

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

Validazione/qualificazione del processo
automatizzabile sviluppato in LA2.5
mediante metodi rapidi di testing
automatizzabili eseguiti sui materiali
anodici ottenuti

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

*lucia.protopapa@enea.it

D2.9, VALIDAZIONE/QUALIFICAZIONE DEL PROCESSO AUTOMATIZZABILE SVILUPPATO IN LA2.5 MEDIANTE METODI RAPIDI DI TESTING AUTOMATIZZABILI ESEGUITI SUI MATERIALI ANODICI OTTENUTI

In alphabetical order: G. B. Appetecchi^c, E. Burresti^a, L. Capodieci^a, D. Carbone^a, A. Fiore^a, S. Grilli^b, 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, A. Tagliante^a, V. Valenzano^a

^aSSPT-PROMAS-MATAS

^bSSPT-PROMAS-TEMAF

^cSSPT-PROMAS-MATPRO

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto:

Work package: WP2 Materiali sostenibili per accumulo elettrochimico dell'energia

Linea di attività: LA2.7

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Maria Lucia Protopapa, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
2. ANALISI E PRE-TRATTAMENTO DEL PANNELLO DI PARTENZA PV SANYO	6
2.1 ANALISI DEL PANNELLO DI PARTENZA.....	6
2.2 PRE-TRATTAMENTO DEL PANNELLO	7
3 PIROLISI DELLE PORZIONI DEL PANNELLO PV SANYO E ANALISI DELLE POLVERI RESIDUE	8
3.1 <i>Processo di pirolisi</i>	8
3.2 <i>Analisi SEM/EDS delle polveri pirolizzate</i>	11
4 PROCESSO DI MACINAZIONE E SETACCIATURA DELLE POLVERI PIROLIZZATE.....	15
5 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI OTTENUTE DAL PROCESSO DI MACINAZIONE/SETACCIATURA	18
5.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE MICROSCOPIA ELETTRONICA SCANSIONE (SEM) E MICROANALISI EDS	18
5.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE ICP-OES	25
5.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE XRD	27
5.4 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE FT-IR E RAMAN	31
5.5 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE ANALISI TERMO-GRAVIMETRICHE.....	32
6 RIUSO DELLE POLVERI SOTTOPOSTE AL PROCESSO DI MACINAZIONE/SETACCIATURA PER LA REALIZZAZIONE DEGLI ANODI	34
6.1 REALIZZAZIONE DEGLI ANODI MEDIANTE LA TECNICA DELLO SLURRY COATING.....	34
6.2 REALIZZAZIONE DEGLI ANODI MEDIANTE ELETTRODEPOSIZIONE.....	35
7 CONCLUSIONI.....	37
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	38
9 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	39

Sommario

Scopo dell'attività di ricerca condotta nell'ambito delle linee di ricerca LA 2.5, 2.7 e 2.9 è il recupero di polvere a base silicio da pannelli fotovoltaici e riuso di tale polvere, senza ricorrere a trattamenti chimici, per l'ottenimento di materiale anodico, in grado di intercalare ioni di litio, per la realizzazione di anodi ad elevata capacità specifica da impiegare per la realizzazione di batterie ad elevata densità di energia.

In particolare, il recupero della polvere di silicio è avvenuto nella linea LA 2.5 a partire dai "solar chips", ovvero i frammenti di pannelli fotovoltaici, ottenuti da processi di pre-trattamento (hammer milling) di pannelli fotovoltaici dismessi, o difettosi, non destinabili ad una seconda vita. Tale processo, comunemente usato negli impianti di trattamento dei RAEE dove giungono i pannelli fotovoltaici dismessi, consiste nella triturazione dei pannelli una volta che il telaio in alluminio, i cavi e la scatola di giunzione sono stati rimossi. Dopo la triturazione, vengono separate per vagliatura 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. Per ottenere polvere di silicio, i solar chips sono stati sottoposti ad un trattamento di pirolisi a 600 °C per un'ora in atmosfera di argon. La polvere residua del trattamento è costituita per lo più da *i*) silicio costituente la cella fotovoltaica, *ii*) Argento (Ag) e Rame (Cu) residui delle piste conduttive (assieme a Stagno (Sn) e Piombo (Pb) utilizzati nelle paste saldanti con cui i ribbon di rame vengono fissati sulla superficie della cella), *iii*) Alluminio (Al) residuo del back-contact, silice (SiO₂) probabilmente residuo del vetro di protezione del pannello, o prodotto dall'ossidazione in aria del silicio, ed infine *iv*) il residuo carbonioso proveniente dalla pirolisi del backsheet, generalmente fluorurato. Tale residuo contiene oltre al prodotto di degradazione CaF₂, anche i pigmenti inorganici TiO₂ e BaSO₄ utilizzati per aumentare la riflettività del backsheet. Nel residuo della pirolisi del pannello si osserva inoltre una minima presenza di carbonato di calcio e di sodio che possono essere sia residui del vetro di protezione soda-lime o, in alcuni casi, potrebbero provenire dal backsheet. CaCO₃ e Na₂CO₃ vengono infatti delle volte utilizzati per aumentare la resistenza alla fiamma del backsheet, contribuendo a garantire la sicurezza del modulo fotovoltaico. Inoltre, essi possono contribuire ad aumentare la riflettività del backsheet diminuendo l'assorbimento di calore, a migliorare le proprietà meccaniche, l'effetto barriera all'umidità, la protezione dai raggi UV e in definitiva la durata complessiva del backsheet. Nella linea 2.5 relativa alla prima annualità di Mission Innovation IEMAP, si è quindi messo a punto un processo, attualmente in fase di brevettazione, utile a separare con tecniche fisiche (setacciatura) la parte più ricca di silicio dalla restante parte. La polvere a base di silicio così ottenuta è stata testata come materiale anodico per batterie Li-ione. Nella linea LA 2.7 il processo è stato applicato in egual modo a frammenti di un pannello PV (chiamato nel seguito "PV Sanyo") privati del vetro per via termo-meccanica. In particolare, per alcuni frammenti del pannello è stato asportato anche il backsheet, ossia il multistrato polimerico che protegge posteriormente il pannello. In questo modo, ci si aspetta infatti che il trattamento termico della sola cella fotovoltaica inglobata tra i due strati dell'agente incapsulante (EVA) possa dare una formulazione standardizzata della polvere, indipendente dalla tipologia iniziale dei pannelli aventi generalmente differenti tipologie di backsheet. Dalla pirolisi per un'ora a 600 °C delle porzioni PV Sanyo con backsheet, senza backsheet e del solo backsheet, sono quindi stati ottenuti tre tipologie di campioni. Le polveri ottenute sono state caratterizzate mediante misure DLS (Dynamic Light Scattering), Raman, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), TGA/DSC (Thermogravimetric analysis- Differential Scanning Calorimetry), XRD (X-Ray Diffraction), SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) e ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry). Nel seguito della ricerca il processo adottato per la lavorazione del PV Sanyo sarà quindi replicato per differenti tipologie di pannelli per monitorare la variabilità della composizione finale della polvere al variare della tipologia dei pannelli di partenza.

1 Introduzione

Negli ultimi anni la grafite naturale è stata largamente impiegata per realizzare l'anodo delle batterie a ioni di litio (LIB). Recentemente, la grafite naturale è stata tuttavia annoverata tra i Critical Raw Material (CRM)

[1,2] e pertanto se ne raccomanda la sua parziale o totale sostituzione con materiali non critici o recuperati da prodotti a fine vita [3,4]. 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 [5,6]. 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} [7]. 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 [5], può raggiungere valori sino al 300% [4]. 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 (non essendo protetto dal SEI) 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, in alcuni lavori di letteratura la polvere di nanosilicio è stata miscelata con grafite naturale sferica [5] ed è stato osservato un aumento della capacità specifica dell'anodo rispetto a quello costituito solamente da grafite. Ulteriore vantaggio dell'utilizzo del silicio è stata 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 [4] 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 mAh g^{-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 mAh g^{-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 [5]. D'altra parte, la recente entrata del silicio nella lista dei materiali critici, rende il recupero e il riciclo di tale materiale estremamente interessante, in particolare ove questo provenga da pannelli fotovoltaici a fine vita o difettati o da scarti di produzione dei pannelli. Il principale elemento di innovazione dell'attività di ricerca svolta nella LA 2.5/2.7/2.9 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 ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) ed elevata superficie specifica (valori pari a $12 \text{ m}^2/\text{g}$ sono stati riportati in letteratura per il nano-silicio ottenuto da pannelli PV [4]). 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 [4]. 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 [4]. 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 (Rct). In particolare, un valore pari di Rct pari a 165 Ω 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 Rct pari a 462 Ω [4].

2. Analisi e pre-trattamento del pannello di partenza PV Sanyo

2.1 Analisi del pannello di partenza

Il pannello fotovoltaico a fine vita rappresentativo dello studio condotto in questa fase del progetto, è stato ritirato dall'Azienda Rejection Srl di Mesagne (<https://rejectionsmaltimento.it/>).



Figura 1. (a) Immagine del pannello PV Sanyo e (b) corrispondente scheda identificativa. Per mezzo di una smerigliatrice angolare, dotata di una lama per metalli, è stata asportata una porzione del telaio di alluminio.

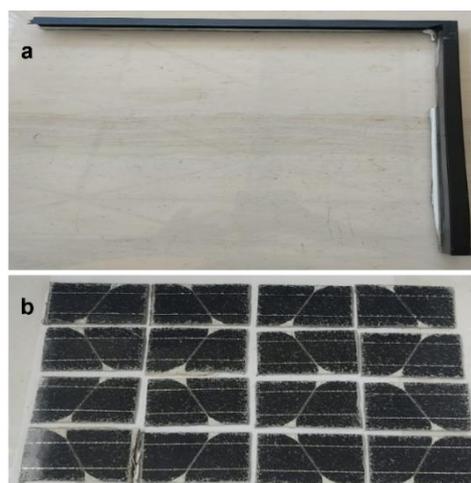


Figura 2 (a) Cornice in alluminio e (b) pannello suddiviso in porzioni idonee al successivo trattamento di rimozione termo-meccanica del vetro e del backsheet.

Inoltre, con l'utilizzo di una lama adatta al taglio di materiale vetroso è stata ricavata una porzione del pannello che è stata successivamente suddivisa in porzioni più piccole.

Su queste porzioni sono stati eseguiti ulteriori tagli mediante l'utilizzo di una seghetta a lama diamantata, per ricavare delle sezioni trasversali per le osservazioni e caratterizzazioni al Microscopio Ottico Leica (Fig. 3). L'osservazione ottica della porzione in cross-section ha permesso di individuare lo strato protettivo in vetro, la porzione della cella fotovoltaica, l'EVA e il backsheet costituito da un multistrato polimerico che protegge posteriormente il pannello. Il backsheet è composto da diversi strati aventi spessori compresi tra 100 µm e 400 µm.

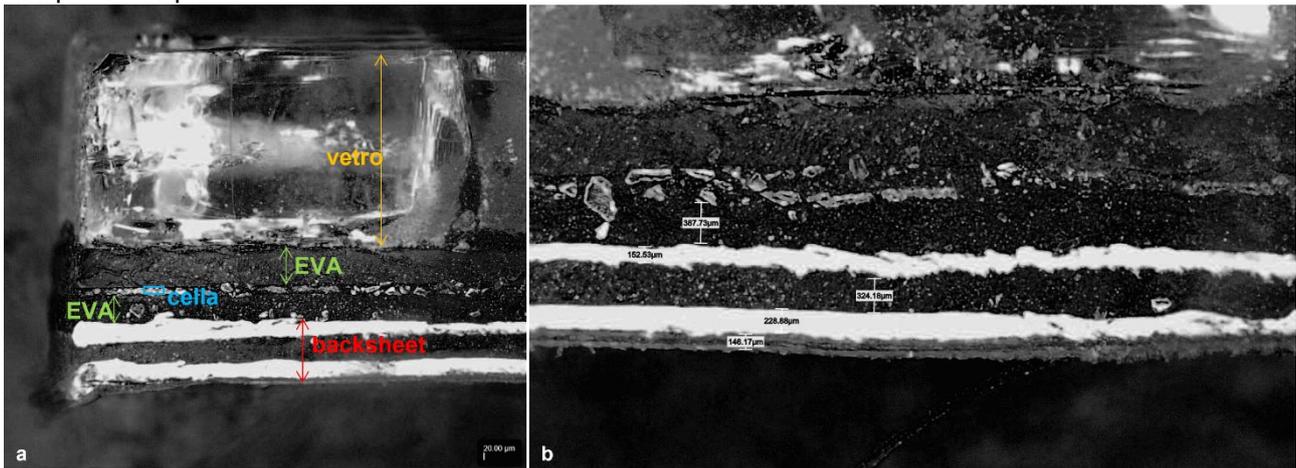


Figura 3. (a) e (b) Immagini di microscopia ottica della sezione trasversale del pannello Sanyo. In (b) misure rappresentative dei diversi strati costituenti il backsheet.

2.2 Pre-trattamento del pannello



Figura 4. Immagini di porzioni di pannello dopo rimozione termo-meccanica del vetro.

Le sezioni di pannello, ottenute mediante taglio con lama per vetro, sono state successivamente sottoposte ad un processo termo-meccanico che consente di ricavare porzioni di pannello privi di vetro e di backsheet. In particolare, il processo consiste nel riscaldare il campione con piastre riscaldanti fino a raggiungere una temperatura di circa 200°C.

Una volta che il campione ha assorbito il calore sufficiente per ammorbidire lo strato di EVA, il vetro tende spontaneamente a rompersi e viene così separato manualmente, frammento dopo frammento, dal resto del pannello. La Fig. 4 riporta qualche immagine di porzioni di pannello così ricavate.

In un secondo step di trattamento, i campioni privi di vetro vengono ulteriormente riscaldati fino a raggiungere la temperatura necessaria per rammollire lo strato di EVA posteriore e distaccare così il multistrato polimerico dalla cella (Fig. 5).

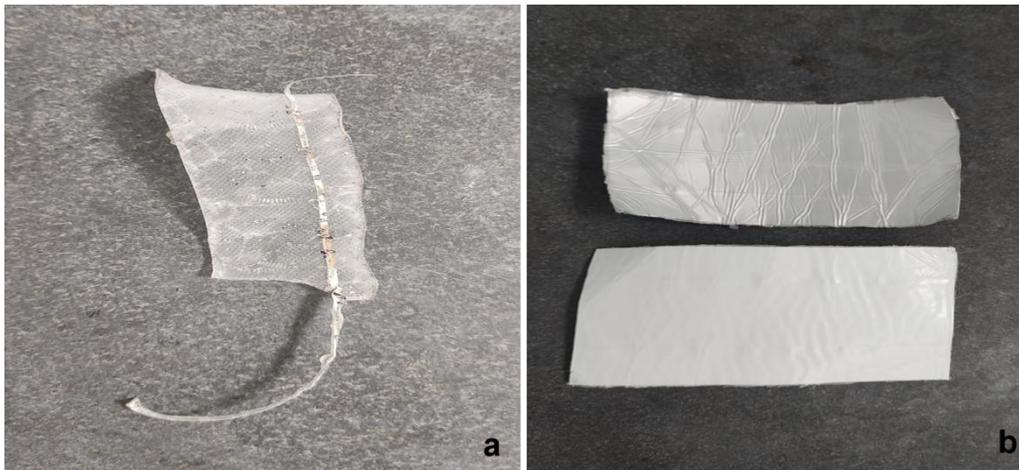


Figura 5. (a) Strato di EVA con bandella di rame e (b) strati di backsheets prodotti a seguito del trattamento di rimozione termo-meccanico. In (b) è possibile distinguere: in alto, la faccia esterna del backsheet, ricoperta di increspature, e in basso quella interna, piana e uniforme.

