

Stato di avanzamento lavori

Accordo di Programma tra il Ministero della Transizione Ecologica e ENEA

“Programma Mission Innovation”

ENEA

IEMAP – Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l’Energia

POA.02

(Rif. Prot. ENEA/2023/56605/TERIN del 09/08/2023)

Durata progetto (mesi)	36
Stato di avanzamento (SAL)	2
Periodo SAL	12/05/2021 – 11/05/2023

Contributo totale ammesso per il progetto	€ 8.542.559,99
Costo preventivato per il SAL	€ 2.985.222,94
Costo rendicontato per il SAL	€ 2.942.235,74

Co-beneficiari
ENEA , Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l’energia e lo sviluppo economico sostenibile
IIT , Istituto Italiano di Tecnologia
RSE , Ricerca sul Sistema Energetico
CNR , Consiglio Nazionale delle Ricerche

Ing. Giulia Monteleone
Delegato del Rappresentante Legale

ABSTRACT

Scheda: "Abstract generale dei risultati relativi al SAL in corso"

Abstract generale WP e LA da rendicontare (max 8.000 caratteri)
--

Le attività di ricerca del progetto IEMAP svolte nel secondo anno hanno riguardato principalmente la realizzazione la predisposizione del database e la predisposizione dei laboratori per far parte della dell’infrastruttura IEMAP.

Nel WP1 sono state realizzate componenti chiave della piattaforma, tra cui un sistema di software di simulazione (LA1.2), di storage e interfaccia gestione dati (LA1.5), e di workflow (LA1.20). È stato sviluppato un vocabolario e un insieme condiviso dei metadati che ha permesso di definire e implementare comunicazioni e connessioni tra sistemi web e virtuali per lo scambio dati (LA1.8). Da un punto di vista degli utenti e dei laboratori, IEMAP ora ha reso disponibile: codici di calcolo ottimizzati sul supercomputer CRESCO6 con use cases e documentazione, un database non relazionale MongoDB per metadati, un area storage per grandi moli di dati, sistemi per l’accesso ai dati sia via web che tramite sistemi automatici, un modello standardizzato per i dati e i metadati, un workflow di calcolo ab initio per materiali catodici con registrazione automatica dei risultati, portali web per il caricamento dei dati, l’interrogazione del database e per la documentazione e disseminazione.

Si è lavorato per migliorare la generalizzabilità ed estensibilità dei pacchetti QMflows e nano-QMflows. Tra i cambi più significativi rientrano la distribuzione dei pacchetti attraverso il Python Packaging Index (PyPi) -che consente un’installazione più semplice, un migliore controllo delle versioni e la possibilità di installare binari precompilati- e l’implementazione di nuovi moduli per soddisfare i requisiti dell’attività LA1.16.

E’ stata sviluppata la sintesi colloidale di nanoparticelle di InAs e successivo rivestimento con ZnSe ottenendo un buon controllo di taglia e ottimo controllo sulle proprietà ottiche: efficienza di emissione del 42% ad ~890nm (record per questi sistemi). E’ stata sviluppata anche la sintesi nanoparticelle di Cs₃ZnCl₅ drogata Cu⁺ e Mn²⁺ con emissione controllabile blu o verde.

E’ stato sviluppato un database di molecole organiche e delle loro proprietà chimico-fisiche intrinseche che descrivono al meglio la chimica dei leganti organici alla superficie dei nanocristalli colloidali, ovvero che tengono conto delle interazioni dei leganti (i) con il “core” del nanocristallo; (ii) tra di loro; e (iii) con il solvente. E’ adesso possibile scansionare questo database alla ricerca di molecole candidato con le caratteristiche desiderate che possano essere impiegate come leganti sulla superficie dei nanocristalli sviluppati nelle attività LA1.13 basate su esperimenti.

Nel WP2 è stato avviato lo sviluppo di una tecnica di ricerca interamente automatizzata nell’ambito dei materiali catodici, basata sulla co-deposizione per sputtering multi-sorgente in sequenza di intere librerie di materiali diverse, abbinata a sistemi automatizzati per la caratterizzazione funzionale (LA 2.1 e 2.2). E’ stato inoltre ideato e messo a punto un processo innovativo, potenzialmente automatizzabile, per la sintesi eco-sostenibile dei liquidi ionici (LA 2.4) ed un processo automatizzabile per la sintesi eco-sostenibile di polvere di silicio, a partire da pannelli fotovoltaici a fine vita, per realizzare anodi aventi capacità specifica > 3000 mAh/g (LA 2.5 e 2.7). Sempre in ottica di sostenibilità, è stata sviluppata una metodologia per la caratterizzazione chimica di polveri catodiche sintetiche di batterie al litio, finalizzata al recupero di materiali da sistemi di accumulo elettrochimico a fine vita (LA2.10). E’ stata infine individuata e validata una metodologia potenzialmente automatizzabile ed eco-sostenibile per la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco, di catodi per batterie (LA 2.13 e 2.14).

Nel WP3 sono proseguiti le attività CNR di sviluppo di materiali e dispositivi per elettrolizzatori operanti sia a basse temperature (a base polimerica) che ad alte temperature (a base ceramica). In particolare, è proseguito lo sviluppo di assemblati membrana-elettrodi (MEA) e loro caratterizzazione preliminare in elettrolizzatori PEM ottenendo i target di progetto in termini di densità di corrente anche con impiego di materiali esenti da elementi critici al catodo. Inoltre, è proseguito lo scale up dei componenti attivi della cella per essere impiegati nel prototipo finale di elettrolizzatore rigenerativo fino a 25cm², con prestazioni da ottimizzare nel proseguo del progetto. Per quanto riguarda gli elettrolizzatori ceramici è stato sviluppato un database con i dati relativi alle sintesi di numerosi materiali ceramici per elettroliti ed elettrodi da impiegarsi in elettrolizzatori ceramici a conduzione protonica e con la loro caratterizzazione chimico-fisica e strutturale e la cui caratterizzazione funzionale verrà operata nel corso dell'ultimo anno.

Nel WP4 sono stati messi a punto processi di fabbricazione di film di perovskite MAPbI₃ mediante evaporazione in vuoto e con metodo ibrido a due step evaporazione/spin-coating (LA4.2). In questo ambito, si è lavorato sulla riproducibilità dei processi facendo ricorso al database di monitoraggio in tempo reale dell'impianto di deposizione, sono stati ideati e testati metodi accelerati di messa a punto dei film utilizzando la caratterizzazione ottica come tecnica primaria e sono stati realizzati primi prototipi funzionanti di celle solari n-i-p. In ottica di sostenibilità, si sono definite le specifiche tecniche di un prototipo per il trattamento di rifiuti, costituiti da pannelli fotovoltaici in silicio cristallino, finalizzato al recupero dei materiali ed al loro riciclo mediante un processo a basso impatto ambientale, in termini di emissioni ridotte e consumi energetici contenuti (LA4.5). Si è provveduto alla fornitura del prototipo, basato su brevetto ENEA-BetaTech, presso il C. R. ENEA Casaccia, all'acquisizione di strumentazione a corredo e all'esecuzione di test propedeutici alle fasi successive (LA4.5 e 4.6). È stato poi sviluppato un data base dei materiali utilizzabili per la realizzazione di celle in InGaP a singola giunzione su Silicio, con lo scopo finale di ottenere celle a singola giunzione per concentratori luminescenti a basso costo e ridotto impatto ambientale (LA4.7). Sulla base delle simulazioni fatte usando i dati del data base sono stati selezionati i materiali da utilizzare per l'attività sperimentale. I risultati ottenuti, preliminari, mostrano una discreta convergenza con i modelli teorici anche se bisogna migliorare ancora alcuni aspetti dei processi di crescita epitassiale. Sono inoltre proseguiti le attività di sviluppo di dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo, tra cui l'analisi e screening di materiali per elettrodi e trasportatori di carica per dispositivi a 2 terminali, con lo sviluppo e la completa caratterizzazione di una collezione di sei coloranti organici, potenzialmente dotati delle proprietà spettroscopiche ed elettrochimiche necessarie per la preparazione dei foto-elettrodi (LA4.10). È stata eseguita l'ottimizzazione di tecniche di deposizione facilmente automatizzabili per la produzione di elettrodi per gli stessi dispositivi a 2 terminali, con la produzione di almeno 3 elettrodi foto-attivi ed elettrodi di supporto e la loro completa caratterizzazione (LA4.11). Per lo sviluppo di strutture a tre terminali per la parte PV e di accumulo sono state investigate le proprietà di perovskiti di composizione CsPbI₃ e testati diversi materiali di interfaccia sia con lo strato trasportatore di elettroni che con lo strato trasportatore di lacune (LA4.14). Sono inoltre state studiate celle solari organiche a base di un nuovo materiale donatore PATTD e materiali per il sistema di accumulo del dispositivo a tre terminali (LA4.14). In parallelo sono state eseguite una attività di progettazione top-down dei dispositivi integrati e simulazioni elettro-ottiche (LA4.17), con la realizzazione e studio di dispositivi planari ibridi di test, basati su componenti commerciali, per fornire soluzioni funzionali alle altre linee.

Le attività descritte in questo rapporto tengono conto della **variante POA.02**: Capitolato Tecnico POA.02 MI2021-26 del "Programma Mission Innovation" – Prot. ENEA/2023/56605/TERIN del 09/08/2023.

DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ E DEI RISULTATI RAGGIUNTI

Schede: "LA da rendicontare"

LA 1.2 - Porting applicazioni su piattaforme HPC			
Responsabile LA: Filippo Palombi (ENEA)			
Costo diretto a preventivo	€ 21.550,00	Costo diretto rendicontato	€ 15.353,80
Mese inizio	13	Mese fine	24
Risultati attesi nel POA			
In questa LA si prevede la predisposizione degli ambienti di accesso e utilizzo dell'infrastruttura HPC dell'ENEA per gli utenti del progetto IEMAP. Inoltre si prevede l'installazione dei codici di calcolo e la valutazione delle loro performance tramite benchmark dedicati.			
Risultati ottenuti			
Sono stati raggiunti i risultati attesi perché sono stati individuati i codici di calcolo di interesse per i gruppi partecipanti al progetto IEMAP e sono state realizzate le relative installazioni. I codici necessari per lo studio di materiali innovativi per l'energia sono stati compilati ed installati in ambiente ENEAGRID per un uso efficace sul supercomputer CRESCO6. Questi codici sono stati sottoposti a test specifici, mirati alla tipologia di esperimenti che dovranno realizzare, con il fine di valutare le prestazioni in termini di calcolo e scalabilità parallela. La predisposizione degli ambienti di calcolo per ogni codice include l'affiancamento di ogni utente per una formazione specifica e pianificazione delle attività per assicurare le performance ottimali sui casi di interesse. L'insieme dei codici disponibili si completa con l'installazione di un ambiente virtuale per l'accesso a librerie di machine learning. Le librerie di machine learning e i tool realizzati permettono l'analisi di grandi moli di dati tramite tecniche di intelligenza artificiale. Questa linea di attività è necessaria e propedeutica per la realizzazione della piattaforma di progettazione integrata e accelerata dei materiali per l'energia.			
Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi			
Le attività tecniche previste sono state realizzate e gli obiettivi raggiunti grazie ad un maggior impegno di personale nell'affiancamento degli utenti e alla predisposizione degli ambienti di lavoro per le simulazioni. Il minor costo totale rendicontato (-28%) è dovuto a non aver acquisito ulteriore attrezzatura e di aver utilizzato quella già disponibile su cui erano in corso l'implementazione dei servizi necessari per la gestione dei dati delle simulazioni (LA1.8).			
Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale			
Sono stati individuati e predisposti codici di calcolo che sono in grado di simulare sistemi di interesse nel settore energia e a sfruttare in maniera ottimale le infrastrutture di supercalcolo ENEA. Per ogni codice sono disponibili use cases e indicazioni per il loro utilizzo ottimale. Inoltre i codici ora disponibili, con le loro diverse caratteristiche, sono complementari sia nella progettazione dei materiali che per la loro caratterizzazione. Questo ambiente di lavoro è ora disponibile per i laboratori IEMAP e per gli utenti che vorranno accedere all'infrastruttura.			
Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti			
Non ci sono complementarietà e/o integrazioni con altre attività RdS o di altri finanziamenti			
Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)			

I risultati di questa linea di attività rappresentano una innovazione in quanto i codici predisposti sono integrati nella piattaforma IEMAP e forniscono all’utente un sistema di codici che copre tutte le tipologie di calcolo e caratterizzazione. In Italia non è disponibile una piattaforma integrata come IEMAP e piattaforme simili sono disponibili solo all'estero. Inoltre anche le piattaforme europee per la progettazione accelerata dei materiali per l'energia non hanno a disposizione anche i codici di calcolo per la simulazione atomistica dei materiali e per la loro caratterizzazione. L'innovazione risiede nella possibilità di integrare nel workflow i codici per la realizzazione di studi in cui sono necessari ripetere un alto numero di task in maniera ripetitiva e automatica: simulazione del materiale e delle sue componenti, pulizia dei dati, spostare i dati sul database della piattaforma per poi essere analizzati da tecniche di intelligenza artificiale.

Le piattaforme di riferimento a livello europeo che usiamo come confronto sono:

- Materials Project (<https://next-gen.materialsproject.org/>)
- NOMAD (Draxl, C. & Scheffler, M. The nomad laboratory: from data sharing to artificial intelligence. *J. Phys. Chem. Mater.* **2**, 036001 (2019)).
- Materials Cloud (Talirz, L. et al. Materials cloud, a platform for open computational science. *Sci. Data* **7**, 1–12 (2020)).

Attività di divulgazione effettuate

- a) Presentazione del talk “Atomistic design of layered cathode materials for Na-Ion Batteries” nel Simposio “Towards accelerated design of materials for energy” (speaker: Francesco Buonocore) nella conferenza Nanoinnovation 2022 (Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale dell’Università “La Sapienza” di Roma, 21/09/2022).
- b) Presentazione del talk “Modelli ab initio di materiali catodici per accumulatori: definizione di protocollo di calcolo e workchain” (speaker: Francesco Buonocore) nel Workshop “IEMAP: la piattaforma italiana per la progettazione accelerata dei materiali per l'energia” (Centro ENEA di Frascati, Aula Brunelli, 22/11/2022).
- c) Presentazione del talk “Machine learning techniques for data analysis in materials science” (speaker: Claudio Ronchetti) nella conferenza International Annual Conference (AEIT) (Roma, 3-5/10/2022).
- d) Pubblicazione: C. Ronchetti, M. Puccini, S. Ferlito, S. Giusepponi, F. Palombi, F. Buonocore, M. Celino “Machine learning techniques for data analysis in materials science” 2022 AEIT International Annual Conference (AEIT), Rome, Italy, 2022, pp. 1-6, doi: 10.23919/AEIT56783.2022.9951839.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l’attività svolta)

D1.2 - Rapporto tecnico: “Caratteristiche di utilizzo dei codici di calcolo per la piattaforma IEMAP” [M24].

LA 1.5 – Infrastruttura dati (DB ENEA)

Responsabile LA: Marialuisa Mongelli (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 13.550,00	Costo diretto rendicontato	€ 15.271,40
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

Basandosi sui risultati della LA1.4 dedicata alla definizione di una architettura di database, individuare le soluzioni tecnologiche per lo sviluppo di un prototipo di database per IEMAP. Integrazione e implementazione delle tecnologie in un'unica infrastruttura. Verificare la funzionalità delle diverse componenti e rilascio del prototipo.

Risultati ottenuti

I risultati ottenuti sono in linea con quelli attesi infatti è stata definita e realizzata un'area sul database MongoDB dedicato al progetto IEMAP e ai suoi utenti. Inoltre è stato realizzato un portale (iemap.enea.it) per l'inserimento dei dati nel database, per la loro ricerca e riutilizzo. Il portale è un prototipo ma è già disponibile online per l'utilizzo da parte dei gruppi di ricerca partecipanti a IEMAP. Grazie ai commenti e suggerimenti degli utenti il portale viene costantemente aggiornato con nuove funzionalità per renderlo più affidabile e facilmente utilizzabile. Il portale utilizza un server virtuale che si interfaccia con il DB e le altre componenti del sistema virtuale ICT (altri server, infrastruttura HPC e siti web) tramite librerie API che sono state sviluppate peer IEMAP.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Le attività tecniche previste sono state realizzate e gli obiettivi raggiunti grazie anche ad un maggior impegno di personale nello sviluppo del portale e delle librerie di comunicazione API che hanno richiesto un impegno significativo. Si registra un maggior costo totale del 12%.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

La piattaforma dati di IEMAP ha l'obiettivo di raccogliere i dati dai gruppi di ricerca nel settore dello sviluppo di materiali per l'energia. La disponibilità dei dati in unico punto ed integrati con codici di calcolo e analisi, rappresenta una fonte di informazione importante per l'avanzamento della ricerca nel settore delle energie rinnovabili.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Non ci sono complementarietà e/o integrazioni con altre attività RdS o di altri finanziamenti

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

In Italia non è disponibile oltre a IEMAP una piattaforma per la raccolta dei dati, sia sperimentali che computazionali, relativi ai materiali di interesse per il settore dell'energia con la possibilità di generare i relativi metadati. L'innovazione risiede anche nel poter trattare allo stesso modo dati generati sia da laboratori sperimentali che computazionali. A livello europeo i portali di riferimento non permettono di trattare sullo stesso piano dati computazionali e sperimentali limitandone la portabilità dei risultati. Esempio di portali europei sono riportati nei seguenti articoli:

Jain, A. a. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1), 011002.

C. Draxl & M. Scheffler, The NOMAD laboratory, from data sharing to artificial intelligence. 2019 *J. Phys. Mater.* **2** 036001.

Attività di divulgazione effettuate

Le attività di questa LA realizzano un componente della piattaforma e come tali sono state oggetto di disseminazione insieme alle LA 1.2, 1.5, 1.8 e 1.20. Le attività di disseminazione sono complessivamente riportate nella sezione dedicata alla LA1.2.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D1.5 - Rapporto tecnico: "Realizzazione di un prototipo infrastruttura dati" [M24].

LA 1.8 – Sviluppo di metadati di progetto

Responsabile LA: Massimo Celino (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 104.362,72	Costo diretto rendicontato	€ 127.745,13
-----------------------------------	--------------	-----------------------------------	--------------

Mese inizio	13	Mese fine	24
--------------------	----	------------------	----

Risultati attesi nel POA

In questo LA si svolge una analisi della gestione dei dati all'interno del progetto. Sviluppo di un piano di gestione dati.

Risultati ottenuti

Tramite incontri individuali e di gruppo e basandosi sul questionario inviato in precedenza è stato sviluppato un modello per i dati che vengono generati nelle attività di ricerca dei laboratori afferenti a IEMAP. Il format dei dati è stato condiviso con tutti i laboratori che hanno potuto così contribuire a costruire, adattare e migliora il template. Questo template ora rappresenta lo standard per i dati della piattaforma IEMAP. E' stato generato un vocabolario di metadati grazie al coinvolgimento e contributi di tutti i laboratori. Il template e i metadati sono ora in condivisione sulla piattaforma del database, il vocabolario potrà essere arricchito dagli utenti della piattaforma per meglio descrivere i dati da loro generati. Per realizzare una gestione completa dei dati dai laboratori, sperimentali e computazionali, fino al database centrale tenendo conto del loro format specifico, sono state realizzate interfacce web e ambienti virtuali per l'erogazione dei servizi sviluppati nella altre LA (LA1.2, LA1.5, LA1.20).

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Non si registrano scostamenti nei risultati. Si segnala lo scostamento nei costi totali (22%) dovuti all'acquisto di servizi per la realizzazione delle interfacce web e la loro implementazione in ENEAGRID. Sono stati acquistati servizi specifici per il sito Mission Innovation e i suoi collegamenti con gli altri siti e server che compongono la piattaforma IEMAP. Si segnala inoltre la contrattualizzazione di un supporto per la gestione di un ambiente virtuale per la realizzazione di server per l'erogazione di servizi web e storage in ambiente ENEAGRID. Le interfacce web e i server virtuali in ENEAGRID sono stati l'ambiente di sviluppo per le linee di attività LA1.2, LA1.5 e LA1.20, e rappresentano, nel terzo anno di attività, l'insieme dei servizi a disposizione di tutti laboratori che avranno necessità di condividere dati e informazioni con la piattaforma IEMAP.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

In Italia, esistono numerosi laboratori impegnati nell'ambito dei materiali per l'energia, sia attraverso approcci sperimentali che computazionali. Per ottimizzare l'efficienza di tali laboratori, diventa cruciale abilitare la condivisione dei dati, anche quando provengono da esperimenti diversi con finalità di cui sono a conoscenza solo coloro che li producono. La creazione di un formato dati condiviso assume qui un ruolo di primaria importanza. Questo formato standardizzato permette non solo lo scambio dei dati tra laboratori, ma ne favorisce anche il riuso in contesti differenti da quelli in cui sono stati originariamente generati. Quindi, la creazione di un framework comune per la gestione dei dati non solo semplifica la condivisione, ma apre anche nuove opportunità di collaborazione e sfruttamento dei dati, migliorando così l'efficacia complessiva dei laboratori e promuovendo ulteriori avanzamenti nel campo dei materiali per l'energia.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Non ci sono complementarietà e/o integrazioni con altre attività RdS o di altri finanziamenti

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

In Italia sono pochi gli enti che hanno adottato un loro formato dei dati che possa soddisfare i requisiti di gestire i dati in formato FAIR e open. Pertanto una azione coordinata tra i tanti laboratori italiani partecipanti a IEMAP rappresenta sicuramente una innovazione nella conduzione dei laboratori dei diversi co-beneficiari del progetto. Il formato dei dati scelto è un formato dei dati che prende spunto dalla letteratura recente e da quanto proposto dalle piattaforme europee di progettazione accelerata dei materiali. Naturalmente il formato europeo è stato adattato alle esigenze dei laboratori partecipanti a IEMAP.

Esempio di stato dell'arte nel settore del format dei dati di ricerca nel settore dei materiali si trova in:

"FAIR metadata standard for low carbon energy research – a review of practices and how to advance". Energies 2021, 14, 6692. <https://doi.org/10.3390/en14206692>. August Wierling, Valeria Jana Schwanitz, Massimo Celino et al.

"Current state and call for action to accomplish findability, accessibility, interoperability, and reusability of low carbon energy data". Schwanitz, Valeria Jana, Wierling, August; Biresselioglu, Mehmet Efe; Celino, Massimo; Demir, Muhittin Hakan; Bałazińska, Maria; Kruczak, Mariusz; Paier, Manfred; Suna, Demet. Scientific Reports Vol 12 Issue 1 December 2022, Article number 5208.

"The FAIR guiding principles for scientific data management and stewardship". M. D. Wilkinson et al. Sci. Data 2016; 3: 160018, 2016.

"FAIR digital twins for data-intensive research". E. Schultes et al. Front. Big Data , 11 May 2022 Sec. Data Science Volume 5 - 2022 | <https://doi.org/10.3389/fdata.2022.883341>

Attività di divulgazione effettuate

Le attività di questa LA realizzano un componente della piattaforma e come tali sono state oggetto di disseminazione insieme alle LA 1.2, 1.5, 1.8 e 1.20. Le attività di disseminazione sono complessivamente riportate nella sezione dedicata alla LA1.2.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D1.8 - Rapporto tecnico: "Gestione dei dati all'interno del progetto IEMAP" [M24].

LA 1.20 – Predisposizione di workflow per automatizzazione dei calcolo per accumulatori

Responsabile LA: Francesco Buonocore (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 51.391,78	Costo diretto rendicontato	€ 44.978,00
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

In questo LA verrà sviluppato un workflow di calcoli ab initio per materiali catodici. Il codice del workflow userà il codice DFT per il calcolo di proprietà di materiali cristallini (ad esempio Quantum Espresso e Castep). Il workflow calcolerà in automatico le energie di formazione dei cristalli per valutarne la stabilità ed i potenziali di intercalazione medi per determinarne il potenziale a cella aperta per le strutture diverse per droggaggio generate nella LA1.19, e analizzerà, inoltre, la bontà di ciascun calcolo in termini di esito positivo e/o di presenza di errori. In quest'ultimo caso provvederà ad attivare le opportune modifiche ed a ri-effettuare il calcolo. I risultati dei calcoli saranno raccolti in automatico dal codice e memorizzati in formato json e csv, e registrati sul database gestito da ENEA sviluppato in LA1.5.

Risultati ottenuti

L'attività LA 1.20 del WP1 ha avuto lo scopo di sviluppare un workflow automatico di calcoli ab initio per materiali catodici basati su ossidi metallici lamellari del tipo MeTMO₂ (dove TM rappresenta un metallo di transizione). Il workflow è stato implementato utilizzando il framework AiiDA sul cluster CRESCO di ENEA e ha impiegato il codice Quantum Espresso per il calcolo delle proprietà elettroniche basate sui metodi DFT (Density Functional Theory).

L'installazione dell'ambiente e l'esecuzione del workflow sono stati illustrati in dettaglio nel deliverable D1.23. Sono disponibili due modalità di esecuzione: la prima tramite l'utilizzo del tool Anaconda e la seconda attraverso la virtualizzazione con Singularity. Entrambe le opzioni offrono la flessibilità necessaria per adattarsi alle preferenze dei ricercatori.

Come caso di studio, è stato scelto il cristallo base dell'ossido metallico lamellare NaMnO₂. Utilizzando il workflow automatico, sono stati generati i modelli atomici periodici dei materiali drogati, variando sia l'etero-atomo drogante che il livello di droggaggio. È importante sottolineare che il workflow può essere esteso per studiare altri materiali catodici basati su diversi tipi di ioni.

Il workflow AiiDA ha generato fino ad oggi un totale di oltre 700 elaborazioni completate, che sono state memorizzate in formato JSON nel database MongoDB.

I workflow automatici sviluppati rivestiranno un ruolo essenziale nel campo della ricerca sui materiali per l'accumulo elettrochimico con le migliori prestazioni. Forniranno ai ricercatori un insieme predefinito di parametri computazionali e un set di dati che potranno essere elaborati utilizzando algoritmi predittivi per accelerare il processo di ricerca. Ciò consentirà di identificare materiali con caratteristiche ottimali per applicazioni specifiche, riducendo il tempo e le risorse necessarie per la sperimentazione di laboratorio.

