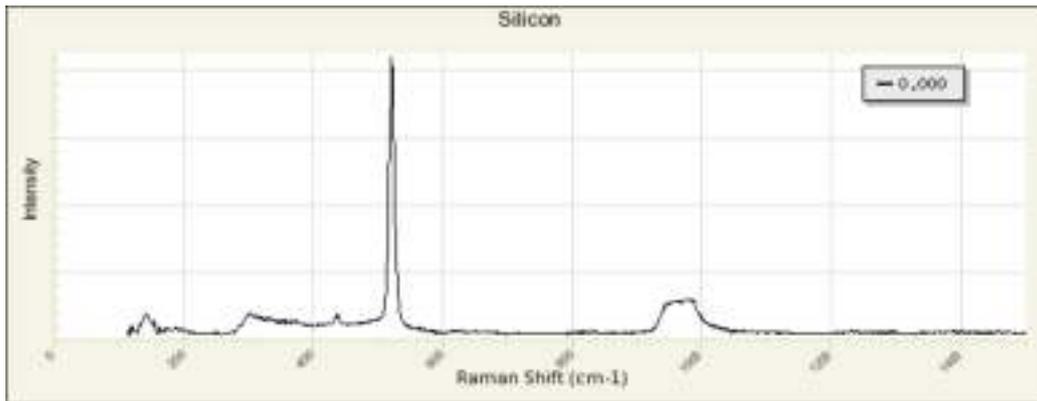


Figura 16. Spettro del silicio cristallino riportato nella libreria online <http://rruff.info/Silicon>.

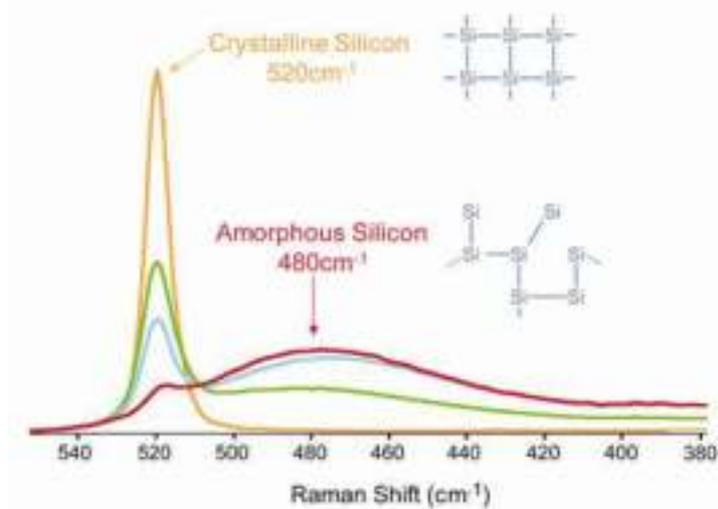


Figura 17. Cambiamento dello spettro Raman del silicio al variare dell'indice di cristallinità. La curva gialla si riferisce al silicio cristallino, mentre il grado di cristallinità diminuisce sempre più per la curva verde, per quella ciano e per la curva rossa (tratta da <https://www.semrock.com/green-photonics-raman-spectroscopy.aspx>).

Polvere #P2 residuo della TGA in argon

In Fig. 18 sono mostrati gli spettri relativi alle zone 4, 5 e 2 individuate sui grani di polvere e mostrate in Fig.19. Lo spettro ottenuto è quello del silicio. Tale risultato dimostra che dopo la pirolisi non ci sono più tracce della parte organica e il grado di cristallinità del silicio è rimasto inalterato nelle zone analizzate.

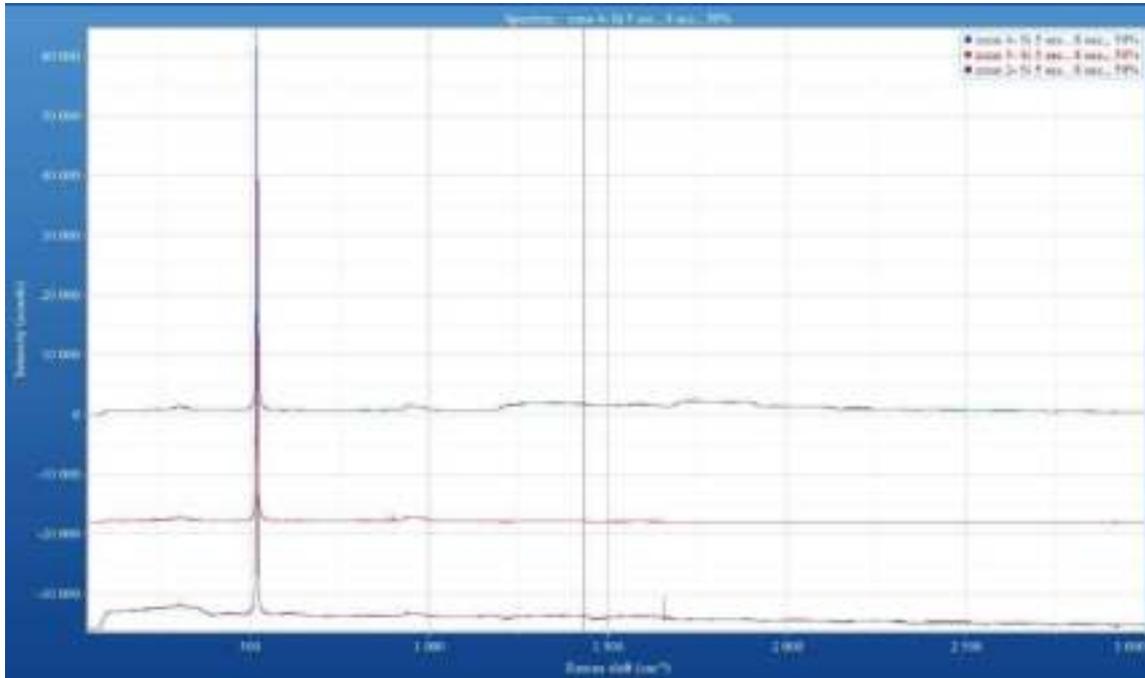


Figura 18. Spettri Raman corrispondenti alle zone individuate sui grani di polvere mostrate in Fig. 17.

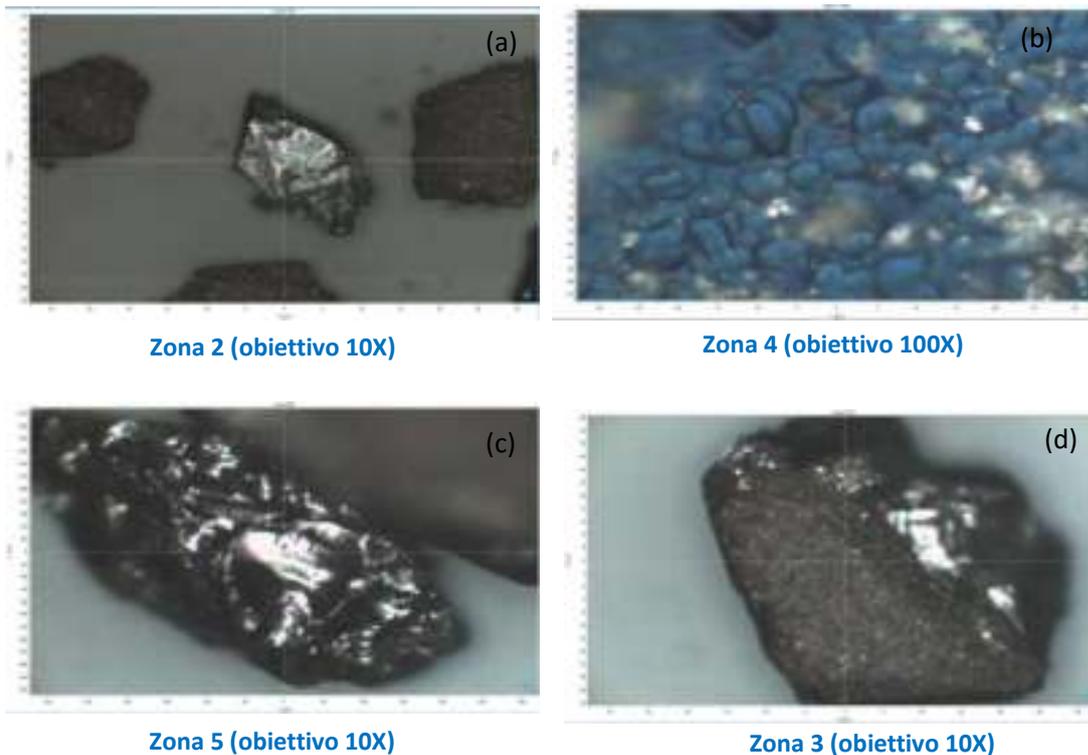


Figura 19. Zone del campione di polvere #P2 analizzate al micro-Raman.

Polvere #P3 residuo del trattamento in aria a 600 °C per 1 ora

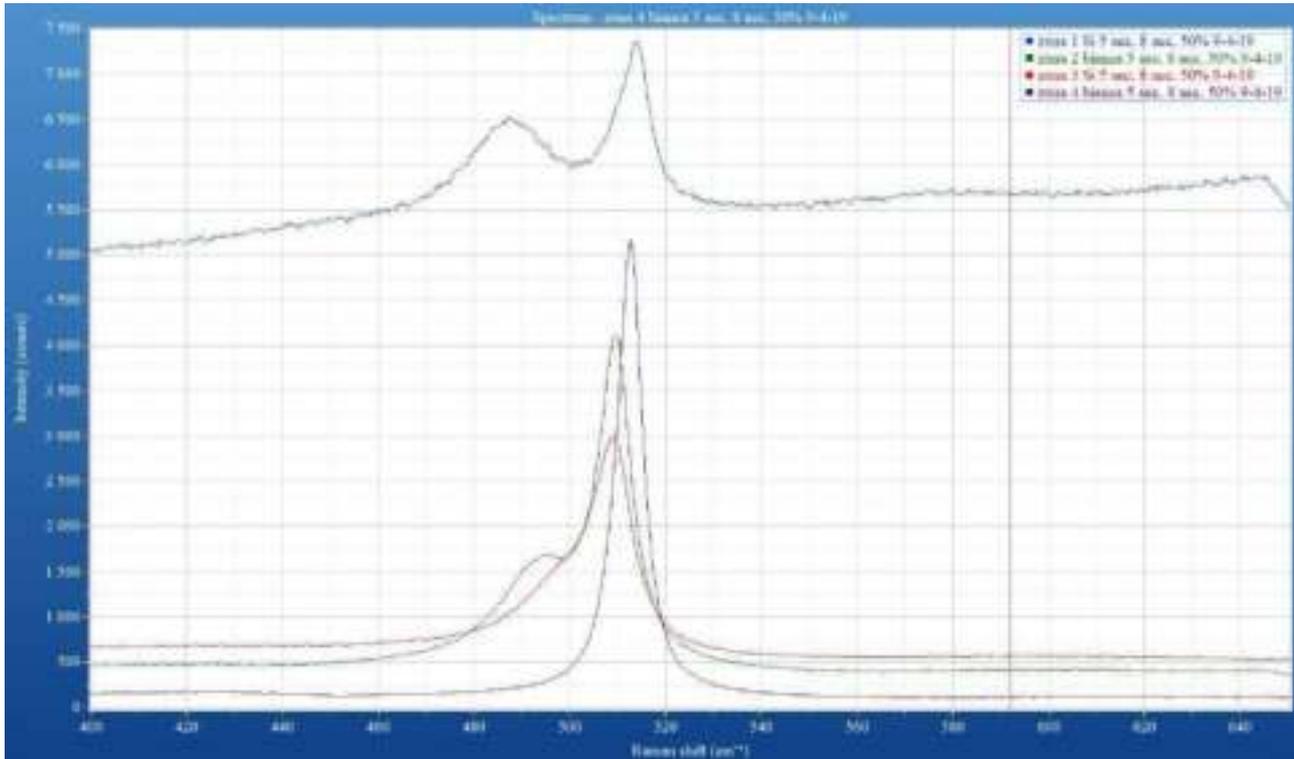


Fig. 20 Spettri Raman in più punti dei grani di polvere.

Come si può notare in Fig. 20, nelle zone analizzate il picco relativo al silicio, tipicamente posizionato a 520 cm^{-1} per il silicio cristallino, appare spostato verso più bassi valori dello shift Raman. Inoltre, l'abbassamento e il contemporaneo allargamento del picco a 510 cm^{-1} assieme alla comparsa della banda a 480 cm^{-1} dimostrano la perdita di cristallinità del silicio in seguito al trattamento termico.

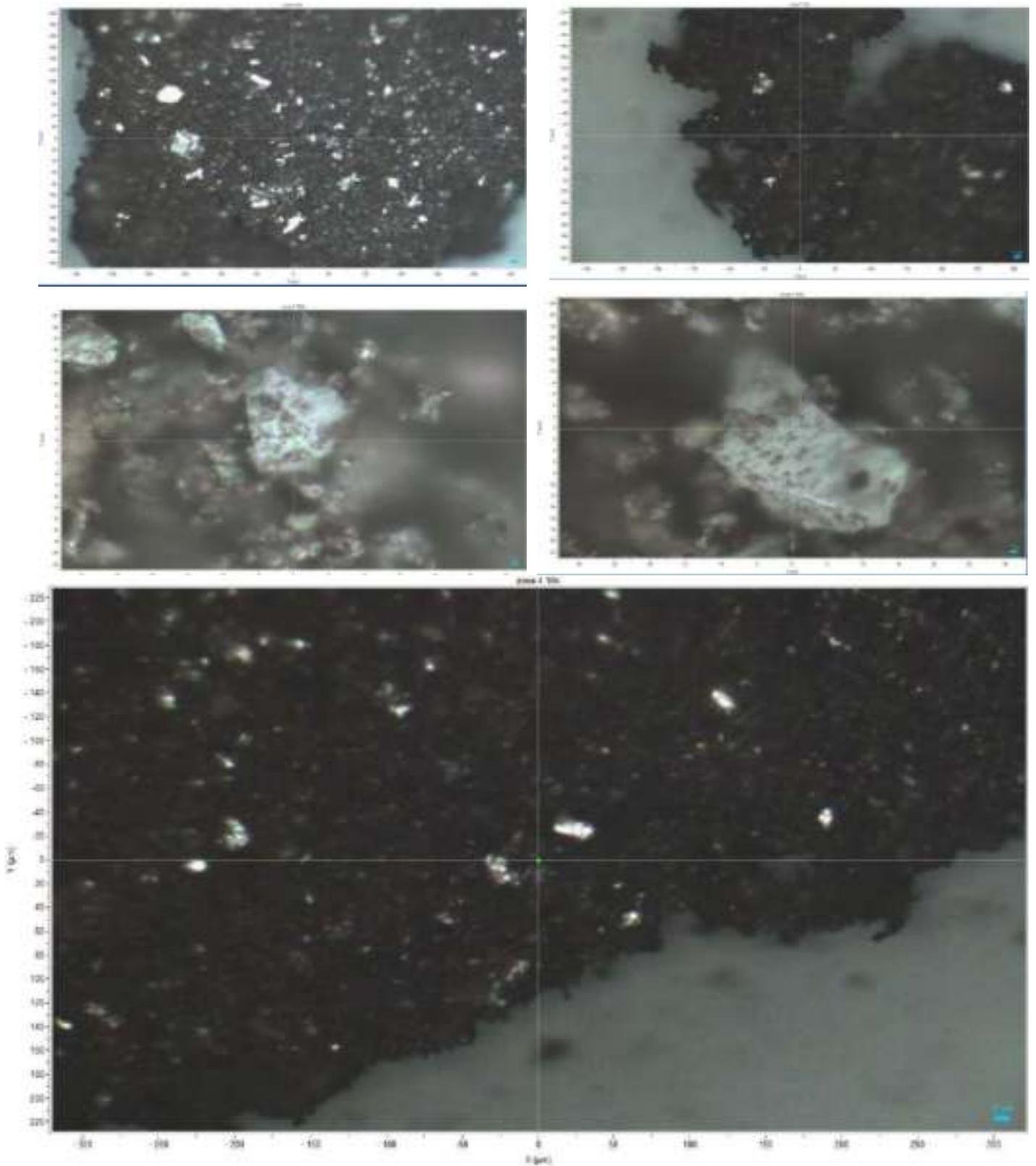


Figura 21. Aree su cui sono stati acquisiti gli spettri Raman di Fig. 20.

Polvere #P4 residuo del trattamento in argon a 600 °C per 1 ora

In Fig. 22 sono riportati gli spettri Raman ottenuti in più zone dei grani della polvere #P4. Le immagini delle aree analizzate, ottenute al microscopio ottico confocale, sono riportate in Fig.23 e 24. Analogamente a quanto osservato per la polvere #P3, l'abbassamento e il contemporaneo allargamento del picco del silicio a 520 cm⁻¹ assieme alla comparsa della banda a 480 cm⁻¹ dimostrano la perdita di cristallinità del silicio in seguito al trattamento termico. Tuttavia, il grado di amorfizzazione sembra essere più marcato per la polvere #P3/2 carbonizzata in aria rispetto al campione #P4/2 pirolizzata in Argon, probabilmente anche a causa di effetti ossidativi superficiali che avvengono durante il trattamento termico in aria.