Tale operazione ha così permesso di ottenere tre porzioni di pannello che abbiamo nominato come:

- i) PV Sanyo Completo,
- ii) PV Sanyo Senza Backsheet,
- iii) PV Sanyo Solo Backsheet.

I campioni sopraelencati sono stati inviati presso i laboratori ENEA di Faenza per i successivi trattamenti di pirolisi in flusso di argon.

3 Pirolisi delle porzioni del pannello PV Sanyo e analisi delle polveri residue

3.1 Processo di pirolisi

Le tre porzioni di pannello, mostrate in Fig. 6, e descritte nella Sezione 2, sono state sottoposte a processo termico di pirolisi.

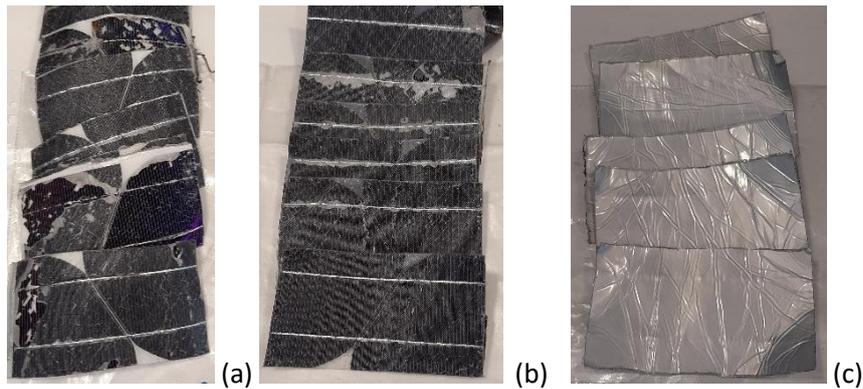


Figura 6. Porzione del PV Sanyo Completo (a), Senza Backsheet (b) e del Solo Backsheet (c)

E' stata effettuata una preliminare analisi termogravimetrica (TGA) al fine di definire le condizioni operative ottimali per il processo di pirolisi. La TGA è stata condotta mediante l'Analizzatore Termico Simultaneo DSC/TG STA 409 (NETZSCH), in dotazione presso i laboratori ENEA Tecnologie dei Materiali Faenza. Lo strumento comprende una termobilancia, un sistema di termostatazione e un sistema di pompaggio per i lavaggi o per effettuare prove in vuoto. La termobilancia è in grado di operare fino alla temperatura massima di 1700 °C. Il campione da testare è sottoposto a un ciclo termico controllato, il software dedicato analizza i dati relativi alle correlazioni tra variazioni di massa ed effetti termici e i dati acquisiti sono visualizzati sotto forma di termogramma.

Per poter procedere con l'analisi, un'aliquota di ciascun campione è stata sottoposta a frammentazione manuale fino ad una granulometria massima di circa 5 mm. La TGA è stata poi condotta su una quantità di circa 200-300 mg posizionata in un crogiolo di allumina, come mostrato nella Fig. 7.

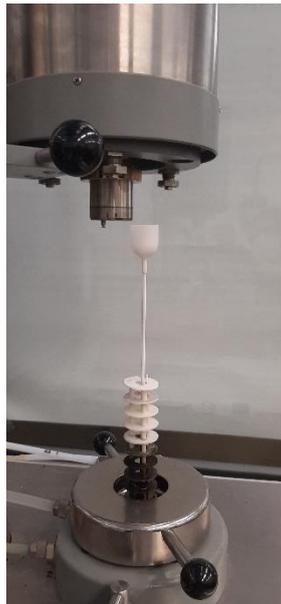


Figura 7. Crogiolo di Al₂O₃ per effettuare la TGA

Il ciclo termico è stato impostato ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min fino a 800°C in atmosfera inerte controllata in flusso di argon. La variazione di peso misurata mediante termogravimetria è espressa come variazione percentuale della perdita di peso del campione sul suo valore iniziale e risulta utile in quanto contribuisce alla identificazione dei materiali che costituiscono la cella fotovoltaica. Un tipico termogramma (TGA) e relativa derivata prima (DTG), registrata come informazione utile della velocità di variazione e del numero di reazioni che avvengono, sono riportati in Fig. 8.

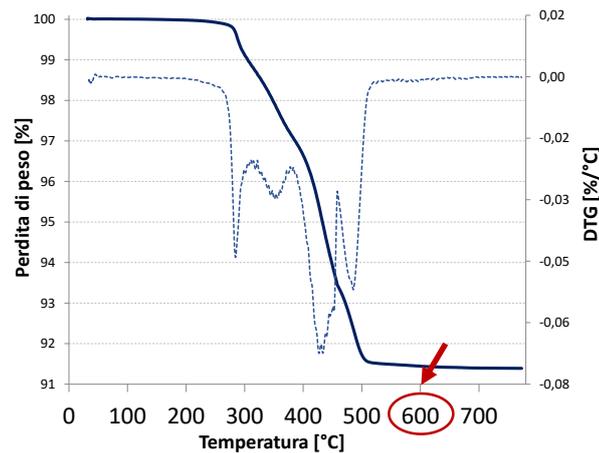


Figura 8. Tipica TGA e relativa DTG

Il termogramma TGA indica una perdita di peso superiore all'8% fino a 550°C, seguita da una lenta riduzione di peso non significativa. La massima velocità della perdita di massa del campione è stata registrata nel range di temperatura da 250°C a 500°C.

I risultati della TGA hanno fornito indicazioni sui parametri ottimali da adottare nel processo di pirolisi, processo largamente utilizzato nel trattamento dei rifiuti come tecnologia termica alternativa o in combinazione. Le tre tipologie di campione, (PV Sanyo Completo, PV Sanyo Senza Backsheet e PV Sanyo Solo Backsheet) sono state pertanto sottoposte a trattamento termico di pirolisi. Durante ciascun ciclo sono stati processati circa 20 g di materiale equamente ripartito in due differenti crogioli di allumina, con capacità di circa 70-80 ml. I crogioli sono stati riempiti con un quantitativo simile di materiale, precedentemente mescolato in modo omogeneo, come mostrato in figura, pesati e posti simultaneamente all'interno del forno.



Figura 9. Esempio di materiale sottoposto a pirolisi: PV Sanyo Completo (a) e PV Sanyo Solo Backsheet (b)

La pirolisi è stata eseguita in forno tubolare riscaldato elettricamente (Mayes&Son, Ltd 220 V) con controllore/programmatore di temperatura (Eurotherm). L'intero ciclo termico è stato effettuato in flusso di argon (1 L/min). In base ai risultati della TGA, la temperatura di pirolisi è stata fissata a 600°C, la durata della stasi a un'ora e la velocità di riscaldamento e di raffreddamento a 200°C/ora.

Il bilancio della fase solida residua della pirolisi è stato stimato in prima approssimazione, senza considerare le fasi liquida e gassosa, come percentuale in peso (% g/g) del materiale iniziale. La resa finale di polvere ottenuta da pirolisi del campione di PV Sanyo Completo è stata quasi del 26%, del campione di PV Sanyo

Senza Backsheet è stata superiore al 34% e del campione di PV Sanyo Solo Backsheet di quasi il 14%. Un esempio del materiale residuo dopo pirolisi è mostrato in Fig. 10.

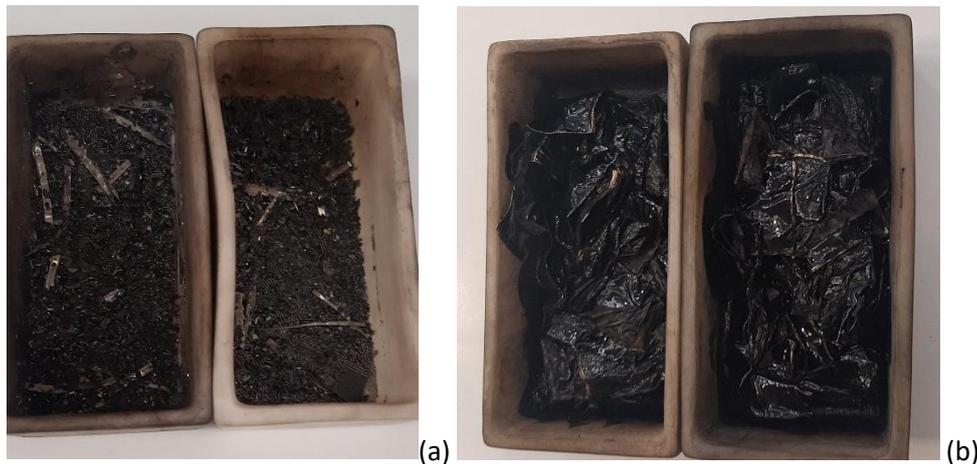


Figura 10. Esempio di materiale residuo da pirolisi: PV Sanyo Completo (a) e PV Sanyo Solo Backsheet (b)

3.2 Analisi SEM/EDS delle polveri pirolizzate

Sono stati osservati i tre diversi campioni, mostrati nella Fig. 11:

- 1) PV Sanyo Completo
- 2) PV Sanyo Senza Backsheet
- 3) PV Sanyo Solo Backsheet

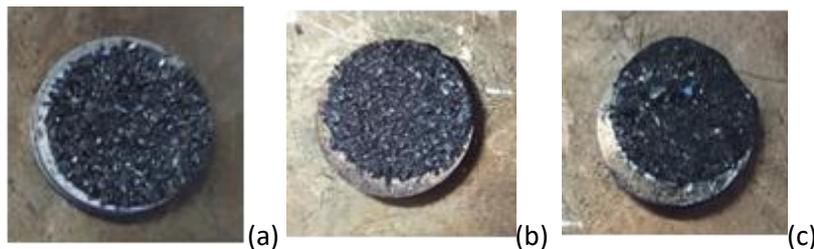


Figura 11. Campione 1 (a), 2 (b) e 3 (c) preparati per analisi SEM/EDS

Il materiale, dopo pirolisi, si presentava macroscopicamente disomogeneo. È stata pertanto effettuata una preliminare omogeneizzazione mediante pestellatura all'interno di un mortaio in agata.

L'indagine microstrutturale-composizionale dei campioni è stata effettuata utilizzando il microscopio elettronico a scansione LEO 438 VP della Cambridge (SEM – Scanning Electron Microscopy), dotato di sistema di microanalisi mediante spettroscopia a dispersione di energia Oxford Link ISIS 300 (EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), in dotazione presso i laboratori ENEA Tecnologie dei Materiali Faenza e mostrato in Fig. 12.

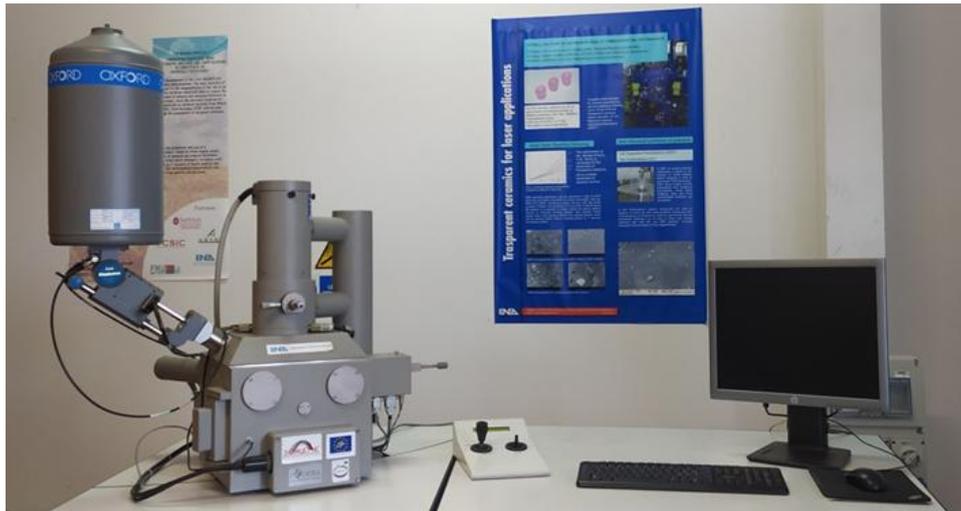
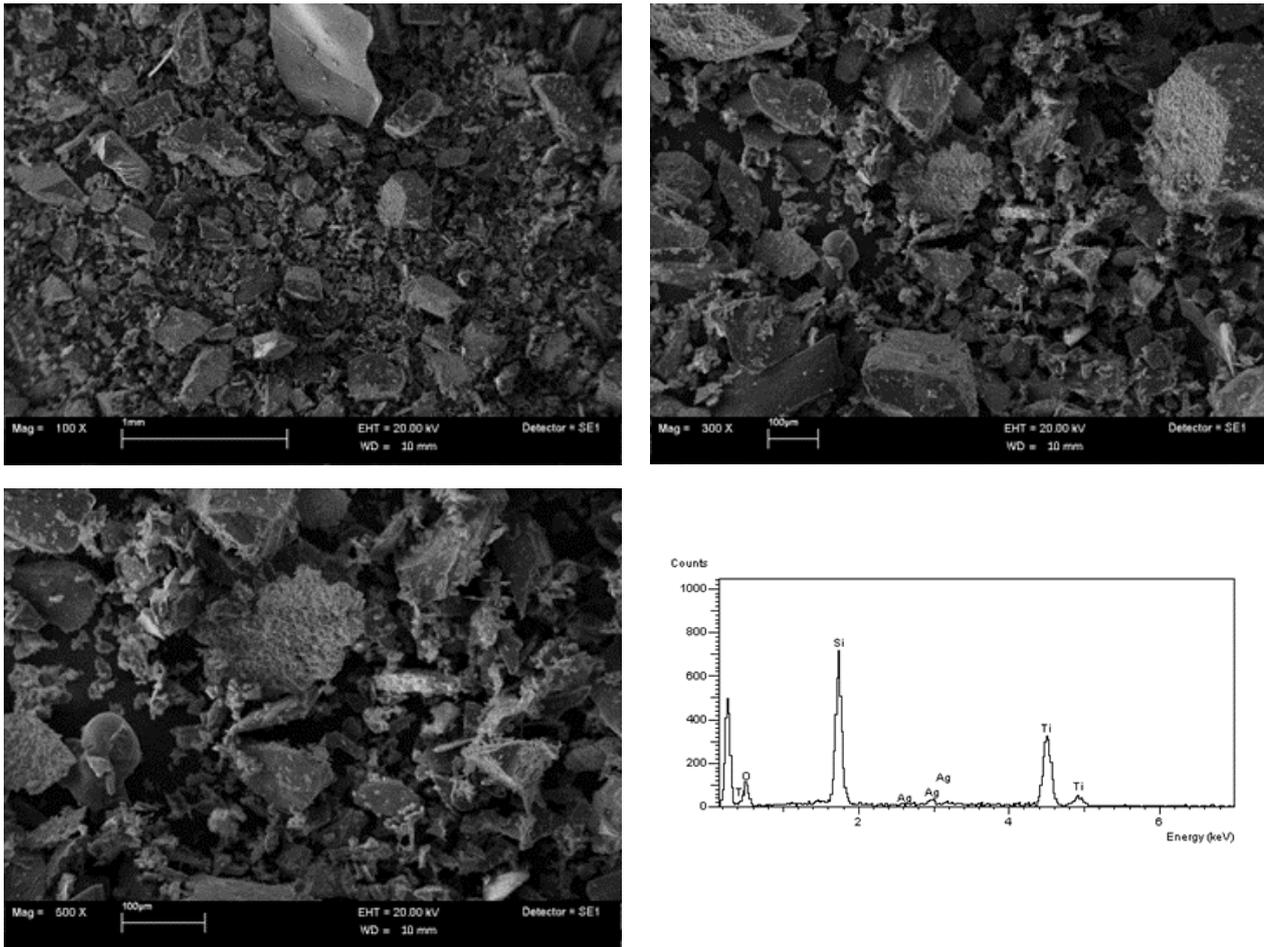


Figura 12. Microscopio a Scansione Elettronica LEO 438-VP equipaggiato con Spettrometro a Dispersione di Energia Oxford Link ISIS 300

I campioni sono stati osservati tal quali, in alto vuoto e utilizzando il rivelatore degli elettroni secondari (SE), allo scopo di massimizzare il segnale proveniente dalla superficie del campione. Tali condizioni di analisi consentono, inoltre, di limitare al massimo interferenze nell'analisi composizionale. L'osservazione è stata condotta al primo picco di saturazione (Filament I target 2.690 A – I probe 200 mA). E' stato utilizzato il software dedicato per l'analisi delle immagini "Leo 32". La microanalisi è stata condotta a basso ingrandimento, vista la natura eterogenea del materiale. Sono stati eseguiti due diversi campionamenti delle tre tipologie di campioni e su ognuno sono state analizzate tre diverse zone, in modo da avere risultati più affidabili e riproducibili.