Il workflow automatico di calcoli ab initio per materiali catodici basati su ossidi metallici lamellari rappresenta un'importante innovazione nel campo della ricerca dei materiali. La combinazione di strumenti come AiiDA e Quantum Espresso ha permesso di automatizzare l'elaborazione di modelli atomici periodici dei materiali drogati, offrendo un approccio efficiente per lo studio e l'analisi delle proprietà elettroniche. I risultati ottenuti fino ad oggi indicano un notevole progresso nell'implementazione e nell'esecuzione del workflow, che promette di accelerare la scoperta e lo sviluppo di materiali catodici per l'accumulo elettrochimico.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Le attività previste sono state concluse e gli obiettivi raggiunti. Per quanto riguarda i costi, sebbene complessivamente non si hanno scostamenti significativi il minor costo totale rendicontato (12%) è dovuto a non aver acquisito ulteriore attrezzatura oltre quella già disponibile e di aver utilizzato i risultati delle attività web e di server virtuali realizzati, tramite esternalizzazioni nella LA1.8, su hardware già disponibile.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

La creazione di un workflow per la modellazione completa dei materiali per catodi nel contesto del sistema energetico nazionale può avere diversi benefici e prospettive di applicazione significativi. 1) La modellazione completa dei materiali per catodi può contribuire a sviluppare materiali più efficienti per le batterie, aumentando l'efficienza energetica complessiva del sistema. 2) Identificando materiali più economici e duraturi, è possibile ridurre i costi di produzione e manutenzione delle batterie, rendendo l'energia più accessibile per un più ampio spettro di utenti. 3) Migliorando i materiali dei catodi, è possibile aumentare la capacità di stoccaggio delle batterie, rendendo possibile l'accumulo di energia proveniente da fonti rinnovabili interattive, come il vento e il sole. 4) La ricerca di materiali più sostenibili e meno dannosi per l'ambiente può contribuire a ridurre l'impatto ambientale della produzione e dello smaltimento delle batterie. 5) Un sistema energetico nazionale con batterie più efficienti e durature può ridurre la dipendenza dalle fonti di energia esterne e contribuire a una maggiore sicurezza energetica.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Nelle attività del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 e 2022-2024 dell'Accordo di Programma MASE sono studiate con tecniche ab-initio le proprietà elettroniche di alcune strutture cristalline di materiali catodici che riproducono la composizione e la struttura dei materiali osservati in laboratorio, e viene calcolato come esse cambino in seguito ad alcune modifiche della composizione. Nella ricerca di sistemi le strutture investigate sono poche, molto mirate a sistemi specifici e costruite manualmente. Differentemente, in Mission Innovation è predisposto un codice per generare in automatico i modelli atomici periodici di materiali catodici e dei workflow per la gestione automatica dei calcoli in modo da effettuare uno screening sistematico di strutture e composizioni dei materiali catodici. Questa attività terrà in conto degli approcci teorici adottati nella ricerca di sistemi per testare e validare le nuove metodologie e esplorare un numero maggiore di nuovi sistemi atomici. Inoltre, verrà creato un database che sarà usato dagli algoritmi di Machine Learning per identificare potenziali nuovi candidati per la sintesi dei materiali.

catodici con prestazioni superiori.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

L'attività progettuale descritta rappresenta un notevole livello di innovazione nel campo dei materiali per batterie e nell'applicazione di metodi automatizzati di workflow computazionale. Rispetto alla letteratura esistente, questa attività presenta diverse caratteristiche innovative. In particolare, il focus specifico sui materiali catodici basati su ossidi metallici lamellari MeTMO_2 , in particolare NaMnO_2 , rappresenta un'area di ricerca specifica di grande interesse. L'approccio automatizzato del workflow computazionale per la generazione di modelli atomici periodici dei materiali drogati consente di esplorare efficientemente un'ampia gamma di combinazioni di etero-atomi droganti e livelli di droggaggio, accelerando la ricerca di materiali catodici ottimizzati. L'utilizzo di AiiDA come framework offre un approccio flessibile e scalabile, facilitando la gestione delle elaborazioni computazionali e l'archiviazione dei dati. L'integrazione con il cluster CRESCO di ENEA e l'utilizzo del codice Quantum Espresso garantiscono l'accuratezza e l'affidabilità delle simulazioni elettroniche. La disponibilità di due modalità di esecuzione, basate su Anaconda e Singularity, garantisce la flessibilità e l'adattabilità del workflow. Il numero significativo di elaborazioni generato e la memorizzazione dei dati in un database MongoDB dimostrano la capacità del workflow di gestire grandi quantità di dati. Complessivamente, questa attività progettuale rappresenta un notevole avanzamento nella ricerca dei materiali per batterie, offrendo nuove opportunità per lo sviluppo di materiali con migliori prestazioni e maggiore efficienza.

Attività di divulgazione effettuate

Le attività di questa LA realizzano un componente della piattaforma e come tali sono state oggetto di disseminazione insieme alle LA 1.2, 1.5, 1.8 e 1.20. Le attività di disseminazione sono complessivamente riportate nella sezione dedicata alla LA1.2.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D1.23 - Rapporto tecnico: "Workflow automatico di calcoli ab initio e collezione dei dati di materiali catodici puri e drogati" [M24].

LA 2.1 – Sviluppo di una metodologia di sintesi automatizzata di materiali da utilizzare come catodi in batterie a base Li e/o Na

Responsabile LA: Margherita Moreno (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 89.427,74	Costo diretto rendicontato	€ 118.705,90
Mese inizio	1	Mese fine	13

Risultati attesi nel POA

In questa LA si è scelto di sviluppare una tecnica di ricerca interamente automatizzata nell'ambito dei materiali catodici, basata sulla co-deposizione per sputtering multi-sorgente in sequenza di intere librerie di materiali diverse, abbinata a sistemi automatizzati per la caratterizzazione funzionale.

La tecnica di sputtering ha un grado di maturazione tecnologica molto elevato ed è comunemente applicata in molti settori industriali per la deposizione di film sottili e di ricopimenti in generale. La tecnica di co-deposizione in questo caso consiste nell'operare simultaneamente due o più sorgenti di sputtering in modo da permettere la formazione di librerie sequenziali di film sottili con stechiometrie complesse. La prima annualità dedicata alla progettazione ed allo sviluppo.

Risultati ottenuti

Nel corso della prima annualità è stato sviluppato lo schema concettuale della tecnica ed è stato dato mandato ad una ditta esterna per la realizzazione dei disegni tecnici AutoCAD che saranno la base per l'acquisizione del sistema di sintesi e caratterizzazione automatizzate.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Le risorse umane previste in forma di assegni di ricerca non hanno preso servizio nel corso della prima annualità; si è dovuto sopperire con personale in organico, di livello economico più alto degli AR con conseguente aumento dei costi diretti del personale. La consegna dei disegni tecnici AutoCAD è arrivata al M8, da quel momento sono iniziate le procedure per acquisire i componenti del sistema, subendo un conseguente ritardo, che ha fatto sì che le spese venissero trasferite nelle annualità successive.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Lo sviluppo di materiali permetterà lo sviluppo di catodi privi di materie prime, critiche o rare in ambito nazionale ed europeo, oltre che dannose per l'ambiente, permettendo di concentrare la ricerca su elementi e materiali scelti.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Non si evidenziano complementarietà e/o integrazioni con attività di altri progetti.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Il livello di innovazione è molto elevato dato che non esiste nella letteratura scientifica alcun riferimento a sistemi analoghi o simili, né risultano presenti in commercio. Esistono riferimenti in letteratura ad alcuni sistemi per la deposizione di librerie di materiali di tipo combinatorio applicati all'ambito dello sviluppo di materiali catodici per batterie. Si tratta però di sistemi in cui la deposizione non avviene in modo sequenziale all'interno della stessa macchina come nella attuale proposta (sintesi-caratterizzazione-sintesi-caratterizzazione-.....) che permetterà di fornire un feedback al processo stesso. Nei sistemi riportati in letteratura la deposizione avviene sfruttando i gradienti di deposizione da parte di sistemi di sputtering su grandi aree, e la caratterizzazione è prevista solamente off-line (Matthew Genovese et al 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A3000).

Attività di divulgazione effettuate

Sull'argomento specifico relativo all'attività 2.1 non è stata effettuata alcuna azione di disseminazione.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D2.1 - Rapporto tecnico: "Sviluppo metodologia di sintesi automatizzata di materiali catodici per batterie di nuova generazione e selezione delle tecniche di caratterizzazione" [M13].

LA 2.2 – Validazione della sintesi automatizzata e messa a punto di sistemi di caratterizzazione automatica di materiali da utilizzare come catodi in batterie a base Li e/o Na

Responsabile LA: Margherita Moreno (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 168.500,00	Costo diretto rendicontato	€ 157.310,62
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

In questa LA si è scelto di sviluppare una tecnica di ricerca interamente automatizzata nell'ambito dei materiali catodici, basata sulla co-deposizione per sputtering multi-sorgente in sequenza di intere librerie di materiali diverse, abbinata a sistemi automatizzati per la caratterizzazione funzionale.

La tecnica di sputtering ha un grado di maturazione tecnologica molto elevato ed è comunemente applicata in molti settori industriali per la deposizione di film sottili e di ricopimenti in generale. La tecnica

di co-deposizione in questo caso consiste nell'operare simultaneamente due o più sorgenti di sputtering in modo da permettere la formazione di librerie sequenziali di film sottili con stechiometrie complesse. La seconda annualità dedicata alla validazione del metodo.

Risultati ottenuti

Nel corso della seconda annualità sono stati acquisiti i disegni tecnici in formato AutoCAD, che saranno la base per la gara per la realizzazione del sistema che è al momento in corso.

Sono stati finalizzati tutti i dettagli relativi alla complessa progettazione della macchina e sono stati acquistati alcuni sottosistemi necessari al suo corretto funzionamento.

Sono stati identificati i materiali dei target di partenza (9 target) che faranno inizialmente parte del set di tre installati nel sistema, ed è in corso la loro acquisizione. Sono stati anche identificati i target per sputtering dei materiali di riferimento per quanto riguarda le prestazioni elettrochimiche, sia per quanto riguarda i catodi per accumulatori al Li-ione che Na-ione.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Le risorse umane previste in forma di assegni di ricerca non hanno preso servizio nel corso della seconda annualità (uno solo ha preso servizio a circa un mese dalla fine dell'annualità). Si è dovuto sopportare con ore di personale strutturato (più costoso) con il conseguente aumento dei costi diretti di personale. Ci sono stati ritardi nelle consegne di alcuni sottosistemi, in particolare riguardo ad alcuni regolatori di flusso e trasduttori di pressione che non sono stati ancora consegnati a distanza di circa 1 anno dall'ordine ed i gruppi di pompaggio, consegnati dopo circa 6 mesi.

Partendo dai disegni tecnici AutoCAD, si è potuto cominciare ad acquistare alcuni componenti del nuovo sistema. Le operazioni di acquisto hanno subito grossi rallentamenti dovuto ai ben noti fattori geopolitici esterni e proseguiranno nelle successive annualità.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Lo sviluppo di materiali permetterà lo sviluppo di catodi privi di materie prime, critiche o rare in ambito nazionale ed europeo, oltre che dannose per l'ambiente, permettendo di concentrare la ricerca su elementi e materiali scelti. Lo sviluppo di accumulatori avrà benefici nell'ambito dello stoccaggio temporaneo dell'energia prodotta da fonti rinnovabili.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Il progetto è complementare ad altri progetti della Ricerca di Sistema e con il progetto IPCEI sulle batterie che coinvolge l'ENEA.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Il livello di innovazione continua ad essere molto elevato dato che non esiste nella letteratura scientifica alcun riferimento a sistemi di deposizione di tipo sequenziale, né risultano presenti in commercio. La situazione non è cambiata rispetto all'annualità precedente.

Attività di divulgazione effettuate

Sull'argomento specifico relativo all'attività 2.2 non è stata effettuata alcuna azione di disseminazione.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D2.2 - Rapporto tecnico: "Validazione della metodologia di sintesi automatizzata di materiali catodici per batterie di nuova generazione e integrazione di alcune delle tecniche di caratterizzazione selezionate" [M24].

LA 2.4 – Valutazione metodologia sintesi automatizzabile per liquidi ionici

Responsabile LA: Giovanni Appeteccchi (ENEA)			
Costo diretto a preventivo	€ 83.323,29	Costo diretto rendicontato	€ 41.032,22
Mese inizio	1	Mese fine	24
Risultati attesi nel POA			
Individuazione della metodologia ottimale per una produzione facilmente automatizzabile ed eco-sostenibile di formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici per batterie al litio e/o sodio.			
Risultati ottenuti			
<p>Durante la 2^a annualità (terminata al SAL2) nell'ambito della linea LA2.4., è stata verificata la fattibilità di un processo innovativo (denominato <i>one-pot</i>) per la sintesi di liquidi ionici mediante test/indagini eseguiti in laboratorio, anche al fine di valutarne la possibilità di esecuzione eseguito in continuo e, pertanto, di automazione. (I liquidi ionici sono sali fusi alla temperatura ambiente proposti come solventi innovativi, non volatili e non infiammabili, al fine di incrementare il tenore di sicurezza e affidabilità delle batterie al litio). Sono stati investigati differenti parametri operativi e particolare attenzione è stata posta alla riproducibilità dei risultati ottenuti. Il liquido ionico PYR₁₄TFSI, largamente investigato e proposto per batterie al litio, è stato selezionato in qualità di materiale di riferimento.</p> <p>La reazione <i>one-pot</i> può essere eseguita in un unico stadio, utilizza acqua come unico solvente di processo ed è auto-sostenibile ovvero non necessita di alcun riscaldamento esterno (sfruttando il calore derivante dalla dissoluzione esotermica dei reagenti nel solvente acquoso). I risultati ottenuti hanno dimostrato che il processo <i>one-pot</i> esibisce una eccellente riproducibilità e può essere facilmente portato a completamento in mezzo acquoso semplicemente regolando la temperatura iniziale del processo, ovvero variando la quantità di solvente acquoso. Ad una temperatura iniziale (T_{in}) di 47 °C (misurata all'inizio della reazione), è stato registrato un valore massimo, raggiunto dalla temperatura durante la reazione, pari a 80 °C. In queste condizioni operative, la resa del processo raggiunge il massimo valore possibile (95 %) dopo un tempo di reazione pari a 30 minuti. Tempi di reazione maggiormente prolungati non comportano alcun incremento della resa del processo. Tuttavia, la frazione di liquido ionico dissolta nella fase acquosa può essere completamente recuperata dalla fase acquosa. La purificazione del liquido ionico (cruciale per l'applicazione in dispositivi elettrochimici) è stata condotta mediante semplici lavaggi in acqua e essiccazione sotto vuoto (rimozione umidità). Queste caratteristiche, in combinazione con elevata sostenibilità, minor costo, ridotto tempo di processo, facilità di esecuzione e flessibilità (possibilità di sintetizzare svariate tipologie di liquido ionico seguendo la medesima procedura), sono di particolare rilevanza anche nell'ottica di possibili applicazioni industriali.</p> <p>Il processo <i>one-pot</i>, considerate pertanto le caratteristiche complessive di esecuzione, può essere condotto in continuo (senza interruzioni) ed è suscettibile di automazione.</p>			
Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi			
<ul style="list-style-type: none"> - Le ore di personale consuntivate (rispetto quelle previste) sono state aumentate (sia pure in maniera contenuta) al fine di consentire la messa a punto del processo di sintesi e purificazione dei liquidi ionici (che ha reso necessario un incremento delle ore nella LA2.4). Tale scostamento ha comportato un incremento del costo di personale (previsto nella LA2.4) pari al 20 %. - Fatture strumentazione e prodotti chimici acquistati ancora in arrivo (consuntivati nel SAL3). - Nessuno scostamento nei risultati. 			
Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale			
Lo sviluppo di componenti elettrolitici innovativi, quali i liquidi ionici, consente la realizzazione di batterie con elevato tenore di sicurezza e affidabilità, con ricadute vantaggiose per le applicazioni finali (mobilità sostenibile, accumulo da fonti rinnovabili, elettronica di consumo), e permette una penetrazione ancora maggiore sul mercato.			

La possibilità di sintetizzare liquidi ionici mediante procedure innovative, eco-compatibili, meno-energivore e automatizzabili permetterà la riduzione sia dei costi che dell'impatto ambientale del dispositivo finale.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Le attività della LA2.4 possono essere considerate complementari a quelle del WP1-LA7 nel PTR 2019-2021, focalizzate su elettroliti a base di liquidi ionici per batterie sodio-ion. Tuttavia, obiettivo del PTR 2019-2021 era lo sviluppo di opportuni liquidi ionici per particolari dispositivi elettrochimici (sodio-ion) che utilizzavano dedicati materiali elettrodici (con cui i liquidi ionici dovevano essere compatibili). Di converso, la LA2.4 del progetto IEMAP ha come obiettivo non particolari liquidi ionici (per opportune applicazioni), bensì la messa a punto di un processo innovativo (ecosostenibile e automatizzabile) che consenta la sintesi di svariate tipologie di liquidi ionici (indipendentemente dalla loro applicazione o dal dispositivo in cui saranno utilizzati) aventi differenti caratteristiche e peculiarità chimico-fisiche.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Nel corso della LA2.4 è stato ideato e messo a punto un processo innovativo, potenzialmente automatizzabile, per la sintesi eco-sostenibile dei liquidi ionici. Questo processo, denominato *one-pot*, impiega acqua deionizzata come unico solvente di processo, può essere eseguito mediante un unico stadio di reazione in tempi molto più rapidi di quelli richiesti dalle procedure standard di sintesi ed è auto-sostenibile ovvero non necessita energia per il procedere della sintesi. Un siffatto processo comporta un minore consumo di energia che, unitamente al basso costo del solvente (acqua), produce un marcato abbattimento dei costi di produzione. Il processo *one-pot* può essere suscettibile di automazione data la relativa semplicità di esecuzione ed è dotato di notevole flessibilità, ovvero può essere impiegato per la preparazione di una larga varietà di famiglie di liquidi ionici (principalmente idrofobici ma anche idrofilici) che possono essere costituiti da svariati cationi e anioni e, al contempo, consente di variare largamente la natura/tipo dei gruppi funzionali legati agli ioni. Il processo *one-pot* può essere facilmente eseguito in continuo ed è, potenzialmente suscettibile di automazione (sia lo stadio di sintesi che quelli di purificazione non presentano particolari problematiche e possono essere eseguiti distintamente in successione).

I processi di sintesi per liquidi ionici, eseguiti nella quasi totalità dei laboratori accademici, impiegano solventi organici (acetone, etile acetato, acetonitrile, dclorometano) tossici, volatili e infiammabili (oltre ad esibire un certo costo). L'impiego di acqua come unico solvente di processo consente di ridurre sensibilmente l'impatto ambientale. Inoltre, i processi riportati in letteratura non possono essere eseguiti in un unico step e sono maggiormente energivori poiché necessitano di riscaldamento per essere sostenuti. Queste caratteristiche semplificano il processo di sintesi (rispetto a processi omologhi riportati in letteratura), rendendolo suscettibile di automazione, e, unitamente all'impiego di acqua, decrescono il costo finale del prodotto ottenuto.

Attività di divulgazione effettuate

Conferenza: 7th ICNaB 2022 (International Conference on Sodium Batteries), Ulm (Germania), 5-8 Dicembre 2022.

Autori: G. Maresca, S. Brutti, G.B. Appeteccchi

Titolo: Ionic liquid electrolytes for sodium battery systems

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D2.4 - Rapporto tecnico: "Processo automatizzabile one-pot e risultati ottenuti, rapporto intermedio" [M12].

D2.5 - Rapporto tecnico: "Processo automatizzabile one-pot e risultati ottenuti" [M24].

LA 2.5 – Valutazione di una metodologia di sintesi automatizzabile per polvere di silicio come materiale anodico per batterie litio-ion			
Responsabile LA: Maria Lucia Protopapa (ENEA)			
Costo diretto a preventivo	€ 218.599,66	Costo diretto rendicontato	€ 204.728,50
Mese inizio	1	Mese fine	12
Risultati attesi nel POA			
<p>In questo LA saranno 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 mAh/g al fine di incrementare l'energia gravimetrica delle batterie al litio. In particolare, verrà investigata la possibilità di riutilizzare la polvere di silicio proveniente dallo smaltimento di pannelli fotovoltaici a fine vita.</p> <p>La polvere a base silicio sarà ottenuta sottoponendo a processi termici 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).</p> <p>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. Al fine di recuperare il silicio separando il materiale polimerico ad esso adeso, saranno utilizzati processi di tipo termico. La polvere ottenuta dai trattamenti termici conterrà i residui della combustione del back-sheet e, dal momento che questo ultimo può essere di differenti tipologie, si potrà 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 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. 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.</p> <p>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.</p>			
Risultati ottenuti			
<p>Nella LA2.5 la polvere di silicio, da impiegare come materiale anodico nelle batterie a ioni di Litio, è stata ottenuta a partire da frammenti di pannelli fotovoltaici dismessi mediante un processo di pirolisi in atmosfera di Argon a 600 °C per 1 ora. La polvere così ottenuta è stata sottoposta ad un processo di lavorazione che consiste in una sequenza opportunamente studiata di macinazioni e setacciature al fine di eliminare le componenti ossidate a bassa conducibilità elettrica e ridurre la polvere a dimensioni sub-micrometriche per ottenere un'elevata superficie specifica.</p>			
Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi			
<p>Per il raggiungimento degli obiettivi previsti dalla LA2.5 sono richieste le seguenti ore uomo per le attività di seguito elencate:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Prelievo di campioni da differenti tipologie di pannelli PV da trattare mediante pirolisi e carbonizzazione (100 ore di personale tecnico). 			

2. Osservazione in *cross-section* al microscopio ottico della struttura dei campioni prelevati per individuare il numero di strati costituenti (100 ore di personale tecnico).
3. Delaminazione chimico-meccanica dei campioni prelevati dai pannelli PV per ottenere i singoli strati costituenti da analizzare (100 ore di personale tecnico).
4. Analisi dei singoli strati mediante XRD (300 ore di un ricercatore di profilo medio), Raman (300 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), FTIR (300 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), analisi termiche (75 ore di un ricercatore di profilo medio), SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 20 ore di un tecnico).
5. Asportazione del *backsheet* mediante solventi organici o acquosi (200 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico).
6. Pirolisi e carbonizzazione dei pannelli con e senza la preventiva asportazione del *backsheet* (350 ore di personale tecnico).
7. Lavorazione della polvere di silicio residua proveniente dai trattamenti termici per ottenere la polvere submicrometrica priva delle componenti ossidate (300 ore di personale tecnico)
8. Trattamenti chimici per eliminare le fasi ossidate e caratterizzazioni post-trattamento (243 ore di un ricercatore di profilo medio e 130 ore di personale tecnico).
9. Caratterizzazione delle polveri ottenute nelle diverse fasi del processo mediante XRD (300 ore di un ricercatore di profilo medio), Raman (300 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), FTIR (225 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), analisi termiche (75 ore di un ricercatore di profilo medio), SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 20 ore di un tecnico), analisi BET (20 ore di un tecnico), misure di granulometria mediante DLS (20 ore di un tecnico), XRF (75 ore di un ricercatore di profilo medio e 39 ore di un tecnico).
10. Ottimizzazione della resa del processo di lavorazione della polvere a base silicio: prove preliminari di trattamento degli scarti di lavorazione provenienti da pannelli fotovoltaici a fine vita ed utilizzo del prodotto ottenuto per l'infiltrazione ad alta temperatura di preforme porose di carburo di silicio (500 ore di un ricercatore di profilo medio e 79 ore di un tecnico).
11. Caratterizzazione dei compositi ottenuti dall'infiltrazione di preforme di SiC mediante analisi SEM-EDS e determinazione delle proprietà meccaniche (MOR, E) (63 ore di un ricercatore di profilo alto, 543 ore di un ricercatore di profilo medio).

In sintesi, il costo di personale della LA 2.5 appare più elevato rispetto alle altre LA, ma congruo, poiché i processi e la caratterizzazione dei materiali necessitano di un ampio spettro di investigazioni per la ottimizzazione del materiale sviluppato.

Per via del ritardo nell'erogazione del finanziamento, l'acquisto della strumentazione prevista (forno tubolare, mulino a biglie ed FTIR portatile) non è avvenuto nella prima annualità, ma nel proseguo dell'attività durante il secondo anno (LA2.7). Per lo stesso motivo, ossia per l'indisponibilità dei finanziamenti, le missioni per la collaborazione scientifica e la divulgazione dei risultati sono iniziate nel secondo anno di attività (LA2.7).

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

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 di questa LA, risulta dunque di estrema importanza per il sistema energetico nazionale.

- [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://scrreen.eu/wp-content/uploads/2023/03/SCRREEN2-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>

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività R&D o di altri finanziamenti

Le attività della LA2.7 possono essere considerate complementari a quelle del progetto PARSIVAL finanziato dalla KIC EIT RawMaterials per il biennio 2023 - 2024. Obiettivo del Progetto PARSIVAL è infatti quello di mobilitare il triangolo della conoscenza e creare un network su scala europea attorno alla sfida relativa al recupero e riuso dei materiali ricavati dai pannelli fotovoltaici a fine vita. In particolare, PARSIVAL rientra nella tipologia dei progetti KIC del tipo RIS *capacity building*, ovvero progetti che hanno come obiettivo la soluzione di problemi territoriali, attinenti al tema del reperimento, riciclo e riuso di materie prime in aree RIS (*Regional Innovation Scheme*). Il progetto mira quindi a porre le basi per la realizzazione di una catena di valore per il *refurbishment* dei pannelli dismessi da destinare ad una seconda vita e il recupero e riutilizzo di materiali critici dai pannelli non più riutilizzabili in Puglia e nella regione spagnola dell'Estremadura. Le due regioni si trovano in aree RIS e sentono come emergente il problema dello smaltimento dei pannelli a fine vita e della valorizzazione dei materiali recuperati. La Puglia, ad esempio, è dal 2022 la seconda regione italiana per potenza fotovoltaica installata (3.05 GW), ma fino al 2021 la regione deteneva la quota maggiore di capacità fotovoltaica in Italia. Poiché i pannelli fotovoltaici hanno

un tempo di vita di circa 25 anni e dal momento che il boom delle installazioni fotovoltaiche si è avuto attorno agli anni duemila, si prevede in Puglia per i prossimi anni una quantità notevole di pannelli solari dismessi da gestire (245 chilotonnellate entro i prossimi 15 anni). Il progetto ENEA “DIPAF - Diagnistica di identificazione chimico-fisica dei pannelli fotovoltaici, propedeutica a trattamenti di riutilizzo e riciclaggio a fine vita”, finanziato dalla Regione Puglia dal 1.1.2023 al 31.12.2024, mira alla chiusura del ciclo di vita del fotovoltaico ed in particolare si prefigge l’obiettivo di eseguire il *sorting* dei pannelli in base al riconoscimento dei materiali costitutivi (attualmente non dichiarati nell’etichettatura), consentendo la scelta della tecnologia di trattamento più idonea, per la quale i parametri di processo saranno ottimizzati sulla base della particolare tipologia di pannello fotovoltaico. Obiettivo finale è la riduzione dei consumi energetici e dell’impatto ambientale dei processi di recupero di materiali utili dai pannelli dismessi. DIPAF persegirà il suo obiettivo in collaborazione con Globeco, società con sede in Puglia (Molfetta) coinvolta nel trattamento di RAEE. Anche “PUGLIA CIRC-SOLARE - Recupero e caratterizzazione chimico-fisica di materiali critici da pannelli fotovoltaici a fine vita per il riuso nella mobilità sostenibile in ottica di economia circolare” è un progetto ENEA attinente al tema del recupero del silicio da pannelli fotovoltaici dismessi, finanziato dalla Regione Puglia dal 1.1.2023 al 31.12.2024, e mira principalmente ad effettuare uno studio comparativo sulla qualità dei materiali forniti dalle diverse tecnologie di recupero (incenerimento, pirolisi e macinazione meccanica) e alla progettazione di un impianto prototipale per l’ottenimento del materiale anodico in collaborazione con l’azienda STC (Mesagne) per consentire di innalzare il TRL della sperimentazione dalla fase 3 alla fase 5.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Nella LA2.5 la polvere a base silicio viene ricavata da differenti tipologie di pannelli fotovoltaici mediante pirolisi. 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, 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 il processo di pirolisi è stato 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 LA 2.5. 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 [1] 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 [2] 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-ion, 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 (Brevetto depositato il 15 Settembre 2023 N. 10202300018996 Ufficio Italiano Brevetti e Marchi, UIBM).