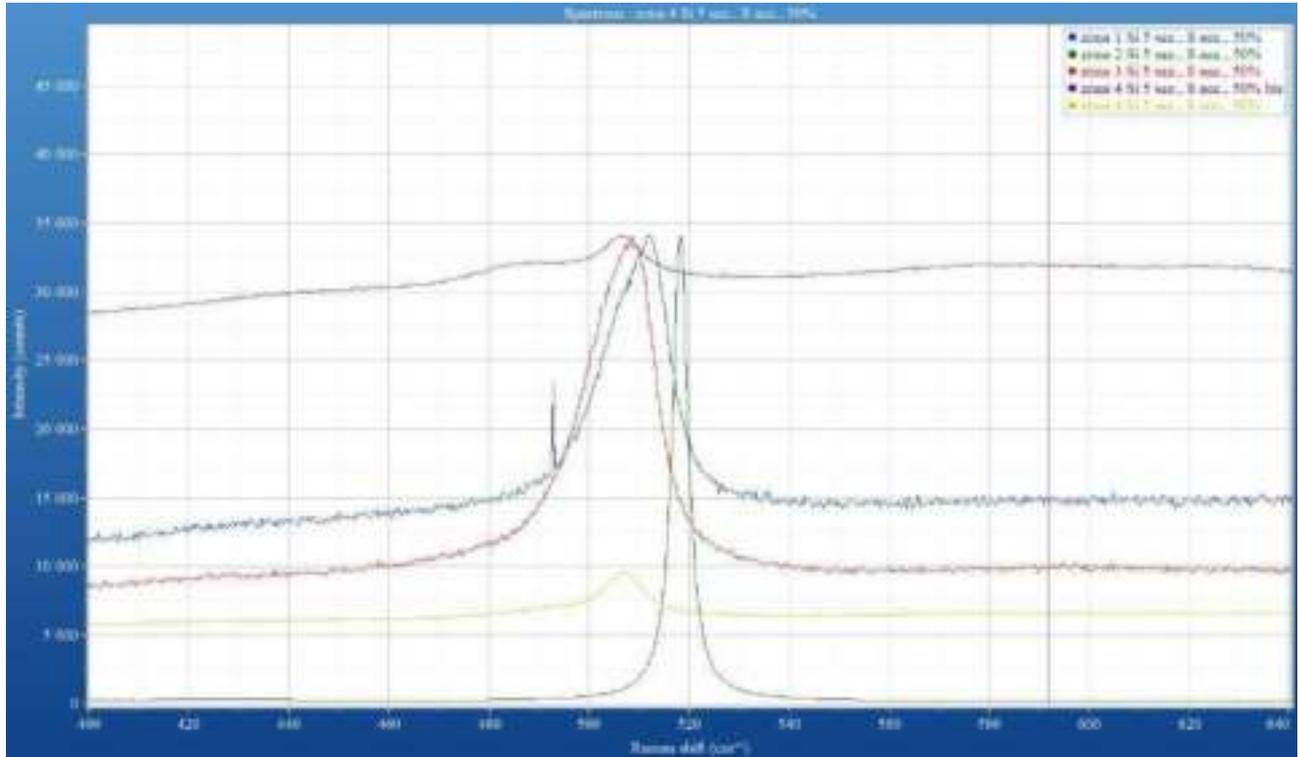


Figura 22. Spettri Raman in più zone dei grani della polvere #P4.

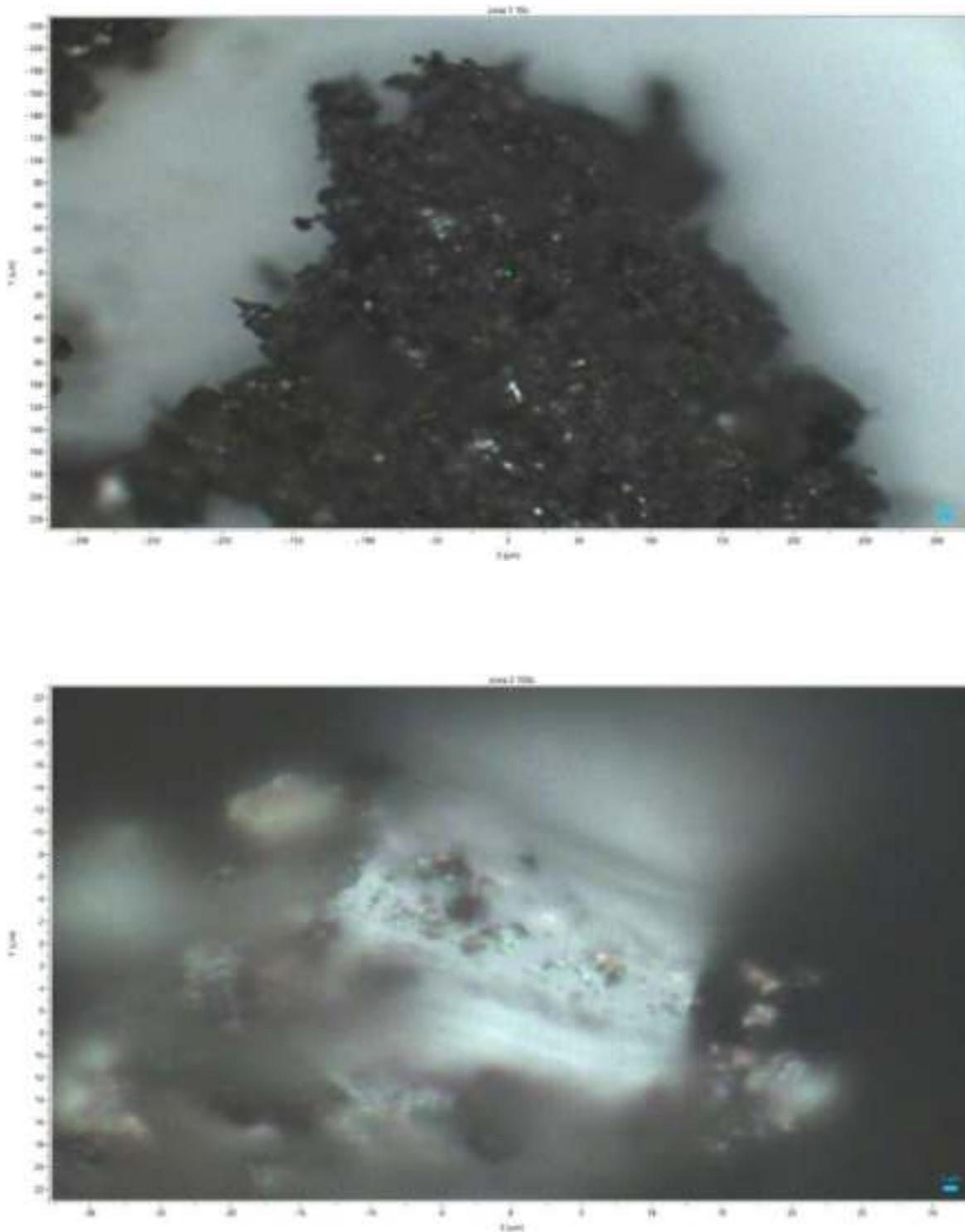


Figura 23 Zone 1 e 2 dei grani di polvere a cui si riferiscono i relativi spettri di Fig. 22.

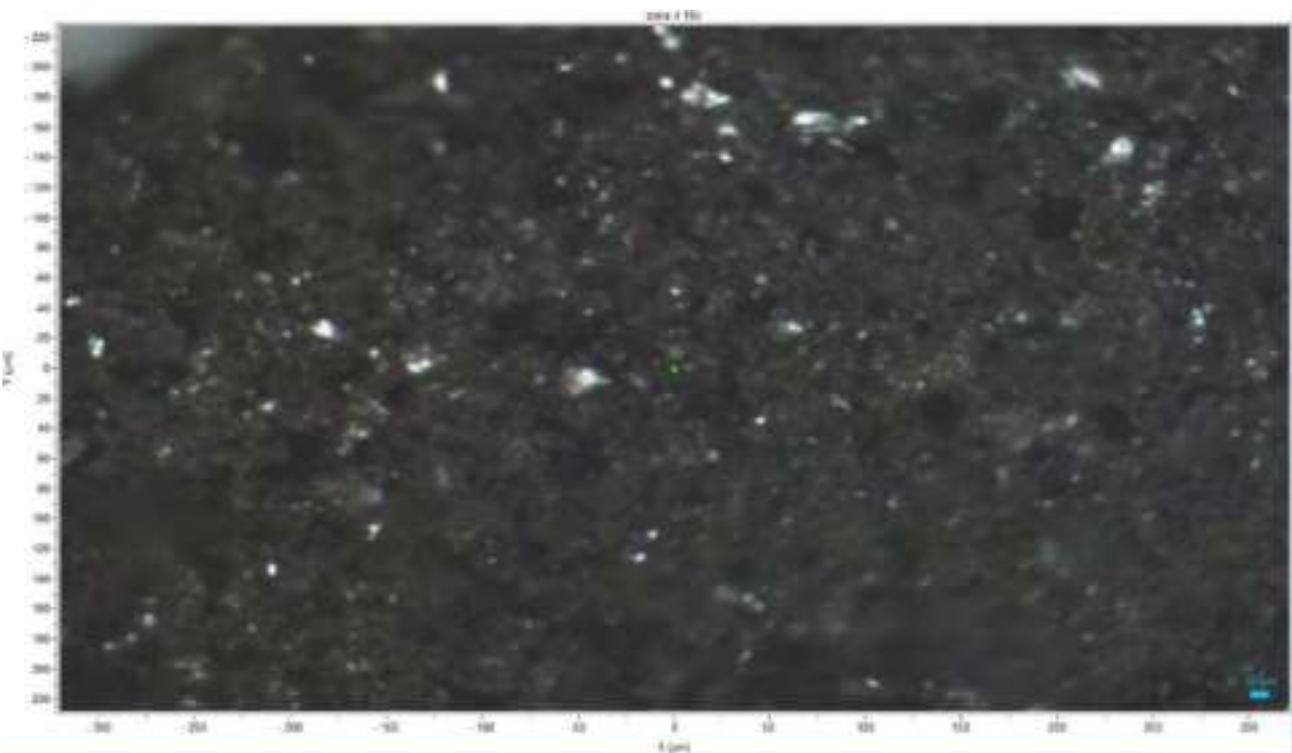
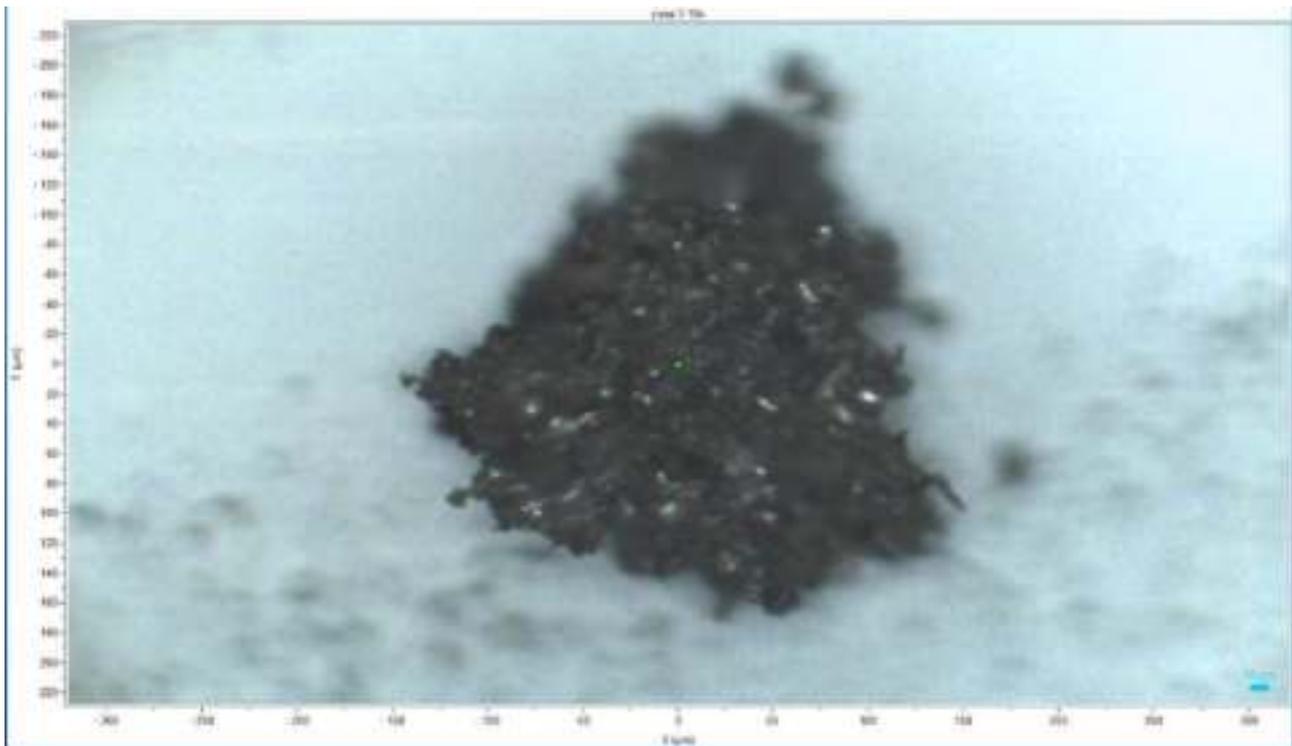


Figura 24. Zone 3 e 4 dei grani di polvere a cui si riferiscono i relativi spettri di Fig. 22.

5 Macinazione della polvere ottenuta dai trattamenti termici

5.1 Macinazione e analisi granulometrica della polvere #P3

Il residuo del trattamento termico in aria a 600°C per 1 ora denominato #P3 è stato sottoposto a prove di macinazione e successive misure di granulometria con l'obiettivo di ridurre le dimensioni della polvere sotto il micron per renderla idonea al riuso come materiale anodico nelle batterie a ioni di litio.

In Fig. 25 (a) è riportata la distribuzione granulometrica iniziale della polvere P3. Come si può notare, la distribuzione in dimensioni è bimodale ed è evidente la presenza di due picchi: uno attorno a 0.8 μm e l'altro attorno ai 20 μm .

La polvere #P3 è stata successivamente sottoposta a cicli di macinazione all'interno di un Centrifugal Ball Mills mod. S1 RETSCH, un apparato estremamente versatile dato il limitato dispendio energetico per il suo utilizzo e per i ridotti tempi di processamento dei più disparati materiali: metallici, ceramici, organici e farmaceutici.

Il processo di *comminuzione*, ossia di riduzione delle dimensioni delle particelle, è avvenuto inserendo il campione all'interno di una giara in presenza di appropriate sfere; il tutto è stato poi posto in rotazione (intorno al suo asse) ad una velocità costante di 55 rpm (range di velocità dello strumento tra 0 e 530 rpm).

La riduzione delle dimensioni usando questo sistema avviene normalmente grazie agli impatti ad alta energia tra le sfere (il cui movimento è dovuto alla forza centrifuga), le pareti della giara e le particelle di polvere da macinare che tipicamente ricoprono le superficie di sfere e giara.

A causa del ridotto quantitativo da processare, la polvere #P3 è stata macinata all'interno di una giara per piccoli volumi (50 ml) con biglie di diametro da 10 mm, il materiale costituente la giara e le sfere è stato il corindone sinterizzato (99.7% Al_2O_3). Il materiale costituente giara e biglie è stato scelto di durezza adeguata al tipo di materiale da macinare.

Il ciclo di macinazione è stato frazionato in tempi variabili tra 10-15 minuti per un totale di 1 ora e 45 minuti con lo scopo di evitare eventuale surriscaldamento del campione, e alla fine di ogni ciclo, una piccola frazione di esso è stata prelevata per la misurazione della dimensione dei grani mediante Granulometro Laser Malvern Master Sizer E.

Il Malvern Master Sizer E utilizza per la determinazione delle dimensioni delle particelle la tecnica del Laser Light Scattering, una tecnica versatile che permette di misurare la struttura dimensionale di una fase di un materiale all'interno di un'altra purché questa sia otticamente distinta dall'altra e il mezzo in cui è dispersa sia trasparente alla lunghezza d'onda del laser.

Ciò significa in pratica che l'indice di rifrazione del materiale deve essere differente dall'indice di rifrazione del mezzo in cui esso è disperso.

La preparazione del campione per questo tipo di analisi rappresenta uno step particolarmente importante per ottenere risultati accurati e riproducibili. Bisogna assicurarsi, infatti, che il campione prelevato per la misura di granulometria sia rappresentativo del materiale che si desidera misurare e valutare le sue condizioni di dispersione nel mezzo liquido scelto.

La polvere ricavata quindi dopo ogni ciclo di macinazione è stata dispersa in acqua e sonicata ad immersione per circa 10 min. prima di essere analizzata al granulometro.

Successivamente è stata scelta la lente di misura per la misura di granulometria. Tale lente può avere lunghezza focale variabile tra 45 e 300 mm per coprire un range di granulometria variabile tra 0.1 e 600 micron. Nelle misure è stata utilizzata la lente intermedia avente distanza focale da 100 mm per un range di granulometria variabile tra 0.5 e 180 micron. Sono stati quindi inseriti nel software l'indice di rifrazione del materiale in esame e del mezzo disperdente. L'indice di rifrazione utilizzato per la polvere in esame, essendo prevalentemente a base di Si, è stato 4.20 e l'indice di rifrazione utilizzato per il mezzo disperdente, ossia l'acqua, è stato 1.33. Dopo aver inserito questi dati, lo strumento ha utilizzato un modello ottico di luce diffusa per risalire alle dimensioni delle particelle.

Lo strumento ha registrato una preliminare misura di *background*, ossia lo scattering dovuto ai componenti ottici e al mezzo disperdente come rumore elettronico, che è stato poi automaticamente sottratto dalla misura del campione prima delle analisi.

Dopo l'acquisizione di varie curve granulometriche fatte su ogni frazione di campione prelevato, si è preferito rimuovere la frazione grossolana della polvere mediante vagliatura con setaccio ASTM E11-70 (luce netta 0.355 mm) 45 mesh per una granulometria pari a 355 micron.

La polvere così ottenuta è stata denominata #P3/2 e presenta la distribuzione granulometrica finale riportata in Fig. 25b.