Di seguito sono riportate alcune micrografie rappresentative della morfologia a diverso ingrandimento, un tipico spettro EDS ed i risultati dell'analisi composizionale semi-quantitativa media sui tre residui della pirolisi (Fig. 13, 14 e 15).



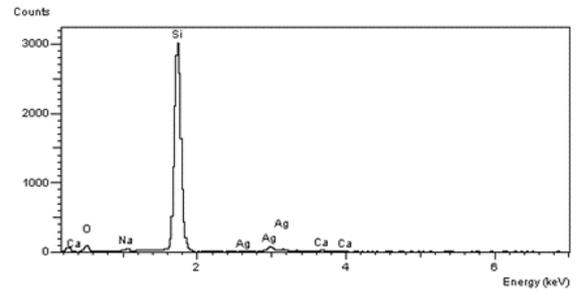
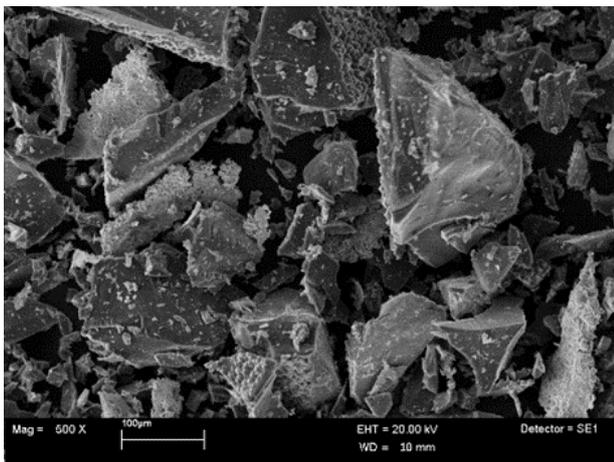
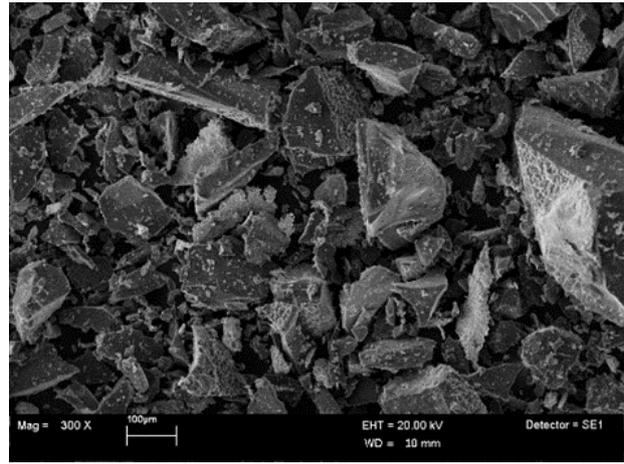
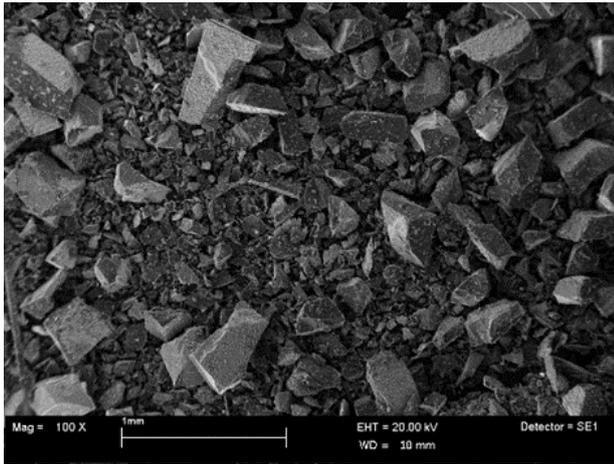
Campionamento 1

Element	Average %wt
C	38 ± 12
O	7 ± 2
Si	51 ± 15
Ti	1.3 ± 0.2
Ag	3 ± 3

Campionamento 2

Element	Average %wt
C	40 ± 3
O	8 ± 3
Si	49 ± 4
Ti	1.6 ± 0.1
Ag	1 ± 1

Figura 13. Micrografie, tipico spettro EDS e analisi composizionale del campione PV Sanyo Completo



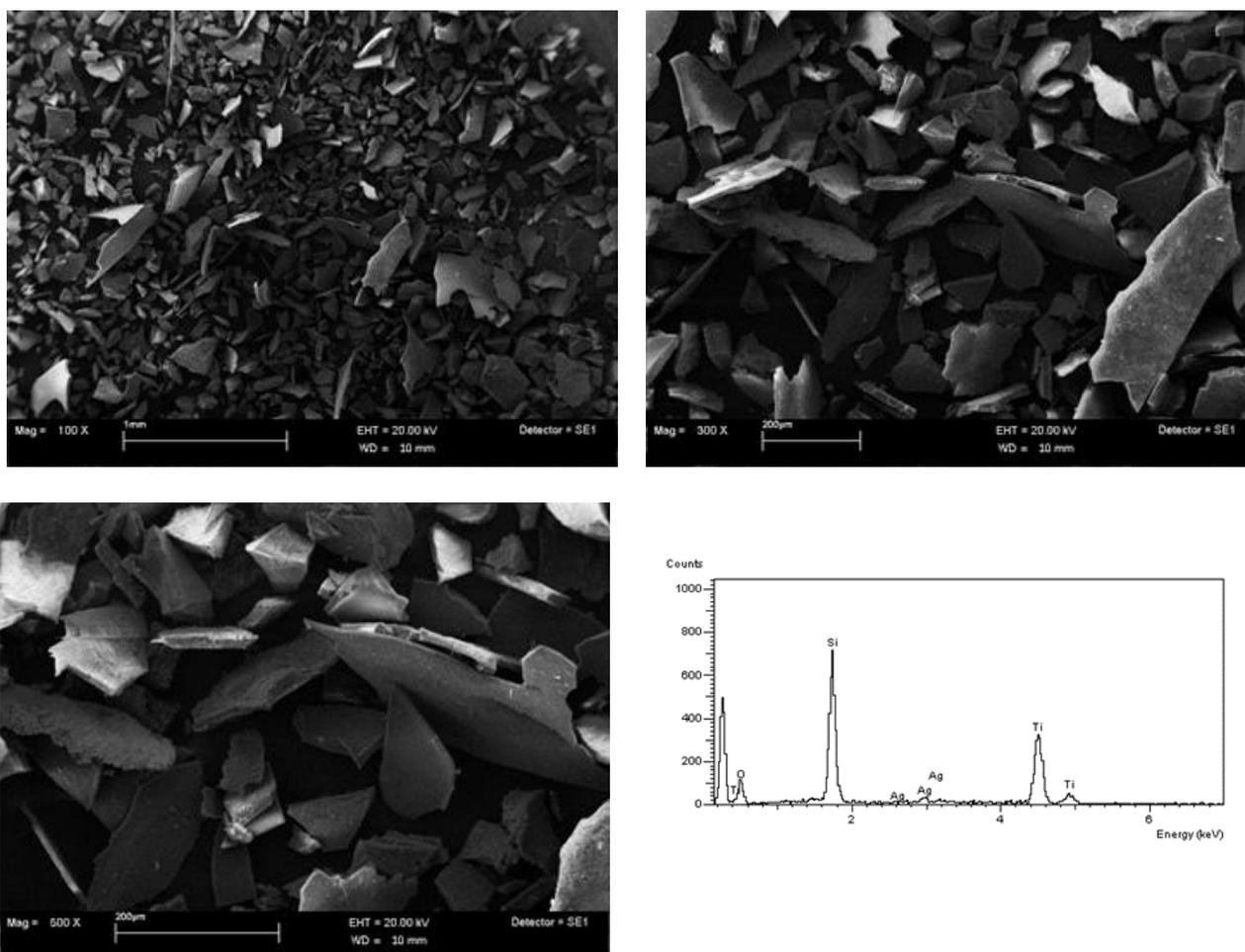
Campionamento 1

Element	Average %wt
C	25 ± 5
O	4 ± 1
Si	67 ± 4
Ag	4 ± 2

Campionamento 2

Element	Average %wt
C	21 ± 8
O	7 ± 5
Na	0.3 ± 0.5
Si	68 ± 13
Ca	0.3 ± 0.4
Ag	4 ± 2

Figura 14. Micrografie, tipico spettro EDS e analisi composizionale del campione PV Sanyo Senza Backsheet



Campionamento 1

Element	Average %wt
C	42 ± 11
O	23.0 ± 0.4
Si	16 ± 5
Ti	17 ± 4
Ag	2 ± 2

Campionamento 2

Element	Average %wt
C	51 ± 4
O	19 ± 2
Al	0.4 ± 0.6
Si	15 ± 3
Ti	14 ± 3

Figura 15. Micrografie, tipico spettro EDS e analisi composizionale del campione PV Sanyo Solo Backsheet

Successivamente, i tre campioni pirolizzati sono stati inviati presso i laboratori ENEA di Brindisi, laddove tali campioni sono stati sottoposti a processo di macinazione e setacciatura, sono stati caratterizzati come di seguito dettagliato ed infine utilizzati per la preparazione degli anodi.

4 Processo di macinazione e setacciatura delle polveri pirolizzate

I residui del trattamento termico in aria a 600°C per 1h dei campioni Sanyo Completo e Sanyo Senza Backsheet si presentavano macroscopicamente disomogenei; pertanto, sono stati sottoposti a processi di macinazione e vagliatura.

L'obiettivo di tali trattamenti è stato quello di ridurre non solo le dimensioni per l'ottenimento di una polvere di livello sub-micrometrico ma anche per aumentarne il grado di purezza, allontanando tutte le

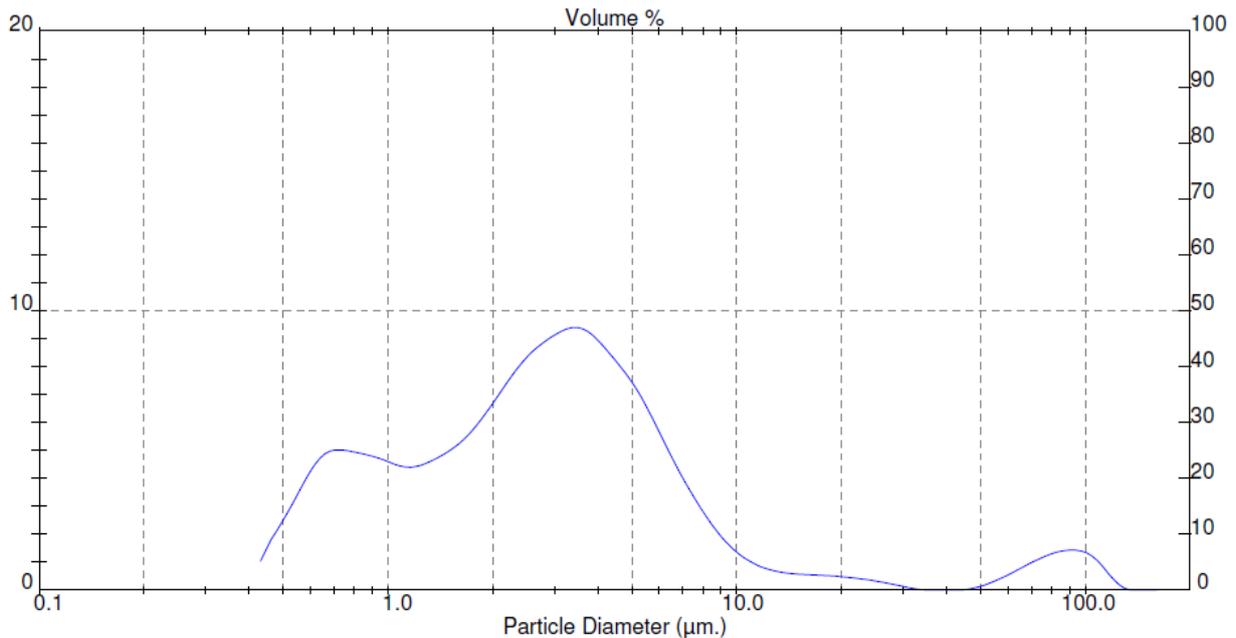


Figura 16. Curva granulometrica della polvere Sanyo Senza Backsheet sottoposta al processo di macinazione/setacciatura.

frazioni di eventuali elementi chimici in grado di compromettere l'impiego di queste polveri come materiale per la realizzazione di anodi di batterie a ioni di litio.

I cicli di macinazione sono stati eseguiti all'interno di un Centrifugal Ball Mills mod. S1 RETSCH, un apparato estremamente versatile che, grazie al suo limitato dispendio energetico nell'utilizzo e ai ridotti tempi di processamento, risulta un sistema idoneo al trattamento di varie tipologie di materiali: metallici, ceramici, organici e farmaceutici.

La riduzione delle dimensioni delle polveri 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.

Il processo di comminuzione, ossia di riduzione delle dimensioni delle particelle, è stato realizzato 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 265 rpm (range di velocità dello strumento tra 0 e 530 rpm). Sia la giara che le biglie sono state scelte in ZrO₂. Il volume della giara è di 250 ml e il diametro delle biglie di 20 mm. La scelta in termini di dimensioni, materiali e relativa durezza di giara e biglie è stata fatta in base al tipo di polvere da processare.

Al fine di aumentare l'efficienza del processo di comminuzione, la macinazione è stata effettuata sia a secco che in umido con l'aggiunta di una opportuna quantità di solvente. L'aggiunta di un mezzo liquido durante la fase di macinazione, infatti, ha consentito il raggiungimento di una distribuzione granulometrica di pochi micron che altresì non sarebbe mai stata raggiunta con la sola modalità a secco.