Referenze:

1. 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>

2. 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
Attività di divulgazione effettuate
Non sono state effettuate attività di divulgazione
ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)
D2.6 - Rapporto tecnico: "Individuazione di un processo automatizzabile per l'ottenimento della polvere di silicio" [M18].

LA 2.7 – Validazione/qualificazione del processo automatizzabile sviluppato in LA2.5 mediante metodi rapidi di testing automatizzabili eseguiti sui materiali anodici ottenuti			
Responsabile LA: Maria Lucia Protopena (ENEA)			
Costo diretto a preventivo	€ 221.575,00	Costo diretto rendicontato	€ 196.041,11
Mese inizio	12	Mese fine	24
Risultati attesi nel POA			
In questa LA la polvere di silicio ottenuta nell'ambito della LA2.5 sarà caratterizzata con differenti tecniche diagnostiche (spettroscopia ottica vibrazionale, analisi termiche, microscopia elettronica a scansione con microanalisi, diffrazione a raggi X) al fine di studiarne le proprietà chimiche e micro-strutturali (in connessione al WP4 - LA4.5). In particolare, l'acquisizione di uno spettrometro a fluorescenza X portatile (acquisto previsto nell'ambito del WP4 - LA4.4, 4.5 e 4.6) permetterà di automatizzare l'analisi chimica quantitativa della polvere. La composizione della polvere sarà messa in relazione con la struttura compositiva del pannello ottenuta mediante lo spettrometro FTIR portatile. Inoltre, la misura della granulometria della polvere verrà controllata mediante un sistema di scattering laser.			
La polvere di silicio, dopo macinazione e analisi chimico-fisiche, sarà mescolata insieme ad un conduttore elettronico (carbone) e un legante polimerico, aventi lo scopo di garantire, rispettivamente, conduzione elettronica e stabilità meccanica all'elettrodo. Tale miscela sarà dispersa in opportuno solvente e depositata su un foglio di rame (avente la funzione di portacorrente). Dopo la rimozione del solvente ed essiccazione, l'elettrodo (in forma di nastro) sarà caratterizzato da un punto di vista morfologico (analisi SEM e porosimetria) ed elettrochimico (voltammetria, impedenza e cicli di carica/scarica in celle elettrochimiche) al fine di validarne le prestazioni.			
Le frazioni grossolane non utilizzabili per la fabbricazione di anodi potranno essere separate dal resto della polvere di silicio prodotta tramite un processo di vagliatura automatica ed essere destinate, senza nessun altro tipo di controllo, direttamente ad altri campi applicativi che potranno utilizzare queste polveri di scarto.			
Risultati ottenuti			
Nella linea 2.5, relativa alla prima annualità di Mission Innovation IEMAP, si era messo a punto un processo (Brevetto depositato il 15 Settembre 2023 N. 102023000018996, Ufficio Italiano Brevetti e Marchi, UIBM), 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 nell'ambito della linea 2.7, relativa alla seconda annualità, mediante differenti tecniche di analisi ed è stata testata come materiale anodico per batterie Li-ion. 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-ion a			

elevato contenuto energetico, in sostituzione della grafite attualmente utilizzata nelle batterie litio-ion 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 LA2.5. 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 titanio, 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 LA2.7) 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 encapsulante 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 LA2.5. 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.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Per il raggiungimento degli obiettivi della LA2.7 sono richieste le seguenti ore uomo per le attività di seguito elencate:

1. Analisi compostionale delle polveri di silicio ottenute durante le diverse fasi della lavorazione e test di ripetibilità del processo. Le polveri ottenute verranno caratterizzate mediante XRD (400 ore di un ricercatore di profilo medio), Raman (400 ore di un ricercatore di profilo medio più 300 ore di un tecnico), FTIR (350 ore di un ricercatore di profilo medio più 300 ore di un tecnico), analisi termiche (250 ore di un ricercatore di profilo medio), SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 170 ore di un tecnico), analisi BET (200 ore di un tecnico), misure di granulometria mediante DLS (600 ore di un tecnico), XRF ed ICP (550 ore di un ricercatore di profilo medio e 600 ore di un tecnico)
2. Realizzazione dell'anodo con la polvere di silicio e ottimizzazione delle percentuali del carbonio, del legante polimerico e del solvente per garantire buone proprietà elettriche e stabilità dell'anodo (159 ore di personale tecnico).
3. Caratterizzazione morfologica ed elettrochimica dell'anodo rispettivamente mediante analisi SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 20 ore di un tecnico) e misure di voltammetria, impedenza e cicli di carica/scarica in celle elettrochimiche (393 ore di un ricercatore di profilo medio)
4. Valutazione dell'utilizzo della frazione grossolana contenente silicio per la realizzazione di compositi Si-SiC, (300 ore di un ricercatore di profilo medio, 10 ore di un tecnico, 20 ore di un ricercatore di profilo alto)
5. Valutazione dell'utilizzo della frazione grossolana contenente silicio per la realizzazione di materiali a base di tialite/mullite (400 ore di un ricercatore di profilo medio e 30 ore di un tecnico, 20 ore di un ricercatore di profilo alto)

6. Caratterizzazione microstrutturale dei materiali ottenuti con la frazione grossolana contenente silicio (343 ore di un ricercatore di profilo medio, 39 ore di un tecnico, 23 ore di un ricercatore di profilo alto)

In sintesi, il costo di personale della LA2.7 appare più elevato rispetto alle altre LA, ma congruo, poiché i processi e la caratterizzazione dei materiali necessitano di un ampio spettro di investigazioni per la ottimizzazione del materiale sviluppato. Inoltre, per via del ritardo nell'erogazione dei fondi, si è potuto procedere all'acquisto della strumentazione solo all'inizio della seconda annualità dedicata alla LA2.7. Tuttavia, la tempistica necessaria alle procedure di acquisto e i ritardi nella fornitura della strumentazione per via della carenza di materie prime nel periodo post-COVID hanno fatto sì che la strumentazione sia stata acquisita a ridosso del termine delle attività della LA2.7. La quota di ammortamento si è ridotta notevolmente rispetto a quella preventivata.

Benefici e prospettive di applicazione 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.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Analogamente a quanto riportato per la linea LA2.5, le attività della LA2.7 possono essere considerate complementari a quelle di altri progetti:

- PARSIVAL finanziato dalla KIC EIT RawMaterials per il biennio 2023 - 2024.
- “DIPAF - Diagnostica di identificazione chimico-fisica dei pannelli fotovoltaici, propedeutica a trattamenti di riutilizzo e riciclaggio a fine vita”, finanziato dalla Regione Puglia dal 1.1.2023 al 31.12.2024
- “PUGLIA CIRC-SOLARE - Recupero e caratterizzazione chimico-fisica di materiali critici da pannelli fotovoltaici a fine vita per il riuso nella mobilità sostenibile in ottica di economia circolare”, finanziato dalla Regione Puglia dal 1.1.2023 al 31.12.2024.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Il principale elemento di innovazione dell'attività finora svolta è la messa a punto di un processo di lavorazione esclusivamente meccanica della polvere a base silicio, recuperata da pannelli fotovoltaici a fine vita, in grado di essere utilizzata come materiale anodico in batterie a ioni di litio.

Negli ultimi anni la grafite naturale è stata largamente impiegata per realizzare l'anodo delle batterie a ioni di litio (LIB). 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} [4]. 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 [5] è riportato che la polvere di nanosilicio è stata miscelata con grafite naturale sferica 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 [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 prelitiazione che ha portato la CE iniziale al 90% con una capacità di carica stabile di 405 mAh g⁻¹ anche dopo 500 cicli. Nella linea LA 2.7 la capacità reversibile nominale al primo ciclo di scarica/carica raggiunta per gli anodi realizzati è pari al valore teorico del silicio (4200 mAh g⁻¹) con buona efficienza coulombica iniziale (circa 80%). E' necessario tuttavia migliorare la stabilità delle performance dell'anodo all'aumentare del numero di cicli diminuendo ulteriormente la granulometria della polvere.

Referenze

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., MeyerIII H.M., Armstrong B.L., Luo H., Daibe S., Nanda J., Belharouak I., Carbon 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>

Attività di divulgazione effettuate

1. Presentazione di un poster dal titolo "Silicon powder recovery: from End-of-Life photovoltaic panels to Si-SiC composites" al CIMTEC 2022 15th Ceramics Congress, Sessione CA-1 Advances in conventional powder processing routes, Perugia 20-24 giugno 2022.
2. Presentazione di un poster dal titolo "Elettrodi per batterie con polvere di silicio recuperata da pannelli a fine vita" alla Notte Europea dei Ricercatori 2022 (ERN Apulia 2022), Lecce 30 settembre 2022.
3. LINEA VERDE LIFE, Puntata di Sabato 29 ottobre 2022, <https://sostenibilita.enea.it/news/raiuno-linea-verde-life-fa-tappa-centro-enea-brindisi-parlare-anodi-batterie-ioni-litio>.
4. Le attività relative alle LA 2.5/2.7 sono state presentate nel corso del Workshop: "IEMAP: la piattaforma italiana per la progettazione accelerata dei materiali per l'energia", ENEA Frascati, Aula Brunelli, 22/11/2022. <https://mission-innovation.it/2022/11/17/workshop-iemap-la-piattaforma-italiana-per-la-progettazione-accelerata-dei-materiali-per-lenergia/>

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D2.9 - Rapporto tecnico: "Ottimizzazione dei parametri del processo automatizzabile per l'ottenimento della polvere di silicio a granulometria e composizione chimica controllata mediante protocollo di testing rapido e automatizzabile" [M24].

LA 2.10 – Recupero sostenibile di materiali da sistemi di accumulo eletrochimico a fine vita – Caratterizzazione chimica delle matrici

Responsabile LA: Danilo Fontana (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 77.355,45	Costo diretto rendicontato	€ 85.247,45
Mese inizio	1	Mese fine	18

Risultati attesi nel POA

In questa LA, i risultati attesi previsti sono:

- Definizione di metodiche analitiche specifiche per la matrice oggetto di studio.
- Caratterizzazione del materiale catodico finalizzato alla determinazione degli elementi target per individuare i più opportuni metodi di recupero degli stessi.

Risultati ottenuti

La linea di attività prevede lo sviluppo di:

- una metodologia per la caratterizzazione chimica di polveri catodiche sintetiche di batterie al litio.
- procedure specifiche per la preparazione dei campioni da sottoporre alle analisi strumentali.
- definizione di un protocollo analitico per le specie chimiche di interesse.

Per l'attività di ricerca è stata svolta l'analisi della letteratura disponibile per verificare lo stato dell'arte e gli orientamenti del settore/filiera delle batterie al litio, al fine di sviluppare una strategia per la definizione dei campioni rappresentativi della matrice e della corrispondente metodologia per la caratterizzazione chimica del materiale catodico sintetizzato.

Lo studio bibliografico condotto ha messo in luce l'orientamento della comunità scientifica verso la ricerca di sistemi di accumulo a basso o nullo contenuto di cobalto, già ampiamente utilizzate nel settore del trasporto elettrico. In base a tali considerazioni è stato scelto di incentrare l'attività sperimentale sui catodi NMC (litio-nichel-manganese-cobalto) e LFP (litio-ferro-fosfato) in quanto rappresentativi di una tendenza di mercato attuale e futura.

La scelta delle tipologie di catodo ha permesso di individuare gli elementi target (litio, nichel, manganese, cobalto, ferro e fosforo). Poiché all'interno della categoria delle celle NMC è in corso una riduzione progressiva nel tempo del contenuto di cobalto, sono stati studiati i rapporti reciproci di tali elementi in modo da sviluppare una soluzione di caratterizzazione (e successivamente di trattamento) in grado di far fronte a necessità immediate e future di trattamento delle celle esauste, rendendo esportabili le metodologie di lavoro individuate all'intera categoria dei catodi LFP. Per quanto riguarda i catodi LFP, si fa presente che la matrice oggetto di studio è costituita da una polvere catodica di tipo commerciale; per tale motivo, oltre al metodo per litio, ferro e fosforo, è stato fissato come elemento target anche il carbonio spesso usato per migliorare le proprietà elettriche.

Poiché la spettroscopia ad emissione richiede campioni in fase liquida, sono stati effettuati test di lisciviazione che hanno permesso di individuare le condizioni ottimali per solubilizzare quantitativamente le matrici tenendo anche conto della differente speciazione chimica di alcuni elementi come il manganese.

Le prove hanno evidenziato che il processo di solubilizzazione risulta influenzato dalla speciazione chimica degli elementi target selezionati, ed in particolare del manganese Mn(II) e Mn(IV) e che le condizioni ottimali di solubilizzazione per i catodi NMC si ottengono con l'acqua regia. Per quanto riguarda i catodi

LFP, la lisciviazione con acqua regia e l'analisi del residuo solido mediante TOC (total organic carbon) o, in alternativa, l'attacco solfonitrico insieme all'analisi della polvere catodica iniziale mediante TOC permettono in entrambi i casi di determinare la composizione della polvere oggetto di studio. In base agli elementi target scelti e alla tipologia della matrice, è stata individuata quale tecnica analitica opportuna per la fase di analisi, la *spettroscopia ad emissione*, e in virtù di tale scelta metodologica, è stata sviluppata la *procedura di preparazione dei campioni da sottoporre alle analisi strumentali*.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Non ci sono stati scostamenti significativi nei risultati e/o nei costi se non in termini temporali di 6 mesi dovuti al ritardo nell'acquisizione della strumentazione prevista.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Con riferimento alle attività di recupero dei materiali dai sistemi di accumulo a fine vita sviluppate nelle LA2.10 e da sviluppare nelle LA2.11 e LA2.12, è da evidenziare il loro notevole impatto sull'industria di riferimento in termini di soluzioni atte ad incrementare la disponibilità dei materiali per mitigare la dipendenza da approvvigionamenti extra -UE o dal rischio di esaurimento dei giacimenti produttivi.

L'estrazione e la lavorazione dei metalli critici e/o strategici (di cui l'Italia è totalmente dipendente dall'importazione) avviene mediante processi che richiedono generalmente un consumo considerevole di energia e di risorse e generano reflui che - se smaltiti in maniera scorretta - possono impattare in maniera negativa sull'ambiente. Tali processi avvengono inoltre in Paesi che non sempre prestano un'adeguata attenzione agli aspetti legati alla sicurezza ed alla salute dei lavoratori. Inoltre, cambiamenti della situazione geopolitica attuale potrebbero comportare un improvviso incremento dei prezzi di tali materiali o addirittura un'interruzione delle forniture, con conseguenti impatti sulla nostra economia.

Per questo motivo è di fondamentale importanza investire in tecnologie di riciclo eco-sostenibili di materiali critici da prodotti a fine vita in modo da ridurre il consumo di risorse primarie, in ottica di economia circolare, sostenibilità e sicurezza nazionale.

Complementarità e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Le attività sviluppate non sono state oggetto di precedenti finanziamenti della ricerca di sistema né sono state oggetto di altri progetti di ricerca finanziati, per cui non è possibile stabilire delle connessioni con precedenti attività.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

In riferimento all'intero percorso sperimentale previsto dalla linea di attività LA2.10-12, lo sviluppo di una metodica analitica efficace per caratterizzare chimicamente i materiali catodici NMC e LFP destinati al trattamento idrometallurgico rappresenta un'attività indispensabile sia nella fase di caratterizzazione dei catodi che nella definizione delle performance di recupero dei processi che verranno testati successivamente. Il punto di forza del metodo di caratterizzazione risiede nell'esportabilità a tutte le tipologie di LIBs.

L'innovazione consiste nel focus che in questo studio è stato fatto su catodi NMC con contenuto di cobalto decrescente, per tener conto dell'evoluzione tecnologica in corso; anche la scelta di operare su catodi LFP è riconducibile all'interesse che negli ultimi 3 anni sta rivestendo questa tipologia di batterie, in quanto *cobalt free*.

A dimostrazione dell'interesse della comunità scientifica per il tema in oggetto, si citano il lavoro di Ryu et al. (*Reducing cobalt from lithium-ion batteries for the electric vehicle era*, <https://doi.org/10.1039/d0ee03581e>) ed il lavoro di Lee & Manthiram (*Can Cobalt Be Eliminated from Lithium-Ion Batteries?* <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01553>), pubblicati rispettivamente nel 2021 e nel 2022, dunque contestualmente all'attività progettuale in oggetto.

Ogni fase del percorso di caratterizzazione proposto è progettata tenendo conto non solo delle polveri catodiche specificate, ma della sua applicabilità all'intera categoria di catodi LIBs. Lo studio sulla presenza del contenuto d'acqua, la verifica degli effetti delle diverse speciazioni chimiche sul processo di

solubilizzazione, come anche la scelta di impiegare bulk composti da materiale solido incoerente, condizione fisica tipicamente riscontrabile in batterie pretrattate meccanicamente con processi di comminuzione, contribuiscono allo sviluppo di un approccio metodologico replicabile anche in altri contesti applicativi.

Attività di divulgazione effettuate

Le attività relative alla LA 2.10 sono state presentate nel corso del Workshop: "IEMAP: la piattaforma italiana per la progettazione accelerata dei materiali per l'energia". ENEA Frascati, Aula Brunelli, 22/11/2022. <https://mission-innovation.it/2022/11/17/workshop-iemap-la-piattaforma-italiana-per-la-progettazione-accelerata-dei-materiali-per-lenergia/>

Nell'ambito della sessione dell'Innovation Village 2023 "Tecnologie innovative per il riciclo di materie prime critiche da prodotti complessi a fine vita" tenutasi a Napoli il 10 maggio 2023 e curata da ENEA, sono state brevemente illustrate le attività tecniche relative alla LA2.10 e a quelle in corso (LA2.11). <https://Innovationvillage.it>

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D2.12 - Rapporto tecnico: "Caratterizzazione di materiale catodico per sistemi di accumulo elettrochimico ai fini della valorizzazione" [M18].

LA 2.13 – Valutazione metodologia per preparazione elettrodi mediante stampa rotocalco

Responsabile LA: Maria Montanino (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 50.170,85	Costo diretto rendicontato	€ 49.208,71
Mese inizio	1	Mese fine	18

Risultati attesi nel POA

In questa LA, il risultato atteso è l'Individuazione della metodologia per la preparazione automatizzabile ed eco-sostenibile di formulazioni di inchiostri per la stampa rotocalco, da impiegare per la realizzazione di catodi per batterie al litio e/o sodio.

Risultati ottenuti

Durante questa prima annualità di progetto è stato effettuato uno studio sistematico sulla formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco nel caso specifico della realizzazione di catodi per batterie Litio-ion, allo scopo di individuare un metodo per l'automatizzazione della formulazione di inchiostri. La possibilità di rendere automatizzabile questa fase pre-stampa consentirà di accelerare il possibile sviluppo industriale della tecnica nel manufacturing delle batterie stampate. La metodologia proposta si basa essenzialmente sul Capillary number e prevede l'imposizione di vincoli dettati dal processo di stampa che, combinati con i parametri chimico-fisici degli inchiostri preparati, ottimizzino la qualità di stampa facendo sì che il Capillary number tenda all'unità. A tale scopo, sono stati selezionati due sistemi, ciascuno basato su un materiale attivo, nello specifico il litio ferro fosfato (LFP) e il litio manganese ossido (LMO), utilizzati come riferimenti in quanto ben noti in letteratura. Con questi materiali attivi sono stati preparati numerosi inchiostri che sono stati caratterizzati al fine di stimare il Ca nelle diverse condizioni di processo e di stampa. Questo studio ha consentito di individuare gli inchiostri che saranno stampati per formare gli strati catodici. Gli strati stampati, a loro volta saranno caratterizzati sia dal punto di vista morfologico che funzionale, in modo da validare la metodologia proposta. Dall'analisi di tali dati sarà possibile individuare la combinazione più opportuna dei parametri coinvolti, allo scopo di ottenere la migliore formulazione possibile in termini di compatibilità col processo e di qualità dello strato prodotto. Inoltre, sarà condotta una indagine dell'effetto della qualità di stampa sulla funzionalità e le performance dei catodi stampati. I

risultati che si otterranno consentiranno di ridurre i tempi di set-up e il consumo di materiali e, di conseguenza, i costi di processo per la produzione delle future batterie stampate a basso costo.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Non ci sono stati scostamenti nei risultati e/o nei costi se non in termini temporali di 6 mesi dovuti al ritardo nell'acquisizione della strumentazione prevista.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

L'individuazione di una metodologia potenzialmente automatizzabile per la formulazione di inchiostri idonei alla produzione a basso costo di batterie stampate rotocalco può comportare una diminuzione in termini di tempo di set-up e quindi un risparmio economico in grado di accelerare l'utilizzo della stampa rotocalco nella produzione industriale di batterie.

Ciò faciliterà l'implementazione industriale della stampa rotocalco per la produzione di batterie stampate che consentiranno l'alimentazione di dispositivi indossabili e portatili senza necessità di ricorrere alla rete elettrica nazionale, con particolare vantaggio dove il collegamento alla rete risulta difficoltoso o oneroso. Inoltre, le batterie studiate sono di tipo ricaricabile e rappresentano quindi una sorgente energetica con conseguente risparmio a favore della rete nazionale e ridotto impatto ambientale.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

LA2.13 possono essere considerate complementari a quelle dello scorso PTR 2019-2021. Infatti, il concetto della formulazione di inchiostri per la realizzazione di elettrodi per batterie litio-ion è stato provato nell'ambito del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti", Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, in cui la finalità era dimostrare la possibilità di usare la stampa rotocalco nella produzione di batterie. Tuttavia, questi studi hanno evidenziato l'importanza di regolamentare la formulazione di inchiostri, che rappresenta una delle fasi critiche del processo. In questa LA, si è quindi sviluppata una metodologia che consente di semplificare la fase pre-stampa relativa alla formulazione di opportuni inchiostri, con lo scopo di promuovere l'utilizzo della tecnica a livello industriale, riducendo i costi e i tempi di set-up.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

La stampa rotocalco è la più diffusa industrialmente nel campo del packaging e della produzione di riviste. Di recente, il suo impiego è stato investigato per la produzione di strati funzionali ad alto valore aggiunto, come elettrodi per batterie litio-ion. A dispetto dei suoi possibili vantaggi, ad oggi, l'uso della stampa rotocalco è poco studiato per la produzione di batterie stampate, soprattutto a causa della necessità di formulare adeguati inchiostri a bassa viscosità, cioè molto diluiti, che rendono difficile il raggiungimento di opportuni mass loading dello strato stampato, necessari, soprattutto nella produzione degli elettrodi, affinché il dispositivo eroghi le capacità desiderate. Inoltre, ogni volta che si usano materiali differenti è necessario formulare un nuovo inchiostro e determinare gli opportuni parametri di processo al fine di realizzare uno strato che mostri le funzionalità desiderate. In questa LA è stata individuata una metodologia, potenzialmente automatizzabile, per la formulazione di inchiostri principalmente basata sul Capillary number, sul quale nulla è attualmente presente in letteratura, con lo scopo di facilitare l'industrializzazione del processo di produzione.

Attività di divulgazione effettuate

- M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, C. Paoletti, G. Sico, Ink formulation for gravure printed Lithium-ion batteries, Nanoinnovation, Roma 19-23 settembre 2022.
- M. Montanino, La formulazione di inchiostri per la preparazione di catodi mediante la stampa rotocalco , Workshop IEMAP meeting, Frascati, 22 novembre 2022.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D2.15 - Rapporto tecnico: "Definizione di una metodologia per la formulazione di inchiostri, finalizzata alla produzione di catodi per batterie Li/Na per stampa rotocalco, e risultati ottenuti" [M18].