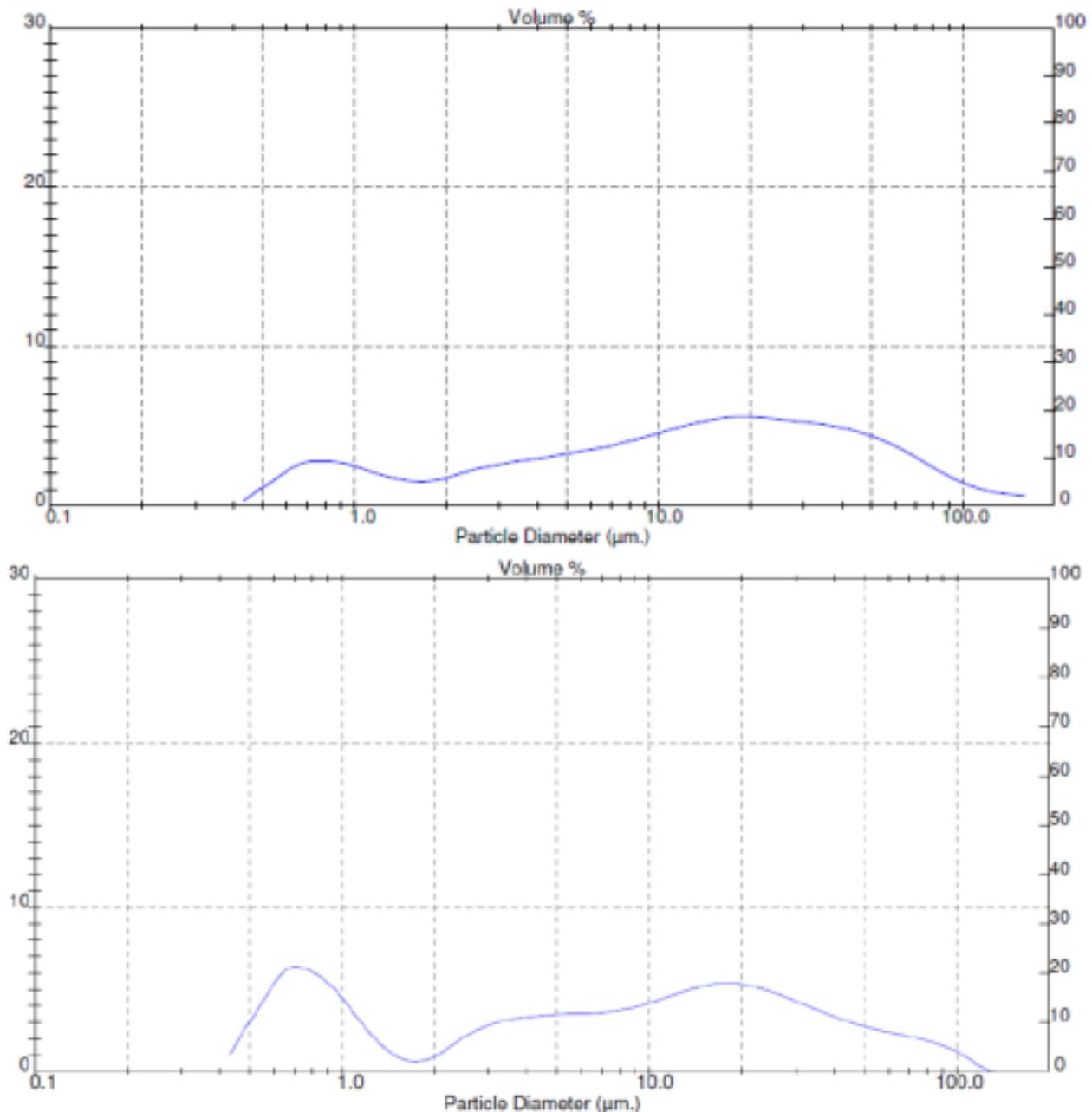


Figura 25. Distribuzione granulometrica polvere #P3 finale prima (a) e dopo (b) cicli di macinazione e setacciatura.

Come mostrato in Fig. 25 la distribuzione è sempre bimodale con una distribuzione piccata attorno a 0.8 μm e l'altra attorno a 17 μm . Dal confronto tra le due curve mostrate in Fig. 25 (a) e (b), si nota un incremento nell'altezza del picco della frazione più piccola indicativo dell'efficacia del trattamento di macinazione.

5.2 Macinazione e analisi granulometrica della Polvere #P4

Il residuo del trattamento termico in Argon 600°C per 1 ora denominato #P4 è stato sottoposto a prove di macinazione e successive misure di Particle Size con l'obiettivo di ridurre le dimensioni della polvere sotto al micron.

Una preliminare macinazione in mortaio è stata eseguita allo scopo di ridurre in frammenti più omogenei il campione, dopo di che sono stati eseguiti due cicli di macinazione dalla durata totale di 10 minuti in mulino Centrifugal Ball Mills mod. S1 RETSCH all'interno di una giara in zirconia (97% ZrO_2) da 250 ml con biglie in zirconia dal diametro di 20 mm ad una velocità costante di 55 rpm (range di velocità dello strumento tra 0 e 530 rpm).

Il campione così macinato è stato poi vagliato con setaccio ASTM E11-70 (luce netta 0.355 mm) 45 mesh per una granulometria di 355 micron allo scopo di allontanare ulteriormente la frazione grossolana della polvere.

Una piccola frazione di campione è stata successivamente prelevata, dispersa in acqua e sonicata ad immersione per circa 10 minuti prima di essere sottoposta ad analisi granulometrica mediante Granulometro Laser Malvern Master Sizer E.

Nelle misure è stata utilizzata la lente intermedia avente distanza focale da 100 mm per un range di granulometria variabile tra 0.5 e 180 micron.

In Fig. 26 è riportata la curva granulometrica della polvere #P4 dopo i due cicli di macinazione e la vagliatura.

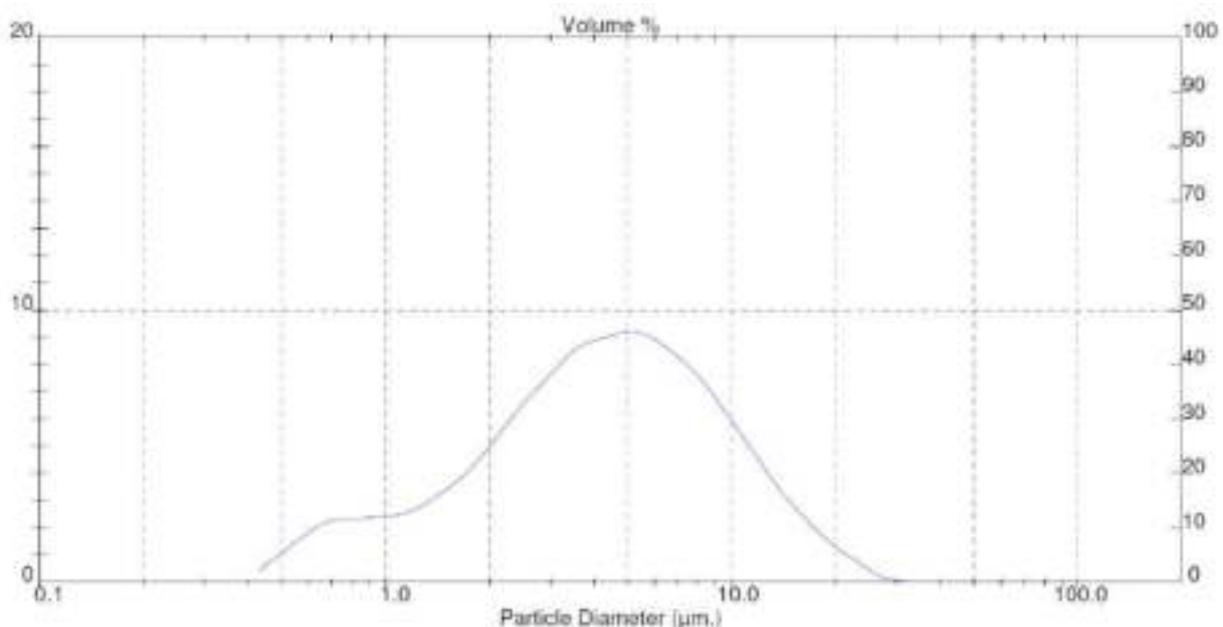


Figura 26: Distribuzione granulometrica della polvere #P4 dopo 10 minuti di macinazione e vagliatura.

La polvere come evidenziata dalla curva di distribuzione granulometrica presenta due frazioni: una frazione più piccola con un plateau compreso tra 0.6 e 1 μm e una frazione maggiore con una distribuzione di granulometria piccata attorno ai 5 μm .

Per completezza della misura una valutazione della frazione più piccola è stata effettuata su granulometro ZETASIZER ZS che permette analisi di campioni con granulometria compresa tra i 0.6 nm e 6 micron.

Di seguito in Fig. 27 è riportato il relativo grafico.

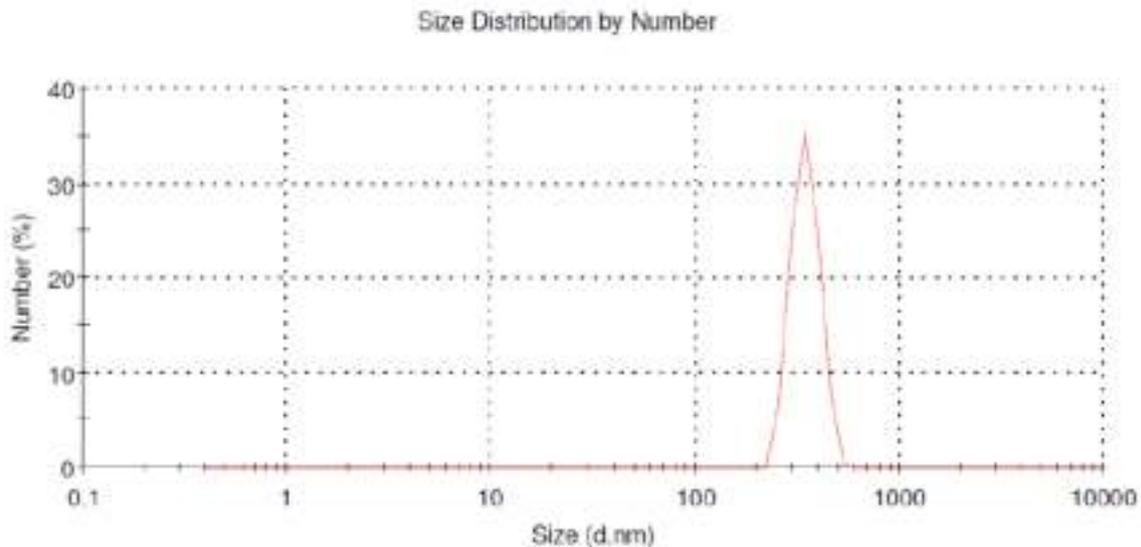


Figura 27. Distribuzione granulometrica mediante ZETASIZER ZS della frazione più piccola della polvere #P4 dopo 10 minuti totali di macinazione e vagliatura.

La curva come si nota è monomodale e la frazione piccola del campione ha un valore di granulometria di circa 348 nm.

Un ulteriore ciclo di macinazione della durata di 5 minuti è stato eseguito allo scopo di ridurre ancora la granulometria della frazione della polvere. Il campione così ottenuto verrà indicato in seguito come #P4/2. Una piccola frazione di campione è stata quindi prelevata, dispersa in acqua e sonicata ad immersione per circa 10 min prima di essere sottoposta ad analisi granulometrica mediante Granulometro Laser Malvern Master Sizer E. Di seguito in Fig. 28 viene riportata la relativa distribuzione granulometrica.

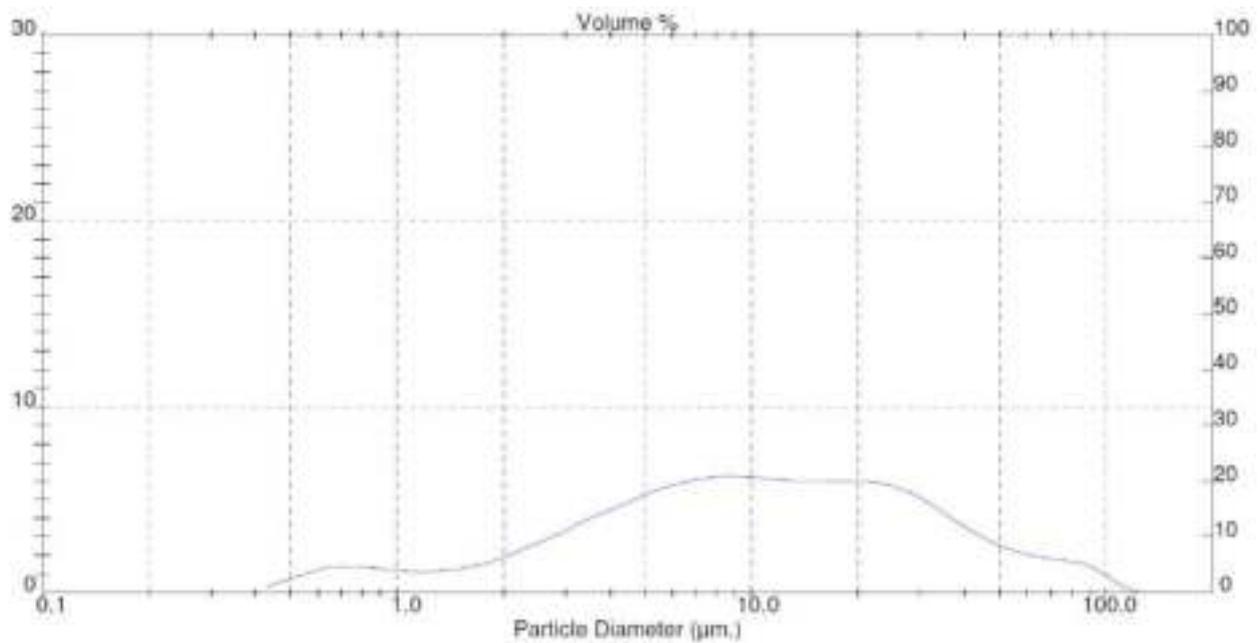


Figura 28. Distribuzione granulometrica della frazione più piccola della polvere #P4/2 dopo 15 minuti totali di macinazione e vagliatura mediante Granulometro Laser Malvern Master Sizer E.

Osservando la Fig. 28 appare evidente un peggioramento della distribuzione granulometrica.

Nonostante visivamente la polvere appaia più fine, si nota infatti un aumento della frazione che ricade nella distribuzione a granulometria maggiore, piccata attorno ai 10 µm, probabilmente a causa del fenomeno di aggregazione della frazione più piccola durante la misura.

Un ulteriore studio sulla polvere è stato quindi eseguito prelevandone di volta in volta piccole frazioni per valutare le condizioni di dispersione sia cambiando il mezzo disperdente, sia con l'aggiunta di additivi che potessero limitare il processo di aggregazione durante la misura, sia variando il pH.

Diverse analisi granulometriche su Granulometro Laser Malvern Master Sizer E sono, di conseguenza, state condotte ma con nessun evidente miglioramento della valutazione della frazione piccola.

Per completezza della misura quindi una valutazione ulteriore della frazione più piccola è stata condotta su granulometro ZETASIZER ZS e in Fig. 29 viene riportata la relativa distribuzione granulometrica.

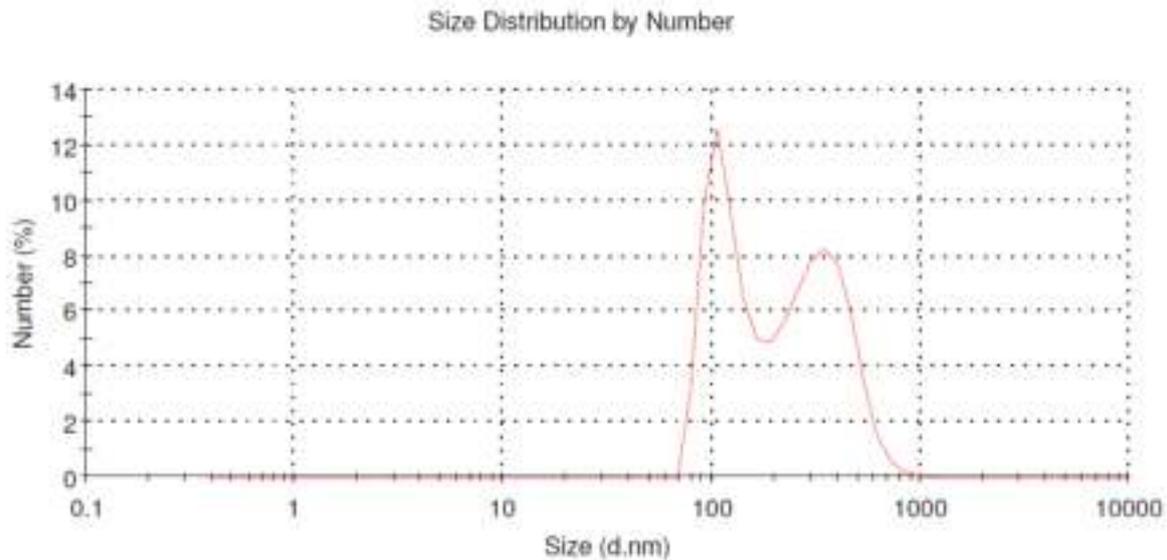


Figura 29. Distribuzione granulometrica della frazione più piccola della polvere #P4/2 dopo 15 minuti totali di macinazione mediante ZETASIZER ZS

La curva come si nota è bimodale ossia la frazione piccola del campione è composta da una parte avente granulometria di 122.7 nm e l'altra di 347.7 nm.

Confrontando pertanto le due curve relative alla frazione piccola riportate nelle Fig. 26 e 28 è evidente che la macinazione ulteriore ha frammentato ulteriormente la polvere portando ad una frazione piccola di 123 nm non esistente prima dell'ulteriore ciclo di macinazione.

6 Analisi delle polveri #P3/2 e #P4/2 ottenute da carbonizzazione in aria e pirolisi in Argon

6.1 Analisi XRD

Sono state analizzate tramite diffrazione X le polveri #P3/2 e #P4/2 precedentemente macinate, ottenendo informazioni sulle diverse fasi cristalline presenti nei due campioni. Le analisi sono state condotte usando il diffrattometro EMPYREAN della PANalytical con la configurazione geometrica Bragg-Brentano per analisi delle polveri operando in modalità θ - 2θ , equipaggiato con sorgente di raggi X con anodo di Cu e un detector ad area PIXCELL per l'acquisizione del segnale dei fotoni diffratti. Dalle Fig. 30(a) e (b) si vede che esistono fasi cristalline comuni ai due campioni che con buona approssimazione costituiscono la percentuale in peso maggiore, che sono Si, Al, TiO_2 . Intorno ai 36° (2θ) è possibile identificare il picco principale della fase di Si_3N_4 che è presente sopra lo strato di silicio del pannello originario come antiriflesso; questa fase però non è identificabile univocamente poiché manca di riflessioni libere. Stesse considerazioni si possono fare per la fase di CaF_2 dove le riflessioni principali sono convolute con quelle del Silicio. Nella fase P3, che deriva da un trattamento in temperatura in presenza di ossigeno, è presente anche un segnale intorno ai 26° caratteristico di una fase a base carbonio che non dovrebbe essere presente a causa delle alte temperature raggiunte. Interessante è la presenza nel campione #P3/2 della fase di Anatasio oltre che quella di Rutilo, fase che non viene registrata invece nella #P4/2 dove è presente solo Rutilo. Siccome la temperatura di transizione A \rightarrow R è compresa tra 600 e $1000^\circ C$ è possibile che nel trattamento in Argon la temperatura abbia raggiunto un valore più alto che nel caso del trattamento in ossigeno, valore di temperatura alla quale la trasformazione della Titania nella fase Rutilo probabilmente risulta completa.