I cicli di macinazione sono stati frazionati in tempi variabili tra 10-15 minuti con lo scopo di evitare eventuale surriscaldamento del campione e, alla fine di ogni ciclo, è stato eseguito un processo di vagliatura mediante setacci ASTM E11-70 (luce netta 0.355 mm - 0.250 mm - 0.180mm).

Dopo le prime fasi di macinazione, questo processo di vagliatura ha consentito la separazione di frazioni vetrose, residui di piste in rame e residui di alluminio dalla restante frazione del campione.

Al termine di questo processo piccole frazioni di polvere, sono state prelevate per la misurazione della dimensione dei grani mediante Granulometro Laser Malvern Master Sizer E.

Il granulometro Malvern Master Sizer E utilizza per la determinazione delle dimensioni delle particelle la tecnica Laser Light Scattering e, attraverso una serie di lenti aventi distanza focale variabile tra 45 e 300 nm, consente la valutazione di granulometrie comprese tra 0.1 e 600 µm. In tutte le misurazioni effettuate su entrambe le tipologie di campioni (Sanyo Completo e Sanyo Senza Backsheet) è stata utilizzata una lente di

misura avente distanza focale da 100 mm adatta, alla determinazione di un range di granulometria variabile tra 0.5 e 180 μm . Le polveri ricavate dopo ogni ciclo di macinazione e vagliatura, prima di essere analizzate al granulometro, sono state disperse in acqua deionizzata e sonicate con un sistema di ultrasuoni ad immersione per un tempo di circa 10 min.

In Fig. 16 è riportata la curva granulometrica della polvere PV Sanyo Senza Backsheet sottoposta al processo di macinazione/setacciatura. La curva di Fig. 16 mostra un andamento di tipo bimodale, con due picchi relativi rispettivamente ad una frazione fine, avente dimensione al di sotto del μm , ed una grossolana, più abbondante, avente dimensione compresa tra 1 e 30 μm . Il terzo picco mostrato nel grafico, a valori di granulometria superiori a 80 micron, potrebbe essere dovuto ad un fenomeno di aggregazione verificatosi durante la misura. Occorre individuare nel seguito della ricerca additivi in grado di inibire l'aggregazione delle particelle, dando stabilità alla soluzione, per consentire la corretta misura di granulometria.

In Fig. 17 viene riportata invece la curva granulometrica della polvere ottenuta dal pannello PV Sanyo Completo, dopo il processo di macinazione/setacciatura.

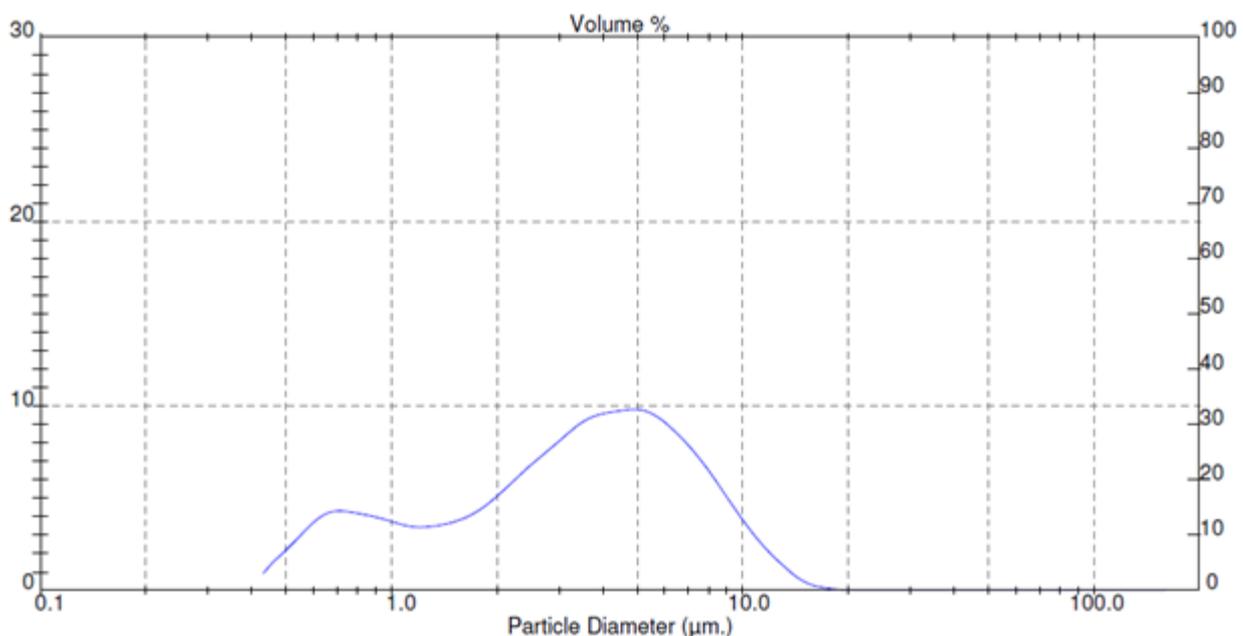


Figura 17. Curva granulometrica della polvere PV Sanyo Completo, sottoposta al processo di macinazione/setacciatura.

Anche in questo caso la distribuzione ha un andamento bimodale con due picchi relativi rispettivamente ad una frazione fine avente dimensione al di sotto del μm ed una più grossolana avente dimensione compresa tra circa 1 e 20 micron.

Le frazioni grossolane di scarto, non utilizzabili per la fabbricazione di anodi, separate dal resto della polvere di silicio nel processo di setacciatura/vagliatura, sono state sottoposte a sperimentazione utile a sondarne le possibilità di riuso in altri campi applicativi. In particolare, le frazioni più grossolane sono state valutate principalmente per la produzione di materiali compositi a base di Si-SiC, sulla base dei dati preliminari ottenuti nell'ambito della LA 2.5. Questa tipologia di materiale trova ampio uso in vari settori industriali (automotive, forni per alte temperature) grazie alle sue elevate proprietà meccaniche anche fino a 1350°C. I compositi Si-SiC vengono normalmente ottenuti tramite infiltrazione di preforme porose di SiC o C-SiC con silicio liquido. In particolare, nella LA 2.5 era stata sperimentata con successo l'infiltrazione di una preforma di SiC con la polvere tal quale ottenuta da pirolisi dei solar chips (D2.6). Nella LA 2.7 è stata testata l'infiltrazione a due diverse temperature (1550 e 1650 °C) di una preforma di SiC con la polvere di scarto, a minor contenuto di silicio, separata nel processo di macinazione/setacciatura dalla restante polvere a maggior contenuto di silicio destinata alla produzione di anodi. La preforma non si è infiltrata,

non risulta densificata e la polvere è rimasta sulla sua superficie a differenza di analoghe prove con polvere di Si commerciale.

Inoltre, visto che le polveri a base silicio presentano significative percentuali oltre che di silicio anche di alluminio e titania, sempre ai fini della riduzione degli scarti di lavorazione si è cercato di ottenere compositi tialite/mullite mediante ossidazione termica in aria. È stata quindi effettuata l'ossidazione della polvere di scarto in flusso di aria a due diverse temperature (1000 e 1350 °C). La polvere ottenuta rimane granulosa, agglomerata e non impalpabile; l'analisi XRD non ha rilevato la presenza di ossidi (tialite o mullite).

5 Caratterizzazione delle polveri ottenute dal processo di macinazione/setacciatura

5.1 Caratterizzazione delle polveri mediante Microscopia Elettronica Scansione (SEM) e Microanalisi EDS

I campioni analizzati al microscopio elettronico ad effetto di campo (SEM_FEG) sono frazioni volumetriche prelevate da un quantitativo maggiore di polveri ottenute dal pannello fotovoltaico PV SANYO secondo la procedura già descritta nel sommario e nella Sezione 4 del presente rapporto tecnico. Per essi è stata mantenuta la seguente denominazione: PV Sanyo Completo, PV Sanyo Senza Backsheet, PV Sanyo Solo Backsheet. I campioni sono stati studiati ed analizzati senza effettuare alcuna preparazione specifica, fatta eccezione per una pressatura eseguita attraverso una mini-prensa idraulica portatile da laboratorio "Specac" il cui carico massimo è di 2 tonnellate, con lo scopo di compattare quanto più possibile le polveri e renderle idonee alla caratterizzazione microanalitica tramite la microanalisi a dispersione di energia (EDS).

La finalità delle analisi SEM/EDS è stata quella di determinare composizione chimica, di ogni singola polvere nonché la dimensione delle particelle ottenute dopo la macinazione e verificarne l'omogeneità o l'eterogeneità in termini dimensionali e composizionali.

Per una individuazione accurata degli elementi chimici, è stata eseguita un'analisi EDS, per la caratterizzazione morfologica, sui diversi campioni, sono state acquisite micrografie a diverso ingrandimento sia in SE che in BSE.

Strumentazione utilizzata

Per lo studio condotto 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 (Fig. 18) 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 configurazione strumentale permette analisi morfologiche e microanalitiche su tutti i materiali solidi.



Figura 18. Microscopio elettronico a scansione (SEM-FEG) del Laboratorio Materiali Funzionali e Tecnologie per Applicazioni Sostenibili (SSPT-PROMAS-MATAS) - Centro Ricerche Brindisi

Condizioni analitiche

Le condizioni operative dello strumento sono state ottimizzate per eseguire sia le analisi morfologiche e sia le analisi microanalitiche sulle diverse polveri. Per le analisi morfologiche è stato utilizzato un fascio di elettroni con un'energia idonea ad acquisire sia micrografie in elettroni secondari (SE) sia in elettroni retro diffusi (BSE). Per eseguire le analisi chimico composizionali, è stato utilizzato un fascio di elettroni con un'energia di 15 keV incidenti sul preparato posto a una distanza di lavoro adeguata, che implica un angolo di take-off dei raggi X di 35°. Si è provveduto ad acquisire spettri di emissione di raggi X tali da ottimizzare la significatività statistica del conteggio quindi un errore relativo basso. La corrente elettronica sul preparato è stata regolata in modo da generare un rateo di conteggio di raggi X di circa 4000 impulsi/sec e l'analisi si è protratta per un tempo di conteggio effettivo di 200 sec.

Sono state analizzate differenti aree del preparato, avendo cura di verificare che le superfici fossero correttamente orientate. Le aree di analisi mostrate nelle micrografie SEM e gli spettri inseriti sono da considerarsi rappresentative e significative di più misure eseguite su diverse zone della superficie del campione. Se non specificato diversamente, la valutazione delle composizioni dei vari materiali è stata condotta in maniera semi-quantitativa su aree di almeno 0.2 mm², con una ripetizione decupla. Le aree analizzate sono state oggetto di un esame quantitativo standardless approfondito, per calcolare la percentuale in peso dei singoli elementi dello spettro secondo il metodo di correzione Z.A.F. (Z=numero atomico, A=assorbimento, F=fluorescenza). Si fa inoltre presente che la valutazione delle composizioni è una analisi semi quantitativa senza confronto con standard; pertanto, l'analisi dei dati viene fatta semi-automaticamente dal sistema: questo comporta un bilanciamento al 100% di tutti gli elementi. Infine, il sistema di elaborazione non consente di impostare le fasi ossidriche su cui fare la quantificazione.

Risultati

Le micrografie SEM sono state acquisite in doppia modalità: i) l'acquisizione in elettroni retro-diffusi (back-scattered electron, BSE), consente di differenziare fra aree più chiare che sono formate da fasi con un numero atomico medio maggiore rispetto a quelle che appaiono più scure, caratterizzate da fasi con numero atomico medio inferiore; ii) l'acquisizione di immagini SEM in elettroni secondari ha permesso invece di valutare sia la topografia che la granulometria sempre della sola frazione della polvere analizzata e non per ultima, attraverso la valutazione degli spettri di raggi x caratteristici, fornire informazioni utili sulla composizione chimica.

Tutte le polveri esaminate, presentano una granulometria non uniforme e molto variabile con dimensioni che vanno dall'ordine delle decine di micron ai 200 nm. Composizionalmente le osservazioni hanno evidenziato la presenza di particelle di dimensioni difformi e di differente specie chimica (Fig. 19-23).

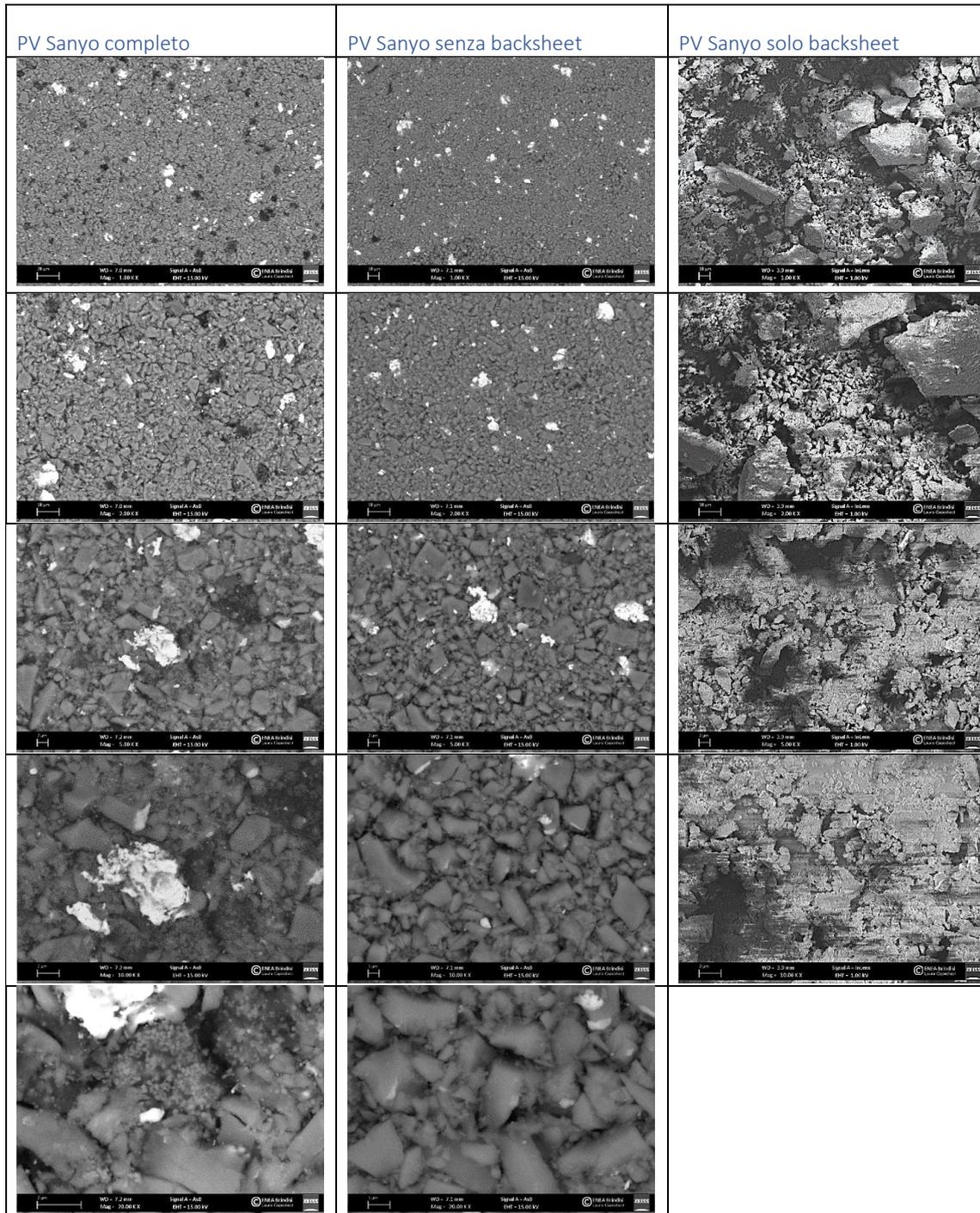


Figura 19. Immagini rappresentative acquisite a vari ingrandimenti, sui tre campioni in esame con elettroni retro-diffusi; le immagini sulla stessa riga sono state registrate agli stessi ingrandimenti per facilità di confronto.