LA 2.14 – Validazione/caratterizzazione formulazione inchiostri attraverso preparazione di nastri conduttori			
Responsabile LA: Maria Montanino (ENEA)			
Costo diretto a preventivo	€ 49.719,00	Costo diretto rendicontato	€ 42.983,84
Mese inizio	13	Mese fine	24
Risultati attesi nel POA			
In questo LA, il risultato atteso previsto è la validazione del processo automatizzabile di formulazione degli inchiostri mediante stampa rotocalco di catodi per batterie a litio o sodio e caratterizzazione dei materiali ottenuti.			
Risultati ottenuti			
Nell'ambito specifico della produzione di nastri catodici per batterie litio-ion, è stata validata la metodologia proposta durante l'annualità precedente, finalizzata alla formulazione degli inchiostri e alla scelta dei parametri di processo tali da ottenere una elevata qualità di stampa. Per questa sperimentazione sono stati scelti due materiali attivi di riferimento quali lo LFP e lo LMO. Sono stati preparati e caratterizzati numerosi inchiostri al variare di diversi parametri raccogliendo una serie di dati. Le proprietà degli inchiostri sono state combinate con i parametri di processo in modo da ottenere un Ca che approssimi l'unità fornendo una elevata qualità grafica dello strato stampato. Sono state effettuate diverse prove di stampa per determinare il numero di starti da sovrapporre al fine di ottenere un mass loading adeguato agli usi pratici. Nelle condizioni individuate, sono stati stampati catodi che sono poi stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e funzionale. I risultati ottenuti hanno consentito di verificare che ad una buona qualità di stampa corrispondesse una appropriata funzionalità. In questo modo è stata validata la metodologia proposta che potrà risultare un utile strumento per la potenziale automatizzazione della formulazione di inchiostri con un notevole risparmio di tempo e costi del set-up di processo.			
Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi			
Le attività tecniche non hanno presentato scostamenti nei risultati. Si fa invece presente che ci sono stati scostamenti nei costi per inventariali e per consumabili: il primo a causa di un minor valore di ammortamento esposto, causato dal tardivo stanziamento dei fondi e quindi dalla tardiva acquisizione della strumentazione, prevista nella LA 2.13 ed impiegata anche nella LA 2.14 e poi nella LA2.15; il secondo per la minore spesa per consumabili, che sarà recuperata nella LA2.15.			
Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale			
La validazione della metodologia proposta per ridurre i tempi di set-up e quindi i costi di produzione delle batterie stampate favorirà l'implementazione industriale della stampa rotocalco per la produzione di batterie che consentiranno l'alimentazione di dispositivi indossabili e portatili senza necessità di ricorrere alla rete elettrica nazionale con particolare vantaggio dove il collegamento alla rete risulta difficoltoso o oneroso. Inoltre, le batterie studiate sono di tipo ricaricabile e rappresentano quindi una nuova fonte energetica con conseguente risparmio a favore della rete nazionale e ridotto impatto ambientale.			
Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti			
Le attività della LA2.14 possono essere considerate complementari a quelle dello scorso PTR 2019-2021. Infatti, il concetto della formulazione di inchiostri per la realizzazione di elettrodi per batterie litio-ion è stato provato nell'ambito del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e			

relative interfacce con le reti”, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, in cui la finalità era dimostrare la possibilità di usare la stampa rotocalco nella produzione di batterie. Tuttavia, questi studi hanno evidenziato l’importanza di regolamentare la formulazione di inchiostri, che rappresenta una delle fasi critiche del processo. In questa LA, si è validata la metodologia proposta nella LA2.13 che consente di semplificare la fase pre-stampa relativa alla formulazione di opportuni inchiostri, con lo scopo di promuovere l’utilizzo della tecnica a livello industriale, riducendo i costi e i tempi di set-up.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Il crescente interesse per le batterie stampate è alla base del presente studio che mira all’implementazione della stampa rotocalco nella produzione industriale di tali dispositivi. Per promuovere l’utilizzo industriale della tecnologia proposta si è reso necessario affrontare la sfida relativa alla formulazione di opportuni inchiostri. La stampa rotocalco, grazie alla sua capacità di coniugare alta velocità di produzione ad alta qualità di stampa, è particolarmente interessante per la realizzazione a basso costo di strati funzionali essendo particolarmente adatta alla produzione di strati omogenei e riproducibili. Inoltre, la stampa rotocalco è una tecnica altamente scalabile ed è largamente diffusa in ambito industriale. Ad oggi però il suo impiego è ancora esclusivamente dedicato alla grafica. La necessità di utilizzo di inchiostri a bassa viscosità rende complessa la realizzazione di strati con adeguata funzionalità ed opportuni mass loading, specialmente in casi di materiali compositi come i catodi per le batterie. Durante la precedente annualità è stata proposta una metodologia, potenzialmente automatizzabile, per la formulazione di inchiostri idonei alla stampa rotocalco di strati catodici per batterie litio-ion, basata sul Capillary number che approcci l’unità. Durante questa annualità, sono state effettuate campagne di stampa con gli inchiostri selezionati nella LA2.13 per individuare i parametri di processo ottimali. Gli strati prodotti sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e funzionale, consentendo di validare la metodologia proposta, verificando che una buona qualità di stampa garantisce la funzionalità dello strato prodotto. Tale metodologia consentirà di ridurre i tempi di set-up e lo spreco di materiali relativi alle operazioni di pre-stampa, favorendo il possibile utilizzo industriale della tecnica nella realizzazione di batterie stampate a basso costo.

Attività di divulgazione effettuate

1. M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico, Gravure printed composites based on Lithium Manganese Oxide: a study case for Li-ion batteries manufacturing, 11th International TOP conference, Ischia 12-15 giugno 2023.
2. M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico, “The influence of the gravure printing quality on the layer functionality: the study case of LFP cathode for Li-ion batteries”, Coatings, 2023, 13, 1214.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l’attività svolta)

D2.16 - Rapporto tecnico: “Validazione del processo automatizzabile di formulazione degli inchiostri mediante stampa rotocalco di catodi per batterie a litio o sodio e sulla caratterizzazione dei materiali preparati” [M24].

LA 4.2 – Sviluppo di celle solari in perovskite con diverse architetture e diversi metodi di fabbricazione

Responsabile LA: Lucia Mercaldo (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 195.096,11	Costo diretto rendicontato	€ 194.014,25
Mese inizio	13	Mese fine	24
Risultati attesi nel POA			

È attesa la realizzazione di film sottili di perovskiti ad alogenuri metallici mediante evaporazione termica in vuoto e di celle solari planari con assorbitore depositato alternativamente per spin-coating o per evaporazione. Al contempo è prevista la messa a punto di opportuni strati trasportatori di carica. La campagna sperimentale darà modo di fare dei confronti preliminari sulle architetture di dispositivo e sulle tecniche di fabbricazione (solution process vs. tecniche in vuoto) e contemporaneamente di fornire ulteriori dati al database della piattaforma IEMAP.

Risultati ottenuti

La presente linea, conclusa a maggio 2023, si è occupata di sviluppo di perovskiti per il fotovoltaico e di processi realizzativi di tali materiali che risultino interessanti in ottica industriale, puntando sul metodo dell'evaporazione in vuoto e sul metodo ibrido a due step evaporazione/spin-coating. Si è lavorato allo sviluppo di film di perovskite MAPbI_3 partendo da indagini sui singoli precursori. L'evaporazione dei precursori organici è una sfida a causa dell'alta pressione di vapore, ma anche con i precursori inorganici si sono riscontrate delle criticità. Si è lavorato quindi monitorando i parametri di processo automaticamente salvati in tempo reale nei database dell'impianto, generando opportuni grafici di controllo. Per il componente PbI_2 , è stato individuato l'andamento del rate in funzione della temperatura di sorgente nonché l'impatto del livello di riempimento dei crogioli e del profilo del materiale nello stesso. È stata quindi definita la metodologia ideale di lavoro (uso di un riduttore nel crogiolo e quantitativi fissati di materiale). Per il MAI, per scarsa adesione sui substrati si è lavorato direttamente in coevaporazione o deposizioni sequenziali su PbI_2 , monitorando pseudo-rate e pressione in camera individuando la condizione ideale con pesate fisse di materiale nuovo per ogni run e adozione di basso livello di pompaggio. In coevaporazione si è lavorato con diversi rapporti relativi tra gli pseudo-rate dei precursori eseguendo deposizioni sia standard che combinatoriali con gradienti compostionali. Nel metodo ibrido si è variata soprattutto la concentrazione della soluzione di MAI in IPA, individuando i valori ottimali per PbI_2 fino a ~ 200 nm. La trasmittanza UV-Vis-NIR e il confronto con la trasmittanza simulata di MAPtI stechiometrica è stata scelta come tecnica di elezione per una procedura accelerata di ottimizzazione dei materiali fabbricati con i diversi metodi. Per una caratterizzazione più completa i film ottimizzati sono stati poi valutati con ulteriori tecniche (ellissometria, fotoluminescenza, XRD, microscopia SEM, EDX). In parallelo al lavoro sull'assorbitore, come materiali di supporto nelle celle solari sono stati effettuati studi esplorativi relativi a grafene da CVD. Con una selezione dei materiali investigati sono stati quindi realizzati prototipi funzionanti di celle solari n-i-p. Si è infine lavorato nell'ambito della definizione di best practice nella caratterizzazione delle celle solari in perovskite, dimostrando la centralità della misura di efficienza quantica esterna e definendo un possibile protocollo incentrato su tale misura.

Tutti gli obiettivi programmati sono dunque stati raggiunti. I dettagli sono descritti nel report D4.2.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Non ci sono scostamenti di rilievo rispetto all'ultima variante di progetto.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Le attività procedono verso la definizione di materiali innovativi per il fotovoltaico e di processi di fabbricazione di tali materiali rilevanti in un'ottica di produzione industriale. Si possono quindi prevedere ricadute per l'industria nazionale del settore fotovoltaico nel medio/lungo termine, con il trasferimento tecnologico dei risultati ottenuti una volta raggiunta la giusta maturità, portando poi in cascata benefici al sistema energetico nazionale nel processo di decarbonizzazione delle fonti di energia.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Rispetto alle attività condotte nel "Progetto Integrato Fotovoltaico ad alta efficienza" del PTR 2022-24 - AdP RdS, in cui l'ENEA svolge attività mirate allo sviluppo di celle solari tandem perovskite/silicio ad alta efficienza, nel presente progetto, nelle linee dedicate al fotovoltaico in perovskite, si sta lavorando alla progressiva adozione di una metodologia innovativa accelerata integrata nella piattaforma IEMAP, a partire dalla catalogazione dei materiali investigati avviata nella prima annualità. Sono stati ideati e testati metodi accelerati di messa a punto di film di perovskite fabbricati mediante coevaporazione e per via

ibrida a due step evaporazione/spin-coating. L'impianto di evaporazione consente di lavorare in via automatica/semaautomatica grazie al software di controllo e tutti i principali parametri sono monitorati in tempo reale e automaticamente salvati in un database. Si è provveduto ad affiancare il database di sistema a informazioni digitalizzate relative all'esperimento in corso in modo da sistematizzare i processi di deposizione grazie a una statistica su opportuni grafici di controllo. L'approccio mira ad individuare dei pattern nei dati statistici ed evidenziare rapidamente variazioni che portano miglioramenti nei film realizzati nonché possibili cause di non ripetibilità e stabilizzare quindi i processi di fabbricazione. Inoltre, la fabbricazione standard con distribuzione omogenea dei componenti è stata qui affiancata da approcci combinatoriali a piattello fisso per ottenere gradienti compostizionali sul piano di deposizione. Questa seconda modalità è stata adottata come possibile tecnica accelerata di ottimizzazione della stechiometria in quanto consente di ottenere campioni differenti in un unico run dando modo di esplorare più composizioni contemporaneamente.

Sono state poi ideate e testate delle modalità rapide di ottimizzazione dei materiali ricorrendo a valutazioni con misure di tipo ottico basate su acquisizione di spettri di trasmittanza nel range UV-Vis-NIR dei materiali depositati su vetro corredate da misure più approfondite solo in una fase di raffinamento e caratterizzazione completa dei materiali finali. Il metodo è stato applicato per la messa a punto di film di MAPbI_3 .

Per accelerare la tempistica sperimentale, si è lavorato inoltre alla definizione delle specifiche di un sistema di caratterizzazione modulare per misure elettro-ottiche, di cui sono state poi espletate le procedure di acquisto. Accanto al lavoro sperimentale si sta interagendo con WP1 per l'impostazione e gestione del flusso dei dati del database di processo dell'impianto di fabbricazione, per poi proseguire in una seconda fase anche con i dati di caratterizzazione delle celle solari prodotte. In questo ambito è rilevante il tema, ancora in evoluzione, della definizione di "best practice" nella caratterizzazione delle celle solari in perovskite, che è pertanto sotto indagine nel progetto fin dal primo SAL (tema non presente negli altri progetti in corso).

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Le attività nel campo del fotovoltaico in perovskite sono in linea con gli studi internazionali del settore che mirano alla definizione di materiali e processi rilevanti in un'ottica industriale di medio/lungo termine. Relativamente alla fabbricazione dei film di perovskite, vengono principalmente utilizzate tecniche da soluzione (spin-coating e altri metodi di coating, come blade, slot die, spray), ma c'è interesse crescente verso tecniche di tipo fisico in vuoto (l'evaporazione termica primariamente), che offrono scalabilità su larga area, copertura completa ed uniforme di substrati di vario tipo, anche flessibili e testurizzati, e l'eliminazione dell'uso di solventi. Si tratta inoltre di tecniche scalabili sulla larga area e quindi di alto interesse industriale. L'evaporazione dei precursori organici è tuttavia una sfida a causa dell'alta pressione di vapore, che comporta delle difficoltà nel controllo del processo di deposizione con possibile impatto sulla riproducibilità dei processi. L'attività svolta si inquadra pienamente in questo ambito, lavorando inoltre verso la definizione di opportune procedure per il controllo dei processi nonché di possibili workflow per accelerare la messa a punto dei materiali. Su questo aspetto si sottolinea che, mentre per le perovskiti ottenute con tecniche da soluzione si stanno moltiplicando i laboratori che hanno avviato metodologie di high throughput, nel caso dell'evaporazione in vuoto l'argomento è agli albori e vede essenzialmente l'applicazione di tecniche combinatoriali. Gli approcci investigati sono quindi altamente innovativi.

Attività di divulgazione effettuate

- Articolo su rivista: L.V. Mercaldo et al. Procedure Based on External Quantum Efficiency for Reliable Characterization of Perovskite Solar Cells. Energy Technology **2022**, 10, 2200748.
- Partecipazione con presentazione di un poster alla 8th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-8), September 26-30, 2022, Milan (Italy).
Titolo poster: Relevance of EQE for perovskite solar cells characterization

Autori: Lucia V. Mercaldo, Eugenia Bobeico, Antonella De Maria, Marco Della Noce, Manuela Ferrara, Laura Lancellotti, Gabriella Rametta, Gennaro V. Sannino, Iurie Usatii, Paola Delli Veneri.

- Presentazione del talk “Sperimentazione su fotovoltaico in perovskite: materiali, dispositivi e metodi” (speaker: Lucia V. Mercaldo) nel Workshop “IEMAP: la piattaforma italiana per la progettazione accelerata dei materiali per l’energia” (Centro ENEA di Frascati, Aula Brunelli, 22/11/2022).

ALLEGATI (allegare almeno un report per l’attività svolta)

D4.2 - Rapporto tecnico: “Sviluppo di celle solari in perovskite con diversi metodi di fabbricazione” [M24].

LA 4.4 – Riciclo materiali dai pannelli a fine vita. Realizzazione prototipo da laboratorio e definizione di un processo di trattamento sostenibile dei pannelli e finalizzato al recupero dei materiali.

Responsabile LA: Marco Tammaro (ENEA)

Costo diretto a preventivo	€ 79.345,58	Costo diretto rendicontato	€ 169.905,18
Mese inizio	1	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

La linea di attività prevedeva:

- Definizione delle specifiche tecniche di un prototipo da laboratorio per il trattamento dei pannelli fotovoltaici in silicio cristallino finalizzato al recupero dei materiali
- Definizione dei parametri di processo principali da ottimizzare e che diventeranno oggetto della sperimentazione successiva al fine di capire la loro possibile variabilità in funzione della specifica tipologia di pannelli da trattare
- Realizzazione del prototipo. Il processo è basato su un metodo che si propone come alternativo ai processi termici e meccanici convenzionali.
- Esecuzione di un’indagine preliminare sulla potenziale valorizzazione delle celle fotovoltaiche recuperate.

Risultati ottenuti

Tutti gli obiettivi elencati sono stati raggiunti, anche se con qualche criticità come di seguito riportato. In particolare si sottolinea che è stato realizzato e rendicontato il prototipo, allocato presso il C.R. ENEA Casaccia.

Inoltre era previsto l’acquisto di strumentazione analitica, propedeutica per le successive LA, ed in particolare:

- Analizzatore emissioni gassose
- Spettrofotometro XRF

Si ricorda che, a causa del ritardo, di circa un anno, nello stanziamento dei fondi, con il conseguente ritardo di parte delle attività programmate, era stata richiesta una proroga della fine della LA4.4 al M24. Nonostante ciò, al M24, è stato possibile rendicontare solo l’impianto prototipale, che comunque rappresentava l’obiettivo principale della LA4.4, avendo accumulato ulteriore ritardo per l’acquisizione dell’altra strumentazione, a causa delle complessità delle procedure d’appalto e/o disbrigo delle formalità burocratiche/fiscali. In particolare, la gara per l’acquisizione dello Spettrofotometro XRF è stata annullata e quindi ripetuta, con allungamento dei tempi, a causa di irregolarità riscontrate in fase di controllo sui requisiti del fornitore aggiudicatario. La nuova gara è stata regolarmente assegnata ed attualmente sono in corso le procedure tecniche ed amministrative specifiche per acquisizione strumenti con fonte radiogena. In mancanza di tale strumento la caratterizzazione dei materiali costituenti i pannelli

fotovoltaici è stata avviata con la strumentazione già presente presso il Centro Ricerche ENEA di Brindisi (FTIR da banco, Raman, SEM/EDX, XRD, analisi termiche TGA e DSC). E' stata inoltre investigata la possibilità di utilizzare un FTIR portatile acquisito nella linea MI IEMAP LA 2.7, in vista di una possibile automatizzazione della fase di caratterizzazione. L'XRF portatile completerà il quadro delle caratterizzazioni di tipo compostionale sui pannelli prima della delaminazione termo-mecanica e sui materiali recuperati.

Per l'analizzatore emissioni gassose, arrivato comunque in tempo utile, la fattura inizialmente emesse dalla ditta era stata respinta, e quindi chiesta una nuova emissione, per un'irregolarità di forma, con conseguente slittamento dei tempi, per la fatturazione ed il pagamento, oltre il termine utile per la rendicontazione in SAL II.

Per la stesura delle specifiche tecniche del prototipo, è stata svolta l'analisi della letteratura tecnica e scientifica disponibile per verificare la fattibilità impiantistica di determinate scelte progettuali. E' stata creato un gruppo di lavoro composto da ingegneri, chimici e tecnici che ha lavorato congiuntamente sul documento, interfacciandosi anche con operatori del settore al fine di individuare le soluzioni impiantistiche più idonee.

Il risultato di questo lavoro è contenuto nel deliverable D4.5 "*Descrizione prototipo per il trattamento dei pannelli a fine vita in silicio cristallino e finalizzato al recupero dei materiali*". Terminata la stesura delle specifiche tecniche, si è provveduto ad avviare la procedura negoziata, secondo la normativa vigente, per l'assegnazione della realizzazione del prototipo. Questa è consistita in quattro step:

1. Avviso di interesse per raccogliere potenziali adesioni da parte degli attori del settore
2. Gara aperta a coloro che hanno risposto all'avviso di interesse
3. Assegnazione dell'appalto e realizzazione dell'impianto
4. Fornitura e collaudo dell'impianto

Tutte le suddette fasi, data la complessità dell'appalto, hanno visto il coinvolgimento di personale tecnico. Nel corso della realizzazione dell'impianto, ci sono stati riunioni settimanali con la ditta appaltatrice per discutere le varie soluzioni o criticità che si presentavano e quindi valutarne le relative soluzioni impiantistiche.

Dopo l'installazione, avvenuta nel C.R. Casaccia, è in corso di realizzazione un sistema di aspirazione a servizio dell'impianto.

Per quanto riguarda l'indagine preliminare sulla potenziale valorizzazione delle celle fotovoltaiche recuperate, si sono eseguiti dei primi test in laboratorio sul recupero di argento, sia sotto forma di ossido che come metallo puro. Questi primi test hanno fornito delle utili indicazioni per il prosieguo della sperimentazione nelle fasi successive del progetto.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Il principale scostamento dei costi a consuntivo è dovuto alle Attrezzature, ed in particolare all'impianto prototipale, in quanto si è potuto portare a rendicontazione l'intero importo (89.821,87 €) e non solo la quota di ammortamento come si era ipotizzato in fase di preventivo. Poi c'è stato un aumento non significativo, pari 5.664,5 €, delle spese di Personale dovuto al prolungarsi ed intensificarsi di alcune attività. Non ci sono stati scostamenti significativi nei risultati se non soprattutto in termini temporali di 12 mesi, come da ultima variante, dovuti al ritardo causato dal tardivo stanziamento dei fondi e dal successivo espletamento delle complesse procedure di approvvigionamento nell'acquisizione della strumentazione prevista.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Con riferimento alle attività di recupero dei materiali dai rifiuti fotovoltaici sviluppate nelle LA 4.4, e da sviluppare nelle LA 4.5 e 4.6, è da sottolineare il loro notevole impatto sull'industria di riferimento, e non solo, in termini di soluzioni atte a risolvere il rischio legato alla dipendenza da approvvigionamenti extra -

UE delle materie prime, critiche e non. Infatti la produzione di energie rinnovabili implica l'uso di materie prime, ad alta *embodied energy* e *C-footprint*, con costi di smaltimento che pesano sul relativo LCOE (*Levelized Cost Of Energy*). Tra gli esempi più eclatanti ci sono i pannelli fotovoltaici ed i corrispondenti rifiuti generati a fine vita.

Nel 2020 l'Italia era tra i primi posti in Europa come potenza fotovoltaica installata con i suoi 21.650 MW, di cui il 6% a film sottile ed il resto a base silicio. Secondo diversi studi, il fotovoltaico è destinato a crescere ed a vedere la propria fetta di mercato aumentare esponenzialmente. Questo comporterà una grande richiesta di materie prime, critiche e non, di cui l'Italia, ed in gran parte l'Europa, è quasi totalmente dipendente da altri Paesi. Se si considera che per ogni MW installato, dopo la vita utile del pannello, che ha una durata media di circa 25 anni, si ha la produzione di circa 80 tonnellate di rifiuto fotovoltaico, si comprende come una fonte importante di questi materiali potrebbe essere rappresentato dai rifiuti fotovoltaici stessi. In Italia è prevista una produzione annua di rifiuti fotovoltaici pari a circa 1.000 ton entro il 2030 e fino a 1 milione di ton entro il 2040. Il recupero sostenibile dei materiali dai rifiuti fotovoltaici, oltre a rispondere a precise norme legislative (Dlgs 49/2014 e s.m.i.) che impongono il recupero in peso di almeno 85% dei RAEE (Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche), consentirebbe di trasformare un potenziale problema per l'ambiente e per la salute umana, in un'opportunità di *green job*. Infine, se non nel processo di produzione di nuovi pannelli fotovoltaici, le materie prime seconde recuperate dai rifiuti fotovoltaici, potenzialmente possono essere usate anche in altri processi produttivi, anche legati alla produzione di *device* per energia rinnovabile. In ogni caso, è importante che anche il processo di recupero stesso sia, oltre che economicamente sostenibile, anche a basso impatto ambientale.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Le attività sviluppate non sono state oggetto di precedenti finanziamenti della ricerca di sistema né sono state oggetto di altri progetti di ricerca finanziati, per cui non è possibile stabilire delle connessioni con precedenti attività.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

I pannelli fotovoltaici si sono molto diffusi grazie all'aumento dell'efficienza delle celle e della diminuzione dei costi di produzione. Però ogni MWp installato corrisponde, a fine vita, a circa 70-80 tonnellate di rifiuti da gestire. Inoltre, la domanda crescente di materie prime per l'industria fotovoltaica rischia di aumentare la dipendenza dell'Italia, e dell'Europa, dall'importazione da paesi terzi.

Da qui, l'importanza del riciclo dei rifiuti costituiti da pannelli non più produttivi. I metodi di riciclo attualmente adottati si possono suddividere in due categorie: termico e meccanico. In entrambi i casi possono essere seguiti da trattamenti chimici (etching) e/o meccanici di finitura per l'eventuale recupero di altri materiali (silicio, rame, argento, etc.).

Nei trattamenti termici convenzionali si procede con un riscaldamento tra i 500 e i 600 °C, solitamente all'interno di fornaci con atmosfera controllata, per la distruzione completa dello strato di EVA.

I processi meccanici consistono in una frantumazione, in genere suddivisa in due step, grossolana e fine. I processi di frantumazione richiedono un dispendio di materiali, in quanto i martelli ed i coltelli utilizzati per la frantumazione presentano elevati gradi di consumo.

Il processo proposto nella LA4.4 è basato su un metodo che si propone come alternativo ai processi termici e meccanici convenzionali. Il metodo proposto, che si basa su un brevetto di proprietà ENEA e Beta-Tech Srl, rispetto agli altri metodi ha il vantaggio di essere meno energivoro, meno impattante in termini di emissioni gassose ed infine consente di recuperare materiali (vedi backsheets ed EVA) in altri casi non recuperabili, in quanto non è un metodo distruttivo. Quindi i materiali recuperabili sono: vetro, backsheets, contatti elettrici, EVA, wafer, cornice di alluminio. Infine il metodo proposto, per la tipologia di adduzione del calore e la tecnica di rimozione degli strati, si mostra particolarmente adatto ad un'implementazione industriale con trattamento in continuo ed elevato grado di automazione. Nelle successive LA ci si concentrerà anche sulla valorizzazione del wafer.

Attività di divulgazione effettuate
Le attività relative sono state presentate nel corso del Workshop: "IEMAP: la piattaforma italiana per la progettazione accelerata dei materiali per l'energia". ENEA Frascati, Aula Brunelli, 22/11/2022. https://mission-innovation.it/2022/11/17/workshop-iemap-la-piattaforma-italiana-per-la-progettazione-accelerata-dei-materiali-per-lenergia/
Nell'ambito della sessione dell'Innovation Village 2023 "Tecnologie innovative per il riciclo di materie prime critiche da prodotti complessi a fine vita" tenutasi a Napoli il 10 maggio 2023 e curata da ENEA, sono state brevemente illustrate le attività tecniche relative alla LA4.4 e a quelle in corso (LA4.5-6). https://Innovationvillage.it
ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)
D4.4 - Prototipo per il trattamento dei pannelli a fine vita in silicio cristallino e finalizzato al recupero dei materiali (M24). D4.5 - Rapporto tecnico: "Descrizione prototipo per il trattamento dei pannelli a fine vita in silicio cristallino e finalizzato al recupero dei materiali" [M24].