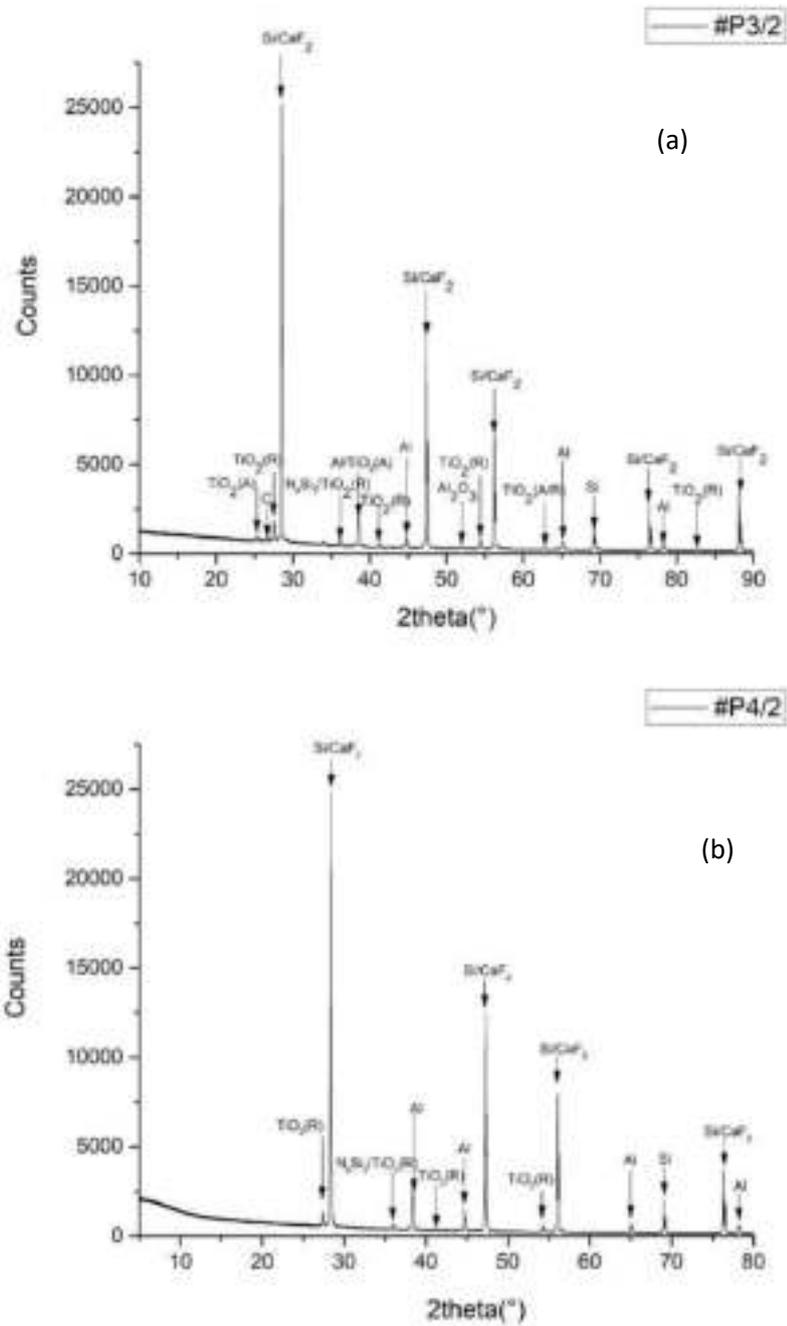


Figura 30. Distribuzione granulometrica della frazione più piccola della polvere #P4/2 dopo 15 minuti totali di macinazione mediante ZETASIZER ZS

6.2 Analisi SEM/EDX

Le analisi SEM/EDS hanno dato modo di valutare sia la morfologia che la composizione chimica dei due campioni #P3/2 e #P4/2 in esame.

Gli spettri di emissione di Raggi X sono stati acquisiti sui campioni di polvere appositamente compattati. Si è quindi proceduto ad effettuare analisi di area o puntuali così come mostrato nelle micrografie.

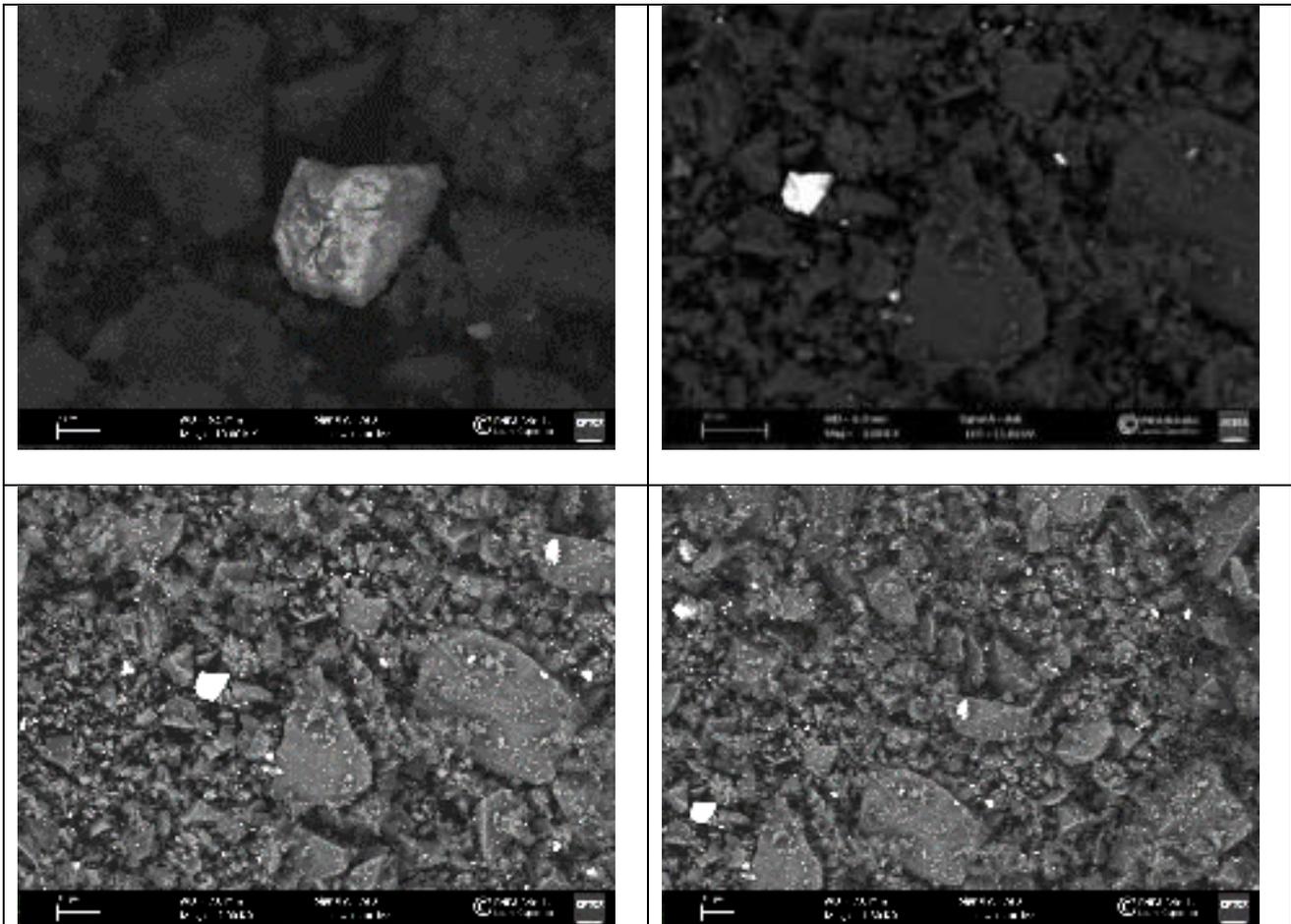
La microanalisi ha rivelato che il campione è molto eterogeneo e le particelle che lo compongono hanno differente composizione chimica.

Di seguito vengono riportati i singoli spettri caratteristici acquisiti mediante raggi x (EDS) su ogni singola area e/o particella. Si è proceduto anche ad effettuare una “quantitativa standarless” per calcolare la percentuale in peso dei singoli elementi dello spettro così come mostrato nelle tabelle con le composizioni chimiche.

Lo studio e l’osservazione della morfologia ci ha consentito di comprendere la tipologia e la granulometria delle particelle che compongono la polvere. Inoltre, l’analisi morfologica e la microanalisi insieme, hanno consentito, per quanto possibile, vista la eterogeneità del campione, di associare alle diverse classi dimensionali la relativa composizione chimica.

Polvere #P3/2

Osservando le micrografie SEM a diverso ingrandimento (Fig.31) ed acquisite con i differenti rivelatori (SE e BSE) è facile comprendere come sia le dimensioni delle particelle, dai 100 μm circa alle decine di nm, che il fattore di forma sono molto differenti.



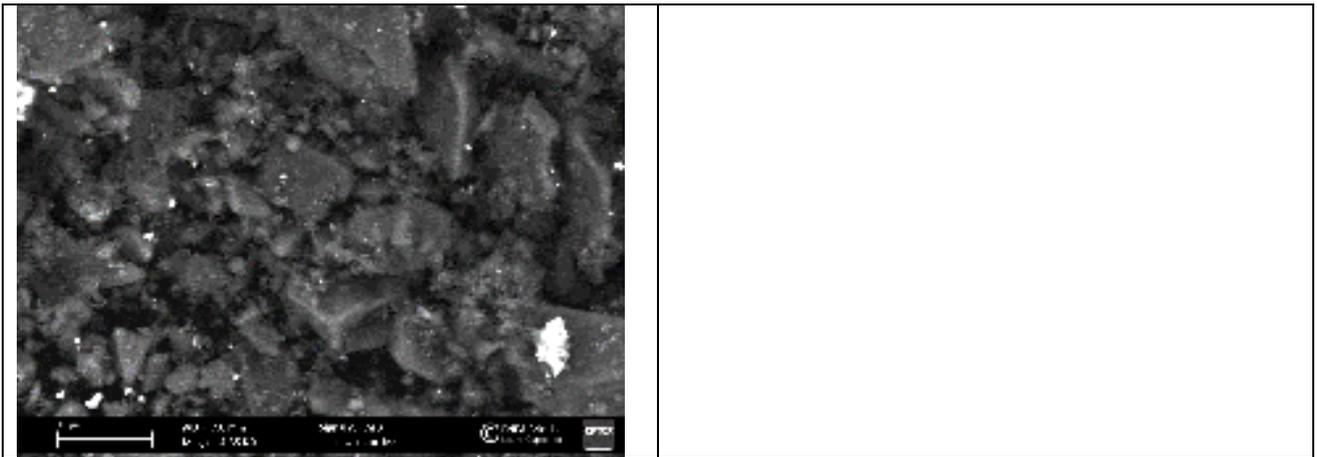


Figura 31. Micrografie SEM a diverso ingrandimento per la polvere #P3/2 acquisite con i differenti rivelatori (SE e BSE).

In Fig. 32 sono riportati i dati EDX rilevati su differenti aree del campione #P3/2

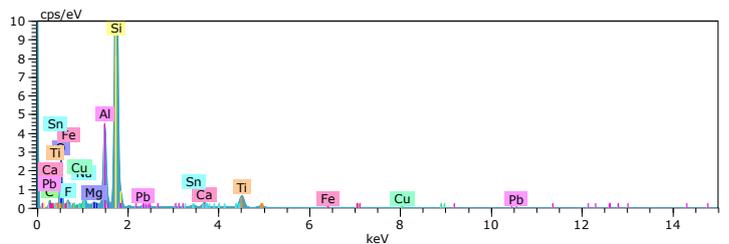
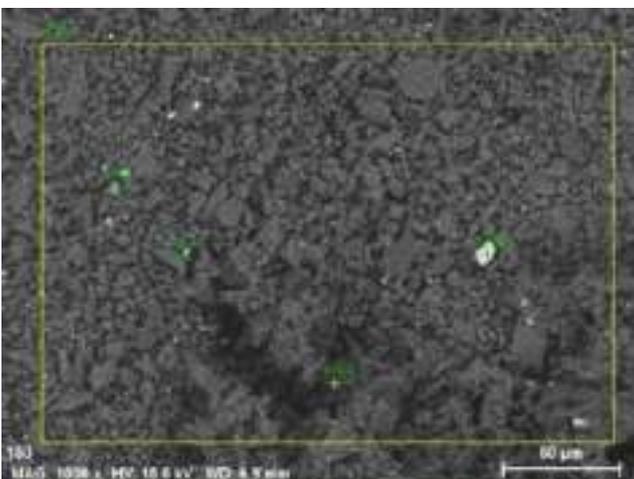
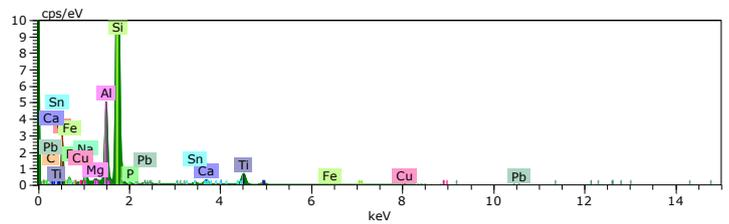
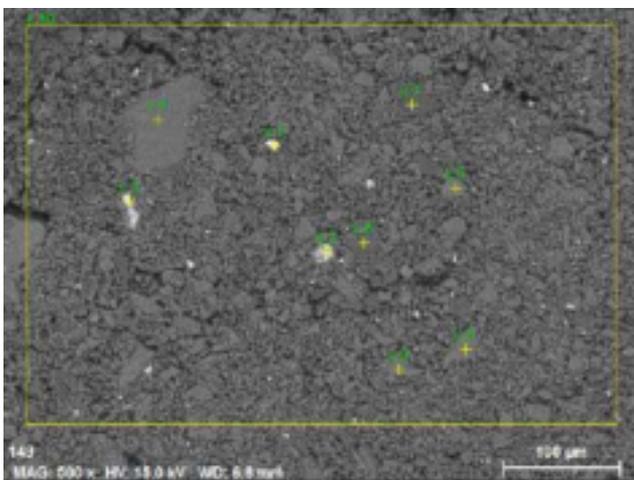


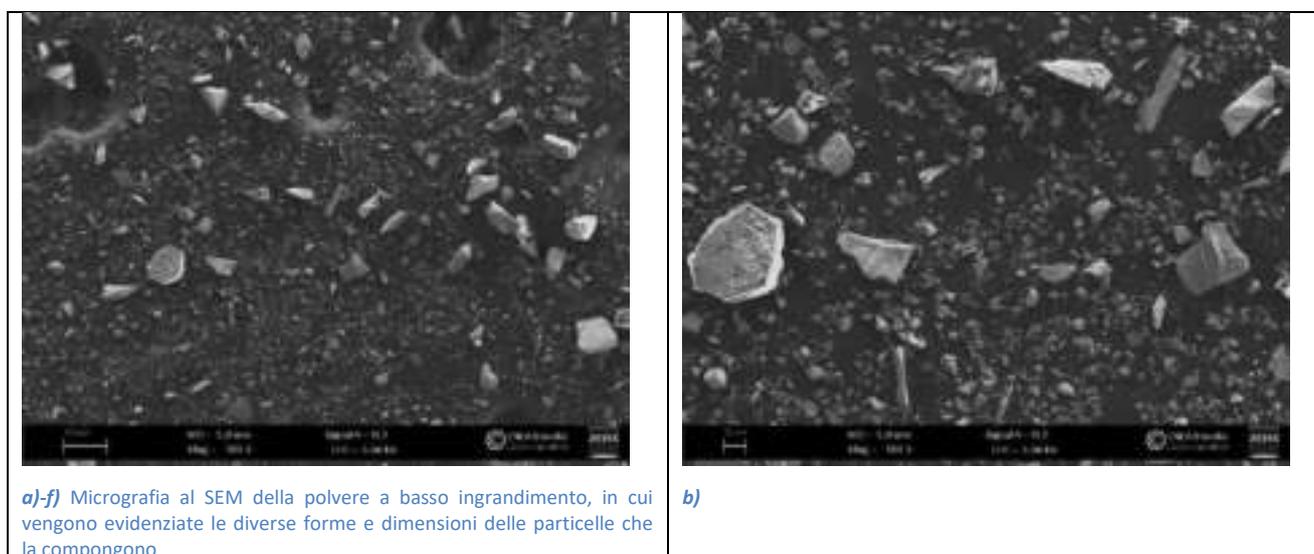
Figura 32. Aree (indicate con x10 e x39) su cui sono stati registrati gli spettri EDX.

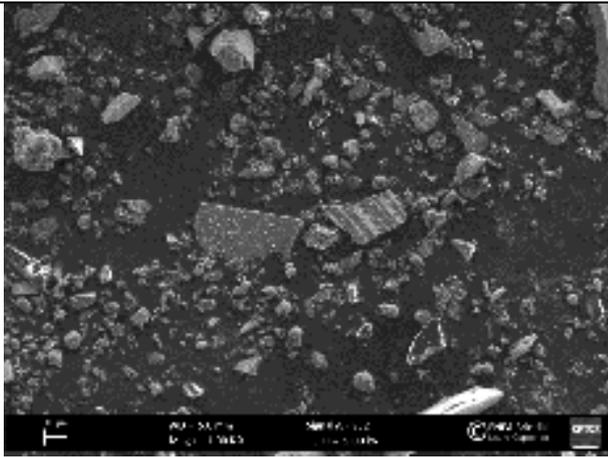
Tabella 5. Dati EDX standard-less rilevati su differenti aree del campione #P3/2 (indicate con x10 e x39 nelle micrografie di Fig. 32).