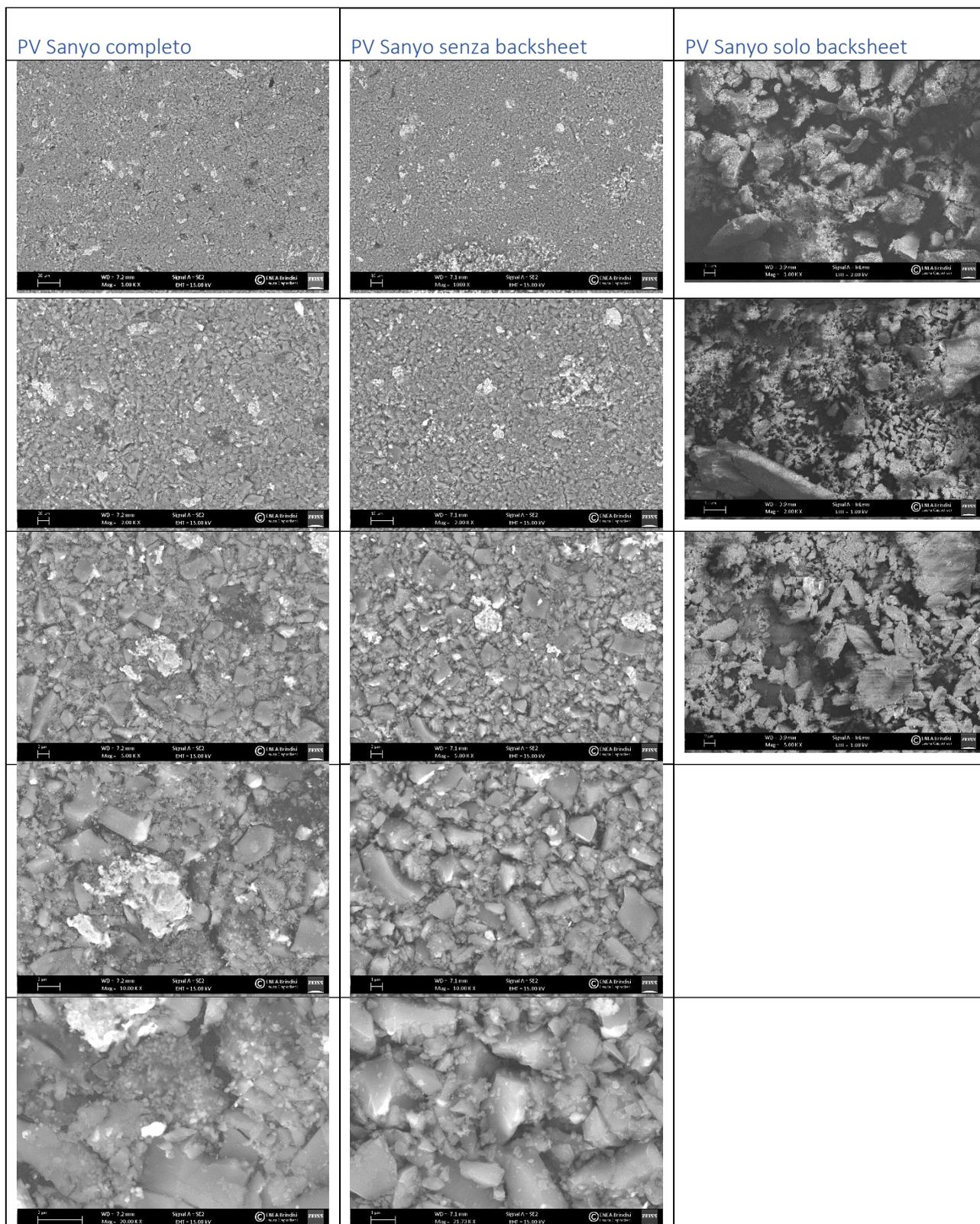


Figura 20. Micrografie SEM in elettroni secondari e a differenti ingrandimenti delle polveri in analisi. Per facilità di confronto, le immagini poste su ciascuna riga sono state acquisite allo stesso ingrandimento

Le analisi EDS di area sono state eseguite sulla superficie della polvere compattata. Sono state eseguite anche analisi puntuali là dove nell'immagine veniva evidenziato un differente contrasto composizionale.

Di seguito vengono riportati per ogni campione, uno spettro caratteristico significativo e rappresentativo di più spettri acquisiti su ogni campione, ed una tabella in cui si riassume la composizione chimica di ogni polvere. Per ogni elemento chimico individuato, viene riportato il valore quantitativo espresso in percentuale in peso (Wt%). Inoltre, la normalizzazione al 100 % è connessa al fatto di aver effettuato le analisi senza l'impiego diretto di standard di riferimento. L'intensità misurata dei picchi degli elementi di interesse viene corretta utilizzando un fattore di intensità dell'elemento puro (Krusemann,1995).

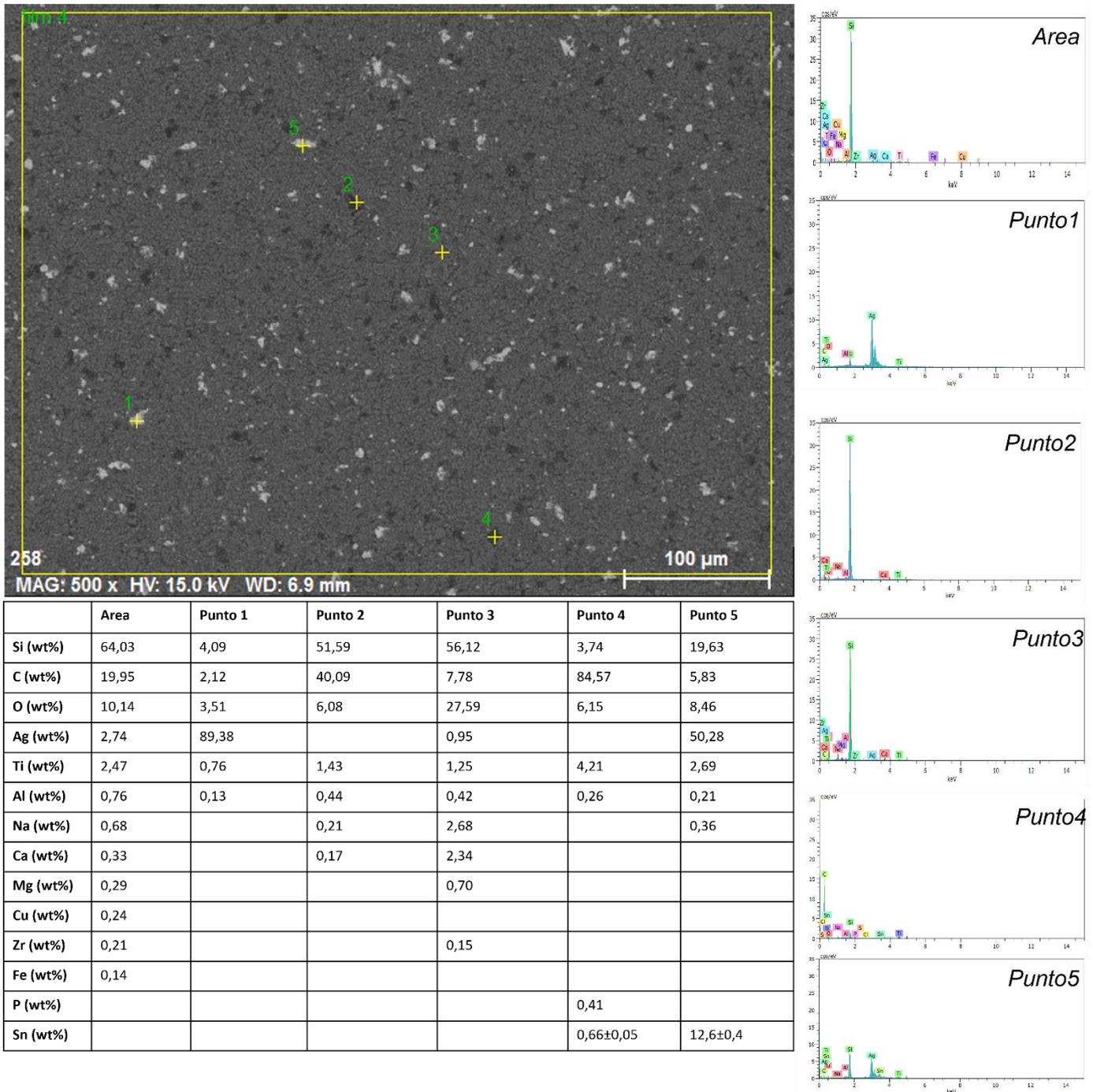


Figura 21. Microanalisi del campione PV Sanyo Completo. Nell'immagine SEM sono evidenziati in giallo i punti (+) e l'area (rettangolo) di acquisizione degli spettri EDS e nella tabella riassuntiva sono riportate le corrispondenti semi-quantitative.

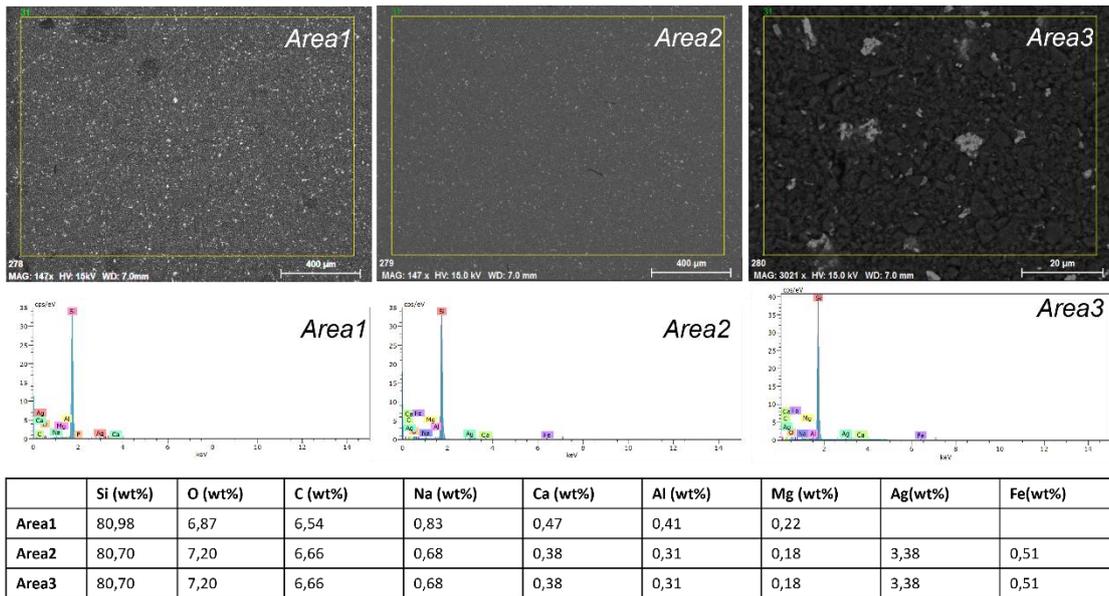


Figura 22. Microanalisi del campione PV Sanyo Senza Backsheet. Nelle immagini SEM sono evidenziate, in giallo, le aree di acquisizione degli spettri EDS e nella tabella riassuntiva sono riportate le corrispondenti semi-quantitative.

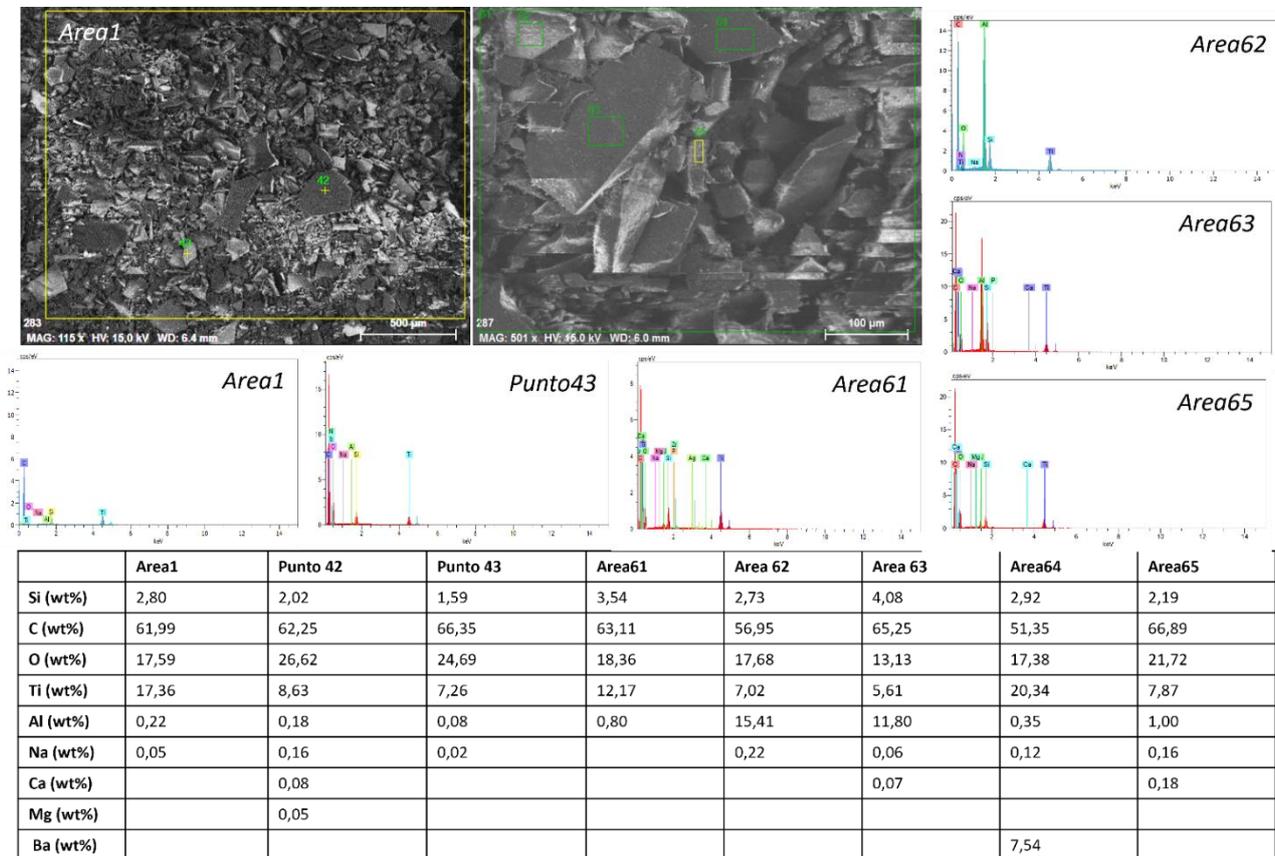


Figura 23. Microanalisi del campione PV Sanyo Solo Backsheet. Nelle immagini SEM sono evidenziate le aree di acquisizione degli spettri EDS e nella tabella riassuntiva vengono riportate le corrispondenti semi-quantitative.