LA 1.10 – Espansione della Piattaforma di Workflow a diversi codici			
Responsabile LA: Liberato Manna (IIT)			
Costo diretto a preventivo	€ 12.577,50	Costo diretto rendicontato	€ 12.441,00
Mese inizio	1	Mese fine	21
Risultati attesi nel POA			
Trasformazione dell'attuale pacchetto QMflows in un pacchetto più completo, attraverso: <ul style="list-style-type: none"> • Implementazione all'interno di QMflows di diversi codici di chimica computazionale, in particolare quelli basati sulla chimica dello stato solido. • Implementazione di un web-interface per la generazione facilitata dei workflow. 			
Risultati ottenuti			
<p>Nell'ambito di questa attività si è lavorato per migliorare la generalizzabilità e l'estensibilità dei pacchetti software (linguaggio Python) QMFlows e Nano-QMFlows. Il principale dei cambiamenti è la distribuzione di questi pacchetti tramite il Python Packaging Index (PyPi), che consente un'installazione più semplice (ad esempio, pip install nano-qmflows), un migliore controllo delle versioni e la possibilità di installare binari precompilati. In secondo luogo, sono state implementate diverse nuove funzionalità in entrambi i pacchetti, in base alle esigenze dei progetti correlati che coinvolgono simulazioni atomistiche (tipicamente di chimica quantistica ma anche force fields) di sistemi quali materiali allo stato solido e nanocristalli semiconduttori. A titolo di esempio, sono stati implementati:</p> <p>la possibilità di estrarre le pressioni da simulazioni di dinamica molecolare in modo automatizzato, uno strumento particolarmente importante per lo studio di materiali allo stato solido;</p> <p>la gestione e validazione delle proprietà e dei workflow che coinvolgono calcoli di tipo “unrestricted”, estendendo così gli strumenti disponibili anche a sistemi contenenti ioni “open-shell”;</p> <p>il supporto, notevolmente ampliato, per più tipi di set di basi e funzionali di scambio-correlazione (ad esempio HSE06, comunemente usato per i semiconduttori per ottenere valori realistici di band-gap) nei vari workflow di Nano-QMFlows.</p> <p>Per una panoramica più completa, è possibile consultare i documenti CHANGELOG.md, inclusi nelle repositories sopra citate. Infine, questa attività ha permesso di apportare notevoli miglioramenti alla documentazione, ai test e agli esempi sia di QMFlows che Nano-QMFlows. In particolare, nella documentazione di Nano-QMFlows è stato inserito, per ogni workflow, un tutorial (con vari livelli di difficoltà) che ripercorre passo passo la preparazione dell'input, l'esecuzione del workflow e l'interpretazione dei risultati. Questo ha facilitato l'utilizzo di QMFlows e Nano-QMFlows per la preparazione e l'esecuzione di calcoli anche per utenti con un background di tipo sperimentale, permettendo loro di focalizzarsi soltanto sull'aspetto di interpretazione dei risultati ottenuti in relazione agli esperimenti da loro effettuati in laboratorio.</p>			
Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi			
Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale			
L'estensione delle funzionalità di QMFlows e Nano-QMFlows apre nuove opportunità nella ricerca di materiali semiconduttori, sia allo stato solido che sotto forma di nanocristalli, promuovendo una maggiore performance dei materiali stessi. Questo implica la possibilità di includere materiali con composizioni ioniche più complesse, ad esempio sistemi "open-shell", che sono di interesse per lo sviluppo di materiali avanzati con proprietà elettroniche specifiche. Inoltre, i pacchetti software sono stati potenziati per supportare livelli teorici sempre più elevati, come funzionali di scambio-correlazione ibridi, utilizzati per ottenere valori realistici di band-gap nei semiconduttori. Questo ampliamento consente di affrontare calcoli più accurati e sofisticati, favorendo la scoperta di nuove soluzioni per l'ottimizzazione delle prestazioni energetiche dei materiali. Un altro beneficio importante è la possibilità di estrarre un numero			

crescente di proprietà dalle simulazioni atomistiche, fornendo così dati scientifici essenziali per valutare e comprendere le caratteristiche dei materiali. Questi dati possono essere utilizzati per studiare le proprietà elettroniche, i momenti di dipolo di transizione e altre informazioni fondamentali per il design di dispositivi energetici avanzati. Ci si aspetta quindi che l'incremento delle funzionalità, della generalizzabilità e dell'estensibilità dei pacchetti software di QMFlows e Nano-QMFlows permetta lo studio e la progettazione di materiali semiconduttori sempre più efficienti e sostenibili che possano contribuire alla riduzione dell'uso di risorse energetiche e dei materiali, favorendo un sistema energetico nazionale più sostenibile e a bassa emissione di carbonio.

Inoltre, l'attenzione dedicata alla preparazione dei pacchetti software per l'utilizzo da parte di utenti non esperti è di notevole rilevanza. L'inserimento di molteplici files di test e esempi, insieme all'ampiamento della documentazione che include sezioni di "tutorial" per ogni tipo di workflow, rende questi strumenti accessibili anche a chi possiede una comprensione di base del linguaggio di scripting Python. Ciò favorisce la diffusione e l'adozione diffusa dei software nella comunità scientifica, permettendo a un numero più ampio di ricercatori, anche in altri campi di notevole importanza strategica come quello delle batterie, di utilizzarli per le loro attività di ricerca. Oltre tutto, l'adozione e l'utilizzo di questi pacchetti software anche a livello internazionale possono promuovere la collaborazione tra istituzioni di ricerca e accademiche italiane e internazionali, favorendo lo scambio di conoscenze e l'accesso a risorse computazionali condivise.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

I software descritti rappresentano in generale un'innovazione rispetto allo stato dell'arte, in quanto programmi di questo tipo, per l'automatizzazione e la gestione dei workflow di simulazioni atomistiche su nanocristalli semiconduttori, non esistono nella comunità scientifica. In questa LA, sono state estese le funzionalità dei pacchetti software QMFlows e Nano-QMFlows per assistere la ricerca di materiali semiconduttori (sia allo stato solido che sotto forma di nanocristalli semiconduttori) sempre più performanti, permettendo così di includere materiali con composizioni ioniche sempre più complesse (ad esempio sistemi "open-shell") e con livelli di teorica sempre più elevati (ad esempio funzionali di scambio-correlazione ibridi) e anche di estrarre un numero crescente proprietà dalle simulazioni atomistiche effettuate. Inoltre, sono stati preparati i pacchetti software QMFlows e Nano-QMFlows al loro utilizzo anche da parte di utenti anche non esperti tramite l'inserimento di molteplici files di test, esempi, e l'ampiamento della documentazione, che comprende adesso, per ogni tipo di workflow, una dedicata sezione di "tutorial". Quest'ultimo punto si è rivelato essenziale per un'efficace diffusione di questi strumenti alla comunità scientifica, come dimostrato nel punto seguente (disseminazione).

Attività di divulgazione effettuate

CyberTraining workshop 2021 "University of Buffalo, SUNY" 14-16 Giugno 2021 (virtual). Presentazione orale "Qmflows and Nano-qmflows workflows" di Juliette Zito.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D1.10 - Rapporto tecnico: "Implementazione della piattaforma QMflows per l'automatizzazione di calcoli di chimica computazionale" [M21].

D1.11 – Software. Il software QMflows sarà mantenuto all'interno di GitHub in formato open source e verrà documentato e distribuito professionalmente agli utenti del codice.

LA 1.13 – Sintesi di nanomateriali a base di perovskiti alogenate e semiconduttori III-V			
Responsabile LA: Liberato Manna (IIT)			
Costo diretto a preventivo	€ 45.400,00	Costo diretto rendicontato	€ 37.240,00
Mese inizio	1	Mese fine	21
Risultati attesi nel POA			
Sviluppo di sintesi colloidale di materiali nanocristallini di composti III-V e/o alogenuri di perovskiti con proprietà ottiche promettenti per applicazione nel fotovoltaico			
Risultati ottenuti			
<p>Nell'ambito di questa attività abbiamo sviluppato la sintesi colloidale di nanocristalli di InAs impiegando come precursore di arsenico tris(dimethylamino)arsine (uno dei più economici per questo tipo processo). La sintesi da noi elaborata utilizza ZnCl₂ come additivo. Tale additivo presenta numerosi vantaggi: 1) aiuta a migliorare il controllo sulla distribuzione di taglia dei nanocristalli; 2) passiva la superficie dei cristalli in forma di Z-type ligand, aumentandone così l'efficienza di emissione. Inoltre, la presenza di ZnCl₂ nell'ambiente di reazione permette di crescere <i>in-situ</i> una shell di ZnSe. Così facendo si riescono ad ottenere sistemi core@shell InAs@ZnSe con emissione picciata a 890nm ed efficienza quantica del 42%, un record per questo tipo di sistemi.</p> <p>Questi nanocristalli sono poi stati impiegati in diodi emettitori di luce ottenendo un valore di external quantum efficiency di 5.5% e con emissione a 947 nm.</p> <p>Le fasi preliminari alla creazione di celle solari prevedono la caratterizzazione di film di nanocristalli di InAs. A questo proposito abbiamo caratterizzato film di questo tipo tramite misure di thin film field effect transistor e misure di fotoconducibilità. Dalle prime è emerso che i nanocristalli da noi sintetizzati esibiscono un carattere di tipo n (carrier maggioritari sono elettroni). Le misure di fotoconduttività hanno mostrato che un film di nanocristalli di InAs (spessore 30-35nm) esibisce bassa conducibilità elettrica (0.05 nA a 5V), ma sotto illuminazione (eccitazione a 638nm) il materiale mostra fotoconduttività e correnti nell'ordine di 0.3 – 0.4 nA.</p> <p>Per quanto riguarda lo sviluppo di alogenuri metallici, sono state sintetizzati nanocristalli colloidali di Cs₃ZnCl₅ all'interno dei quali sono stati introdotti cationi quali Cu⁺ e Mn²⁺, formando le corrispondenti leghe. I nanocristalli di Cs₃ZnCl₅, inizialmente non luminescenti, esibiscono emissione nel blu se miscelati con ioni Cu⁺, e nel verde se miscelati con Mn²⁺. La peculiarità dei nanocristalli in cui sono stati inseriti sia ioni di Cu⁺ che di Mn²⁺ è che mostrano una buona luminescenza nel verde dovuta, come rivelato dai nostri studi fotofisici, ad un trasferimento di energia da Cu a Mn.</p>			
Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi			
Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale			
<p>Lo sviluppo di nanocristalli colloidali e la loro applicazione in dispositivi fotovoltaici e in dispositivi optoelettronici in generale, avrà un forte impatto nel panorama tecnologico ed energetico italiano. Un esempio di settore in cui l'innovazione introdotta da questi materiali è tangibile è quello delle TV QLED, in cui la parte emettitrice è costituita da nanocristalli di semiconduttori. Nel nostro caso, gli sforzi sono diretti a sviluppare nuove procedure di preparazione di nanocristalli colloidali di nuova generazione, che utilizzano materiali a bassa tossicità e/o che non tendono a disperdersi facilmente nell'ambiente, e anche di trattamento superficiale, per loro applicazioni in celle solari a basso costo. L'impatto di queste applicazioni potrebbe estendersi molto facilmente in altri settori, quali ad esempio la sensoristica e il rivelamento di radiazione nel vicino infrarosso, con applicazioni ad esempio in visione notturna, riconoscimento facciale, imaging biomedicale, ed altri settori. Le procedure di sintesi colloidale e di</p>			

preparazione di dispositivi sono anche relativamente poco impattanti a livello ambientale e richiedono dispendi energetici modesti, favorendo quindi una transizione verso una industria più verde e sostenibile.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

In questa attività l'innovazione rispetto allo stato dell'arte riguarda l'ottimizzazione della sintesi dei nanocristalli di InAs e delle corrispettive eterostrutture core@shell (InAs@ZnSe). L'utilizzo di ZnCl₂ nella sintesi di InAs permette di aumentare il controllo sulla distribuzione di taglia dei nanocristalli e, al tempo stesso, di passivarli superficialmente ottenendo così una maggior fotoluminescenza. Nel dettaglio, l'efficienza in emissione risulta del 3%, rispetto allo stato dell'arte che è <1%. Ci si aspetta che i nanocristalli da noi ottenuti, grazie alla passivazione superficiale ottenuta tramite ZnCl₂, esibiscano una conducibilità elettrica migliore rispetto a quelli ottenuti con metodi precedentemente pubblicati. Per quanto riguarda i sistemi core@shell, in letteratura sistemi di questo tipo nanocristalli sono già stati realizzati, ma con caratteristiche ottiche molto basse (efficienza intorno al 10-15% massimo). Con il nostro protocollo invece è possibile ottenere sistemi con efficienza in emissione del 42%, record per questo tipo di materiale. Questo è dovuto al fatto che la shell di ZnSe cresce in un ambiente di reazione già ricco in ZnCl₂ e sulla superficie dei nanocristalli di InAs in cui lo Zn è già presente in forma di legante inorganico.

Attività di divulgazione effettuate

Conferenza NanoGe su “Emerging Light Emitting Materials (EMLEM22)” 3-5 Ottobre 2022 a Limassol (Cyprus). Presentazione Orale di Luca De Trizio, titolo “ZnCl₂ Mediated Synthesis of InAs Nanocrystals with Aminoarsine”

Pubblicazioni:

Zhu D. et al. ZnCl₂ Mediated Synthesis of InAs Nanocrystals with Aminoarsine, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 23, 10515–10523.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.2c02994>

Liu Y. et al. Cu⁺→Mn²⁺ Energy Transfer in Cu, Mn Coalloyed Cs₃ZnCl₅ Colloidal Nanocrystals, *Chem. Mater.* 2022, 34, 19, 8603–8612.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.2c01578>

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D1.14 - Rapporto tecnico: “Procedure di sintesi e caratterizzazione di un set iniziale di nanocristalli con caratteristiche promettenti per applicazioni PV” [M21].

LA 1.16 – Predisposizione codici e workflow per l'esplorazione di nuovi materiali adatti al PV			
Responsabile LA: Liberato Manna (IIT)			
Costo diretto a preventivo	€ 25.155,00	Costo diretto rendicontato	€ 20.648,00
Mese inizio	1	Mese fine	21
Risultati attesi nel POA			

- Algoritmo per la ricerca di materiali a base di perovskiti di alogenuri che abbiano proprietà ideali per il PV: elevato coefficiente di assorbimento intorno agli 1.0 eV e assenza di materiali altamente tossici nella loro composizione.
- Workflow per l'automatizzazione dei calcoli specifici per questo tipo di sistemi.
- Esplorazione di perovskite a base di calcogenuri.
- Workflow computazionale per la ricerca di nuove architetture per la soppressione dei difetti superficiali in materiali adatti per il fotovoltaico.

Risultati ottenuti

E' stato sviluppato un database di molecole e loro proprietà chimico-fisiche intrinseche (descrittori) che descrivono al meglio la chimica dei leganti organici alla superficie dei nanocristalli colloidali, ovvero che tengono conto delle interazioni dei leganti: (i) con il "core" del nanocristallo; (ii) tra di loro; e (iii) con il solvente. Per calcolare questi descrittori in modo rapido, efficiente e senza perdere in accuratezza in un tempo ragionevole di settimane/mesi, sono stati sviluppati una serie di workflows basati sul linguaggio di programmazione Python. Si è scelto il database "Compounds" di PubChem, un database pubblico che elenca sostanze chimiche disponibili, come punto di partenza per questa attività. Innanzitutto, sono state selezionate solo molecole contenenti un singolo gruppo funzionale, scelto tra i noti gruppi di ancoraggio dei leganti (acido carbossilico, acido fosfonico, acido solfonico, tiolo, ammina primaria) tramite il dedicato workflow di Flamingo. Questo filtro ha ridotto il set di dati a ~37 milioni di molecole candidato che possono effettivamente comportarsi come leganti. Le interazioni nanocristallo-legante si sono rivelate essere principalmente determinate proprio dal tipo di gruppo di ancoraggio scelto, come dimostrato da un benchmark della "binding energy" calcolata a livello DFT, tra due tipi di "core" (CsPbBr_3 e CdSe) e una serie rappresentativa di leganti (con diversi gruppi di ancoraggio e catene alchiliche). Per stimare le interazioni steriche tra leganti sulla superficie del nanocristallo, è stato calcolato l'angolo di cono di una decina di migliaia di molecole utilizzando il dedicato workflow di CAT. Questi dati sono destinati a essere utilizzati come training set per istruire algoritmi di machine learning, consentendo di stimare l'angolo di cono dei milioni di molecole del database senza dovere effettuare esplicitamente le lunghe procedure di linearizzazione e ottimizzazione di geometria richieste. Infine, l'energia di solvatazione e i coefficienti di attività in vari solventi organici come anche il loro logP sono stati selezionati come descrittori delle interazioni legante-solvente. Queste proprietà termodinamiche macroscopiche sono state ottenute sfruttando Fast-sigma, un programma di stima delle proprietà necessarie ai calcoli COMSO-RS (COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvents). Con l'ausilio del dedicato workflow di nano-CAT, è così stato possibile ottenere rapidamente le proprietà di solvatazione dell'intero database di molecole. E' tuttavia da notare una perdita di precisione per i descrittori degli acidi fosfonici e solfonici, due gruppi funzionali che non rientrano nel training set del programma di previsione delle proprietà di solvatazione impiegato.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

L'introduzione del database pubblico di molecole organiche e dei relativi descrittori, derivati dalla ricerca e calcolo di proprietà chimiche e fisiche, offre un metodo computazionale efficiente per lo screening dei leganti potenzialmente adatti a passivare i nanocristalli. Questo approccio permette di ridurre i costi di manodopera e materiali coinvolti nelle prove sperimentali, ottimizzando così le risorse per la ricerca e lo sviluppo di nuovi nanocristalli semiconduttori colloidali con proprietà ottimali. L'utilizzo dei nanocristalli semiconduttori colloidali nei dispositivi fotovoltaici può portare a un aumento dell'efficienza nella conversione dell'energia solare in elettricità. Questa migliore resa energetica contribuirebbe alla produzione di energia più sostenibile e ridurrebbe la dipendenza dalle fonti energetiche tradizionali, supportando così la transizione verso un sistema energetico più sostenibile in Italia. Inoltre, l'applicazione dei nanocristalli colloidali può portare allo sviluppo di tecnologie avanzate nel settore energetico, come

displays eletroluminescenti ad alta efficienza e dispositivi per il rilevamento dell'infrarosso. Queste tecnologie innovative avrebbero un impatto positivo sull'efficienza energetica e sulla qualità delle apparecchiature utilizzate nell'industria energetica nazionale. Inoltre, l'attività di ricerca e sviluppo di nanocristalli semiconduttori colloidali sempre più efficienti è un settore scientifico in crescita che coinvolge istituzioni di ricerca, università e industrie. Il coinvolgimento di esperti nel campo della chimica computazionale e delle nanotecnologie offre un'opportunità per collaborazioni interdisciplinari e sinergie tra diverse istituzioni, promuovendo così l'innovazione e l'avanzamento tecnologico nel sistema energetico italiano.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

I nanocristalli colloidali possono essere descritti come materiali ibridi che combinano un "core" di un materiale inorganico semiconduttore e una "shell" di molecole organiche alla superficie, i cosiddetti leganti. Un ruolo chiave svolto dai leganti in tutti questi sistemi è la stabilizzazione colloidale del "core" inorganico per prevenirne la dissoluzione nei tipici solventi organici. L'idoneità di un determinato legante dipende da diversi fattori, come l'entità della forza di legame legante-nanocristallo ("binding energy"), l'impacchettamento inter-legante alla superficie e le interazioni legante-solvente. In pratica, ci si aspetta che ogni tipo di nanocristallo abbia un suo legante migliore: trovare tale legante è tuttavia laborioso da un punto di vista sperimentale, se si considerano i costi di manodopera e materiali coinvolti e il numero di prove da eseguire. Questa LA propone uno screening computazionale come un efficiente alternativa per esplorare lo spazio ampiamente inesplorato dei leganti potenzialmente interessanti. In questa attività, introduciamo per la prima volta un database pubblico di molecole organiche, derivato da un filtraggio avanzato del database PubChem, con l'obiettivo di costruire un sottoinsieme di candidati leganti potenzialmente adatti a passivare la superficie di qualsiasi "core" di materiale inorganico. Per ogni legante presente nel database, forniamo inoltre proprietà chimiche e fisiche rilevanti e proprietà più specifiche che tengono conto delle interazioni con altri leganti e con il solvente. Queste proprietà dei leganti sono indipendenti dal materiale e possono quindi essere utilizzate come strumento di orientamento per la ricerca sui materiali inorganici rivestiti di leganti in generale.

Attività di divulgazione effettuate

Conferenza Gordon Research Seminar "Colloidal Semiconductor Nanocrystals 2022" 3-7 Luglio 2022 (Svizzera). Poster di Ivan Infante "A Universal Database of Surface Ligands in Colloidal Semiconductor Nanocrystals".

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D1.19 - Rapporto tecnico: "Implementazione della piattaforma computazionale per il calcolo automatico di migliaia di materiali con applicazioni nel fotovoltaico" [M21].

LA 4.7 – Realizzazione data base III-IV-V e sperimentazioni preliminari			
Responsabile LA: Giovanni Abagnale (RSE)			
Costo diretto a preventivo	v153.028,66	Costo diretto rendicontato	€ 136.945,63
Mese inizio	1	Mese fine	14
Risultati attesi nel POA			
In questa LA i risultati attesi erano:			
<ul style="list-style-type: none"> • Correlazione tra i parametri chimico-fisici dei materiali e lo stress, deformazioni e difetti nelle strutture di test III-V su Si. • Individuazione di un primo set di potenziali layer adatti come “buffer” per la crescita dell’InGaP su Si. • Caratterizzazione TEM, AFM, HR-XRD ed EBIC, SIMS di strutture III-V/buffer/silicio. 			
Risultati ottenuti			
E' stato sviluppato un data base dei materiali utilizzabili per il progetto. Sulla base delle simulazioni fatte usando i dati del data base sono stati selezionati i materiali da utilizzare per l'attività sperimentale. I risultati ottenuti, preliminari, mostrano una discreta convergenza con i modelli teorici anche se bisogna migliorare ancora alcuni aspetti dei processi di crescita epitassiale.			
Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi			
I risultati ottenuti non sono in linea (non completamente, almeno) con quanto previsto dai modelli teorici sviluppati perché i processi di crescita epitassiali necessitano di ulteriori studi e sperimentazione al fine di trovare le condizioni ed i parametri di crescita ottimali per le differenti soluzioni proposte.			
Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale			
Tale tecnologia avrebbe una duplice ricaduta. La prima, più immediata, sarebbe lo sviluppo di una piattaforma tecnologica per l'integrazione del fotovoltaico in elementi architettonici (BIPV). La seconda, nel medio periodo, getterebbe le basi per lo sviluppo di una tecnologia basata su celle tandem di elementi III/V su Silicio complementare e sovrapponibile all'attuale tecnologia di celle fotovoltaiche su Silicio.			
Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti			
Il progetto IEMAP è complementare al progetto PTR2022-2024 Pro1.1 che prevede la realizzazione di celle Tandem Si/III-V a differenza del progetto IEMAP, dove si realizzeranno celle InGaP su Si a singola giunzione per LCs.			
Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)			
L'ambizione del progetto svolto all'interno di IEMAP e nella specificità del WP4 LA4.7,4,8,4.9 è quello di realizzare celle in InGaP a singola giunzione per LCs[1] su Silicio eliminando così il substrato di GaAs[2] con conseguente riduzione dei costi di produzione ed ambientali in quanto l'Arsenurio di Gallio è considerato un materiale altamente inquinante oltre ad essere molto costoso rispetto al Silicio. Allo stato dell'arte lo sviluppo e produzione di dispositivi basati su composti III/V è fatta su substrati di Ge o GaAs, (materiali costosi e maggiormente inquinanti se confrontati al Silicio) questo perché presentano proprietà chimico fisiche similari e quindi più affini alle leghe di materiali III/V utilizzati per la realizzazione di celle fotovoltaiche a singola o multi giunzione. Questa tipo di dispositivi trovano la loro applicazione nel fotovoltaico a concentrazione (CPV)[3]. Riuscire a trasferire tale tecnologia su Silicio rappresenterebbe un balzo in avanti nell'integrazione dei materiali III/V nel fotovoltaico terrestre in quanto abbatterebbe i costi di produzione delle celle fotovoltaiche a multi giunzione ma soprattutto aprirebbe nuovi scenari per lo sviluppo di nuove tecnologie fotovoltaiche (ad esempio celle tandem di composti III/V e Silicio)[4,5]. L'innovazione del progetto risiede nell'individuazione della struttura “buffer” in grado di consentire la crescita di strutture dei materiali III/V su Silicio per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici ad una o più giunzioni.			

- [1] Christopher J. Traverse, Richa Pandey, Miles C. Barr and Richard R. Lunt," Emergence of highly transparent photovoltaics for distributed applications", Nature Energy,VOL 2, NOVEMBER 2017,849–860
- [2] E.Achilli et all, "MOCVD growth and characterization of high efficiency (Al)InGaP solar cells for luminescent concentrators", Journal of Crystal Growth, Volume 607, article id. 127131, April2023,DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2023.127131
- [3] Hector Cotal, Chris Fetzer, Joseph Boisvert,Geoffrey Kinsey, Richard King, Peter Hebert,Hojun Yoon and Nasser Karam, "III–Vmultijunction solar cells for concentratingphotovoltaics", Energy Environ. Sci., 2009, 2,174–192. DOI: 10.1039/B809257E
- [4] J. P. Connolly¹, D. Mencaraglia², C. Renard³, D. Bouchier³," DESIGNING III-V MULTIJUNCTION SOLAR CELLS ON SILICON", 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition
- [5] Kaitlyn T. VanSant, Adele C. Tamboli and Emily L. Warren "III-V-on-Si Tandem Solar Cells", Joule 5, 514–518, March 17, 2021 © 2021 Elsevier Inc.

Attività di divulgazione effettuate

Per la LA4.7 partecipazione al Congresso Nano Innovation 2022, Università La Sapienza, Roma.
Workshop IEMAP presso centro ENEA Frascati 2022.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D4.8: Database preliminare parametri chimico-fisici elementi dei gruppi III-IV-V e loro leghe [M14].

D4.9 - Rapporto tecnico: "Caratterizzazione preliminare di strutture buffer per le celle InGaP/Si" [M14].

LA 3.5 – Sviluppo di assemblati membrana-elettrodi (MEA) e loro caratterizzazione preliminare in elettrolizzatori PEM
Responsabile LA: Stefania Siracusano (CNR)

Costo diretto a preventivo	€ 48.692,31	Costo diretto rendicontato	€ 48.735,66
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

Con i MEA (Membrane-Electrode Assemblies) sviluppati con ridotto carico di CRM (Critical Raw Materials) si prevede di raggiungere densità di correnti superiori a 2 A cm^{-2} a 1.8 V in cella singola ad 80-90°C. Mentre con i MEA senza CRM si prevede di raggiungere densità di correnti pari a 0.8 A cm^{-2} a tensioni $\leq 1.8 - 2 \text{ V}$ in cella singola ad 80-90°C.

Risultati ottenuti

Con i MEAs contenenti un basso carico di metalli nobili sono stati raggiunti i target di progetto (*densità di correnti superiori 2 A cm^{-2} a 1.8 V in cella singola ad 80-90°C*), ottenendo a 80°C, 5 A cm^{-2} a 1.8 V con il MEA caratterizzato da un basso carico di Pt/C (catalizzatore di sintesi) e 2.75 A cm^{-2} a 1.8 V con il MEA, contenente IrRuO_x di sintesi all'anodo. Con i MEA contenente non CRM i target di progetto (*densità di correnti pari a 0.8 A cm^{-2} a tensioni $\leq 1.8 - 2 \text{ V}$ in cella singola ad 80-90°C*) risultano raggiunti solo con il catalizzatore non CRM per la reazione di evoluzione di idrogeno, ottenendo 0.8 A cm^{-2} a 2 V e 80 °C. Nel caso del catalizzatore non CRM anodico risultano ancora necessarie ottimizzazioni nel processo di sintesi e integrazione con il supporto per poter raggiungere i target prestabiliti.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi
Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale
Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Non sono presenti progetti PTR relativi alla stessa attività.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

In un sistema di elettrolisi PEM, L'assemblato membrana elettrodo (MEA), che costituisce il componente principale, è costituito da uno strato catalitico a base di metalli nobili, quali iridio e/o rutenio per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) all'anodo, platino per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) al catodo e da una membrana polimerica a scambio protonico, caratterizzata da acido perfluorosulfonico (Nafion® o Aquivion®) che funge da elettrolita. La struttura finale di quest'assemblato è fortemente dipendente dal processo di coating impiegato e dalle proprietà chimico fisiche della dispersione catalitica utilizzata. Una delle aree di intervento nella quale l'innovazione gioca un ruolo fondamentale ai fini del miglioramento delle prestazioni e della durabilità del sistema elettrolitico sviluppato, nonché ai fini di una riduzione dei costi, è quella relativa allo sviluppo di assemblati membrana elettrodo (MEAs) con catalizzatori a base di metalli non nobili (CRM free) o con ridotto carico di metalli nobili. Nell'ottica di un processo innovativo, oltre all'utilizzo di materiali non critici, più economici e facilmente reperibili, sono stati privilegiati metodi di deposizione automatizzati, al fine di velocizzare e ottimizzare la tecnica di coating su membrana e rendere così più rapido il processo di sviluppo dei MEAs.