Elemento	Area 10		Area 39	
	Wt (%) norm.	Errore (1sigma)	Wt (%) norm.	Errore (1sigma)
C	4.28	0.77	9.35	1.67
O	20.48	2.59	21.52	3.15
F	2.16	0.36	2.39	0.45
Na	1.35	0.12	1.42	0.14
Mg	0.25	0.04	0.44	0.06
Al	8.40	0.45	9.61	0.59
Si	52.05	2.40	43.16	2.29
P	0.07	0.03	-	-
Ca	1.16	0.07	1.16	0.07
Ti	6.53	0.24	6.80	0.28
Fe	0.50	0.05	0.63	0.06
Cu	1.12	0.08	1.40	0.10
Sn	0.72	0.05	1.28	0.08
Pb	0.92	0.07	0.84	0.07

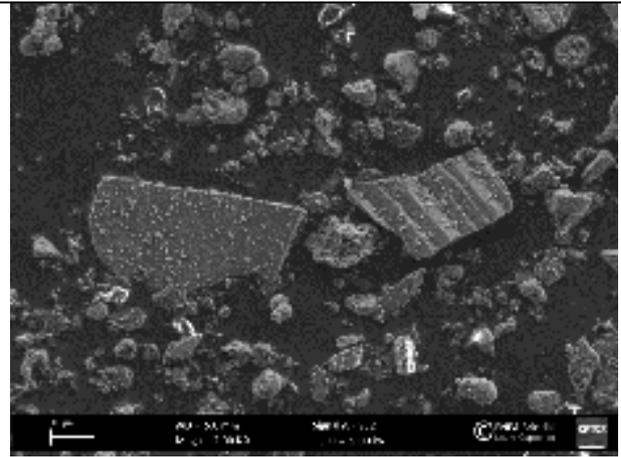
Polvere #P4/2

In Fig.32 sono riportate le micrografie SEM a diverso ingrandimento, acquisite con i differenti rivelatori (SE e BSE), relative alla polvere #P4/2. Le particelle hanno dimensioni che vanno da circa 100 μm a 70 nm e presentano fattore di forma molto variabile.

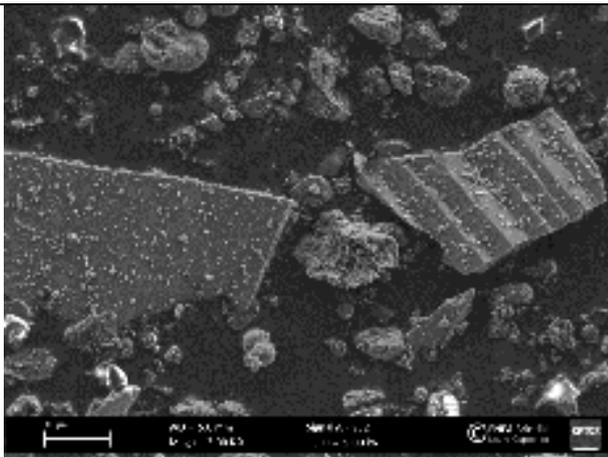




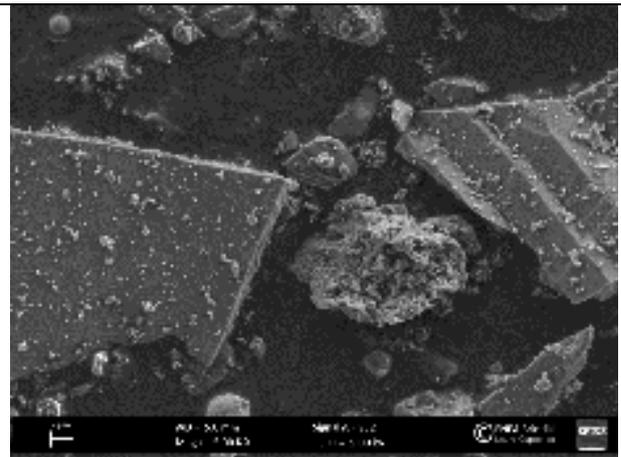
c)



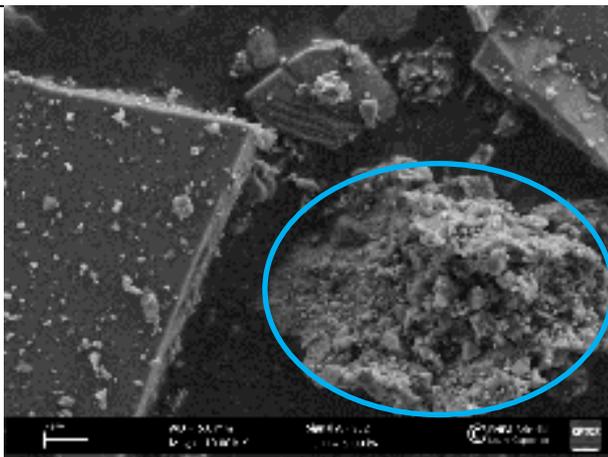
d)



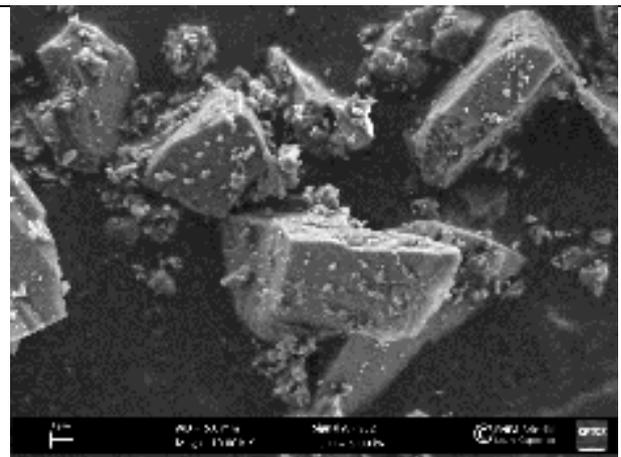
e)



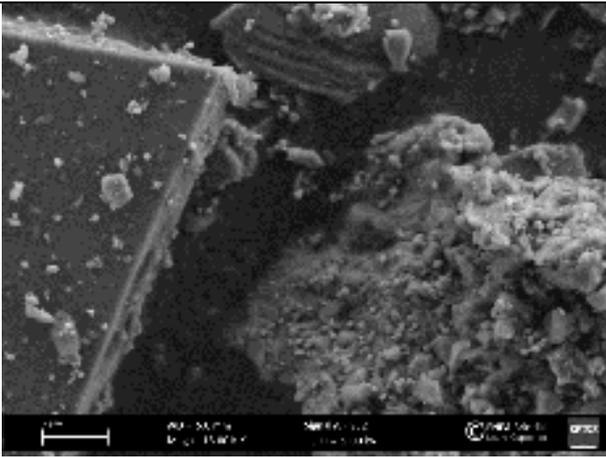
f)



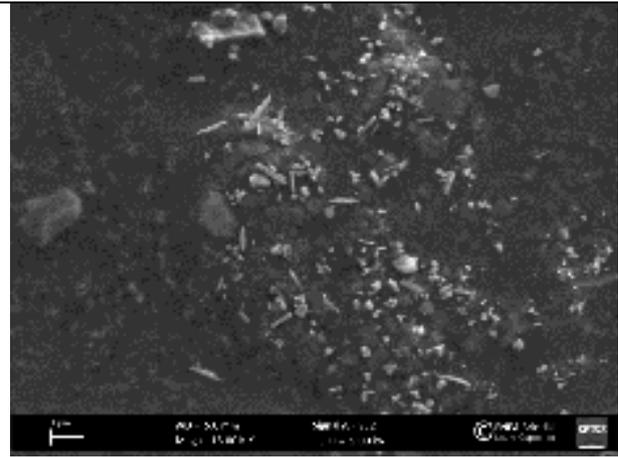
g) Micrografia al SEM della polvere dove è ben visibile all'interno dell'ovale, un agglomerato di particelle.



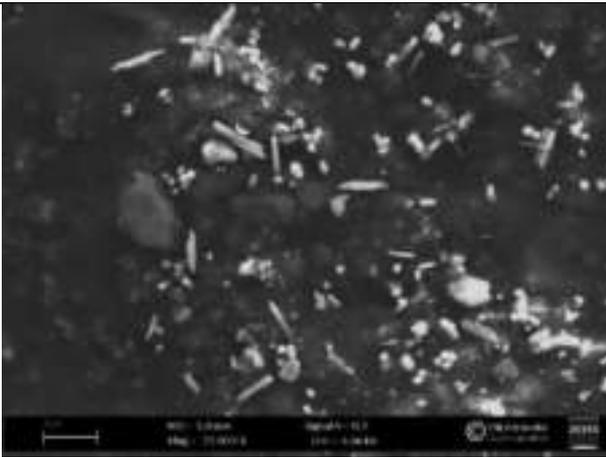
h) Micrografia al SEM delle particelle di polvere con dimensioni delle decine di micron



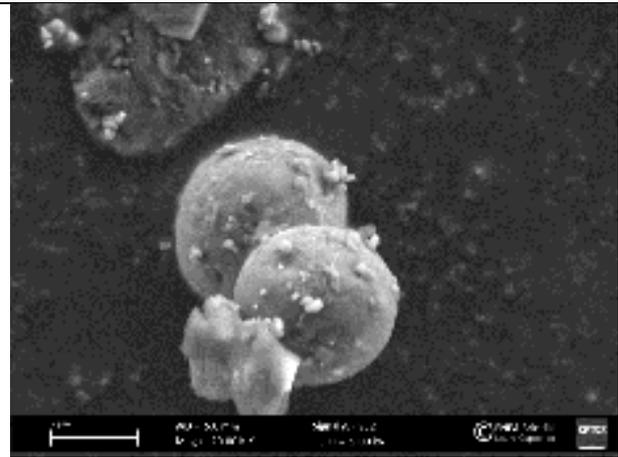
i) Micrografia al SEM a più alto ingrandimento dell'agglomerato di particelle.



j) Micrografia al SEM della polvere dove sono visibili le particelle di polvere a più bassa granulometria



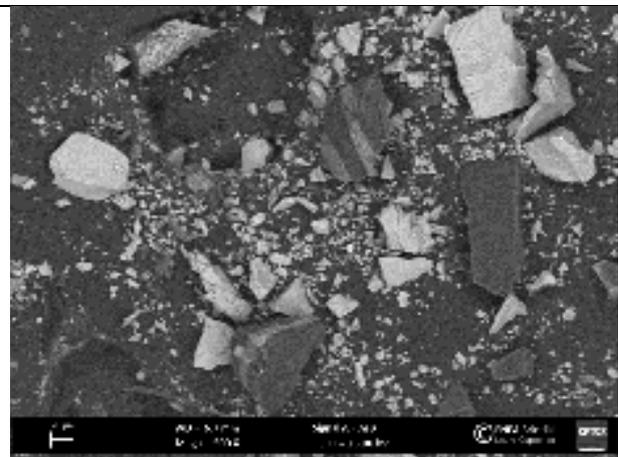
m) Micrografia al SEM acquisita a più alto ingrandimento della stessa area della micrografia figura 10



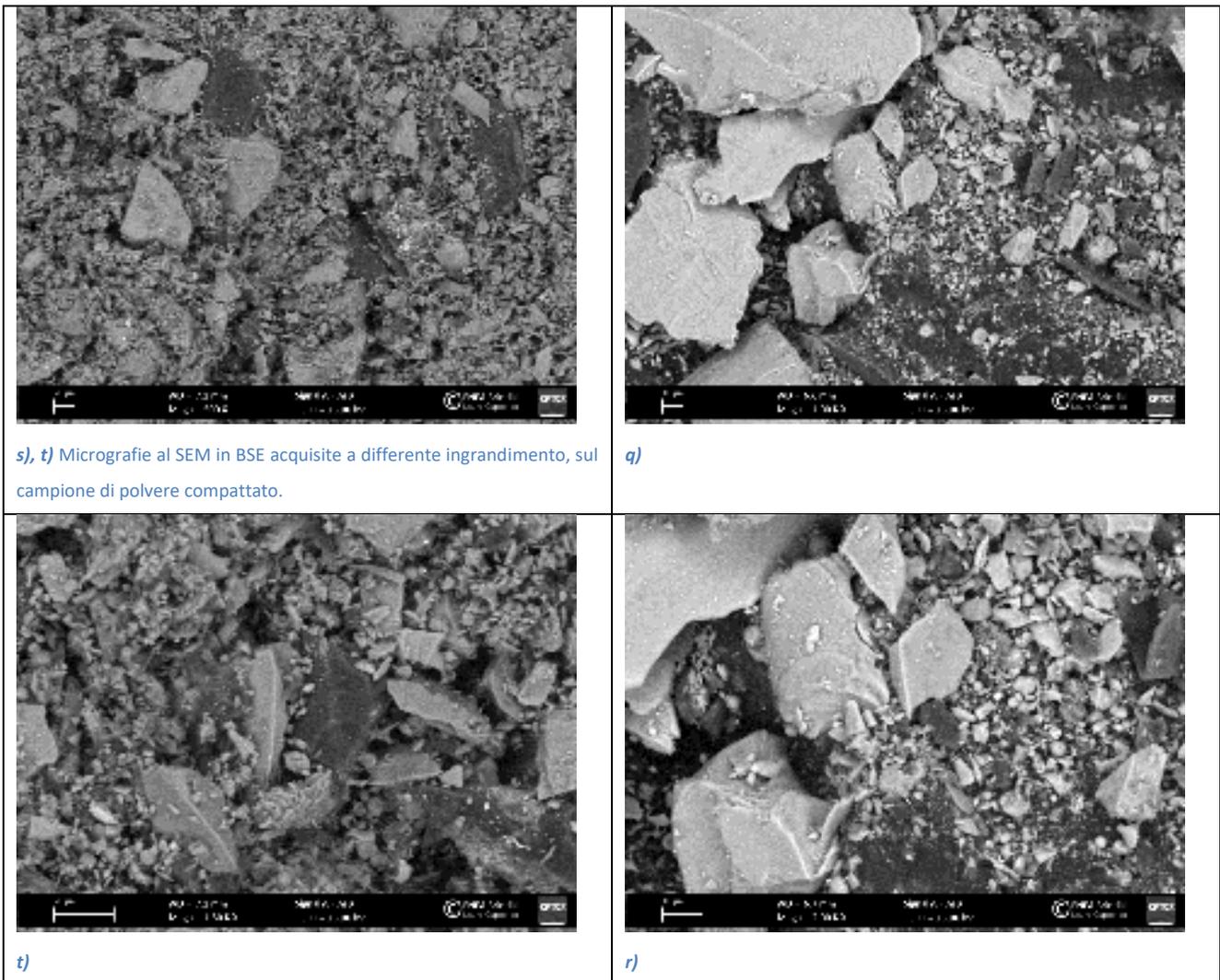
n) Micrografia al SEM in cui vengono messe in evidenza due particelle sferiche



o) Micrografia al SEM delle particelle di polvere con dimensioni nanometriche, dai 200nm ai 70nm



p)-r) Micrografie al SEM acquisite con il rivelatore di BSE e a differenti ingrandimenti. Le differenti tonalità di grigio corrispondono anche ad una differente composizione chimica delle particelle.



s), t) Micrografie al SEM in BSE acquisite a differente ingrandimento, sul campione di polvere compattato.

q)

t)

r)

Figura 33. Micrografie SEM a diverso ingrandimento per la polvere #P4/2 acquisite con i differenti rivelatori (SE e BSE).