5.2 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 ultrasuonizzazione, 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. Per vari motivi i risultati presentati sono frutto di un solo campionamento su cui sono state effettuate tre letture. I dati sono presentati come media e deviazione standard delle tre letture.

Risultati

Sono stati analizzati i tre campioni PV Sanyo Completo, PV Sanyo Senza Backsheet, PV Sanyo Solo Backsheet, ed i loro corrispondenti ottenuti dopo trattamento in aria a 600 °C in STA (Simultaneous Thermal Analysis), ovvero i residui dell'analisi termogravimetrica (tale analisi è descritta nella Sezione 2.9).

La seguente tabella riporta le percentuali elementari in peso, rispetto al campione di polvere, 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.

Tabella 1. Percentuali elementari in peso, rispetto al campione di polvere, calcolate sulla base dell'analisi ICP. Per gli elementi maggioritari, i dati sono presentati come media di tre letture e relativa deviazione standard sulla media.

	PV Sanyo completo	PV Sanyo Senza Backsheet	PVS Solo Backsheet	Dopo STA_PV Sanyo Completo	Dopo STA_PV Sanyo senza Backsheet	Dopo STA_PV Sanyo solo Backsheet
Ba (wt%)	< 0,0001	< 0,0001	0,002	0,002	0,002	0,010
Ag (wt%)	0,20	0,10	< 0,0001	0,45	0,26	< 0,0001
SD Ag (wt%)	0,09	0,09	nd	0,04	0,04	nd
Al (wt%)	0,20	0,13	0,70	0,30	0,06	0,90
SD Al (wt%)	0,02	0,06	0,05	0,05	0,04	0,09
Ca (wt%)	0,30	0,20	0,10	0,40	0,30	0,20
SD Ca (wt%)	0,05	0,08	0,04	0,04	0,08	0,04
Cu (wt%)	1,3	1,0	0,093	1,5	0,6	0,08
SD Cu (wt%)	0,1	0,4	0,002	0,2	0,1	0,01
Na (wt%)	0,50	0,60	0,10	0,62	0,64	0,6
SD Na (wt%)	0,05	0,01	0,03	0,04	0,06	0,05
Pb (wt%)	< 0,0001	< 0,0001	0,003	< 0,0001	< 0,0001	0,002
Si (wt%)	80,2	93,4	5,1	83,8	92,2	11,0
SD Si (wt%)	1,1	0,8	0,1	1,7	0,1	0,1
Zr (wt%)	0,40	0,60	0,10	0,6	0,90	0,5
SD Zr (wt%)	0,06	0,03	0,002	0,1	0,09	0,1
Ti (wt%)	2,3	0,08	17,4	2,4	0,10	36,1
SD Ti (wt%)	0,4	0,01	2,3	0,3	0,01	2,1
TiO ₂ (wt%)	2,6	0,14	23,6	4,02	0,22	60,2
K (wt%)	0,019	0,001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Fe (wt%)	0,009	0,0012	0,022	0,016	0,013	0,062
Mg (wt%)	0,10	0,15	0,02	0,10	0,20	0,04
SD Mg (wt%)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01

Relativamente alla percentuale di Silicio, le analisi confermano il fatto che il pannello privo di backsheet (campione PV Sanyo Senza Backsheet) presenti la maggiore quantità, seguito dal pannello completo (campione PV Sanyo Completo) e infine dal backsheet (campione PV Sanyo Solo Backsheet) che contiene solo una piccola percentuale in silicio. I medesimi campioni sono stati analizzati a seguito di trattamento in aria a 600°C, effettuato durante l'analisi STA e presentano un andamento analogo.

La percentuale rilevata di Titanio conferma i dati di letteratura essendo questo presente al 17% nel campione del solo backsheet e al 2% nel pannello completo, dal momento che la Titania è un additivo riflettente presente negli interstizi fra cella e cella al fine di permettere che per riflessioni multiple la luce riflessa venga assorbita dalla cella. La percentuale di Titania stimata (al 24% nel backsheet e 3% nel pannello completo) è stata ricavata per stechiometria a partire dal Ti rilevato.

L'alluminio rilevato nel campione pannello completo (0,2%) è ascrivibile alla presenza di allumina usata come additivo riflettente nel backsheet, così come confermato dalla presenza massima (0,9%) nel campione PV Sanyo Solo Backsheet. Infatti, nel campione di pannello privato di backsheet l'alluminio è quasi assente.

Si voglia notare come il Piombo risulti al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento e quindi i pannelli analizzati possono essere considerati privi di tale contaminante.

La presenza di zirconio è associata al processo di macinazione avvenuto in giare ceramiche con biglie di ossido di zirconio.

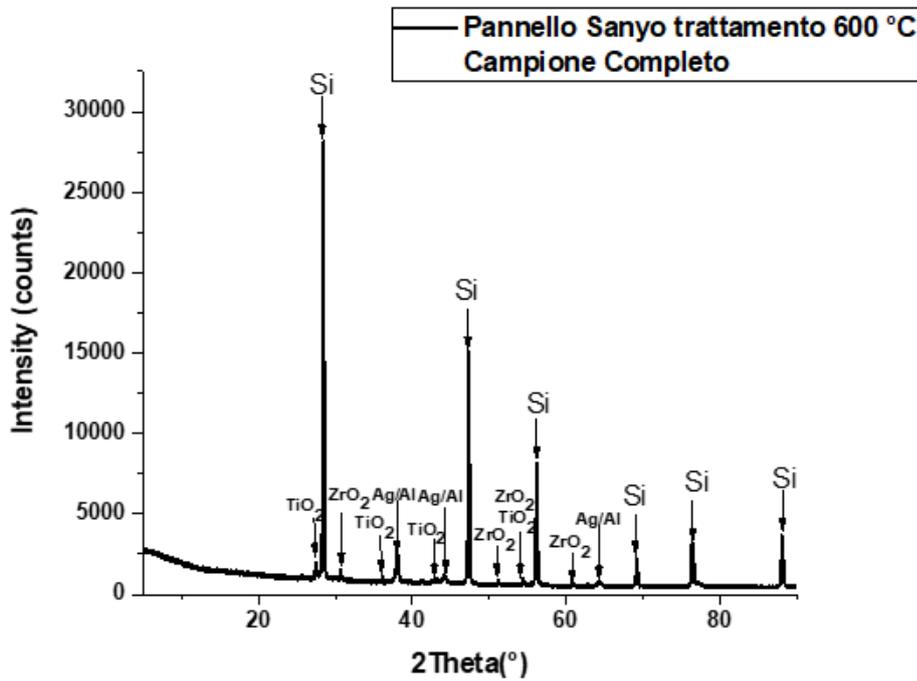
L'analisi dei campioni sottoposti a trattamento STA, presentano una concentrazione elementale in linea con i commenti di cui sopra ma naturalmente in percentuale più elevata a seguito della combustione di carbonio.

5.3 Caratterizzazione delle polveri mediante XRD

Le misure di diffrazione da raggi X (XRD), eseguite su tutti e tre i campioni in analisi, sono state effettuate usando un diffrattometro multipurpose EMPYREAN della Panalytical-Malvern in una configurazione da polveri in geometria parafoalizzante 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 θ - 2θ .

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

a)



b)

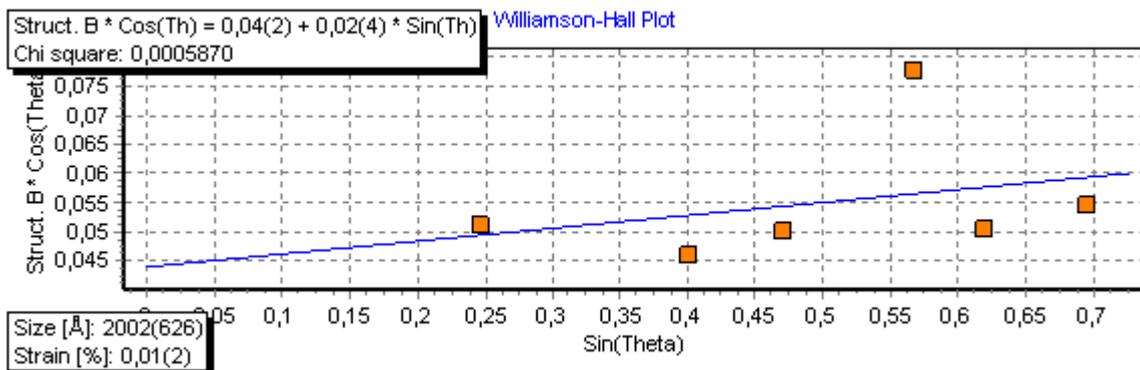
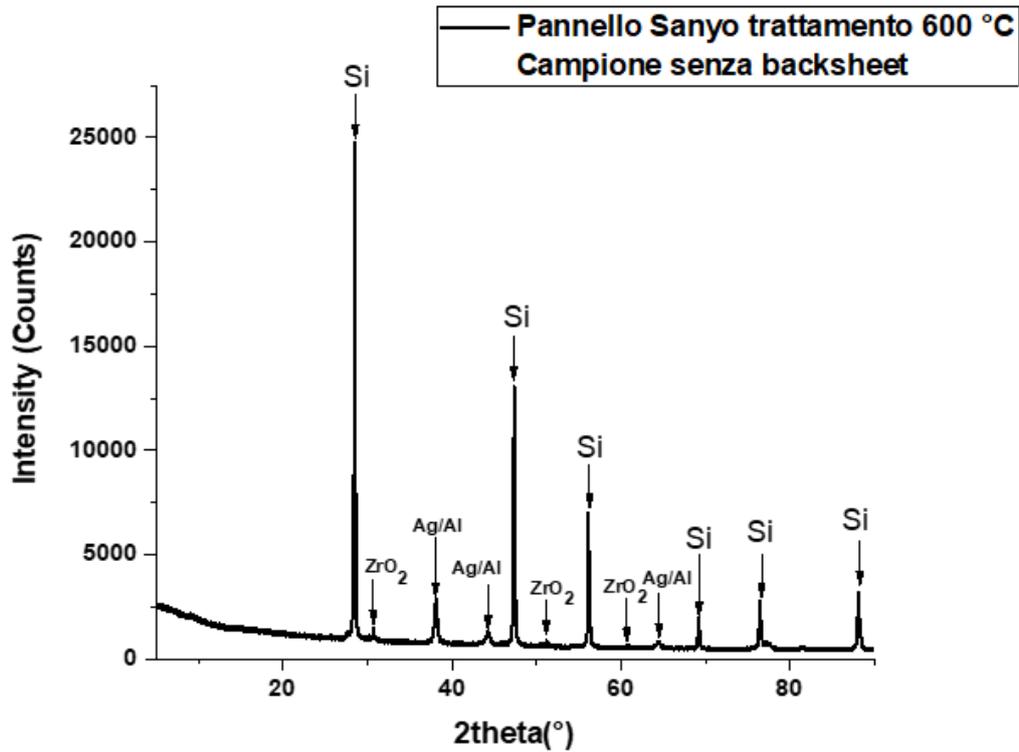


Figura 24. Diffrattogramma del campione PV Sanyo Completo (a). In (b) viene riportato il grafico Williamson-Hall per la determinazione del cristalline size (in Angstrom) e strain.

a)



b)

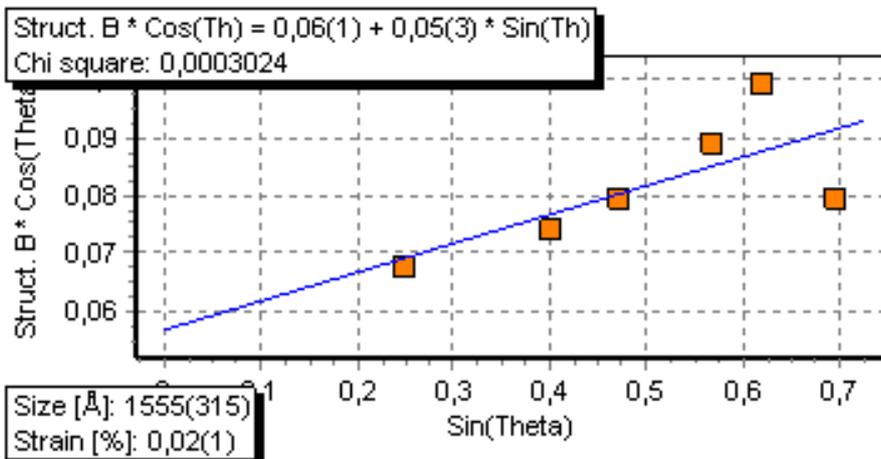


Figura 25. Diffattogramma del campione PV Sanyo Senza Backsheet (a). In (b) viene riportato il grafico Williamson-Hall per la determinazione del cristalline size (in Angstrom) e strain.

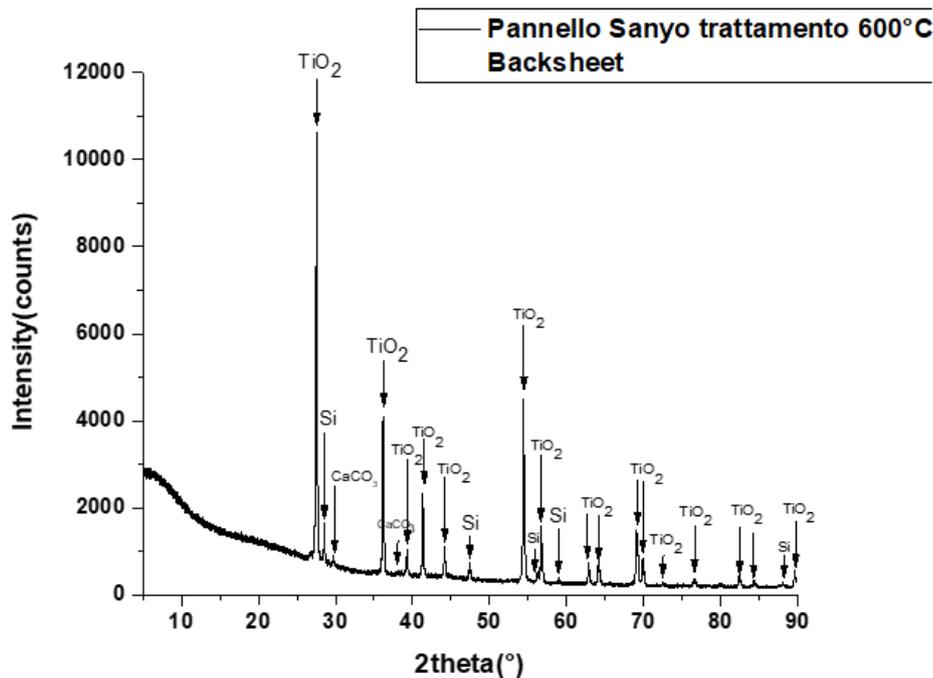


Figura 26. Diffratogramma del campione PV Sanyo Solo Backsheet.