Attività di divulgazione effettuate

Partecipazione alla quinta edizione degli AC, organizzata da SCI e CNR, che si è svolta dal 15 al 16 dicembre 2022 presso l'Aula Marconi del CNR.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D3.9 - Rapporto tecnico: "Sviluppo dei MEA e loro caratterizzazione elettrochimica preliminare" [M24].

LA 3.8 – Scale up dei componenti attivi della cella per essere impiegati nel prototipo finale di elettrolizzatore rigenerativo

Responsabile LA: Nicola Briguglio (CNR)

Costo diretto a preventivo	€ 43.000,00	Costo diretto rendicontato	€ 43.625,40
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

Scale up dei componenti dei componenti di stack sviluppati in precedenza. Validazione su più larga area delle prestazioni con una efficienza di voltaggio del 75% in modalità elettrolisi e 50% in modalità cella a combustibile a $0,2 \text{ Acm}^{-2}$. Il Feed back da parte della piattaforma IEMAP finalizzato al miglioramento dei processi di scale up.

Risultati ottenuti

La presente l'attività di ricerca ha avuto come oggetto lo scale up dei MEA realizzati nella precedente linea di attività (3.7) al fine di verificare le perdite in termini prestazioni ed evidenziare eventuali criticità. A tale scopo sono stati realizzati due MEA con la migliore formulazione chimica selezionata nella LA 3.7. Lo scale-up è consistito nel passare da un MEA con area attiva da 8 cm^2 ad uno con area attiva da 25 cm^2 . Inoltre, sono state confrontate la tecnica di deposizione manuale con quella automatica. La tecnica di deposizione automatica è stata eseguita tramite il dispositivo SONO-TEK, spruzzando direttamente i catalizzatori sulla membrana (CCM). La stessa procedura è stata eseguita con la tecnica di deposizione manuale. La preparazione dei catalizzatori è stata la stessa per entrambe le tecniche di deposizione adottate ma è stato necessario diluire maggiormente l'inchiostro nel caso della deposizione automatica per rendere l'inchiostro adatto a tale tecnica.

L'analisi delle prestazioni tra i due MEA ha evidenziato che il MEA realizzato con tecnica di deposizione manuale ha prestazioni migliore e ha permesso di raggiungere gli obiettivi progettuali (75% EL mode) con un'efficienza del 78% ad una corrente di 1 A/cm^2 in modalità elettrolisi. Anche in modalità cella a combustibile il MEA realizzato manualmente ha raggiunto gli obiettivi progettuali (50% @ 0.2 A/cm^2) facendo registrare un'efficienza del 58% @ 0.2 A/cm^2 .

Il MEA realizzato tramite deposizione automatica non ha permesso di raggiungere gli obiettivi progettuali e le cause di questa anomalia non sono note e saranno necessarie ulteriori indagine per capire le problematiche.

Il confronto tra il MEA da 8 cm^2 e 25 cm^2 ha evidenziato un abbassamento delle prestazioni nella fase di scale up sia in modalità cella a combustibile che elettrolisi. La maggiore resistenza in serie del MEA a larga area sembra essere la causa principale di tale differenza di prestazione soprattutto in modalità elettrolisi. In modalità cella a combustibile sono stati evidenziati dei problemi diffusivi a maggiori correnti di lavoro probabilmente legati ad una distribuzione dei reagenti meno uniforme sui siti catalitici e all'allagamento del comparto catodico.

I risultati raggiunti e le informazioni acquisite saranno elaborate per poterle caricare sulla piattaforma IEMAP in modo da implementare il database realizzato. La collaborazione con gli sviluppatori sarà intensificata in futuro per migliorare la fruizione dei dati prodotti all'interno del sito.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

L'attività di ricerca tratta lo sviluppo elettrolizzatori di tipo rigenerativo cioè, delle celle elettrochimiche che possiedono la duplice funzione di poter essere utilizzate sia per la produzione di idrogeno (modalità elettrolisi) e sia per la produzione di corrente elettrica (modalità celle a combustibile).

Tali dispositivi potranno sostituire le batterie utilizzate come sistema di accumulo a bassa densità energetica, per sviluppare un sistema di accumulo in energia chimica (idrogeno) altamente reversibile e con alta densità energetica.

Lo stoccaggio dell'eccesso di energia rinnovabile, largamente disponibile in alcuni periodi, in idrogeno ottenuto tramite processo di elettrolisi può quindi rappresentare il processo chiave per risolvere le problematiche legate all'accumulo di energia da rinnovabili. L'idrogeno potrà essere stoccati in modo da produrre nuovamente energia nei momenti di maggior domanda, come risorsa di backup in fase di emergenza o come combustibile nel settore trasporti.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

L'attività svolta sulle celle di elettrolisi rigenerative nell'ambito del progetto IEMAP – Mission Innovation trova delle sinergie con una parte di quella che verrà condotta nel progetto AdP PNRR nella linea di attività 3.2.3 "Sviluppo di componenti quali elettrodi e membrane per celle reversibili polimeriche PEM ed AEM operanti a bassa temperatura per applicazioni di back-up power". In questa attività l'obiettivo principale sarà la realizzazione di MEA con membrane innovative per lo sviluppo di dispositivi rigenerative in ambiente acido (PEM) e alcalino (AEM). I risultati ottenuti durante le attività del progetto IEMAP serviranno da punto di partenza per lo sviluppo di nuove celle rigenerative polimeriche PEM. Gli studi condotti sui catalizzatori e sui mezzi di trasporto poroso potranno essere sfruttati come confronto con le prestazioni ottenute con le membrane innovative che saranno realizzate. Rispetto all'attività svolta nel progetto IEMAP, nel progetto AdP verranno testata una nuova configurazione di funzionamento degli elettrodi definita ad elettrodo costante (CE). In questa nuova configurazione potranno essere impiegati dei materiali per i mezzi di trasporto poroso differenti rispetto a quelli impiegati in questo progetto. Anche in questo caso i risultati già ottenuti e la metodologia adottata in precedenza potranno dare delle indicazioni più precise sulla strada da percorrere.

Al contrario, lo sviluppo delle celle reversibile AEM seguirà un percorso parallelo e indipendente dalle celle PEM in quanto differente sia dal punto di vista catalitico che dei materiali impiegati.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

I migliori risultati registrati con il MEA realizzati sono stati confrontati con alcuni dati di letteratura ottenuti in condizioni simili (aree attive confrontabili). Seunghoe Choe et al. [1] ha usato Pt/IrO₂ come catalizzatore ORR e fibre di Ti con un diametro medio di 20 µm come PTL; i catalizzatori sono stati spruzzati direttamente sul PTL in questo caso e il rapporto Pt/IrO₂ era di 0,33:1.

Yagya N. Regmi et al. [2] hanno utilizzato Ir-black/Pt-black come OOR e Ti come PTL (struttura non riportata). Il catalizzatore è stato spruzzato su membrana (CCM) come in questo lavoro e il rapporto del catalizzatore selezionato per il confronto è stato di 5,6:1 (prestazioni migliori tra la configurazione della costante di gas (GC) studiata).

Per quanto riguarda la configurazione nella modalità EL il confronto con la letteratura dei risultati ottenuti in questo lavoro mostra delle prestazioni superiori. In dettaglio, è stata raggiunta una densità di corrente di 1 A/cm² ad un valore di tensione di 1,68 V contro 1,8 V e 1,82 V dei dati di letteratura.

In modalità FC, la performance registrata da Seunghoe Choe et al. [1] sono nettamente i peggiori rispetto a quelli ottenuti in questo lavoro mentre quelli presentanti da Yagya N. Regmi et al. [2] sono simili, specialmente ad alta densità di corrente.

La principale differenza tra questo lavoro e Seunghoe Choe et al. [1] è la tecnica di deposizione del catalizzatore. In questo lavoro è stato adottato un approccio CCM mentre in letteratura il catalizzatore è stato spruzzato su PTL (CCS). Quest'ultimo approccio può aumentare la resistenza di contatto tra catalizzatore e membrana riducendo le prestazioni della cella.

[1] S. Choe, B. S. Lee, and J. H. Jang, "Effects of diffusion layer (DL) and ORR catalyst (MORR) on the performance of MORR/IrO₂/DL electrodes for PEM-type unitized regenerative fuel cells," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 7–14, Mar. 2017, doi: 10.5229/JECST.2017.8.1.7.

[2] Y. N. Regmi et al., "A low temperature unitized regenerative fuel cell realizing 60% round trip efficiency and 10 000 cycles of durability for energy storage applications," *Energy Environ Sci*, vol. 13, no. 7, pp. 2096–2105, Jul. 2020, doi: 10.1039/c9ee03626a.

Attività di divulgazione effettuate

- Presentazione poster workshop Internazionale IEEE "Metrology for the SEA" 3-5 ottobre 2022 (Milazzo).

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D3.13 - Rapporto tecnico: "Scale up dei componenti e dispositivi sviluppati. Validazione delle prestazioni e della stabilità dei componenti nella fase di scale-up" [M24].

LA 3.12 – Sviluppo di elettrodi ed elettroliti a conduzione mista protonica/elettronica e/o compositi, con diversi metodi di sintesi e caratterizzazione chimico-fisica e strutturale. Feedback alla piattaforma

Responsabile LA: Simona Barison (CNR)

Costo diretto a preventivo	€ 56.664,30	Costo diretto rendicontato	€ 58.764,39
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

Per ogni materiale indagato verrà realizzato un database con tutti i dettagli del processo di sintesi e con tutte le caratteristiche del materiale in termini di struttura cristallina, dimensione dei grani, composizione, stabilità. Il database comprenderà i parametri dei metodi di caratterizzazione. Sulla base dei primi riscontri seguirà un processo di ottimizzazione delle composizioni e dei metodi di sintesi al fine di arrivare a dei materiali ottimizzati da testare poi dal punto di vista funzionale nelle altre linee di attività.

Risultati ottenuti

In questo anno si è proceduto alla caratterizzazione morfologica, strutturale e composituale di elettroliti ed elettrodi sviluppati nella LA3.11 ed è stata sviluppata una intera classe di nuovi elettrodi partendo da una base di un titanato di lantano e procedendo a provare diverse tipologie di droggaggio per migliorarne le proprietà di conduzione (elettronica e protonica).

A questo scopo, in questa linea è stata approcciata la sintesi e caratterizzazione morfologica e strutturale del titanato di lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LTO) e di diverse strategie di droggaggio di questo materiale per aumentarne la conducibilità ai fini di un suo impiego come elettrodo in elettrolizzatori ceramici.

In parallelo sono proseguiti le attività iniziate nella LA 3.11 e di supporto alla linea 3.13 di sintesi del conduttore protonico $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-d}$ come elettrolita. Sono state prodotte diverse decine di grammi del materiale per le prove di sinterizzazione rapida effettuate nella LA 3.13 ed è allo studio la sinterizzazione

rapida del bi-layer elettrodo/elettrolita per la preparazione di una semicella. È in terminazione anche la messa a punto del sistema di caratterizzazione funzionale degli elettrodi prodotti in questa linea.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Non sono emersi scostamenti significativi.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Lo sviluppo di materiali più efficienti e la riduzione dei costi nella loro produzione può portare a rendere i sistemi elettrolitici ad alta temperatura più competitivi con altre tecniche per la produzione di idrogeno per stoccaggio e come vettore elettrico quando vi è produzione in eccesso dalle rinnovabili quali solare a concentrazione.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Questa linea non ha altre complementarità con altri progetti del PTR.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Gli aspetti ancora limitanti lo sviluppo di materiali per elettrolizzatori ceramici sono le ridotte efficienze e stabilità degli elettrodi e i costi dei sistemi di processing delle celle. A questo scopo altamente innovative sono le attività delle linee 3.11-3.13 che riguardano lo sviluppo di elettrodi più efficienti e al contempo lo sviluppo di metodi di sinterizzazione rapida e/o a più bassa temperatura (e il conseguente sviluppo di materiali idonei a tali metodi).

Attività di divulgazione effettuate

Le attività di questa linea sono state presentate al Convegno “15th International Ceramic Congress”, Perugia (Italy), 20-24 Giugno 2022 e ad un evento di diffusione per la cittadinanza dal titolo “Materiali innovativi per la sostenibilità energetica” a Treviso il 4 Marzo 2023.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D3.18 - Rapporto tecnico: “Sviluppo di un database con tutti i dettagli del processo di sintesi e con tutte le caratteristiche dei materiali in termini di struttura cristallina, dimensione” [M24].

LA 4.10 – Analisi e Screening di materiali per elettrodi e trasportatori di carica per dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali

Responsabile LA: Alessandro Mordini (CNR)

Costo diretto a preventivo	€ 155.278,60	Costo diretto rendicontato	€ 92.556,81
Mese inizio	1	Mese fine	16

Risultati attesi nel POA

Studio e caratterizzazione di materiali per celle fotovoltaiche e sistemi di accumulo integrati, in configurazione a due terminali, con particolare focus su: screening e identificazione delle principali caratteristiche morfologico-strutturali-funzionali dei semiconduttori fotoattivi e fotoricaribili e degli elettrodi con essi prodotti; screening e analisi strutturale e funzionale di diverse tipologie di coloranti e elettroliti; determinazione delle proprietà morfologiche elettriche, di accumulo di carica e di stabilità dei materiali con caratteristiche pseudo-capacitive; determinazione delle proprietà elettriche e delle interfacce dei materiali compositi foto- ricaricabili; Screening e analisi delle diverse tipologie di materiali

come elettrodi di supporto, studio delle loro proprietà morfologiche e funzionali compresa la capacità di accumulare carica.

Risultati ottenuti

Sono stati preparati e completamente caratterizzati una collezione di sei coloranti organici, potenzialmente dotati delle proprietà spettroscopiche ed elettrochimiche necessarie per la preparazione dei foto-elettrodi. I composti ottenuti presentano assorbimenti ben centrati nella regione visibile e potenziali redox compatibili con i passaggi fondamentali di iniezione di carica e rigenerazione necessari per la loro utilizzazione nelle fasi successive del progetto. La fotofisica dei coloranti in soluzione è stata studiata sia in assorbimento che in emissione a temperatura ambiente e in matrice solida a 77° K, confermando proprietà compatibili con l'utilizzo nei dispositivi. È stata investigata spettroscopicamente, tramite misure di fotoluminescenza stazionaria e risolta in tempo, la fotofisica del sistema ibrido colorante-semiconduttore inorganico utilizzando film sottili a base di nanoparticelle di TiO₂ di dimensioni e forma variabili, ottenute con tecniche sol gel o colloidali; inoltre, è stato esaminato l'effetto della chimica di superficie delle nanoparticelle, confrontando nanostrutture nude o calcinate con nanoparticelle funzionalizzate con leganti organici a catena corta. Si è evidenziato come il trasferimento di carica risulti più efficace su nanoparticelle nude di piccole dimensioni, grazie alla maggiore possibilità per il colorante di essere adsorbito sulla superficie del semiconduttore e al maggior rapporto superficie/volume. Sono stati, quindi, preparati e testati foto-elettrodi a base di film serigrafici di TiO₂ (spessore di 11.8 µm) sensibilizzati con differenti coloranti, sia metallo-organici che totalmente organici, che sono risultati in grado di produrre foto-corrente in condizioni di illuminazione. I sistemi con le migliori proprietà a base di N3, BTD-DTP2 e AD418 sono stati utilizzati per la produzione e caratterizzazione di elettrodi per foto-accumulo. Come materiali per gli elettrodi di supporto sono stati utilizzati con successo grafene ossido, nanoparticelle di nichel ossido o magnetite, polimeri conduttori quali PANI e PEDOT. Questi sono stati utilizzati insieme a 4 miscele elettrolitiche ottenute utilizzando differenti sali e solventi (acqua o acetonitrile). Per il medesimo scopo sono stati anche preparati, tramite serigrafia, film di WO₃ (spessore 22 µm). Con questi materiali sono state caratterizzate molte combinazioni di TiO₂/colorante/materiale per accumulo, allo scopo di preparare elettrodi foto-ricaricabili (sia con l'approccio composito sia con l'approccio "layer by layer"). Tutti i sistemi studiati presentano caratteristiche adatte alla realizzazione di elettrodi foto-ricaricabili. I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando come materiali pseudocapacitivi il grafene ossido ed il PEDOT. È stato, infine, studiato un metodo di sintesi di MnO₂ ottenuti da scarti industriali, al fine di esplorare la possibilità di realizzare dispositivi elettrochimici di accumulo e conversione dell'energia partendo da materie prime seconde, in accordo con i principi dell'Economia Circolare.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Nell'ambito della linea ci sono stati scostamenti dei costi per materiali causati dal ritardo nella consegna dei prodotti richiesti dovuti alla difficile reperibilità di alcune materie prime. Le attività sono state comunque portate avanti con prodotti già presenti in istituto per altri progetti e il cui reintegro è stato effettuato nella LA4.11.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

La ricerca dei materiali più adatti all'applicazione nei diversi compartimenti dei dispositivi a due terminali integrato fotovoltaico-accumulo ha interessanti prospettive di applicazione legate alla possibilità di accumulare l'elettricità prodotta tramite le batterie e utilizzarla in momenti successivi, ad esempio in assenza di illuminazione. L'ottimizzazione della tecnologia consentirà di aumentare l'efficienza energetica dei nuovi impianti, riducendo al tempo stesso gli sprechi che possono verificarsi nel processo di accumulo.

Inoltre il progetto consentirà di costruire un database che raccolga, sfruttando la piattaforma informatica creata da ENEA, le caratteristiche e performance dei materiali foto-ricaricabili, da utilizzare nei processi di machine learning.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Il presente progetto riguarda lo screening di materiali applicabili per la costruzione di un dispositivo a due terminali integrato fotovoltaico-accumulo. Questa tipologia di dispositivo non è studiato in altri progetti di natura simile e rappresenta quindi una novità. In aggiunta, tutte le informazioni ricavate sono state utilizzate per la realizzazione di metadati che sono stati inviati alla piattaforma di machine Learning sviluppata da ENEA, introducendo un ulteriore aspetto innovativo, non presente in altri progetti.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

L'energia solare può essere immagazzinata connettendo elettricamente cella solare e sistema di accumulo (supercapacitore o batteria). Questa architettura soffre di perdite di potenza a causa delle resistenze elettriche fornite dalle connessioni e richiede complessi processi di costruzione. La soluzione a questo problema è integrare in un unico dispositivo produzione di energia ed accumulo [N. K, C. S. Rout, J. Mater.Chem. A 2021, 9, 8248]. Attualmente, per questo scopo, vengono realizzati dispositivi in cui la cella solare (di tipo dye-sensitized, perovskite, organica o al silicio) ed il sistema di accumulo (supercapacitore o batteria) possono o no condividere un elettrodo (connessione a 2 e 3 terminali). Per incrementare l'efficienza è possibile costruire elettrodi "bifunzionali" in grado di assorbire e immagazzinare l'energia solare in maniera diretta. Diversi materiali sono stati utilizzati per tale scopo, tuttavia, per la realizzazione di dispositivi altamente efficienti, risulta ancora difficile integrare materiali differenti che contemporaneamente devono fornire proprietà di assorbimento della luce, trasferimento di cariche ed accumulo delle stesse. In particolare, in questa attività vengono esplorati vari fronti, mirando proprio allo sviluppo di materiali innovativi e architetture di dispositivo avanzate. Partendo da TRL 3 ci si pone l'obiettivo di ottenere un TRL 4-5. L'aumento del TRL sarà conseguito mediante lo studio e la sperimentazione di materiali e processi che consentiranno di mettere a punto tecnologie fotovoltaiche esportabili in una fase successiva in ambito industriale. Attraverso lo screening e lo sviluppo dei materiali più idonei allo scopo (TRL 2), e la successiva realizzazione di dispositivi da testare in laboratorio o in ambienti simulati (TRL 4-5).

Attività di divulgazione effettuate

- a. "Prima Conferenza Nazionale della Rete Italiana Fotovoltaico per la Ricerca e l'Innovazione" Università Milano Bicocca 22-23 giugno 2023. (2 poster)
- b. 2nd *Enerchem School* - Chimica per le Energie Rinnovabili, Firenze 13-17 Febbraio 2023 (organizzazione e presentazione di vari poster).
- c. Presentazione orale dal titolo "Materiali e dispositivi foto-ricaricabili integrati a 2 terminali" al Workshop "IEMAP: la piattaforma italiana per la progettazione accelerata dei materiali per l'energia", Frascati 22/11/2022.
- d. Italian Photochemistry Meeting 2022, Ferrara (Italy), 15–17 December 2022 (1 poster)
- e. Articolo: Rational Design of Mono- and Bi-Nuclear Cyclometalated Ir(III) Complexes Containing Di-Pyridylamine Motifs: Synthesis, Structure, and Luminescent Properties; Hugo Sesolis, Geoffrey Gontard, Marie Noelle Rager, Elisa Bandini, Alejandra Saavedra Moncada, Andrea Barbieri, Hani Amouri; *Molecules* **2022**, 27, 6003.

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D4.18 - Rapporto tecnico: "Proprietà morfologico-funzionali dei materiali testati, in particolare: semiconduttori foto-attivi, per accumulo di cariche, elettroliti ed elettrodi di supporto" [M16].

D4.19 - Rapporto tecnico: "Proprietà dei materiali utilizzati per la costruzione dell'elettrodo foto-ricaricabile" [M16].

D4.20 - Sviluppo di un database con le caratteristiche e performance dei materiali foto-ricaricabili da utilizzare nei processi di machine learning della piattaforma [M16].

LA 4.11 – Ottimizzazione di tecniche di deposizione facilmente automatizzabili e struttura di elettrodi per dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali

Responsabile LA: Alessandra Sanson (CNR)

Costo diretto a preventivo	€ 74.337,00	Costo diretto rendicontato	€ 121.475,14
Mese inizio	1	Mese fine	16

Risultati attesi nel POA

In questa LA saranno ottimizzati i processi di produzione ed ingegnerizzazione di elettrodi foto-ricaricabili ed elettrodi di supporto altamente efficienti. Particolare importanza sarà rivolta alla determinazione delle interfacce create. I risultati attesi riguarderanno il protocollo di produzione di elettrodi foto-ricaricabili e di elettrodi di supporto; la determinazione delle proprietà morfologiche e superficiali degli elettrodi foto-ricaricabili ed elettrodi di supporto; la determinazione della capacità di accumulo di cariche in condizioni di illuminazione dei materiali compositi foto-ricaricabili (ed analisi della loro stabilità attraverso cicli di "carica e scarica" a differenti intensità di corrente). Inoltre vi sarà la determinazione delle proprietà elettriche e delle interfacce dei materiali compositi foto-ricaricabili, la determinazione della correlazione tra microstruttura e proprietà di foto-ricarica, ed inoltre vi sarà anche la determinazione della capacità di accumulo di cariche per gli elettrodi di supporto (ed analisi della loro stabilità attraverso cicli di "carica e scarica" a differenti intensità di corrente). Infine vi sarà anche la determinazione della stabilità dei materiali in condizioni di irradiazione controllata.

Risultati ottenuti

Nella linea LA4.11 sono stati raggiunti tutti i milestones ed output descritti nel progetto. Per quanto riguarda i semiconduttori per gli elettrodi foto-ricaricabili, attraverso l'impiego ed ottimizzazione del processo di stampa inkjet, sono state decorate le superfici di film a base di TiO_2 e WO_3 allo scopo di incrementarne l'area superficiale e ridurne le ricombinazioni alle interfacce ed in definitiva la capacità di accumulo di cariche sotto illuminazione. Per il WO_3 è stato eseguito anche uno studio sull'ottimizzazione del trattamento termico da applicare (in azoto o in aria). I sistemi foto-ricaricabili sono stati poi completati con coloranti N3, AD418 e BTD-DTP2 e film di PEDOT come elemento di accumulo selezionati dalla LA4.10 e seguendo l'approccio "layer by layer". Per quanto riguarda i processi ed i materiali per gli elettrodi di supporto, sono invece stati ottimizzati i processi elettrochimici per incrementare le performance dei sistemi di grafene ossido e poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT). Per il primo è stato ottimizzato un processo di riduzione elettrochimica a grafene ossido ridotto (rGO) mentre per il PEDOT è stato proposto un approccio elettrochimico ad impronta molecolare con due differenti templanti: acido ossalico (o.a.) ed acido ascorbico (a.a.). In dettaglio, i risultati ottenuti per entrambi i trattamenti termici in aria tramite forno tradizionale oppure sotto flusso d'azoto sul WO_3 decorato tramite inkjet hanno mostrato un incremento delle proprietà di foto-accumulo del sistema ed in particolare quello trattato in forno risulta il migliore in termini di capacità di accumulo grazie alle cariche foto-generate (a 10 mV sec^{-1} Cs pari a 11.6 mF cm^{-2} oppure 0.0002 A cm^{-2} , Cs pari a 2.21 mF cm^{-2}). Dopo 150 cicli sotto illuminazione a 0.0004 A cm^{-2} di densità di corrente tale elettrodo manteneva circa il 40% della sua capacitanza iniziale. Per quanto riguarda invece gli elettrodi foto-ricaricabili prodotti con approccio "layer by layer", le performance e stabilità maggiori sono state ottenute per il foto-elettrodo a base di TiO_2 decorata con inkjet, BTD-DTP2 e PEDOT in grado di fornire valori di Cs di 4.3 F g^{-1} a 10 mV sec^{-1} e di 5.3 F g^{-1} a 0.16 A g^{-1} . Dopo 150 cicli sotto illuminazione a 0.3 A g^{-1} di densità di corrente tale elettrodo perdeva solo il 16% della sua capacitanza.

iniziale. In definitiva, l'ottimizzazione del processo produttivo e la decorazione superficiale tramite inkjet dei sistemi con capacità di foto-accumulo hanno migliorato le loro proprietà elettrochimiche, interfacce ed in definitiva le loro performance. L'ottimizzazione invece eseguita sui film di grafene ossido e del PEDOT hanno incrementato le performance dei relativi elettrodi. In particolare, riducendo il GO tra +0.750 V e -1.4 V vs SCE per 50 cicli è possibile ottenere un elettrodo che a 0.02 A g^{-1} è in grado di produrre un valore di Cs pari a 10.81 F g^{-1} con ottima stabilità (dopo 150 cicli a 0.31 A g^{-1} perde il 3% del suo valore di Cs iniziale). Per quanto riguarda il PEDOT, l'acido ossalico (25 mM) si è rivelata la molecola templante in grado di modificare maggiormente ed in maniera positiva le proprietà di accumulo del polimero. In particole sono stati raggiunti valori di Cs a 0.1 A g^{-1} e 0.2 A g^{-1} pari a 8.1 e 7.5 F g^{-1} rispettivamente. Inoltre, anche in questo caso il sistema è risultato essere molto stabile (dopo 150 cicli a 0.14 A g^{-1} perde il 6% del suo valore di Cs iniziale).