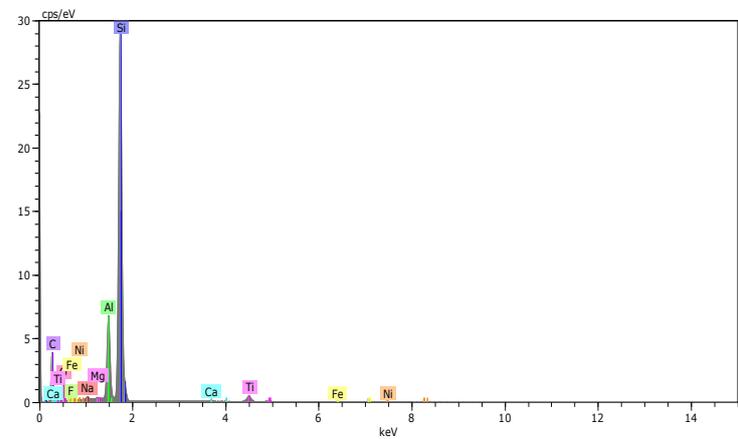
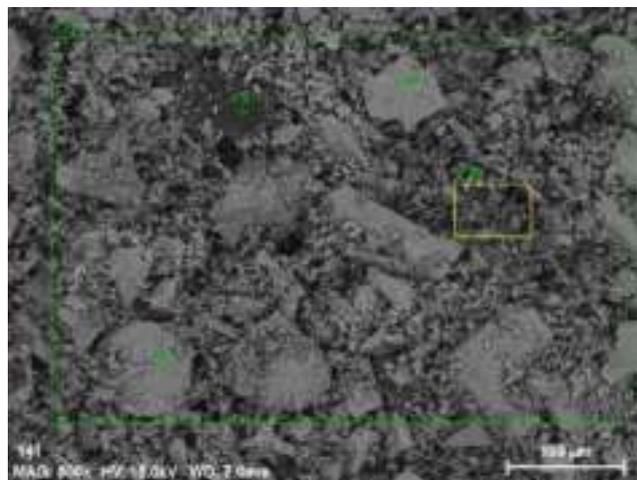
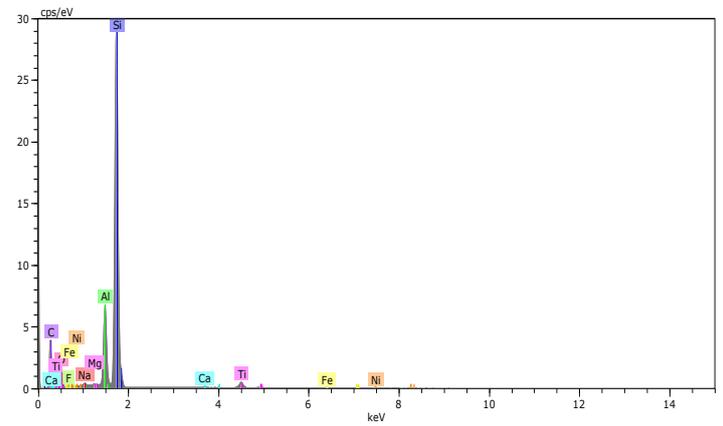
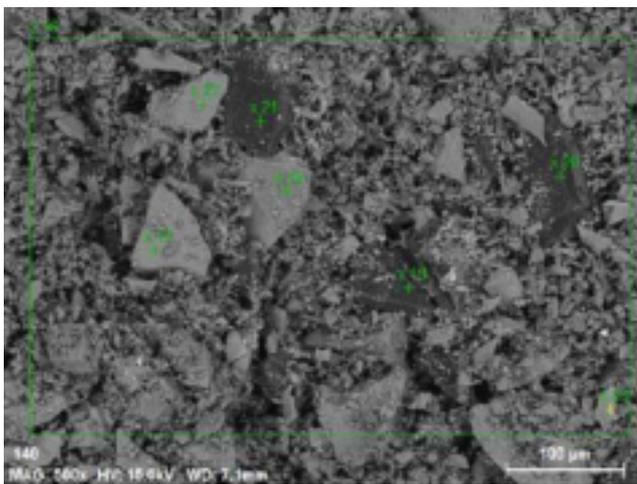
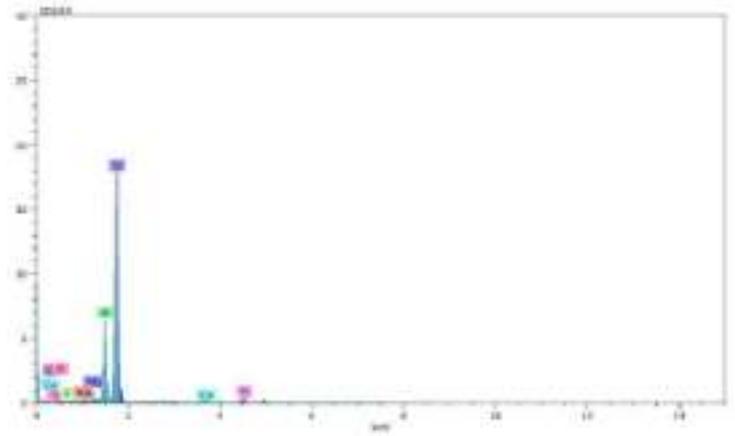
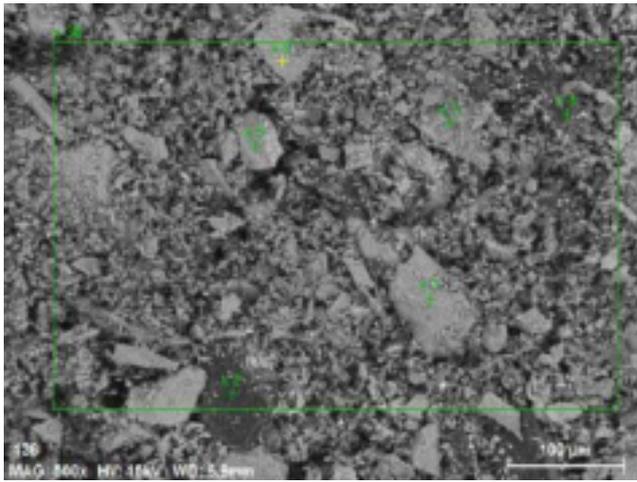


Figura 34. Aree (indicate con x38, x16, x24) su cui sono stati registrati gli spettri EDX.

Tabella 6. Dati EDX standard-less rilevati su differenti aree del campione #P4/2 (indicate con x38 e x16 nelle micrografie di Fig. 34).

Elemento	Area 38		Area 16		Area 24	
	Wt (%) norm.	Errore (1sigma)	Wt (%) norm.	Errore (1sigma)	Wt (%) norm.	Errore (1sigma)
C	35.52	5.50	40.08	8.22	29.91	4.94
O	10.05	1.68	9.05	2.07	8.59	1.50
F	0.44	0.16	0.06	0.07	0.39	0.15
Na	0.28	0.05	0.33	0.06	0.20	0.04
Mg	0.14	0.04	0.10	0.04	0.08	0.03
Al	11.59	0.62	5.81	0.46	7.96	0.46
Si	38.67	1.79	38.14	2.54	48.37	2.40
Ca	0.26	0.04	0.55	0.06	0.56	0.06
Ti	3.04	0.14	3.79	0.22	3.95	0.18
Fe			0.96	0.10		
Ni			1.13	0.13		

In Tab. 7 vengono confrontati i valori percentuali in massa relativi alla massa totale rilevabile dallo strumento per le due polveri P3/2 e P4/2. I valori si riferiscono a più aree del campione di dimensioni laterali pari a circa 400 µm (per via della disomogeneità del campione occorre infatti effettuare analisi mediate su aree estese). Appare evidente dal confronto la presenza più abbondante di carbonio nel campione pirolizzato e la presenza maggiore di ossigeno nel campione carbonizzato in aria per via della formazione di fasi ossidate.

Tabella 7. Dati EDX standard-less rilevati su differenti aree messi a confronto per il campione #P3/2 carbonizzato in aria e per il campione #P4/2 pirolizzato in Argon.

	C	O	Si	Ti	Al	F	Ca	Ba	S	Na	Fe	P	Sn	Pb	Cu	Mg	Cl
#P3/2	4.28	20.48	52.05	6.53	8.40	2.16	1.16			1.35	0.50	0.07	0.72	0.92	1.12	0.25	
	9.35	21.52	43.16	6.80	9.61	2.39	1.16			1.28	0.63		1.62	0.84	1.40	0.44	
#P4/2	35.52	10.05	38.67	3.04	11.59	0.44	0.26			0.28						0.14	
	40.08	9.05	38.14	3.79	5.81	0.06	0.55			0.33	0.96					0.10	
	29.21	8.59	48.37	3.95	7.96	0.39	0.56			0.20						0.08	

7 Pirolisi in Argon dei solar chips nei forni del Centro Ricerche ENEA di Faenza

A seguito delle prime prove di trattamento termico dei solar chips in aria e in atmosfera di Argon, si è deciso di proseguire la sperimentazione, finalizzata all'ottenimento del materiale anodico per le batterie a ioni di litio, pirolizzando un quantitativo elevato di solar chips presso i laboratori ENEA di Faenza. Infatti, come è emerso dalle caratterizzazioni riportate nella Sezione 4.2, la polvere pirolizzata #P4/2 presenta una minore abbondanza di fasi ossidate rispetto alla polvere carbonizzata in aria #P3/2.

Il campione di polveri #FAENZA1 è stato ottenuto presso il Centro Ricerche ENEA di Faenza sottoponendo i solar chips a trattamento di pirolisi a 600°C per un'ora in atmosfera di argon. La polvere si presenta macroscopicamente disomogenea sia nella composizione sia nelle forme delle scaglie, così come visibile nella Fig. 35.



Figura 35. Polvere ottenuta per pirolisi dei frammenti di pannelli fotovoltaici forniti da ECODOM. Il trattamento è stato eseguito a 600 °C per un'ora in atmosfera di Argon presso i laboratori di Faenza.

7.1 Lavorazione della polvere per ottenere il materiale anodico a base silicio

Si è quindi messo a punto un processo utile a separare con tecniche fisiche (setacciatura) la parte più ricca di silicio dalla restante parte. In particolare, tre lotti di polvere sono stati prodotti mediante pirolisi a 600°C per un'ora: Faenza #1, Faenza #2 e Faenza #3. I tre lotti sono stati sottoposti allo stesso trattamento per verificare la ripetibilità del processo. Per ogni fase del processo le polveri ottenute sono state caratterizzate mediante misure DLS (Dynamic Light Scattering), Raman, FTIR-ATR ed XRD. Il processo di lavorazione meccanica della polvere messo a punto nella LA 2.5 ha consentito di ottenere un materiale anodico a base silicio ad elevata capacità specifica al primo ciclo di carica/sarica. Il processo è quindi oggetto di brevettazione.

Obiettivo dei prossimi mesi (LA2.7/2.9) sarà quello di ridurre ulteriormente le dimensioni della polvere per raggiungere la granulometria sub-micrometrica e verificare la variabilità della composizione chimica della polvere finale al variare della struttura composizionale dei solar chips di partenza.

7.2 Prove di infiltrazione di preforme SiC per ottenere compositi Si/SiC

Parallelamente a queste attività, sono stati fatti dei test preliminari di infiltrazione di preforme porose in SiC utilizzando direttamente il prodotto ottenuto dopo pirolisi dei solar chips provenienti da ERION. In particolare, sono stati trattati circa 21 g di solar chips in un forno tubolare in flusso di argon a circa 550°C per 2 ore al fine di pirolizzarli. Sono stati così ottenuti circa 13 g di residuo di pirolisi che sono stati utilizzati tal quali per fare dei test di infiltrazione. Lo scopo di questi test preliminari è valutare la possibilità di utilizzare le future frazioni grossolane provenienti dai processi di macinazione non utilizzabili per la produzione degli anodi. È stata utilizzata una preforma sinterizzata di SiC avente densità pari a circa 45% D.T. per eseguire questi test. L'infiltrazione è stata condotta a 1550°C (temperatura superiore a quella di fusione del silicio) per un tempo di 1 ora in un forno con elementi scaldanti in grafite e in flusso di argon. I campioni infiltrati sono stati esaminati al SEM-EDS per valutare la morfologia e la presenza di impurezze. In Fig.36 è riportata l'immagine SEM della sezione della preforma prima e dopo infiltrazione. Con la sonda EDS è stato possibile rilevare la presenza di elementi quali il Ca, Na, Mg e Al oltre al Si nella preforma dopo infiltrazione (Fig. 37) confermando che la polvere dopo pirolisi richiede comunque una fase di purificazione al fine di arrivare ad un tenore di purezza del Si prossimo al 99%, come richiesto per questo tipo di utilizzo del Si. L'attività di caratterizzazione del materiale ottenuto dopo infiltrazione (composito Si-SiC) ha compreso anche la determinazione delle proprietà meccaniche maggiormente significative per questo tipo di materiale: il MOR (Module of Rupture) e il Modulo di Young (E). Questi test sono stati effettuati a temperatura ambiente secondo lo standard UNI EN 843-1 e UNI EN 843-2, utilizzando dei campioni 3x4x45 mm³ ricavati per lavorazione meccanica dal campione infiltrato. I dati ottenuti (MOR=223 MPa, E=153 GPa) se confrontati con dati di prodotti commerciali similari dimostrano che il processo oggetto di questi test preliminari è promettente, ma richiede comunque una fase di ulteriore ottimizzazione specialmente relativa alla purificazione del prodotto di pirolisi al fine del raggiungimento di un valore di purezza del Si prossimo al 99%.

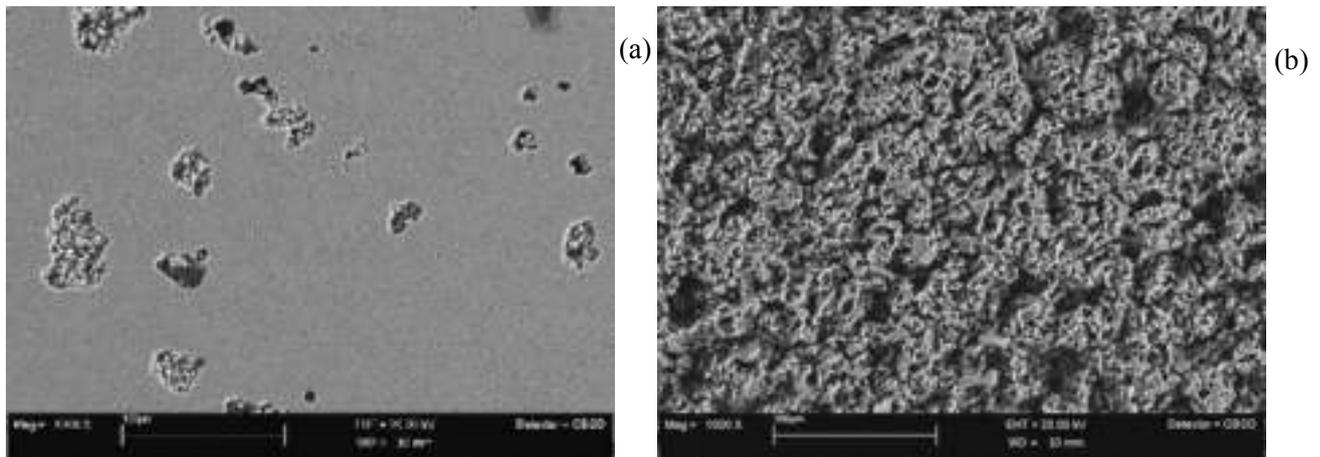


Figura 36: Micrografie SEM della preforma porosa SiC prima (a) e dopo infiltrazione (b) con polvere di Si di recupero.

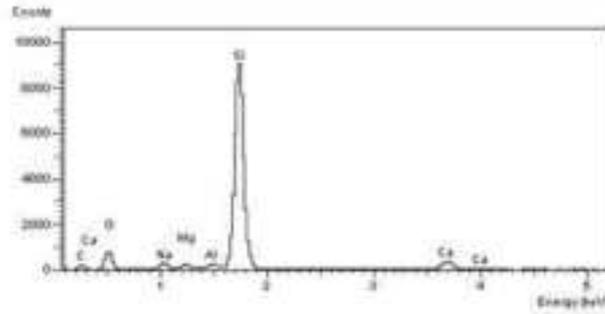


Fig. 37: Tipico spettro EDS della composizione del composito Si-SiC.

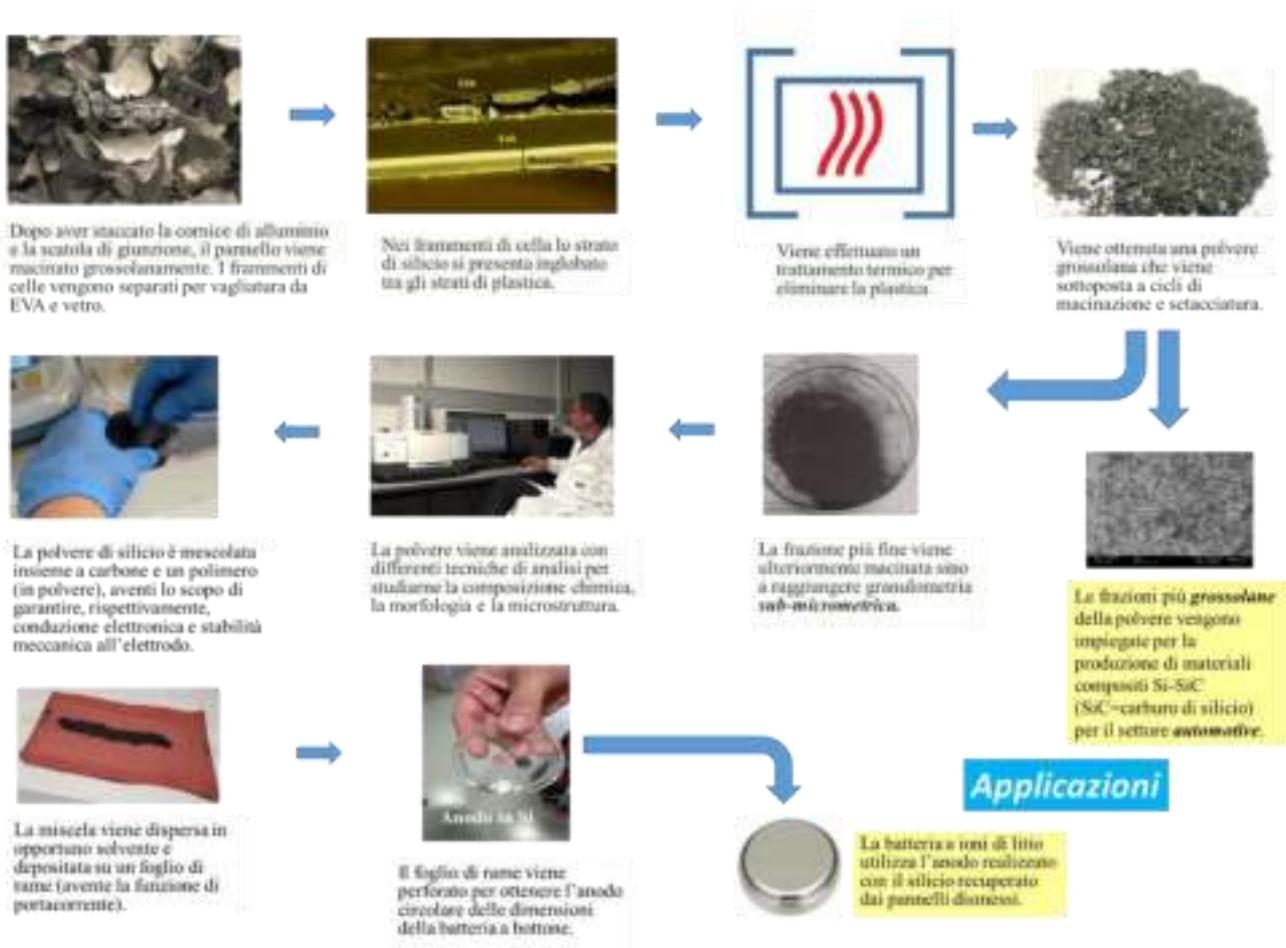


Figura 38. Processo ENEA, in fase di brevettazione, per la produzione di anodi di batterie a ioni di litio utilizzando il silicio recuperato da pannelli fotovoltaici dismessi.