Tabella 2. Percentuali degli elementi e composti cristallini identificati mediante analisi XRD. Per il campione PV Sanyo Completo vengono proposte due soluzioni di analisi quantitativa con e senza CaF₂.

Campione	Al (%)	TiO ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	Si (%)	CaF ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	Silicon crystalline Domain size (nm)
PV Sanyo Completo	2	4	-	87	6	1	173
PV Sanyo Completo	2	5	-	92	-	1	173
PV Sanyo senza back sheet	9	-	-	89	-	2	140
Solo Backsheet	-	87	9	4	-	-	-

Dall'analisi XRD delle polveri si nota come ci sia assenza di titania nel pannello senza backsheet che suggerisce la necessità di rimuovere la parte polimerica prima del processo di pirolisi. Nella frazione Solo Backsheet troviamo un alto contenuto di titania e la presenza di carbonato di calcio utilizzato per dissipare il calore che si accumula sul pannello durante il giorno. La presenza di zirconia (ZrO₂) è legata principalmente al fatto che la macinazione viene eseguita con sfere di zirconia quindi è da considerarsi un inquinante. La fluorite (CaF₂) è presente probabilmente come sottoprodotto del processo di pirolisi però la sua quantificazione è difficile poiché le riflessioni Bragg sono coperte da quelle del silicio. Vengono proposte due soluzioni di analisi quantitativa con e senza CaF₂. Per quanto riguarda la dimensione dei cristalliti nel caso del campione senza backsheet risulta essere minore ma questa differenza potrebbe ricadere nell'errore di misura.

In ultimo si può notare nel pattern di diffrazione del solo backsheet un fondo più alto rispetto alle altre due misure in particolare intorno ai $20^\circ(2\theta)$ che dovrebbe lasciare supporre la presenza di carbonio amorfo (o comunque di un amorfo) però difficile da quantificare. Per i valori riportati in tabella, i domini cristallini D vengono determinati usando l'equazione di Scherrer considerando la riflessione Bragg più intensa del silicio. L'equazione usata è la seguente:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B_{str} \cdot \cos(\theta)}$$

dove B_{str} è un parametro direttamente legato all'allargamento integrale (integral breadth) del picco dovuto al materiale privato dell'allargamento strumentale, λ è la lunghezza d'onda della radiazione X (1.5406 nm), K è una costante che tiene conto della forma del cristallite e generalmente fissata a 0.89, mentre θ è l'angolo Bragg misurato in radianti. La quantità B_{str} è calcolata dopo avere effettuato la procedura LPA (Line Profile Analysis) che consiste brevemente nel best fitting di tutto il profilo XRD tramite curve analitiche tipo Pseudo-Voigt e nel successivo ottenimento dei corrispondenti parametri strutturali, tra cui anche la quantità B_{str} .

In aggiunta sono stati ottenuti valori di D anche usando il metodo di Williamson-Hall in cui vengono considerati tutti i picchi del silicio, dove viene plottate la quantità $B_{str} \cdot \cos(q)$ contro $\sin(q)$ per tutte le riflessioni Bragg del silicio. La dimensione del dominio cristallografico è quindi l'intercetta della curva con l'asse delle ordinate.

5.4 Caratterizzazione delle polveri mediante spettroscopia vibrazionale FT-IR e Raman

La caratterizzazione spettroscopica vibrazionale dei tre campioni è stata realizzata con l'ausilio di un microscopio Raman HR Evolution Confocal HORIBA e di uno spettrometro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS⁵⁰ ed è rappresentata in Fig. 27.

L'analisi dello spettro FT-IR dei campioni PV Sanyo Completo e Senza Backsheet consente di individuare i segnali tipici di stretching e bending alifatici C-H, che cadono rispettivamente nell'intorno di 3000 cm^{-1} e di 1400 cm^{-1} . Questi sono riconducibili alla presenza di piccole molecole formatesi durante la pirolisi dei composti polimerici. La banda larga nel range $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ può essere dovuta a vibrazioni Si-O-Si e/o SiO_2 . Sfortunatamente, gli spettri FT-IR di PV Sanyo Completo e Senza Backsheet non sono di facile lettura, perché caratterizzati da abbondante scattering e saranno quindi oggetto di ulteriori investigazioni mediante acquisizione con sfera integratrice. Dallo spettro FT-IR del campione PV Sanyo Solo Backsheet si evidenziano: i) picchi di bassa intensità intorno a $3100-3050 \text{ cm}^{-1}$ probabilmente attribuibili alla presenza di legami C-H aromatici; ii) assorbimento del legame C=C aromatico a circa 1600 cm^{-1} ; iii) banda larga tra $400-700 \text{ cm}^{-1}$ caratteristica dei bending e stretching mode di Ti-O-Ti.

Relativamente all'analisi Raman, i campioni PV Sanyo Completo e Senza Backsheet presentano tutti i picchi caratteristici del Si metallico (il più intenso è quello a 520 cm^{-1}) con la caratteristica di avere, ma solo per il campione PC Sanyo Completo, un leggero shift dei picchi a numeri d'onda minori. Tali picchi sono poco evidenti nel campione PV Sanyo Solo Backsheet, che invece mostra due bande a circa 1390 e 1580 cm^{-1} , corrispondenti rispettivamente alle bande D e G del carbone residuo della pirolisi. Tali bande indicano la rottura del legame C-C, la scissione della catena polimerica e la formazione di radicali di carbonio. I due ampi picchi sono associati al carbonio amorfo/nanocristallino: il picco a 1390 cm^{-1} (picco D) corrisponde al breathing mode dei soli atomi sp^2 sugli anelli aromatici e appare a causa del disordine, il picco a 1580 cm^{-1} (picco G) corrisponde alle vibrazioni di allungamento del legame tra le coppie di atomi sp^2 disposti sia sugli anelli aromatici sia lungo le catene lineari. Nello spettro del campione Solo Backsheet appaiono anche i picchi a circa 446 e 610 cm^{-1} tipici invece della titania.

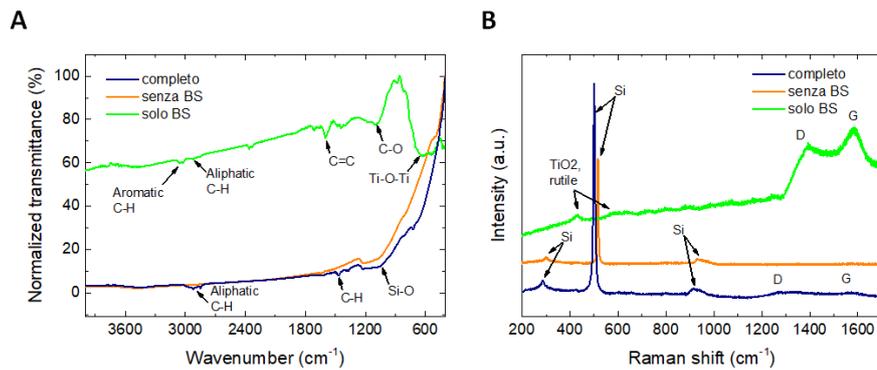


Figura 27. Spettri (A) FT-IR e (B) Raman dei tre campioni (PV Sanyo Completo, PV Sanyo Senza Backsheet, PV Sanyo Solo Backsheet) a confronto.

5.5 Caratterizzazione delle polveri mediante analisi termo-gravimetriche

Si riportano i risultati della caratterizzazione termica eseguita su polveri provenienti dalla pirolisi delle frazioni di moduli fotovoltaici (PV) SANYO a fine vita. Le misure simultanee di termo-gravimetria e di calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC) sono state eseguite sulle tre differenti tipologie di polveri (PV Sanyo Completo, PV Sanyo Senza Backsheet, PV Sanyo Solo Backsheet, come riportato in Tabella 3) mediante un analizzatore termico simultaneo SDT Q600 TA Instruments. Per ciascuna tipologia di materiale 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 $25\text{-}600^{\circ}\text{C}$. Scopo della caratterizzazione termica è misurare la stabilità termica ed il valore del residuo a fine combustione delle polveri di silicio. Nei termogrammi delle Figure 26, 27 e 28 sono state riportate le curve dei segnali TGA (curva verde) e dei segnali DSC (curva blu) indicativi delle eventuali trasformazioni chimico-fisiche che possono avvenire durante il riscaldamento del materiale, per tre diversi campionamenti. In Tabella 3, sono stati riportati i valori medi percentuali dei residui di fine combustione al termine del riscaldamento. Analizzando i termogrammi riportati nelle Fig. 28, 29 e 30 si evidenzia che le perdite di peso sono associabili alla combustione dei residui organici generatisi durante la pirolisi dei moduli PV. Dai valori dei residui post-combustione riportati in Tabella 3, si evince che la polvere di silicio contenente il minor quantitativo di residui organici è la polvere denominata PV Sanyo Senza Backsheet. Come atteso invece, il provino denominato PV Sanyo Solo Backsheet a causa della sua natura prevalentemente organica, mostra un valore di residuo più basso tra tutti i campioni esaminati.

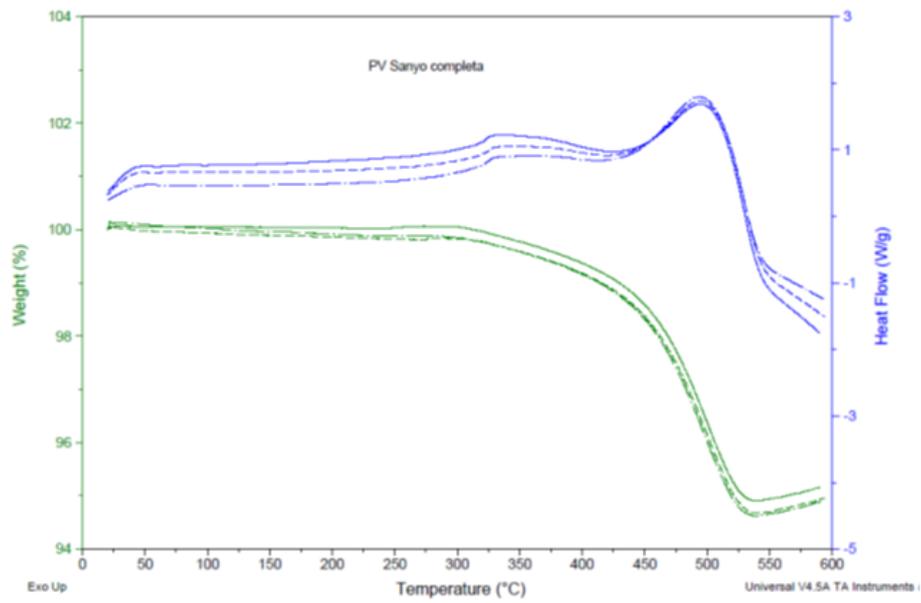


Figura 28. Termogramma TGA-DSC del campione di polvere di PV Sanyo Completo.

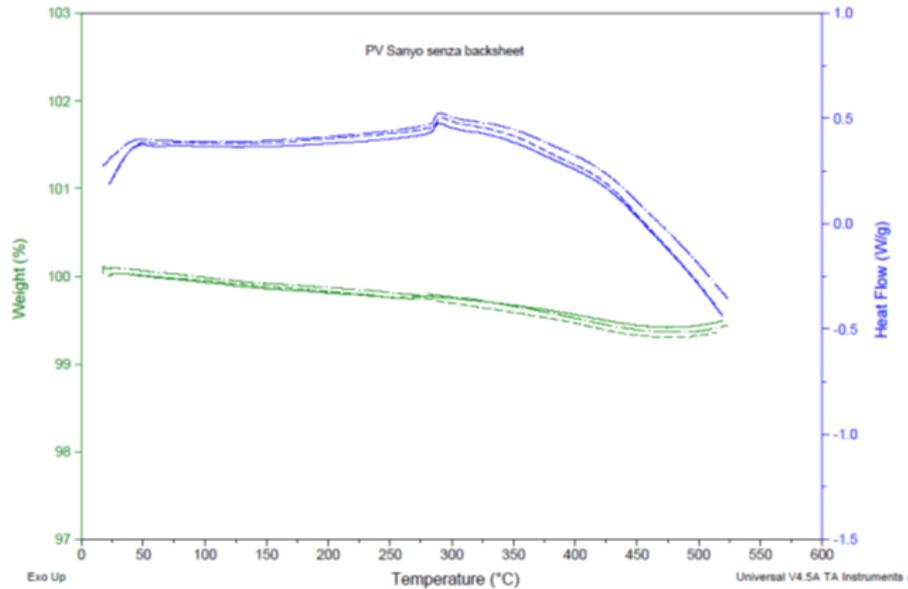


Figura 29. Termogramma TGA-DSC del campione di polvere PV Sanyo Senza Backsheet.

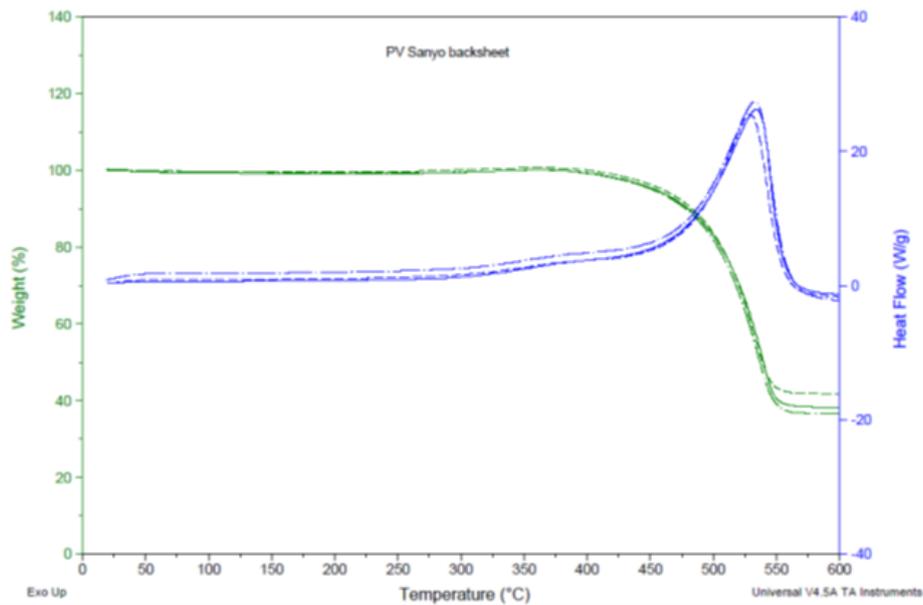


Figura 30. Termogramma TGA-DSC del campione di polvere PV Sanyo Solo Backsheet.

Tabella 3. Valori dei residui percentuali post-combustione delle polveri di silicio.

CAMPIONE	RESIDUO (%)	Dev. St.
Sanyo Completo	94.73	0.13
Sanyo Senza Backsheet	99.37	0.04
Sanyo Solo Backsheet	38.83	2.20

Al fine di stimare la percentuale di residui organici generatisi durante la pirolisi dei moduli PV anche su quantità più massive e quindi più rappresentative, sono state eseguite delle carbonizzazioni in muffola utilizzando frazioni di polveri fra 100 e 150 g. I campioni, pesati alla quinta decimale, sono stati carbonizzati in crogioli di allumina, mediante rampa di circa 30 °C/min, stasi di un'ora a 500 °C e raffreddamento spontaneo. Tale analisi ha confermato le percentuali di residui valutate tramite STA, ovvero 94.57% per il campione PV Sanyo Completo, 99.70 % per il campione PV Sanyo Senza Backsheet, ed infine 38.78% per il campione di PV Sanyo Solo Backsheet. Tali percentuali corrispondono a percentuali organiche di circa 5.2% per il campione PV Sanyo Completo, 0,30% per il campione PV Sanyo Senza Backsheet, ed infine 61.22% per il campione di PV Sanyo Solo Backsheet.