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

I costi sono risultati maggiori del previsto perché alcuni costi previsti nella linea gemella LA4.10 sono stati spostati in questa linea.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

L'ottimizzazione di tecniche di deposizione facilmente scalabili ed automatizzabili eseguita in questa LA permette di migliorare le proprietà dei materiali preparati e ridurne i tempi e costi di produzione. Inoltre la possibilità di utilizzare tecniche come l'ink jet permette una facile customizzazione dei prodotti e quindi un'applicabilità maggiore del fotovoltaico a diversi elementi architettonici e quindi una maggior penetrazione di questa fonte rinnovabile in ambito nazionale dove è necessario sviluppare il più possibile il fotovoltaico architettonico integrato per evitare l'utilizzo di aree vergini e allo stesso tempo valorizzare anche aree sottoposte a vincoli artistici (edifici sottoposti a tutela delle belle arti). Tali tecniche di deposizione posso essere anche trasferite ad altre tecnologie in via di sviluppo integrabili nel sistema energetico nazionale. Le informazioni ricavate sono state inviate alla piattaforma IEMAP allo scopo di accelerare la progettazione di nuovi materiali e dispositivi da potere essere eventualmente integrati nel sistema elettrico nazionale.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

La LA4.11 si riferisce all'ottimizzazione di tecniche di deposizione per la realizzazione di elettrodi foto-ricaricabili ed elettrodi di supporto per l'applicazione in un dispositivo a due terminali integrato fotovoltaico-accumulo. Queste tipologie di materiali, e dispositivi non sono mai stati sviluppati in altri progetti di natura simile o con simili finalità. In aggiunta, tutte le informazioni ricavate sono state utilizzate per la realizzazione di metadati che sono stati inviati alla piattaforma IEMAP sviluppata da ENEA, evidenziando anche in questo caso una differenza con gli altri progetti. L'unico aspetto di complementarietà risiede nella tecnica di deposizione inkjet: viene infatti ottimizzata nella LA4.11 come tecnica di decorazione superficiale per migliorare le interfacce dei film mentre la si è già potuta osservare come tecnica di deposizione di film completi per la realizzazione di celle e moduli di medie dimensioni per celle solari di tipo DSSCs (progetti "Ricerca di Sistema" 2019-2021 e 2022-2024).

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

Il livello di innovazione della LA4.11 consiste nell'ottimizzazione tecniche di deposizione come l'inkjet o le tecniche elettrochimiche per incrementare le performance e le interfacce degli elettrodi sviluppati. Attualmente la tecnica inkjet viene utilizzata in maniera prevalente per la produzione di film o pattern di diversi materiali (*J. Yus et al., Open Ceramics 8, 2021, 100197; J. Yus et al., Journal of the European Ceramic Society 39, 2019, 2908–2914*), in questa LA invece viene proposta come metodo di decorazione superficiale per ridurre le resistenze al trasferimento di carica alle interfacce e migliorare le performance degli elettrodi foto-ricaricabili. In particolare, per i sistemi $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{PEDOT}$ l'obiettivo è ridurre il trasferimento di carica all'interfaccia tra TiO_2/dye e PEDOT mentre per il WO_3 l'interfaccia di riferimento

è quella elettrodo/elettrolita. Per quanto riguarda invece i processi elettrochimica, nella LA4.11 viene proposto ed ottimizzato dello dell'impronta molecolare per migliorare le capacità di accumulo di elettrodi di supporto a base PEDOT. In letteratura questa tecnica viene attualmente utilizzata per altri scopi come la sensoristica, applicazioni biomedicali o di rimozione di inquinanti e non per applicazioni in dispositivi per l'accumulo come i supercapacitor (S. Ramanavicius et al., Sensors 22, 2022, 1282, <https://doi.org/10.3390/s22031282>). Infine, anche lo sviluppo di elettrodi foto-ricaricabili a base dei materiali proposti (coloranti organici AD418 e BTD-DTP2 e sistemi carboniosi a base anche di polimeri per l'accumulo di cariche) è un aspetto innovativo in quanto in letteratura vengono utilizzati principalmente coloranti metallo-organici o materiali per l'accumulo tradizionalmente utilizzati per batterie (Y.-X. Tan et al., Energy Environ.Sci. 16, 2023, 2432; J. Lv et al., Che.Soc.Rev. 51, 2022, 1511).

Attività di divulgazione effettuate

All'interno di questo SAL non è stata svolta attività di disseminazione a causa dell'intensa attività sperimentale di raccolta dati ed elaborazione (è tuttavia in programmazione la preparazione di un articolo scientifico).

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D4.21 - Database: Sviluppo di un database con le proprietà ottiche e di accumulo di cariche foto-accumulate con dati da inviare alla piattaforma IEMAP, implementata nel WP1 [M18].

D4.22 - Sviluppo di un database con le proprietà ottiche, di accumulo di cariche foto-accumulate e delle interfacce degli elettrodi sviluppati con dati da inviare alla piattaforma IMAP, implementata nel WP1 [M22].

D4.23 - Produzione di almeno 3 prototipi di elettrodi foto-attivi [M22].

D4.24 - Produzione di almeno 3 prototipi di elettrodi di supporto [M22].

D4.25 - Proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi foto-ricaricabili [M24].

D4.26 - Proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi di supporto [M24].

LA 4.14 – Studio e ottimizzazione dei contatti elettrici e dell'interfaccia multilayer PV-accumulo e degli elettroliti

Responsabile LA: Aldo Di Carlo (CNR)

Costo diretto a preventivo	€ 227.683,66	Costo diretto rendicontato	€ 195.300,55
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

I risultati attesi riguardano lo studio e caratterizzazione di tutta una serie di materiali di interfaccia da utilizzare all'interno della cella fotovoltaica e all'interfaccia tra cella fotovoltaica e sistema di accumulo, e gli elettroliti per l'accumulo.

In particolare, i risultati attesi riguardano:

- Screening ed identificazione dei materiali organici (molecole e polimeri) più promettenti per utilizzo come modificatori di interfaccia.
- Screening ed identificazione dei materiali 2D più promettenti per utilizzo come modificatori di interfaccia in celle a perovskite.
- Screening ed identificazione dei cationi per perovskite 2D di interfaccia.
- Analisi degli elettroliti per sistema di accumulo accoppiato a fotovoltaico.

- Analisi dei materiali conduttori per interfaccia tra fotovoltaico e accumulo.
- Analisi dei materiali isolanti per interfaccia tra fotovoltaico ed accumulo.
- Screening ed identificazione dei materiali conduttori depositati sui materiali isolanti di interfaccia.

Risultati ottenuti

In questa LA sono state investigate le proprietà di Perovskiti di composizione CsPbI_3 in quanto esse presentano una ampiezza di manda proibita relativamente elevata, $\sim 1.8\text{eV}$, che ben si presta ad un buon accoppiamento ottico con celle DSC per BIPV. Gli ossidi cresciuti di composizione TiO_2 sono materiali standard nelle architetture PSC e DSC, pertanto con opportuna configurazione elettronica, con il requisito aggiuntivo di un'alta trasparenza nel visibile anche correlata alla purezza ed ordine reticolare dei materiali cresciuti con metodo gig-lox. La realizzazione sperimentale è stata anche accompagnata da una analisi teorico-computazionali a principi primi la struttura atomica delle fasi delta (non-fotoattiva) e gamma (fotoattiva) del CsPbI_3 come input per investigare la transizione polimorfica tra le due.

Sono stati testati diversi materiali di interfaccia sia con lo strato trasportatore di elettroni che con lo strato trasportatore di lacune. Dispositivi su scala da laboratorio in configurazione invertita utilizzando materiali polimerici e molecolari come strati trasportatori di lacune e materiali di interfaccia. Inizialmente, il catione per perovskite 2D PEAI è stato incluso negli inchiostri di precursori di perovskite. Successivamente, le due combinazioni PTAA/PEAI-F e PACz/molecola organica antiossidante sono state testate, fabbricando e caratterizzando dispositivi su scala da laboratorio. Lo studio dei materiali di interfaccia è stato esteso anche ad altri materiali. In particolare, sono stati studiati i materiali 2D MXeni che permettono di migliorare il trasferimento di carica.

Abbiamo studiato e sviluppato Nanoparticelle (NPs) di ZnO processabili da soluzione da utilizzare come interstrati in celle solari organiche. ZnO è un materiale di tipo n largamente utilizzato in elettronica organica come interstrato o strato interfacciale. Accanto a questa attività si è lavorato all'ottimizzazione di nuovi substrati biopolimerici sia per la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici che come potenziale materiale d'interfaccia in un sistema integrato PV/accumulo

Sono state studiate celle solari organiche a base di un nuovo materiale donatore PATTI realizzato con una procedura di sintesi semplificata nell'ottica di una futura industrializzazione. È stato fatto in particolare uno studio esteso sugli effetti della variazione di spessore nei dispositivi per una blenda di PATTI e un accettore non-fullerenico commerciale IT-4F.

Sono stati investigati materiali per il sistema di accumulo del dispositivo a tre terminali, studiando, in particolare, le proprietà elettrochimiche degli MXeni, selezionando la tipologia di sistema di accumulo ed alcune formulazioni di soluzioni elettrolitiche, anche in forma di gel.

Al fine di completare il dispositivo si sono studiati i materiali incapsulati che permettono di estendere il tempo di vita della cella e i materiali per contattare la cella. Quest'ultima attività è stata sviluppata sia con processi sputtering che con processi di Pulsed Laser Deposition (PLD).

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Nell'ambito della linea ci sono stati scostamenti dei costi per materiali causati dal ritardo nella consegna dei prodotti richiesti dovuti alla difficile reperibilità di alcune materie prime. Le attività sono state comunque portate avanti con prodotti già presenti in istituto per altri progetti e il cui reintegro sarà effettuato nella prossima annualità.

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Lo sviluppo di sistemi integrati di generazione e accumulo è di fondamentale importanza per raggiungere gli obiettivi di decarbonizzazione previsti dal PNIEC e dagli altri obiettivi Europei. Anche nell'implementazione delle comunità energetiche, la connessione tra generazione ed accumulo è strategica e dunque lo sviluppo di un dispositivo che integra queste funzionalità è di fondamentale importanza. In particolare, i risultati ottenuti hanno permesso l'analisi di materiali che possano gestire ed

ottimizzare le interfacce tra la generazione e l'accumulo migliorando allo stesso tempo le prestazioni dei singoli componenti.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Questo progetto è unico nel suo genere e non ha altre complementarietà con altri progetti del PTR dovendo analizzare i materiali per associati ad un sistema di generazione ed accumulo a 3 terminali. In aggiunta, tutte le informazioni ricavate sono state utilizzate per la realizzazione di metadati che sono stati inviati alla piattaforma di machine Learning sviluppata da ENEA, introducendo un ulteriore aspetto innovativo, non presente in altri progetti.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

- Crescita di ossidi trasparenti con metodo up-scalable in vuoto per superare i limiti delle crescite con solvente. Questi sono ottenuti sia tramite sputtering ed anche tramite PLD. Per quanto riguarda lo sputtering abbiamo visto quali sono le condizioni e i principali limiti per la deposizione su perovksite pubblicando un articolo che per la prima volta descrive tali fenomeni.
- Integrazione di perovskiti in Carbon-based architecture, con il carbon electrode che può fungere da elettrodo condiviso con una struttura top di tipo accumulo.
- Rispetto allo stato dell'arte, è emerso che la fase 2D, composta da alchilammonio PEAI, segrega all'interfaccia con l'elettrodo superiore (catodo di alluminio), agendo da barriera per l'estrazione di carica quando il suo rapporto rispetto allo ioduro di metilammonio (MAI) è eccessivo; quindi, per utilizzare questa tipologia di cationi altamente idrofobici per proteggere lo strato di perovskite è necessario uno stretto controllo sullo spessore per non inficiarne le prestazioni.
- Nella ricerca di possibili materiali innovativi da utilizzare per migliorare le performance e la stabilità delle celle solari a perovskite, è risultato di particolare interesse l'utilizzo di una molecola antiossidante, che oltre a garantire l'ottenimento di film di perovskite molto compatta potrebbe avere un effetto migliorativo sulla stabilità del materiale perovskite. Questo rappresenta sicuramente un avanzamento rispetto allo stato dell'arte in quanto tali molecole simili non sono state mai testate allo scopo.
- Impiego di componenti/materiali attivi/passivi a ridotto impatto ambientale per le celle solari organiche. Nel dettaglio, si è studiato l'impatto di nuove formulazioni di nanoparticelle di eco-ZnO.
- Sviluppo di un polimero di nuova sintesi PATTD che soddisfa questi requisiti e in particolare è stato valutato l'effetto sulle prestazioni delle celle organiche dell'aumento di spessore dello strato attivo fino a circa 400 nm. I campioni più spessi hanno mostrato un aumento delle prestazioni nel tempo, contrariamente a quanto sinora osservato in letteratura e a quello che si osserva nelle celle standard di laboratorio dello spessore tipico di 100 nm: questo miglioramento fa sperare in un utilizzo futuro del nuovo materiale su larga scala.
- Per quanto riguarda i sistemi di accumulo abbiamo utilizzato nuovi materiali bidimensionali come i MXeni (in particolare Nb₂CTz) per realizzare batterie a ioni litio. MXeni di tipo Ti₃C₂Tx sono stati anche utilizzati per realizzare celle a perovskite alogena con architettura p-i-n. Questi due esempi di utilizzo di nuovi materiali 2D rappresentano risultati oltre lo stato dell'arte identificando una nuova strategia di interface engineering comune sia alle celle PV che all'accumulo.

Attività di divulgazione effettuate

- Sathy Harshavardhan Reddy, Francesco Di Giacomo, Fabio Matteocci, Luigi Angelo Castriotta, and Aldo Di Carlo "Holistic Approach toward a Damage-Less Sputtered Indium Tin Oxide Barrier Layer for High-Stability Inverted Perovskite Solar Cells and Modules", ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 51438–51448
- Alessandra Alberti, Emanuele Smecca, Salvatore Valastro, Ioannis Deretzis, Giovanni Mannino, Corrado Bongiorno, Giuseppe Fisicaro and Antonino La Magna, "Perovskite solar cells from the viewpoint of innovation and sustainability", Phys. Chem. Chem. Phys., 2022, 24, 21549–21566.;

- Salvatore Valastro, Emanuele Smecca, Corrado Bongiorno, Carlo Spampinato, Giovanni Mannino, Simone Biagi, Ioannis Deretzs, Filippo Giannazzo, Ajay Kumar Jena, Tsutomu Miyasaka, Antonino La Magna, and Alessandra Alberti "Out-of-Glovebox Integration of Recyclable Europium-Doped CsPbI₃ in Triple-Mesoscopic Carbon-Based Solar Cells Exceeding 9%". Solar RRL, 2200267, 1-8 2022; Efficiency
- C Spampinato, S Valastro, E Smecca, V Arena, G Mannino, A La Magna, C Corsaro, F Neri, E Fazio, A Alberti "Spongy TiO₂ layers deposited by gig-lox sputtering processes: Contact angle measurements", J. Vac. Sci. Technol. B 41, 012802, 2023
- Gianluca Bravetti, Davide Altamura, Barbara Paci, Amanda Generosi, Sonia Carallo, Marco Guaragno, Giuseppe Gigli, Andrea Listorti, Giulia Grancini, Cinzia Giannini, Silvia Colella, Aurora Rizzo Addressing the Role of 2D Domains in High-Dimensionality Ruddlesden–Popper Perovskite for Solar Cells" al. SOLAR RRL Solar RRL 7, 2200860, 2023.)
- Lorenzo Marchi, Franco Dinelli, Piera Maccagnani, Valentina Costa, Tatiana Chenet, Giada Belletti, Marco Natali, Massimo Cocchi, Monica Bertoldo, and Mirko Seri "Sodium Alginate as a Natural Substrate for Efficient and Sustainable Organic Solar Cells" ACS Sustainable Chem. Eng. 2022, 10, 15608–15617
- Gabriele Bianchi, Chiara Carbonera, Laura Ciammaruchi, Nadia Camaioni, Nicola Negarville, Francesca Tinti, Giacomo Forti, Andrea Nitti, Dario Pasini, Antonio Facchetti, Robert M. Pankow, Tobin J. Marks, Riccardo P., "An Anthradithiophene Donor Polymer for Organic Solar Cells with a Good Balance between Efficiency and Synthetic Accessibility", Solar RRL 6, 2200643, 2022
- Nadia Camaioni, Chiara Carbonera, Laura Ciammaruchi, Gianni Corso, Jeremiah Mwaura, Riccardo Po, Francesca Tinti, "Polymer Solar Cells with Active Layer Thickness Compatible with Scalable Fabrication Processes: A Meta-Analysis", Adv. Mater. 35, 2210146, 2023
- A. Rizzo, Presentazione a conferenza internazionale MATSUS 2023, 6-10 Marzo 2023, Valencia.
- A. Di Carlo, Presentazione a Nanoinnovation 2022, 19-23 settembre 2022, Roma

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D4.32 - Analisi dei materiali investigati e relativi metodi di caratterizzazione per contatti elettrici, interfacce e elettroliti per sistemi fotovoltaico-accumulo a tre terminali [M24].

D4.33 - Database contenente le informazioni circa i materiali di interfaccia, loro caratterizzazione e impatto sulle caratteristiche dei dispositivi di test per la piattaforma IEMAP [M24].

D4.33 - File con i dati del database: LA4.14_Database.rar [M24].

LA 4.17 – Progettazione top-down dei dispositivi integrati e simulazioni elettro-ottiche: Realizzazione e studio di dispositivi planari ibridi di test, basati su componenti commerciali, per fornire soluzioni funzionali alle linee

Responsabile LA: Stefano Rampino (CNR)

Costo diretto a preventivo	€ 44.250,00	Costo diretto rendicontato	€ 44.250,00
Mese inizio	13	Mese fine	24

Risultati attesi nel POA

In questa LA dovevano essere realizzati dimostratori di dispositivi ibridi (PV+accumulo) basati su componenti prototipali già disponibili o reperibili commercialmente. La funzione dei dimostratori realizzati nell'ambito di questa linea di attività, è quella di studiare la risposta del dispositivo in funzione del tipo e dell'intensità dell'illuminazione e di fare da benchmark per le soluzioni studiate nelle altre linee di ricerca del progetto in cui vengono sviluppati e realizzati dispositivi totalmente integrati (non ottenuti combinando componenti discreti). Infine doveva essere definita una metodologia di caratterizzazione

funzionale (elettrica ed ottica) dei dispositivi di benchmark finalizzata a fornire le specifiche costruttive alle due linee di ricerca impegnate nella progettazione e realizzazione di dispositivi ibridi totalmente integrati (a due e tre terminali).

Risultati ottenuti

In questa LA si sono studiati e definiti i criteri tecnici alla base della scelta dei dispositivi commerciali di benchmark (PV+Accumulo) realizzati per il confronto con quelli che saranno realizzati nelle altre LA del progetto. Seguendo i criteri di compatibilità elettrotecnica e prestazionale tra il dispositivo PV e quello di accumulo, sono stati realizzate 3 tipologie di dispositivi integrati differenti in base ai device di accumulo disponibili: batterie a stato solido, supercapacitori e supercapacitoribridi. Sono stati individuati 7 criteri di selezione per la realizzazione di dispositivi ibridi, siano essi discreti o monoliticamente integrati, e coinvolgono sia i parametri elettrici della cella solare (Voc, Isc, FF, Pmp, corrente di shunt), che quelli di batteria e supercapacitori (capacità batteria in mAh, capacità supercap in Farad, C-rate, DOD). Per la realizzazione dei dispositivi di benchmark, ci siamo orientati sull'utilizzo di celle Si monocristallino PERC per il lato PV, mentre per il lato Accumulo abbiamo utilizzato batterie a stato solido di LiFePO4, Ultracapacitoribridi >> 1F e supercapacitoribridi da 220F. Questi dispositivi di benchmark sono serviti da palestra per individuare eventuali criticità nella caratterizzazione elettrica dei dispositivi ibridi sperimentali che verranno fabbricati all'interno del progetto IEMAP.

Per ogni dispositivo di benchmark abbiamo definito una metodologia di caratterizzazione funzionale finalizzata a fornire le specifiche costruttive a chi nel progetto si occupa della realizzazione di dispositivi ibridi totalmente integrati. In particolare abbiamo definito come caratterizzare completamente una cella solare, anche se le tecnologie utilizzate in questo progetto (in particolare le perovskiti) necessitano di protocolli di caratterizzazione speciali rispetto alle celle al silicio. Per quanto riguarda le batterie, abbiamo definito il metodo per misurare la capacità reale (espressa in mAh), la resistenza interna (o ESR), le caratteristiche di carica/scarica. Per quanto riguarda i supercapacitoribridi, abbiamo codificato un metodo per

Misurare la capacità reale (espressa in Farad), mediante carica/scarica a corrente costante e a carico resistivo costante, anche per la determinazione della resistenza serie interna. Infine, per quanto riguarda i dispositivi ibridi, abbiamo ottimizzato la misura dell'efficienza di conversione totale (energia accumulata su energia totale proveniente dal sole) e la procedura di carica/scarica del dispositivo finale.

Giustificazione scostamenti nei risultati e/o nei costi

Nessuno scostamento

Benefici e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale

Un solo dispositivo che integri al suo interno produzione di energia fotovoltaica e accumulo, è un dispositivo che può trovare applicazione a tutti i livelli del sistema energetico nazionale. Possiamo fare degli esempi, partendo dal singolo pannello PV, magari flessibile che accoppiato con accumulo, può diventare un sistema energetico DC stand alone portatile per basse potenze, una sorta di powerbank solare per la ricarica di dispositivi elettronici personali o sensori wireless diffusi per il monitoraggio del meteo. Un altro esempio è un array di questi dispositivi, che grazie alla parte di accumulo che rende costante la tensione di uscita, possono essere collegati tra di loro mediante un unico DC bus, che può servire come unico bus per l'alimentazione residenziale, o di una microgrid in DC. Pensando sempre più in grande, dei dispositivi siffatti sarebbero fondamentali anche nel caso dell'utility scale, dove ogni stringa di moduli uscirebbe sostanzialmente con un voltaggio costante, e questo andrebbe ad ottimizzare il funzionamento e l'efficienza di conversione degli inverter di stringa, che teoricamente lavorano meglio quando il voltaggio lato DC è costante e vicino al valore di fabbrica.

Complementarietà e/o Integrazione con eventuali attività RdS o di altri finanziamenti

Questo progetto è unico nel suo genere, e questa LA in particolare affronta in maniera originale delle problematiche di compatibilità tra PV e accumulo. Rispetto alla LA 1.14 del Progetto RdS-AdP 2019-21-1.1 PV, dove è stata verificata la fattibilità di integrazione monolitica tra una batteria a stato solido

commerciale ed una cella a film sottile realizzata in sistemi da vuoto presso IMEM-CNR, in questo progetto affrontiamo l'integrazione PV+Accumulo dal lato operativo, ovvero dando per scontato la realizzazione di questi dispositivi, e andando ad analizzare quali devono essere i criteri elettrotecnicci e di efficienza secondo i quali accoppiare due dispositivi di PV e di accumulo.

Grado di innovazione (argomentare in modo dettagliato il livello di innovazione rispetto alla baseline (letteratura)

In questa LA si è cercato per la prima volta di affrontare criticamente i possibili limiti elettrotecnicci e prestazionali di dispositivi integrati PV+Accumulo, non tanto dal punto di vista realizzativo, problematica che compete ad altre LA, ma dal punto di vista dell'efficienza di tale dispositivo. In letteratura sono spesso argomentati i vantaggi nell'ottenere siffatti dispositivi, le cui dimensioni ridotte e l'integrazione monolitica favorirebbero produzione e applicabilità in vari ambiti tecnologici, dall'energy harvesting alla sensoristica. Ma solitamente il dibattito relativo all' efficienza di tali dispositivi e al loro reale output in condizioni operative non viene mai affrontato efficacemente. In questa LA abbiamo cercato di analizzare questi dispositivi dal lato funzionale: come scegliere l'accoppiata PV+Accumulo, con quali criteri elettrotecnicci, quale output aspettarsi in condizioni operative, quali parametri elettrici sono i colli di bottiglia dell'eventuale integrazione, ed infine se è vero che un dispositivo di tipo monolitico o integrato abbia più vantaggi di un dispositivo formato da componenti discreti, magari interfacciati da convertitori DC-DC che aumentino la compatibilità elettrotecnicà tra PV e accumulo.

Attività di divulgazione effettuate

S. Rampino, F. Pattini, Edmondo Gilioli, Presentazione delle attività di laboratorio di Mission Innovation durante la Notte dei Ricercatori 2022, Venerdì 30 Settembre 2022, Campus Universitario di Parma

S. Rampino, Seminario di aggiornamento delle attività di LA 4.17 presso IMEM – CNR, 5 Ottobre 2022.

F. Corti, A. Laudani, G.M. Lozito, M. Palermo, F. Pattini, S. Rampino, Simulation of Supercapacitor Charge and Discharge in Photovoltaic Applications, Proc. of the International Conference on Electrical, Computer, Communications and Mechatronics Engineering (ICECCME 2023), sottomesso.

S. Rampino, Presentazione a Nanoinnovation 2023, 18-22 settembre 2022, Roma

ALLEGATI (allegare almeno un report per l'attività svolta)

D3.39 - Processo per la realizzazione di dispositivi ibridi di benchmark [M24].

D4.40 - Dimostratori di dispositivi ibridi di benchmark di due tipi: a) Celle solari al Silicio cristallino accoppiate con supercapacitori planari; b) Celle solari al Silicio cristallino accoppiate con batterie elettrochimiche a film sottile [M24].

D4.41 - Protocollo per la caratterizzazione elettrica ed ottica dei dispositivi ibridi collegato ad un database di risultati sperimentali che, mediante l'utilizzo degli strumenti di modellizzazione, vengono incrociati alle proprietà dei materiali utilizzati [M18].

D4.42 - Sheet di processo [M24].

D4.43 -Protocollo di caratterizzazione dei dispositivi [M24].