In Fig.38 è riportato l'intero processo messo appunto nei laboratori ENEA per la produzione di anodi di batterie a ioni di litio utilizzando il silicio recuperato da pannelli fotovoltaici dismessi.

8 Recupero di silicio via solvente

Il trattamento è stato condotto con la finalità di mettere a punto una procedura operativa che consenta da un lato la completa rimozione del backsheet e dall'altro la dissoluzione dell'incapsulante (solitamente EVA), al fine di ricavare frammenti di cella e quindi di Silicio.

Un primo tentativo di rimozione termo-meccanica del backsheet su pannelli fotovoltaici ha consentito di allontanare soltanto alcuni layer del backsheet, lasciando quelli più interni ancora adesi alla cella di silicio. La composizione del backsheet, infatti, è altamente variabile, sia in termini di numero di layer costituenti che di composizione di ciascuno strato ed è caratteristica di ogni singolo pannello. Ai fini di standardizzare la procedura di recupero, è bene dunque rimuovere il backsheet.

Si voglia notare come lo studio che verrà descritto nel seguito si riferisce a porzione di un pannello PV denominato Sanyo fornito dall'azienda Rejection di Mesagne. Su porzioni di pannello privato della cornice di alluminio e dello strato protettivo di vetro, l'osservazione ottica in sezione ha permesso di individuare la cella fotovoltaica, l'EVA e il backsheet - multistrato polimerico contenente, tra i vari strati impilati, anche

Tabella 8. Condizioni operative utilizzate nello studio di lisciviazione chimica con soluzione basica o dicloro metano.

Trattamento	Campione di partenza	Solvente	Temperatura del bagno di sabbia	Tempo di reazione	Campione risultante
MI 1	Porzioni di circa 1 cm ² di PV Sanyo, per un totale di 3,68 grammi (PV Sanyo completo)	KOH 0,2N; 50 ml	80°C	48 ore	PV Sanyo completo-KOH
MI 1a	Porzioni di circa 1 cm ² di PV Sanyo, per un totale di 3,1 g (PV Sanyo completo)	KOH 0,2N; 50 ml	80°C	72 ore	PV Sanyo completo-KOH
MI 2	Porzioni di circa 1 cm ² di PV Sanyo senza backsheet esterno, per un totale di 3,7 g (PV Sanyo senza backsheet esterno)	KOH 0,2 N; 50 ml	80°C	48 ore	PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH
MI 2a	Porzioni di circa 1 cm ² di PV Sanyo senza backsheet esterno, per un totale di 2,8 g	KOH 0,2 N; 50 ml	80°C	72 ore	PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH
MI 5	Porzioni di circa 1 cm ² di PV Sanyo completo, per un totale di 3,1 g	CH ₂ Cl ₂ 35 ml	60°C, a refluxo	8 ore	PV Sanyo completo-CH ₂ Cl ₂

uno strato di alluminio-che protegge posteriormente il pannello.

Il processo di lisciviazione chimica è stato quindi eseguito su porzioni di pannelli PV Sanyo, privi di vetro e dei layers più esterni del backsheet (Fig. 39 b) e c)). Per confronto, anche porzioni di PV Sanyo senza vetro ma ancora dotati di backsheet esterno e quindi di strato di alluminio sono stati sottoposti allo stesso trattamento chimico. Questi campioni saranno d'ora in poi nominati come PV Sanyo senza backsheet esterno e PV Sanyo completo, rispettivamente.

Una quantità di circa 3 g di porzioni di pannelli di circa 1 cm² è stata sottoposta a riflusso in soluzione basica o solvente, ad una temperatura fra 60 ed 80 °C, per un tempo compreso fra 8 e 72 h, come dettagliato in Tab. 8.

Al termine del tempo di reazione, il prodotto di reazione è una miscela acquosa contenente una componente solida di area millimetrica e una componente polverulenta. La miscela è stata filtrata su Büchner, lavata con acqua distillata e fatta asciugare.

Si è notato come i risultati più interessanti si osservino per i campioni trattati con idrossido di potassio, grazie alla totale o parziale dissoluzione del film di incapsulante (EVA). Il trattamento permette di ottenere i) frammenti metallici, ii) film polimerici a base di EVA o EVA-PVDF iii) assemblati composti contenti anche silicio non dissolto e iv) polveri a base di silicio (Fig. 40 e 41). Sembra invece che il campione, trattato in dicloro metano, tenda a rilasciare velocemente il silicio, che tuttavia viene riassorbito dalla componente polimerica mentre questo subisce *swelling*. Il trattamento non permette quindi di recuperare una quantità adeguata di polvere di silicio (Fig. 42).

Le immagini acquisite al microscopio ottico consentono di discernere come gli assemblati composti derivanti dai frammenti di pannello trattati con idrossido (Fig. 40 e 41) ancora inglobino frammenti di cella/polvere di silicio nella componente, ma il fenomeno è particolarmente evidente nel caso del trattamento con diclorometano.

Le caratterizzazioni a seguire quindi si riferiscono ai soli campioni ottenuti mediante il processo più promettente.

La frazione in polvere è stata analizzata mediante ICP-OES, diffrazione XRD e analisi termiche.



Figura 39. a) Operazione di filtrazione su Büchner della miscela di reazione ottenuta a seguito del trattamento con KOH. b) e c) porzione di backsheet contenente alluminio rimosso dal pannello utilizzato nell'esperimento MI 2. d) ed e) Pannelli PV Sanyo di partenza utilizzati per lo studio di trattamento chimico. In particolare, d) fronte e c) retro del PV Sanyo senza backsheet esterno (sinistra) e del PV Sanyo completo (destra).

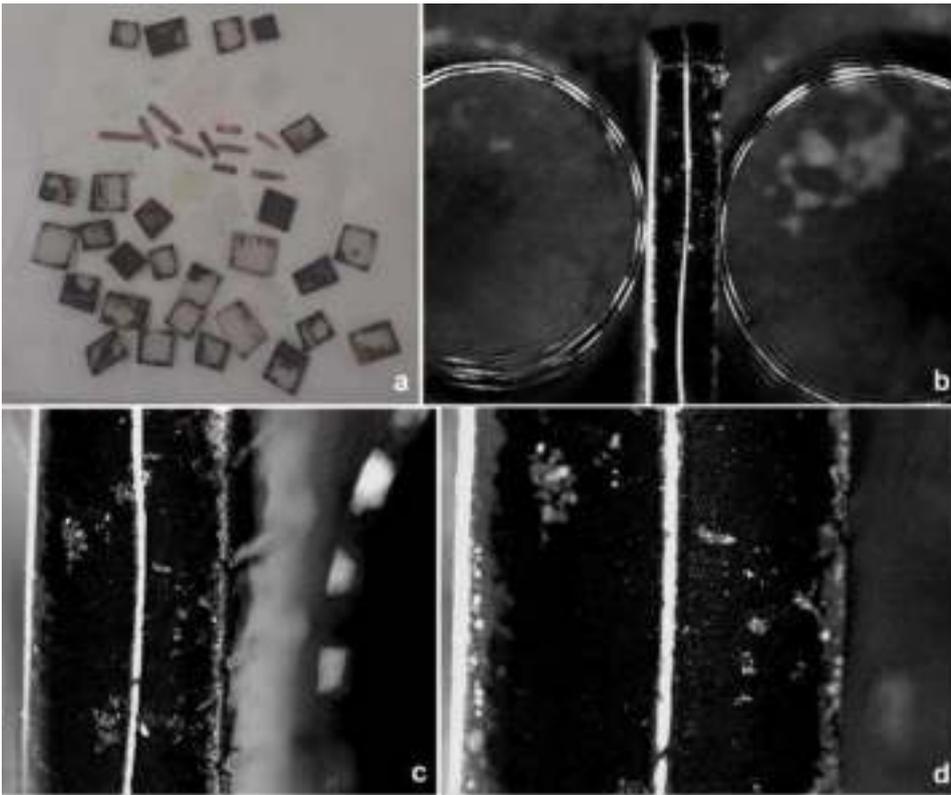


Figura 40. Componente grossolana ottenuta a seguito del trattamento MI 1a. In a) si possono distinguere parti di tipo metallico, films polimerici e assemblati contenente silicio non recuperato. b), c) e d) Immagini ottiche a diversi ingrandimenti dell'assemblato con silicio osservato in cross-section.

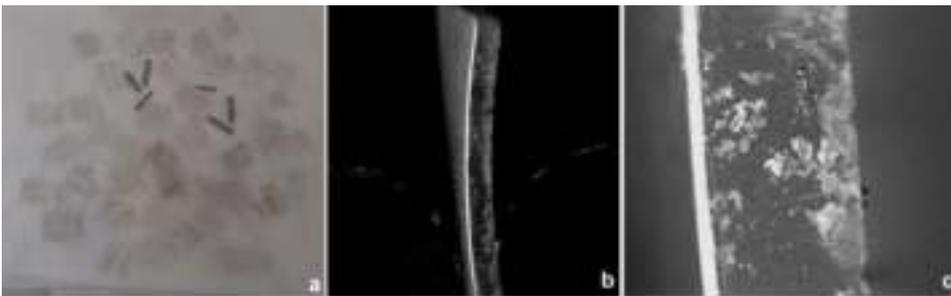


Figura 41. Componente grossolana recuperata a seguito del trattamento MI 2. a) Foto che permette di distinguere componenti metalliche e assemblati contenenti silicio non dissolto. b) e c) Immagini ottiche a diversi ingrandimenti dell'assemblato visto in cross-section. Come evidente già in a), la c) dimostra che la componente assemblata contiene piccole quantità di silicio non recuperato.

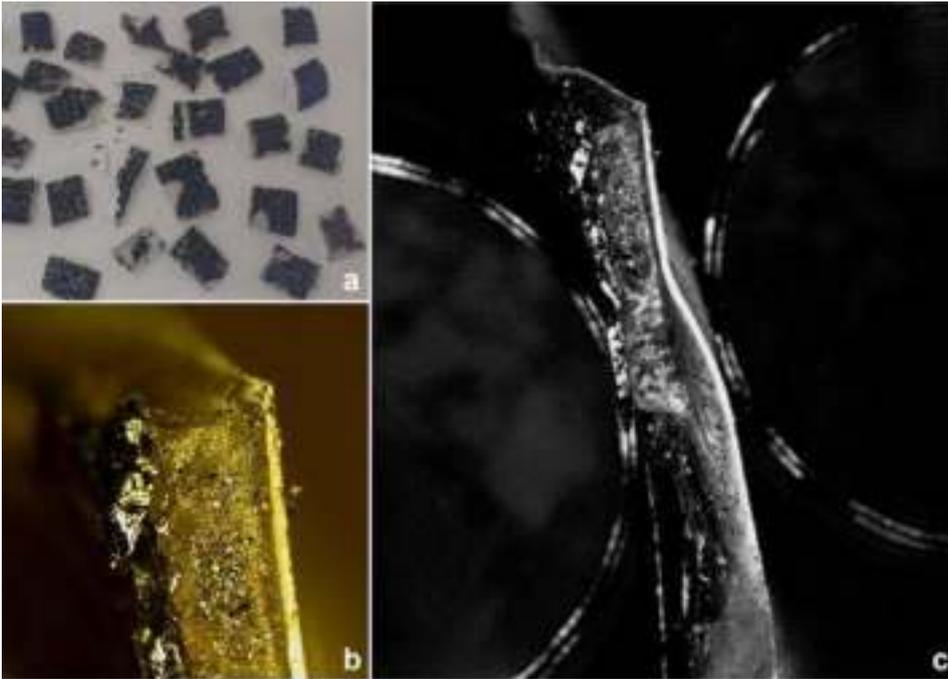


Figura. 42 Componente grossolana ottenuta a seguito del trattamento MI 5. a) foto d'insieme, vista frontale; b) e c) cross-section osservate al microscopio ottico.

8.1 Caratterizzazione delle polveri mediante ICP-OES

Preparativa campioni

Un quantitativo compreso fra 2 e 20 mg di ciascun campione è stato mineralizzato in una miscela di acqua regia ed acido fluoridrico ($1\text{HNO}_3 : 3\text{HCl} : 2\text{HF}$). Al fine di favorire la mineralizzazione, i campioni sono stati sottoposti a ultrasonificazione, per circa 6 h e lasciati digerire per almeno un weekend.

Le soluzioni di mineralizzazione sono state filtrate su filtro idrofilico da 0,2 micron al fine di eliminare la componente carboniosa non disciolta e portate a 40 ml di volume con matrice di HNO_3 al 2% wt. L'acqua e gli acidi utilizzati per le operazioni di cui sopra sono «trace metal basis», specifici per ICP.

Gli standards sono stati preparati a partire da una soluzione multistandard (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) e standard singoli di Zirconio (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$), Titanio (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) e Silicio (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) diluendo con soluzione acida di HNO_3 al 2% (ovvero la matrice utilizzata come bianco).

Analisi

I campioni sono stati analizzati a fronte di rette di taratura ottenute per ciascun elemento osservato (Ba, Ag, Al, Ca, Cu, Na, Pb, Si, Zr, Ti, K, Fe, Mg), nel range di concentrazione 5-100 ppm per il Si e nel range 1-5 ppm per tutti gli altri elementi. Inoltre, si è utilizzato Ar come standard interno. Abbiamo lavorato in modalità radiale attenuata per leggere il silicio ed in modalità assiale per leggere tutti gli altri elementi, per via della grande differenza di concentrazione fra gli analiti considerati. I risultati presentati sono frutto di due campionamenti su cui sono state effettuate tre letture. I dati sono presentati come media e deviazione standard delle tre letture.

Risultati

Sono state analizzate le polveri risultanti dai trattamenti MI 1 e MI 2, ovvero la componente polverulenta dei campioni PV Sanyo completo-KOH e PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH. Si riportano le

percentuali elementari in peso, rispetto al campione di polvere analizzato, ricavate dalle concentrazioni ottenute dall'analisi ICP. Per gli elementi maggioritari, i dati sono presentati come media di tre letture e relativa deviazione standard sulla media.

Le polveri PV Sanyo completo-KOH presentano una percentuale in peso di silicio di 46% e una percentuale di alluminio del 13%, insieme ad altri metalli minoritari, tra cui il titanio 0,3% wt. Le polveri di PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH hanno un minore contenuto di Al (1 % wt circa), e una simile concentrazione di Si (46%wt), insieme ad altri metalli, Cu 12%wt e Ti 2% wt e Ag 1%wt. Ulteriori quantità di Silicio, inferiori al 10% wt rispetto al campione analizzato, si ritrovano nelle acque madri.

8.2 Caratterizzazione delle polveri mediante XRD

Le misure di diffrazione da raggi X (XRD), eseguite su ambedue i campioni in analisi, sono state effettuate usando un diffrattometro multipurpose EMPYREAN della Panalytical-Malvern in una configurazione da polveri in geometria parafofocizzante e una radiazione X con lunghezza d'onda $\lambda = 0.1540598$ (Cu). In particolare, sul raggio diffratto è stata posta un'ottica PDS (Programmable Divergence Slit) con un'apertura fissata a 1° e una Soller Slit da 0.04 radianti. Lo stage per polveri viene usato con una velocità di rotazione di 16 giri/minuti. Sul raggio diffratto viene posta un'ottica antiscatter con slit da 7.5 mm, una Soller slit analoga a quella dell'ottica incidente da 0.04 radianti ed in ultimo, al fine di raccogliere i fotoni X scatterati dal campione, viene usato un detector PIXCELL in modalità 1D con tutti i canali aperti (255). Tutte le misure sono eseguite in modalità accoppiata theta-2theta.

Il range angolare entro cui vengono raccolti i fotoni X scatterati è fissato a 5° - 90° (2theta).

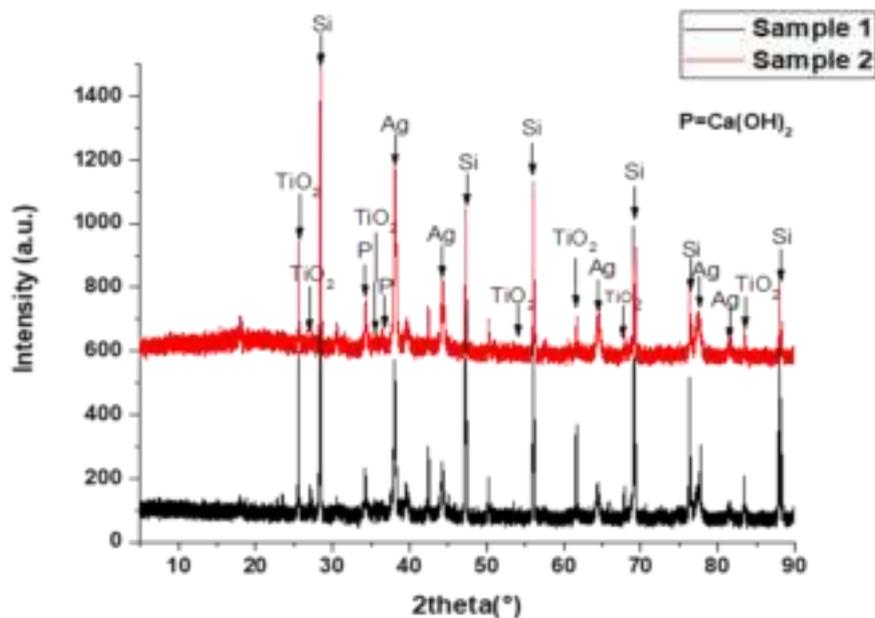


Figura 43. Pattern di diffrazione relativo a campioni PV Sanyo completo-KOH (Campione 1) e PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH (campione 2)

In Fig. 43 sono riportati i pattern di diffrazione per i campioni PV Sanyo completo-KOH e PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH, denominati rispettivamente campione 1 e campione 2. Le due curve hanno riflessioni coincidenti per cui si può supporre che le fasi cristalline presenti siano le stesse e sono riportate quelle più abbondanti e correttamente identificabili. E' possibile anche la presenza di una fase di calcio idrato (fase P). Dall'analisi semiquantitativa RIR si può dedurre una quantità di silicio attorno al 60%. Detta

quantità è calcolata rispetto alle altre fasi cristalline determinate e pertanto si discosta dai risultati ICP-OES, in cui è stata valutata rispetto al totale della polvere analizzata.