6 Riutilizzo delle polveri sottoposte al processo di macinazione/setacciatura per la realizzazione degli anodi

6.1 Realizzazione degli anodi mediante la tecnica dello slurry coating

Negli ultimi anni gli anodi delle batterie a ioni di litio commerciali sono stati realizzati con la grafite naturale ed hanno dimostrato una capacità di accumulo di energia specifica maggiore di 370 mAh/g⁻¹.

Gli anodi più performanti sono quelli realizzati con la polvere di nano-Silicio, i quali risultano avere una capacità di accumulo di energia specifica maggiore di 4200 mAh/g⁻¹.

La fattibilità della realizzazione degli anodi con la polvere di Silicio è stata possibile grazie alle linee guida suggerite dai colleghi dei laboratori di elettrochimica dell'ENEA di Casaccia, i quali hanno ottimizzato e

hanno reso la tecnica “riproducibile” ponendo una particolare attenzione all’utilizzo di materiali specifici e a delle precise condizioni di lavoro.

La polvere di Silicio ideale da impiegare come materiale anodico per batterie a ioni litio deve presentare delle caratteristiche fondamentali come la dimensione nanometrica (30/40 nm) e una composizione chimica con una bassa presenza di ossidi.

Ai fini della realizzazione dell’anodo è stato preparato uno slurry contenente: i) il materiale attivo ii) un conduttore elettronico necessario a garantire una sufficiente conduzione elettronica all’interno dell’elettrodo e iii) un legante polimerico avente la funzione di garantire la stabilità meccanica e l’adesione al collettore di corrente.

Dopo una buona omogenizzazione delle componenti in un mortaio di agata, lo slurry è stato disteso su un foglio di rame dendritico avente la funzione di collettore di corrente.

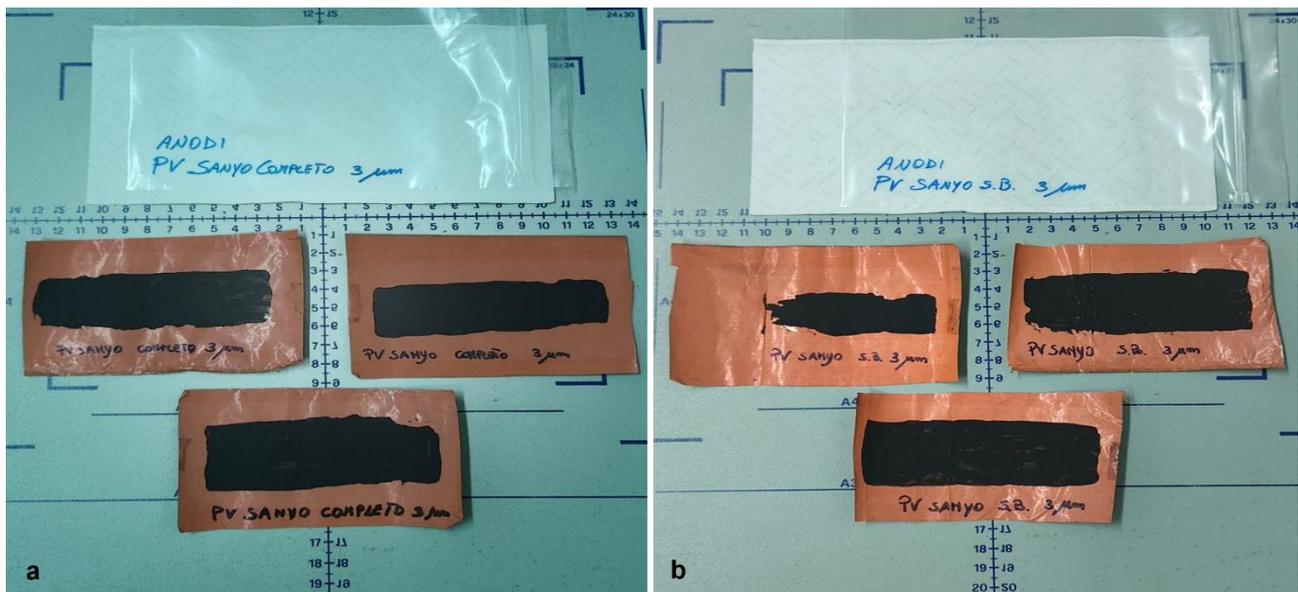


Figura 31. Immagine di anodi preparati mediante slurry-coating preparati a partire dai campioni (a) PV Sanyo Completo e (b) PV Sanyo Senza Backsheet.

I campioni sono stati essiccati per almeno 12 h sotto cappa a temperatura ambiente. Gli anodi così ottenuti sono stati spediti presso i laboratori di ENEA di Casaccia per le caratterizzazioni elettrochimiche.

6.2 Realizzazione degli anodi mediante elettrodeposizione

In via del tutto esplorativa, in alternativa alla consolidata tecnica dello slurry coating, è stata utilizzata la tecnica di deposizione elettroforetica per la realizzazione di anodi di batterie utilizzando le polveri a base silicio ricavate dalle porzioni di pannello Sanyo Completo e Sanyo Senza Backsheet.

La Deposizione Elettroforetica in acronimo EPD (Electrophoretic Deposition) è una tecnica molto semplice ed economica che rende possibile la realizzazione di coatings di diversi materiali.

Il metodo di deposizione prevede l’utilizzo di due elettrodi (di materiali conduttori), uno dei quali funge da collettore di corrente su cui avviene il deposito, immersi all’interno di una sospensione stabile del solido da depositare.

Quando viene applicata una differenza di potenziale tra questi due elettrodi, le particelle, che a contatto con il mezzo di dispersione assumono una carica superficiale positiva o negativa, si muovono verso l’elettrodo di segno opposto e vi si depositano secondo il meccanismo riportato di seguito in Fig. 32.

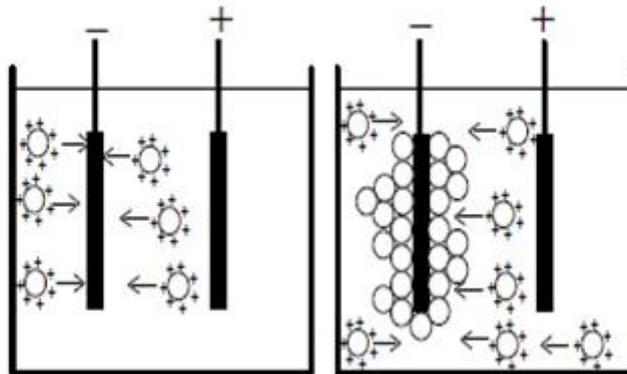


Figura 32. Rappresentazione schematica del processo EPD

La tecnica quindi fondamentalmente si basa sulla combinazione di due processi: l'elettroforesi, cioè il moto di particelle cariche sotto l'azione di un campo elettrico e la deposizione, ossia la coagulazione delle particelle su un elettrodo.

Affinché questi due processi possano avere luogo risulta quindi fondamentale la preparazione della sospensione di partenza che deve essere quanto più stabile possibile, deve contenere, cioè, le particelle del materiale da depositare ben sospese e ben disperse all'interno di opportuni solventi a cui talvolta è anche necessaria l'aggiunta di additivi al fine di prevenire fenomeni di flocculazione o agglomerazione.

Proprio una tale fase di preparazione rappresenta l'aspetto critico di utilizzo di questa tecnica di deposizione e si contrappone fortemente ai diversi vantaggi che invece la stessa offre.

Se da un lato, ad esempio, soluzioni stabili sono più usualmente ottenibili utilizzando come mezzo disperdente l'acqua, dall'altro i risultati della tecnica potrebbero essere inficiati dal fenomeno dell'idrolisi, che potrebbe verificarsi anche a bassi voltaggi.

Per questo motivo spesso è preferibile l'utilizzo di un mezzo disperdente a base alcolica, cercando di rendere stabile la soluzione mediante l'aggiunta di additivi che creano un'alta densità di carica sulla superficie delle particelle in soluzione (stabilizzazione elettrostatica), oppure aggiungendo molecole polimeriche o di polielettroliti che adsorbendosi sulla superficie delle particelle le avvolgono mantenendole separate (stabilizzazione sterica).

La Fig. 33 mostra schematicamente le due tipologie di stabilizzazione.

Assieme agli aspetti critici brevemente descritti, la tecnica EPD offre anche alcuni vantaggi non trascurabili, quali ad esempio il controllo dello spessore del deposito e la sua morfologia agendo sui parametri di deposizione, la possibilità di ottenere dei coating relativamente uniformi, anche su substrati di forma complessa, alte rate di deposizione con una strumentazione decisamente a basso costo.

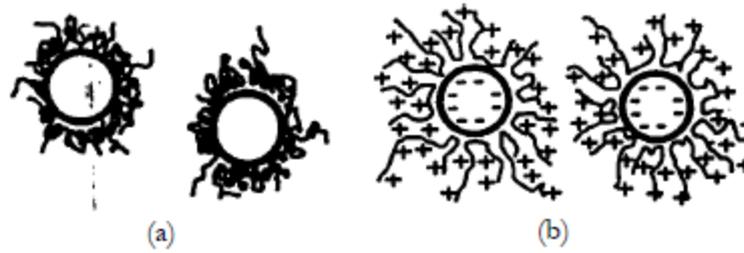


Figura 33. Rappresentazione schematizzata dell'effetto di stabilizzazione sterica (a) ed elettrostatica (b) sulle particelle con aggiunta di additivi.

Alla luce di quanto detto, frazioni di polvere a base di silicio ottenute dai vari trattamenti di macinazione e setacciature codificate come Sanyo Completo e Sanyo Senza Backsheet sono state opportunamente disperse all'interno di un mezzo alcolico e miscelate con una fonte di carbonio, che funge da conduttore elettronico, insieme ad un mix di polimeri che meglio favoriscono l'adesione al substrato che fungerà poi da collettore di corrente nella cella.

Nello specifico, come substrato sono stati utilizzati fogli di carta di grafite Sigraflex, ritagliati in strisce di dimensioni pari a 2 cm x 7 cm. Lo stesso materiale è stato utilizzato anche per il controlettrodo.

Ogni collettore di corrente così preparato è stato immerso nella sospensione sopra descritta e posizionato ad una distanza di 1 cm dal controlettrodo. Tra essi è stata applicata una tensione di 50 volt per un tempo pari a 3 minuti.

La corrente registrata per tutti i campioni è stata variabile tra 1 e 4 mA.

A deposizione ultimata, i campioni sono stati essiccati in aria a temperatura ambiente (circa 25°C) e sottoposti alle successive caratterizzazioni elettrochimiche.

In Fig. 34 è riportata un'immagine di uno degli anodi di polvere Sanyo Senza Backsheet depositati mediante tecnica EPD su carta di grafite.



Figura 34. Anodo realizzato con polvere Sanyo Senza Backsheet tramite tecnica EPD.

7 Conclusioni

Nella linea 2.5, relativa alla prima annualità di Mission Innovation IEMAP, si era messo a punto un processo, attualmente in fase di brevettazione, utile a separare con tecniche fisiche (setacciatura) la parte più ricca di

silicio dalla restante parte della polvere risultante dalla pirolisi di frammenti di pannelli fotovoltaici dismessi. Tale polvere ricca in silicio è stata caratterizzata mediante differenti tecniche di analisi ed è stata testata come materiale anodico per batterie Li-ione. I test elettrochimici, eseguiti in via preliminare, hanno mostrato che il silicio, ottenuto mediante processi di riciclo di pannelli fotovoltaici senza ricorrere a metodi di purificazione chimica, è in grado di formare leghe con il litio e può quindi essere potenzialmente utilizzato per realizzare anodi ad elevata capacità per batterie litio-ione a elevato contenuto energetico, in sostituzione della grafite attualmente utilizzata nelle batterie litio-ione commerciali.

Le frazioni grossolane di scarto non utilizzabili per la fabbricazione di anodi, separate dal resto della polvere di silicio nel processo di setacciatura/vagliatura, sono state sottoposte a sperimentazione utile a sondarne le possibilità di riuso in altri campi applicativi. In particolare, le frazioni più grossolane sono state valutate principalmente per la produzione di materiali compositi a base di Si-SiC sulla base dei dati preliminari ottenuti nell'ambito della LA 2.5. Questa tipologia di materiale trova ampio uso in vari settori industriali (automotive, forni per alte temperature) grazie alle sue elevate proprietà meccaniche anche fino a 1350°C. I compositi Si-SiC vengono normalmente ottenuti tramite infiltrazione di preforme porose di SiC o C-SiC con silicio liquido. Inoltre, visto che le polveri a base silicio presentano significative percentuali oltre che di silicio anche di alluminio e titania, sempre ai fini della riduzione degli scarti di lavorazione si è cercato di ottenere compositi tialite/mullite mediante ossidazione termica in aria.

Oltre al caso dei solar chips, il processo è stato applicato (nella linea LA 2.7) nelle stesse modalità a frammenti di un pannello PV (chiamato nel seguito "PV Sanyo") privati del vetro per via termo-meccanica. In particolare, per alcuni frammenti del pannello è stato asportato anche il backsheet, ossia il multistrato polimerico che protegge posteriormente il pannello. In questo modo, è auspicabile che il trattamento termico della sola cella fotovoltaica inglobata tra i due strati dell'agente incapsulante Etilenvinilacetato (EVA) possa dare una formulazione standardizzata della polvere entro un certo intervallo di valori, indipendente dalla tipologia iniziale dei pannelli che hanno generalmente differenti tipologie di backsheet. Dalla pirolisi in argon per un'ora a 600 °C delle porzioni PV Sanyo con backsheet, senza backsheet e del solo backsheet sono quindi stati ottenuti tre campioni che sono stati sottoposti allo stesso processo di lavorazione ottimizzato in LA 2.5. Le polveri ottenute sono state completamente caratterizzate con differenti tecniche di analisi ed utilizzate come materiale anodico.

Nel seguito della ricerca saranno testate le performance degli anodi realizzati con le polveri ottenute dalle porzioni di PV Sanyo con backsheet e senza backsheet. Il processo adottato per la lavorazione del PV Sanyo sarà quindi replicato per differenti tipologie di pannelli per monitorare la variabilità della composizione finale della polvere al variare della tipologia dei pannelli di partenza.

8 Riferimenti bibliografici

1. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 - Final Report, doi: 10.2873/725585 ISBN 978-92-68-00414-2
2. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability. COM(2020) 474 final. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN>
3. Li M., Wan-YuTsai, Thapaliya B.P., Meyer III H.M., Armstrong B.L., Luo H., Daibe S., Nanda J., Belharouak I., 172 (2021) 414-421, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.035>
4. 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>
5. 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>
6. 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/acsami.0c16865>
7. Huggins R.A., J. Power Sources, 13 (1999) 81-82

9 Abbreviazioni ed acronimi

PV, fotovoltaico

EVA, Etilenvinilacetato

EPD, Electrophoretic Deposition