8.3 Caratterizzazione termica delle polveri

Si riportano i risultati della caratterizzazione termica eseguita su polveri provenienti dai trattamenti basici eseguiti su frazioni di PV Sanyo completo e senza backsheet esterno. Scopo della caratterizzazione termica è misurare la stabilità termica ed il valore del residuo a fine combustione delle polveri di silicio,

Le misure simultanee di termogravimetria e di calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC) sono state eseguite mediante un analizzatore termico simultaneo SDT Q600 TA Instruments. Sono stati eseguiti tre test riscaldando un provino di circa 5 mg di peso alla velocità di $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in flusso di aria nel range di temperatura 25-600°C. Sono state riscontrate le seguenti perdite percentuali: circa 18% per il campione PV Sanyo completo-KOH e circa il 57% per il campione PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH (Fig. 44). Le perdite sono riconducibili alla frazione polimerica dei campioni, che risulta maggioritaria nel campione privato dello strato di alluminio.

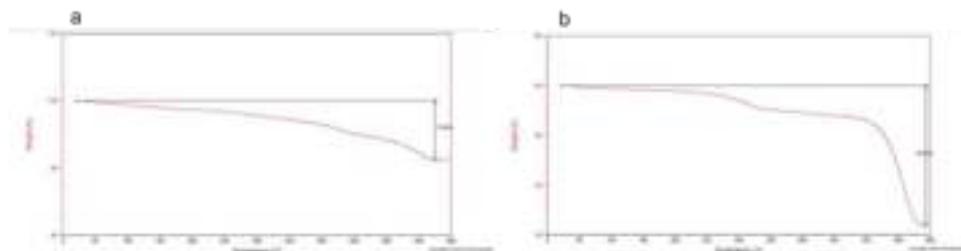


Figura. 44 Termogrammi TGA-dei campioni di polvere PV Sanyo completo-KOH (a) e PV Sanyo senza backsheet esterno-KOH (b).

Il trattamento chimico con soluzione basica effettuato non consente la rimozione totale del backsheet a seguito di dissoluzione dell'EVA, ma costituisce una valida alternativa alla pirolisi per il recupero della componente inorganica della cella.

Con il trattamento chimico con CH_2Cl_2 su PV Sanyo si osserva una parziale rimozione del backsheet (solo gli strati più esterni vengono separati) e un minimo, quasi assente, recupero della componente inorganica del pannello.

Benché quindi le percentuali di silicio recuperate in questo studio risultino ancora inferiori a quelle che in letteratura vengono recuperate con trattamenti pirolitici, l'idrolisi basica è da considerarsi una possibilità meno energivora dei trattamenti di carbonizzazione o pirolisi per la valorizzazione di frammenti di PV a fine vita. La scelta sarà anche indotta da contingenze aziendali (es. possibilità di riutilizzo del solvente, scelta di solventi meno impattanti, volontà di riciclare il polimero non dissolto).

9 Conclusioni

In questo LA sono stati valutati processi/sistemi automatizzabili per la sintesi eco-sostenibile di polvere di silicio, avente granulometria e composizione controllate, per realizzare anodi aventi capacità specifica $> 3000 \text{ mAh/g}$ al fine di incrementare l'energia gravimetrica delle batterie al litio. In particolare, è stata investigata la possibilità di riutilizzare la polvere di silicio proveniente dallo smaltimento di pannelli fotovoltaici a fine vita.

La polvere a base silicio è stata ottenuta sottoponendo a processi termici e chimici le celle fotovoltaiche estratte dai pannelli fotovoltaici giunti a fine vita. Il pannello fotovoltaico è infatti

costituito da un multistrato formato dalla cella fotovoltaica interposta tra il vetro di protezione superiore e il back-sheet polimerico inferiore. Il sandwich viene tenuto assieme da strati di EVA (Etilene Vinil Acetato).

Uno dei processi attualmente più utilizzati negli impianti di pre-trattamento per isolare la cella fotovoltaica consiste nella macinazione dei pannelli, dopo rimozione del telaio (in alluminio), cavi e scatola di giunzione. In questo modo, vengono ottenute per vagliatura tre diverse frazioni di materiali: frammenti vetrosi, agglomerati di EVA e una terza frazione (non vetrosa) formata da schegge di cella fotovoltaica inglobate tra lo strato superiore di EVA e lo strato inferiore EVA/back-sheet (Sezione 3). Al fine di recuperare il silicio separando il materiale polimerico ad esso adesivo, sono stati utilizzati processi di tipo termico (Sezione 4).

La spettroscopia ottica vibrazionale eseguita sulle polveri ottenute da processi di carbonizzazione in aria (#P1 e #P3) e pirolisi in argon (#P2 e #P4) hanno rivelato la presenza di silicio, ossido di titanio (pigmento bianco utilizzato per rendere riflettente il backsheet), ossido di alluminio, ossido di silicio e nitrato di silicio (proveniente dal trattamento antiriflesso). Nel caso della polvere ottenuta per pirolisi in argon si osservano anche i picchi caratteristici del residuo carbonioso derivante dalla pirolisi del backsheet.

Le polveri ottenute dai processi termici applicati ai “solar chips” sono state macinate (Sezione 5) e caratterizzate mediante differenti tecniche di analisi (Sezione 6).

Le analisi EDS standard-less eseguite sulle polveri #P3/2 #P4/2 (macinate finemente) sono in grado di rivelare elementi con numero atomico superiore a 5 e confermano la presenza di C, O, Si, Ti e Al e frazioni meno abbondanti di vari altri elementi tra cui F, Ca, Na, Fe, Mg. Le polveri P3/2 carbonizzate in aria presentano un minor contenuto di carbonio rispetto alle polveri P4/2 pirolizzate in Argon. In particolare, i valori percentuali in massa relativi alla massa totale rilevabile dallo strumento sono riportati in Tab 7 e si riferiscono a più aree del campione di dimensioni laterali pari a circa 400 μm (per via della disomogeneità del campione occorre infatti effettuare analisi mediate su aree estese).

Le analisi XRD sulle polveri #P3/2 #P4/2 hanno rivelato la presenza di Si, CaF_2 , TiO_2 rutilo, SiN_x e Al. Nella polvere #P3/2 si osservano anche i picchi relativi a TiO_2 anatase e Al_2O_3 .

Sulla base dei risultati ottenuti, ed in particolare una volta accertata la minore presenza di fasi ossidate per la polvere ottenuta da pirolisi in Argon dei “solar chips”, si è proceduto a pirolizzare una maggiore quantità di materiale presso i laboratori ENEA di Faenza (Sezione 7). Il processo di macinazione/setacciatura, applicato a tale materiale, ottimizzato per l’ottenimento del materiale anodico per batterie a ioni di litio è attualmente in fase di brevettazione con l’ufficio mandataro PRAXI.

La polvere ottenuta dai trattamenti termici contiene quindi i residui della combustione del back-sheet e, dal momento che questo ultimo può essere di differenti tipologie, è plausibile ottenere una formulazione chimica leggermente differente a seconda della tipologia di pannelli trattati. Sebbene le frazioni meno abbondanti di materiali derivanti dalla combustione del back-sheet potrebbero essere ininfluenti ai fini delle prestazioni dell’elettrodo, per una standardizzazione e automatizzazione del processo sarà importante esplorare nel seguito della ricerca (LA 2.7) una terza via di trattamento dei pannelli, ovvero la pirolisi o carbonizzazione della cella fotovoltaica

privata del back-sheet (in connessione al WP4 - LA4.5). In questo modo, ci si aspetta che il trattamento termico della sola cella fotovoltaica possa dare una formulazione standardizzata della polvere, indipendente dalla tipologia iniziale dei pannelli. In particolare, in questa prima fase della ricerca (LA 2.5) è stata sondata la possibilità di separare la polvere ricca di silicio dal backsheet mediante solvente (Sezione 8). Tuttavia, il trattamento chimico con soluzione basica effettuato non ha consentito la rimozione totale del backsheet a seguito di dissoluzione dell'EVA.

La polvere a base silicio, ottenuta partendo da diverse tipologie di pannelli impiegando le metodologie proposte, sarà successivamente macinata sino a granulometrie sub-micrometriche al fine di ottenere nella fase realizzativa dell'elettrodo una superficie specifica elevata.

Parallelamente, si valuterà come eventualmente utilizzare le frazioni di polveri di silicio provenienti dal processo di sintesi e aventi granulometria non conforme all'utilizzo per la produzione di anodi al fine di ridurre gli scarti produttivi.

10 Riferimenti bibliografici

1. Fraunhofer ISI, Photovoltaics Report, 2023
<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
2. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 - Final Report
doi: 10.2873/725585 ISBN 978-92-68-00414-2
3. https://screen.eu/wp-content/uploads/2023/03/SCREEN2-factsheets_SILICON-METAL-V2.pdf
4. <https://www.daviddarling.info/encyclopedia/E/elterr.html>
5. Carrara, S., Bobba, S., Blagoeva, D., Alves Dias, P., Cavalli, A., Georgitzikis, K., Grohol, M., Itul, A., Kuzov, T., Latunussa, C., Lyons, L., Malano, G., Maury, T., Prior Arce, Á., Somers, J., Telsnig, T., Veeh, C., Wittmer, D., Black, C., Pennington, D., Christou, M., Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies and sectors in the EU – A foresight study, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023, doi:10.2760/386650, JRC132889.
<https://ec.europa.eu/docsroom/documents/54115/attachments/1/translations/en/renditions/native>
6. Rahman Md M., Mateti S., Sultana I., Hou C., Falin A., Cizek P., Glushenkov A.M., Chen Y., Adv. Energy Sustainability Res. 2100081 (2021). <https://doi.org/10.1002/aesr.202100081>
7. Khomenko V. G., Barsukov V.Z., Doninger J.E., Barsukov I.V., Journal of Power Sources, 165 (2007) 598–608, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.059>
8. Liu W., Liu J., Zhu M., Wang W., Wang L., Xie S., Wang L., Yang X., He X., Sun Y., ACS Appl. Mater. Interfaces, 12 (2020) 57055–57063. <https://doi.org/10.1021/acsmi.0c16865>
9. IRENA (2016), End-of-life Management, Solar Photovoltaic Panels
https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2016/IRENA_IEAPVPS_End-of-Life_Solar_PV_Panels_2016.pdf
10. <https://www.linkedin.com/pulse/how-choose-right-back-sheet-solar-panel-jackson-zhao/>
11. “New era in backsheet materials?”, Jorma Peltola Technical Director, Americas & EU, Cybrid Technologies Inc., <https://www.eqmagpro.com/wp-content/uploads/2016/12/PV-New-Era-in-Backsheet-Materials.pdf>
12. “Structure and basic properties of photovoltaic module backsheet films”, Klaus J. Geretschläger, Gernot M. Wallner, Jörg Fischer, Solar Energy Materials & Solar Cells 144 (2016) 451–456, DOI: 10.1016/j.solmat.2015.09.060.

13. "ANALYSIS OF BACKSHEET AND REAR COVER REFLECTION GAINS FOR BIFACIAL SOLAR CELLS", Max Mittag, Alex Grünzweig, Martin Wiese, Nabil Mahmoud, Alexandra Schmid, Martin Heinrich, Presented at the 33rd European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 25-29 September, 2017, Amsterdam, The Netherlands
14. "PV module current gains due to structured backsheets", Malte R. Vogt *et al.* 7th International Conference on Silicon Photovoltaics, Silicon PV 2017, Energy Procedia 124 (2017) 495–503
15. "The importance of optical characterization of PV backsheets in improving solar module power", Salvador Ponce-Alcántara, Alberto A. Vivas Arangú & Guillermo Sánchez Plaza, Valencia Nanophotonics Technology Center, Polytechnic University of Valencia (UPV), Spain, www.pv-tech.org
16. Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry. Humboldt Universität zu Berlin. <https://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/DSC.pdf> (accessed 24 March 2020).
17. Knausz, M., Oreski, G., Eder, G. C., Voronko, Y., Duscher, B., Koch, T. Pinter, G., Berger, K.A., 2015. Degradation of photovoltaic backsheets: Comparison of the aging induced changes on module and component level. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 42093 8 pages. <http://dx.doi.org/10.1002/APP.42093>.
18. Stark, W., Jaunich, M., 2011. Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. *Polymer Testing* 30, 236–242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.12.003>.
19. Agroui, K., Collins, G., 2013. Thermal relaxations and transitions in EVA encapsulant material during photovoltaic module encapsulation process, in: Méndez-Vilas, A. (Ed.), *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, Formatex Research Center, pp. 150-157.
20. "FT IR spectroscopy of silicon oxide layers prepared with perchloric acid", M. Kopani, M. Mikula, M. Takahashi, J. Rusnak, E. Pinčik, *Applied Surface Science* 269 (2013) 106– 109
21. "FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films" J. A. Luna-López, J. Carrillo-López, M. Aceves-Mijares, A. Morales-Sánchez, C. Falcony, *Superficies y Vacío* 22(1) 11-14, marzo de 2009
22. Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=HTNI9JMYTcK SpectraBase Spectrum ID=BKw6wHxf5Vt, http://spectrabase.com/spectrum/BKw6wHxf5Vt?a=SPECTRUM_BKw6wHxf5Vt (accessed Feb 06, 2023).
23. <http://ftir.cz/silicon.html>
24. Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide Mohammad", Al-Amin, Shaikat Chandra Dey, Taslim Ur Rashid, Md. Ashaduzzaman, Sayed Md. Shamsuddin, *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)* ISSN: 2454-5031 www.ijlret.com || Volume 2 Issue 3 || March 2016 || PP 14-21
25. Study of indigenous fluorspar as metallurgical flux", Zeeshan Al Hameed, Junaid Saleem, Syed Sajid Hussain, Ahsan Abdul Ghani, Hira Lal, *J. Engg. and Appl. Sci. Vol.36 No,1 January-June 2017*
26. Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=674721Uw2ri SpectraBase Spectrum ID=5dk6pd78UQu, http://spectrabase.com/spectrum/5dk6pd78UQu?a=SPECTRUM_5dk6pd78UQu (accessed Feb 06, 2023).
27. H. Kobayashi, T. Yuasa, K. Yamashita, K. Yoneda, Y. Todokoro, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 4997.
28. "Unravelling the Chemical Influence of Water on the PMMA/Aluminum Oxide Hybrid Interface In Situ", Sven Pletincx, Kristof Marcoen, Lena Trotochaud, Laura-Lynn Fockaert, Johannes M. C. Mol, Ashley R. Head, Osman Karslioglu, Hendrik Bluhm, Herman Terryn & Tom Hauffman. *SCIENTIFIC REPORTS* | 7: 13341 | DOI:10.1038/s41598-017-13549-z
29. H. Kobayashi, T. Yuasa, Y. Nakato, K. Yoneda, Y. Todokoro, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4124.
30. L. Chen, Y. Zhou, S. Krause, A.G. Munoz, J. Kunze, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3395.

31. Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=GZ5HbTaSXUz SpectraBase Spectrum ID=HH9M8yKWrkU, <https://spectrabase.com/spectrum/GZ5HbTaSXUz> (accessed Feb 06, 2023).
32. "Synthesis and Characterization of Precipitated CaCO₃ from Ankerite Prepared by Bubbling Method", Munawaroh, F., Muharrami, L. K., Arifin, T. Z., *KnE Engineering*, 4 (2019) 98–104. <https://doi.org/10.18502/keg.v1i2.443>
33. <https://spectra.chem.ut.ee/paint/fillers/1472-2/> (accessed Feb 06, 2023)
34. <http://rruff.info/Silicon>
35. "Raman Scattering by Silicon and Germanium", J.H. Parker JR., D. W. Feldman, M. Ashkin, *Phys. Rev.* **155** (1967), 712-714, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.712>
36. "Effect of Laser Patterning on Properties of Crystalline Si Photovoltaic Cells and Substrates", Antanas VINČIŪNAS, Simonas INDRIŠIŪNAS, Bogdan VOISIAT, Gediminas RAČIUKAITIS, Irena ŠIMKIENĖ, Rasa SUZANOVIČIENĖ, Alfonsas RĖZA and Regina MAŽEIKIENĖ, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **8** (2013) 244-252, DOI: 10.2961/jlmn.2013.03.0010
37. "Resonant Raman scattering of a-SiN :H", Yan Wang, Ruifeng Yue, Hexiang Han, Xianbo Liao, Yongqian Wang, Hongwei Diao, Guanglin Kong, *Materials Letters* **47** (2001) 50-54, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00211-1).
38. "Raman spectra and structure of amorphous Si", R.L.C. Vink, G.T. Barkema, W.F. Weg, *Phys.Rev. B*, 63 (2001) 115210, 6 pages, DOI: 10.1103/PhysRevB.63.115210.
39. Sancho-Parramon, D. Gracin, M. Modreanu, A. Gajovic, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93** (2009) 17681772, DOI:10.1016/j.solmat.2009.06.008.
40. "Photoluminescence and Raman study of porous silicon synthesized by visible and infrared laser etching", H.S. Mavi, B.G. Rasheed, R.K. Soni, S.C. Abbi, K.P. Jain, *Thin Solid Films*, **397** (2001) 125-132, PII: S0040-6090Ž01.01410-9.
41. "Optical spectroscopy study of nc-Si-based p–i–n solar cells", F.M. Liu, B. Ren, J.H. Wu, J.W. Yan, X.F. Xue, B.W. Mao, Z.Q. Tian, *Chem. Phys. Letters*, **382** (2003) 502.
42. "Investigation of nanostructured porous silicon by Raman spectroscopy and atomic force microscopy", A.G. Abramof, N.G. Ferreira, A.F. Beloto, A.I. Ueta, *J. Non-Crystalline Solids*, **338-340** (2004) 139-142, DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2004.02.039.
43. "The effect of Si-nanocrystal size distribution on Raman spectrum", Weiwei Ke, Xue Feng, Yidong Huang, *J. Appl. Phys.*, **109** (2011) 083526 5 pages, DOI:10.1063/1.3569888.
44. "Effects of crystallite size distribution on the Raman-scattering profiles of silicon nanostructures", Md. Nazrul Islam, Asima Pradhan, Satyendra Kumar, *J.Appl. Phys*, **98** (2005) 024309 6 pages, DOI: 10.1063/1.1980537
- 45.