Attività di disseminazione dell'intero progetto

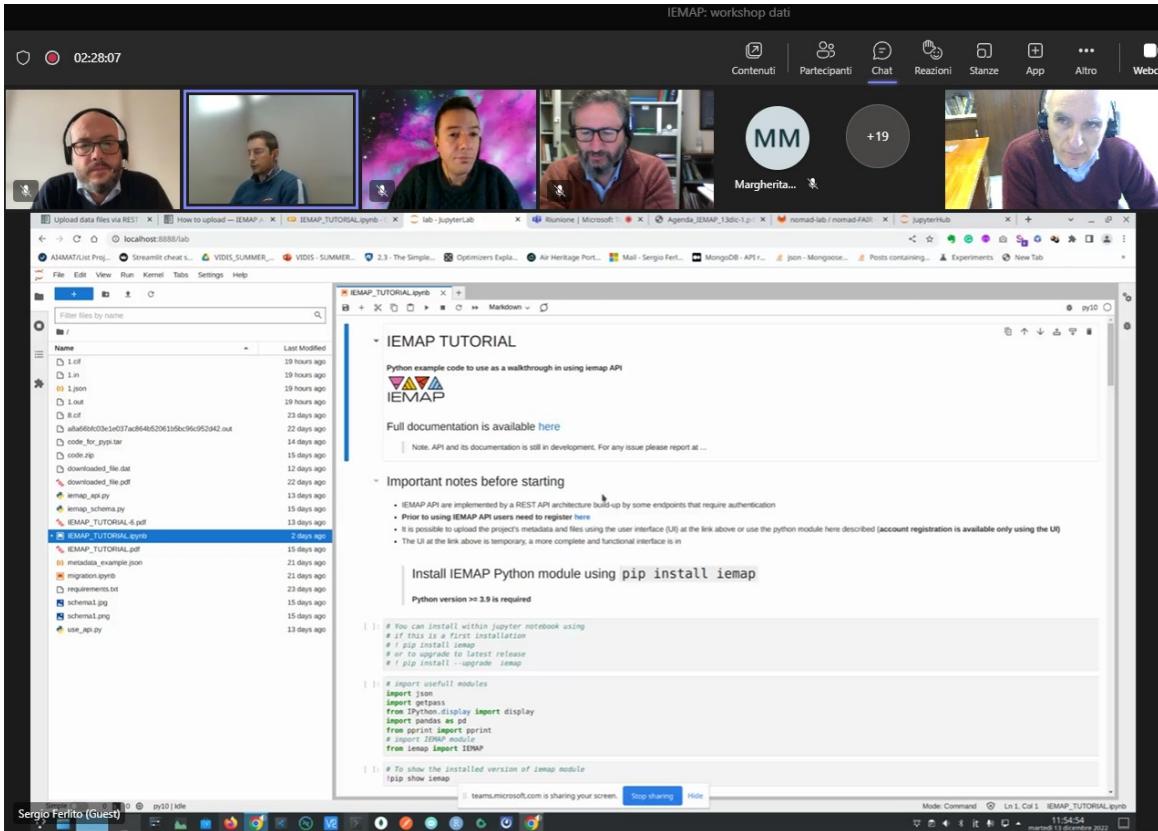
- **Organizzazione workshop “IEMAP: la piattaforma italiana per la progettazione accelerata dei materiali per l’energia”**

Sala Brunelli, ENEA Frascati, 22/11/2022

Agenda (sono disponibili i filmati delle presentazioni nell’archivio di progetto)

Saluti istituzionali e presentazione dell'iniziativa Mission Innovation e dell'AdP	Stefano Raimondi (online)	MiTE
Presentazione Progetto IEMAP	Giorgio Graditi (online)	ENEA
Formato dei dati in IEMAP	Claudio Ronchetti	ENEA
ZnCl ₂ Mediated Synthesis of InAs Colloidal Nanocrystals with Aminoarsine	Luca De Trizio (online)	IIT
Robotic-assisted Synthesis and Data Management	Milena Arciniegas (online)	IIT
Modellizzazione computazionale di nanoparticelle semiconduttrici colloidali	Gabriele Saleh	IIT
Sintesi automatizzata di materiali per catodi in batterie a base Li e/o Na	Nicola Lisi	ENEA
Recupero sostenibile di materiali da sistemi di accumulo elettrochimico a fine vita	Danilo Fontana	ENEA
Sintesi eco-sostenibile di liquidi ionici come solventi innovativi per batterie al litio/sodio	Gianni Appetecchi	ENEA
La formulazione di inchiostri per la preparazione di catodi mediante la stampa rotocalco	Maria Montanino (online)	ENEA
Sintesi automatizzabile per polvere di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione	Lucia Protopapa (online)	ENEA
Lunch		
Materiali Compositi per Elettrolizzatori Alcalini a Membrana	Alfonso Pozio	ENEA
Sviluppo di materiali per elettrolizzatori PEM e stack rigenerativi	Stefania Siracusano, Nicola Briguglio (online)	CNR ITAE, Messina
Sviluppo di elettrodi a conduzione mista e tecniche di formatura per elettrolizzatori ceramici	Jacopo Isopi (online)	CNR ICMATE
Modelli ab initio di materiali catodici per accumulatori: definizione di protocollo di calcolo e workchain	Francesco Buonocore	ENEA
Sperimentazione su fotovoltaico in perovskite: materiali, dispositivi e metodi	Lucia Vittoria Mercaldo	ENEA
Il riciclo dei pannelli fotovoltaici in silicio cristallino come fonte di materie prime seconde	Marco Tammaro	ENEA
Sviluppo di nuove strutture eteroepitassiali di materiali III/IV/V su Silicio per applicazioni fotovoltaiche	Giovanni Abagnale	RSE
Materiali e dispositivi foto-ricaricabili integrati a 2 terminali	Nicola Sangiorgi	CNR ISSMC (ex-ISTEC)
Conclusioni	Giulia Monteleone (online)	ENEA

➤ Organizzazione Workshop “Dati in IEMAP” (13/12/2022)

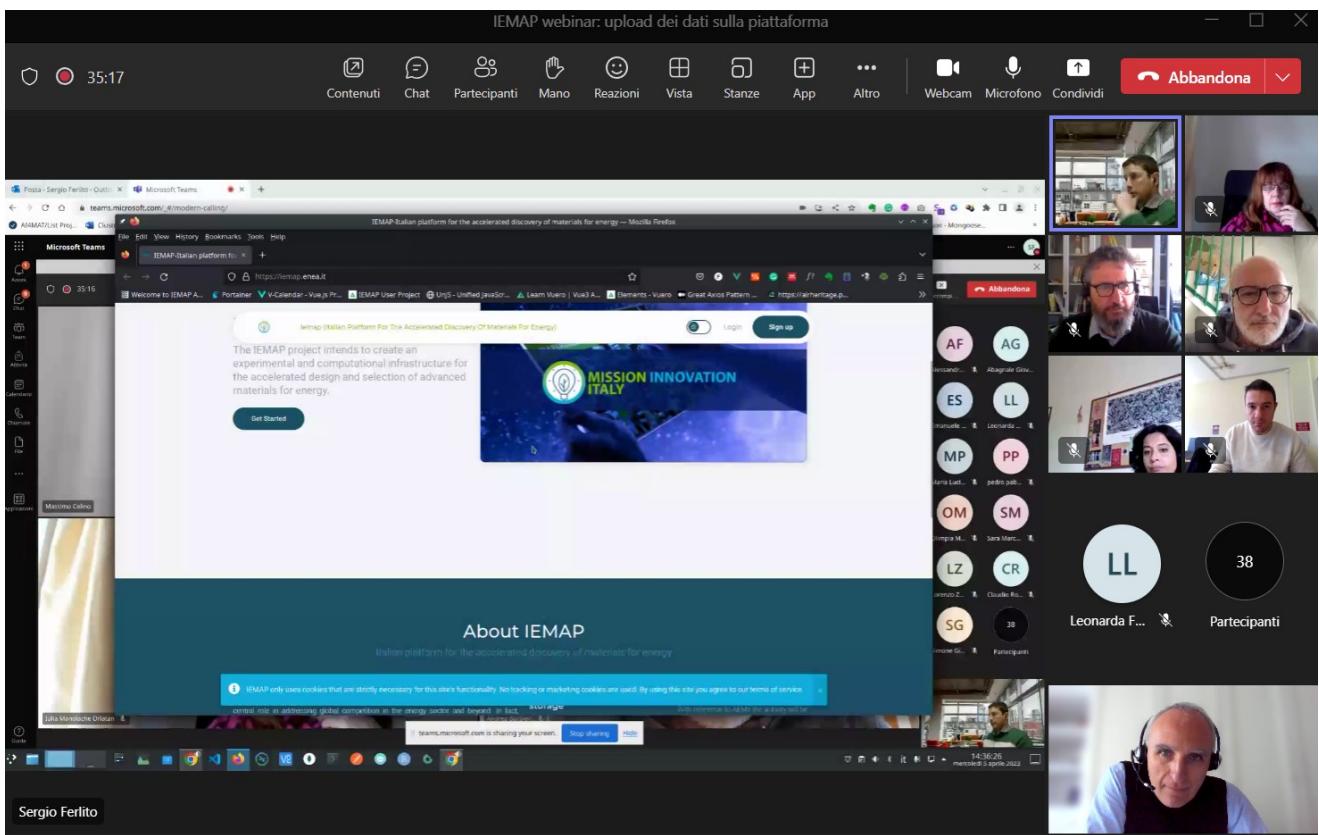


Workshop online (sono disponibili i filmati delle presentazioni), 25 partecipanti.

Agenda

- “Introduzione al problema dati”. M Celino (ENEA)
- “Il formato JSON. Preparazione di un file JSON”. C Ronchetti (ENEA)
- “Registrazione al database. Caricamento dell’interfaccia grafica.” M. Puccini (ENEA)
- “Utilizzo dei notebook”. S. Ferlito (ENEA)
- Discussione aperta a tutti i partecipanti

➤ Organizzazione Workshop “La piattaforma IEMAP” (05/04/2023)



Workshop “hands-on” online (sono disponibili i filmati delle presentazioni), 45 partecipanti.

Agenda

- “La piattaforma IEMAP”. S. Ferlito
- Discussione e testing della piattaforma

➤ Organizzazione del Workshop dal titolo “Towards accelerated design of materials for energy”

Conferenza Nanoinnovation 2022, Roma

Agenda:

- The impact of two-dimensional materials in perovskite photovoltaics: from lab cells to solar farm.
Aldo DI CARLO, CNR-ISM, Rome & CHOSE - Centre for Hybrid and Organic Solar Energy, University of Rome Tor Vergata.
- Atomistic design of layered cathode materials for Na-Ion Batteries. Francesco BUONOCORE, ENEA Centro Ricerche Casaccia Roma.
- Artificial Intelligence for materials. Claudio RONCHETTI, ENEA Centro Ricerche Casaccia Roma.
- Application for Estimating Photovoltaic Material Parameters. Giovanni ABAGNALE, RSE
- Towards accelerated design of materials for energy. Massimo CELINO. ENEA Centro Ricerche Casaccia Roma

➤ Organizzazione Workshop “MATERIALS FOR ENERGY, STORAGE AND RENEWABLE ENERGY DESIGNED BY SUPERCOMPUTING, ARTIFICIAL INTELLIGENCE TOOLS AND BIG DATA”.

Workshop organizzato in tre sessioni all'interno della Conferenza Nanoinnovation 2023, Roma

Settembre 21, 2023, dalle ore 9.00 alle ore 16.00

Session 1

09.00-10.30: The Italian Energy Materials Acceleration Platform (IEMAP): Automation and high throughput research – Parte 1

Chair: Massimo CELINO, ENEA

- The Italian energy materials acceleration platform (IEMAP). Massimo Celino (ENEA).
- High-Throughput Automatic Workflow for Atomistic Design of Layered Cathode Materials for Na-Ion Batteries. Francesco BUONOCORE, ENEA (TERIN)
- An Automated Tool for the Construction of Semiconductor Nanocrystals. Juliette ZITO, Istituto Italiano di Tecnologia
- Atomistic modelling of quantum dots: core-shell and bismuth chalcohalide nanocrystals. Gabriele SALEH, Istituto Italiano di Tecnologia.

Session 2

11.30-13.00: The Italian Energy Materials Acceleration Platform (IEMAP): Automation and high throughput research – Parte 2

Chair: Francesco BUONOCORE, ENEA

- Synthesis of Near Infrared Emitting InAs-based Nanocrystals using Aminoarsine. Dongxu ZHU, Istituto Italiano di Tecnologia
- Development of perovskite films for photovoltaics via thermal evaporation and hybrid methods. Lucia MERCALDO, ENEA (TERIN)
- Realization of a prototype of an experimental apparatus for photovoltaic waste recycling finalized to recovery of materials. Marco TAMMARE, ENEA (SSPT)
- Silicon powder recovered from end-of-life photovoltaic panels as anode material for lithium ion batteries. Maria Lucia PROTOPAPA, ENEA (SSPT)

Session 3

14.00-15.30: The Italian Energy Materials Acceleration Platform (IEMAP): Automation and high throughput research – Parte 3

Chair: Maria Lucia PROTOPAPA, ENEA

- Materials recovery from end-of-life lithium-ion batteries: results and perspectives. Federica FORTE (ENEA (SSPT))
- Synthesis and Characterization of a Composite Anion Exchange Membrane for Water Electrolyzers (AEMWE). Maria Sole DI CARLI, ENEA (TERIN)
- New materials for photovoltaic and integrated photovoltaic-storage devices. Alessandro MORDINI, CNR-ICCOM
- PV-Storage integrated devices: perspectives, advantages and challenges in interfacing solar cells, batteries and supercapacitors. Stefano RAMPINO, CNR-IMEM

Presentazioni:

- “The IEMAP platform: the role of open and shared data”. C. Ronchetti, S. Ferlito, M. Puccini, S. Giusepponi, F. Buonocore, M. Celino, G. Ponti. Conferenza GARR 2023 (Firenze, 14-16/06/2023).
- “IEMAP: the Italian energy materials acceleration platform”. M. Celino, Conferenza “The future of energy materials: EERA, EM4I, AMI2023”. Organizzata da EERA. 13-14 Marzo 2023.

Rassegna Stampa:

- Il Messaggero (02/01/2023). “Le parole del futuro. Nuovi materiali per avere energia senza inquinare”. Intervista a Massimo Celino
- Corriere della Sera Economia (19/11/2022). “Rinnovabili, ENEA accelera e avvia il super laboratorio.”
- Quotidiano di Sicilia (08/11/2022). “Rinnovabili, l’ENEA punta sull’intelligenza artificiale”. Intervista M Celino.
- “Rinnovabili. ENEA, al via super laboratorio su materiali avanzati”. Intervista a G. Graditi e M. Celino. Articolo apparso su 10 agenzie di stampa (15/11.2022).

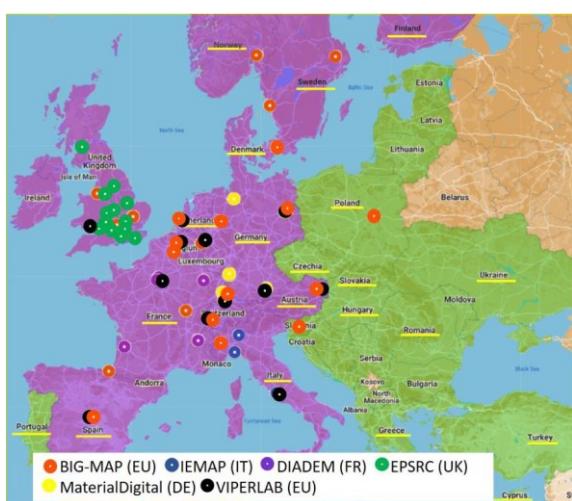
Collaborazioni con altri progetti:

- Azione europea COST EU-MACE

ENEA e CNR sono partner del progetto europeo COST “European Materials Acceleration Center for Energy (EU-MACE)”. Il progetto è stato approvato il 12/05/2023 con identificativo CA22123

(<https://www.cost.eu/actions/CA22123/>). Il progetto avrà inizio il 03/10/2023 e terminerà nel 02/10/2027.

La piattaforma IEMAP è una delle piattaforme europee del progetto, insieme a Big-Map (EU), DIADEM (FR), EPSRC (UK), MaterialDigital (DE) e VIPERLAB (EU), di riferimento per i numerosi laboratori delle 12 nazioni coinvolte. Durante lo svolgimento del progetto, altri laboratori potranno associarsi ed avere accesso alle piattaforme di progettazione dei materiali. EU-MACE ha come materiali di riferimento le perovskiti, le leghe metalliche e i materiali multi-funzionali.



Nella figura sono rappresentate le piattaforme MAP (Materials Acceleration Platforms) europee che partecipano all’azione COST EU-MACE. Tra le piattaforme europee è presente anche IEMAP.

M. Celino di IEMAP è nel Comitato Organizzatore del Workshop “EU-MACE meets EERA” che si terrà a Roma, presso la sede del CNR il 24 e 25 gennaio 2024. Il workshop presenterà le piattaforme europee di accelerazione della progettazione dei materiali, tra cui IEMAP.

- **Progetto PNRR “ROME TECHNOPOLE”**

Sono in corso contatti con il nascente Open Lab “Advanced Materials and Manufacturing” della Flagship 6 di Rome Technopole. IEMAP e Open Lab sono complementari nelle tecnologie di progettazione dei materiali e potrebbero ampliare ciascuno la propria offerta di servizi.

Al progetto Rome Technopole partecipano 7 Università, 4 Enti di Ricerca, Regione Lazio e Comune di Roma, e altri Enti pubblici, 20 Gruppi industriali e Imprese. Il progetto realizza un Ecosistema di innovazione a carattere regionale che alimenterà la filiera di ricerca, formazione e innovazione nell'ambito di alcune direttive tematiche ad alta priorità per il Lazio: transizione energetica, transizione digitale, e salute e biopharma.

<https://sites.google.com/uniroma1.it/rome-technopole/home>

Brevetto:

Processo di lavorazione meccanica di polvere a base di silicio ottenuta da pannelli fotovoltaici per la realizzazione di anodi di batterie a ioni di Litio ad elevata capacità specifica.

Brevetto depositato il 15 settembre 2023 con numero 102023000018996.

<https://industria.enea.it/proprieta-intellettuale-brevetti/brevetti/processo-di-avorazione-eccanica-di-olvere-a-base-di-silicio-ottenuta-da-pannelli-fotovoltaici-per-la-realizzazione-di-anodi-di-batterie-a-ioni-di-litio-ad-elevata-capacita-specifica>

Sito web

- Per il sito web Mission Innovation è terminato l'inserimento della descrizione completa del progetto. E' iniziata una attività di descrizione della piattaforma IEMAP, sia della sua componente centrale di supercalcolo e database e sia di tutti i laboratori che in Italia sono con essa connessi. A breve i risultati principali delle attività svolte nel SAL2 saranno pubblicate sul sito dedicato a Mission Innovation, nella sezione Materials for Energy. Entro la fine del 2023 si pensa di aver incluso sul sito web tutti i risultati del progetto.
- Sono in fase di realizzazione le pagine riservate dedicate a riportare lo stato di funzionamento della piattaforma. Queste pagine riservate saranno dedicate ai laboratori che partecipano allo sviluppo della piattaforma IEMAP e ai revisori del progetto che potranno monitorare lo stato di avanzamento.

Piano di gestione e mitigazione dei rischi

LA	Responsabile	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio
LA1.2	F Palombi (ENEA)	Ritardi nella gestione degli acquisti. Difficoltà nell'integrazione dei sistemi. Basse performance dei codici di calcolo.	ENEA ha disposizione una infrastruttura di supercalcolo. Se dovessero essere dei ritardi nella disponibilità dei materiali o di malfunzionamenti dovuti all'integrazione dei sistemi e del software, si procederà con il riutilizzo di HW e SW già disponibili fino alla risoluzione del problema.
LA1.5	M Mongelli (ENEA)	Ritardi dovuti allo sviluppo dell'ambiente virtuale su cui si appoggia l'interfaccia di accesso al database. Basso numero di utenti disponibili a testare la piattaforma di accesso al DB	Le possibili azioni saranno: coinvolgimento di esperti dell'integrazione dei sistemi di calcolo; organizzazione di sessioni pubbliche e private con ricercatori selezionati.
LA1.8	M Celino (ENEA)	Ritardi nella progettazione del formato dei dati e delle modalità di accesso perché non hanno riscontro positivo con i ricercatori dei laboratori afferenti al progetto. Ritardi nell'acquisizione di competenze e infrastrutture.	Si organizzeranno sessioni con ricercatori selezionati per migliorare il format dati e le modalità di accesso alla piattaforma. Si utilizzeranno per il tempo necessario infrastrutture già presenti.
LA1.20	F Buonocore (ENEA)	Ritardi perché il workflow non ha l'efficienza prevista. I risultati scientifici sul materiale di riferimento non sono attendibili.	Si procederà con la progettazione di workflow semplificati ed eventualmente alcuni Task verranno parzialmente effettuati non automaticamente.

LA	Responsabile	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio
LA2.1	Moreno (ENEA)	Ritardi per la gestione, aumento dei costi di attrezzature e materiali	Ci si è concentrati sul disegno e sulla progettazione (CAD) complessiva del sistema automatizzato che integra la sintesi e la caratterizzazione elettrochimica in situ. Rispetto alla previsione iniziale di procedere sequenzialmente attraverso la sintesi e la successiva caratterizzazione dei materiali.
LA2.2, LA2.3	Moreno	Ritardi per la gestione, ritardi nei tempi di consegna di strumenti e materiali, mancata presa di servizio	Dati i ritardi nell'assunzione delle risorse di personale da parte di ENEA è proseguita la progettazione

		<p>del personale previsto per l'attività, in particolare 2 assegni di ricerca. I tempi di consegna di alcuni sottosistemi sono stati molto lunghi (1 anno per la flussimetria digitale)</p>	<p>del sistema, in forma di disegni AutoCAD.</p> <p>Si è deciso di prolungare la fase di progettazione con benefici per il progetto ed una migliore definizione delle specifiche. Sono iniziati i primi test di deposizione di materiali catodici standard su sistemi di sputtering già presenti in ENEA per la definizione dei benchmark ed un miglioramento della progettazione</p>
--	--	---	---

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA2.5, 2.7 Maria Lucia Protopapa (ENEA)	<p>1. Malfunzionamento di strumenti analitici e/o apparecchiature</p> <p>2. Ritardo nel conseguimento dei risultati sperimentali</p> <p>3. Variabilità dei risultati conseguiti (granulometria e composizione della polvere a base silicio) a seconda della particolare struttura compositiva del pannello fotovoltaico di partenza</p> <p>4. Scarsa stabilità meccanica o efficienza dell'anodo realizzato con la polvere a base silicio recuperata dai pannelli fotovoltaici a fine vita. Decrescita della capacità specifica con il progredire del numero di cicli di carica/scarica</p>	<p>1. Attivazione di collaborazioni interne per condividere temporaneamente la strumentazione necessaria</p> <p>2. Organizzazione di riunioni periodiche al fine di garantire che i risultati siano conseguiti per tempo, anche attraverso l'impiego di approcci e soluzioni differenti, e finalizzate all'aggiornamento dei rischi che emergono nel corso del progetto.</p>	<p>Messa a punto di soluzioni per la standardizzazione della composizione e granulometria della polvere di silicio partendo da pannelli fotovoltaici aventi differente struttura compositiva. Una soluzione consisterebbe nella delaminazione termo-mecanica del pannello per eliminare il backsheet.</p> <p>Ottimizzazione della composizione del materiale anodico variando le percentuali della polvere a base silicio, del legante polimerico e del carbone nanometrico.</p>

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA2.4, 2.6, 2.8 G.B. Appetecchi (ENEA)	<p>Le attività pianificate nelle LA2.4, LA2.6 e LA2.8 sono strettamente correlate (le loro estensioni temporali sono parzialmente sovrapposte) ed operano in continuo feed-back.</p> <p>Vi sono stati ritardi riguardo acquisto/consegna di reagenti chimici (LA2.4) che, tuttavia, non hanno impedito la sottomissione dei Deliverable D2.5 e D2.7. Inoltre, si è verificato un ritardo riguardo l'installazione di un calorimetro per analisi termica. Questo non dovrebbe, tuttavia, causare ritardi nella sottomissione dei Deliverable dovuto al mese 36 (maggio 2024). Infine, ulteriori ritardi potrebbero essere dovuti a malfunzionamento strumentazione.</p>	Attivazione di collaborazioni interne al fine di consentire l'approvvigionamento dei materiali richiesti e l'utilizzo di strumentazione (presso laboratori esterni) per l'esecuzione delle attività previste.	Sono state attivate di collaborazioni interne al fine di consentire l'approvvigionamento dei materiali richiesti. Attivazione di collaborazioni interne per consentire l'esecuzione dei test pianificati.

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA2.10, 2.11, 2.12 D. Fontana (ENEA)	<p>Le LA 2.10-2.12 sono strettamente connesse sia tecnicamente che cronologicamente. Il verificarsi di un problema su una, comporta a cascata problemi sugli sviluppi delle altre.</p> <p>Possibili rischi sono:</p> <ol style="list-style-type: none"> Ritardo nell'acquisto/consegna/installazione 	Attivazione di collaborazioni interne per condividere temporaneamente la strumentazione e le attrezzature necessarie per svolgere le attività sperimentali previste;	Eventuali ritardi dovuti ai rischi 1. e 2., generano il rischio 3: per correggerlo verranno eseguiti test sperimentali e relative analisi di laboratorio mediante tecniche complementari utilizzando

	<p>di strumentazione e/o materiale consumabile</p> <p>2. Malfunzionamento di strumenti analitici e/o apparecchiature</p> <p>3. Ritardo nel conseguimento dei risultati sperimentali dovuto ai punti 1. e 2.</p>	<p>Organizzazione di riunioni periodiche al fine di garantire che i risultati siano conseguiti per tempo, anche attraverso l'impiego di approcci differenti, e finalizzate all'aggiornamento dei rischi che emergono nel corso del progetto.</p>	<p>temporaneamente (fino alla risoluzione dei problemi insorti) strumentazione già presente in ENEA tramite collaborazioni interne.</p>
--	---	--	---

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA3.1 Mariasole Di Carli (ENEA)	Carenza personale richiesto. Assegno di ricerca biennale per modellistica FEM – non assegnato 50.000 €	Modificare/semplicificare le procedure di reperimento	Essendo alla fine del secondo anno non vi sono interventi correttivi
LA3.2 Mariasole Di Carli (ENEA)	Carenza personale richiesto. Assegno di ricerca biennale caratterizzazione chimico-fisica e design statistico - non assegnato 50.000 € Assegno di ricerca biennale per la produzione e le implementazioni hardware e software sulla macchina - non assegnato 50.000 €	Modificare/semplicificare le procedure di reperimento	Chiamate dirette e non tramite concorsi

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA4.1,2,3 Lucia V. Mercaldo (ENEA)	Nella LA4.1 non è stato possibile l'acquisto della nuova attrezzatura prevista nel capitolo per ritardi nella messa a disposizione del necessario finanziamento. Nella LA4.2 ci sono stati ritardi nella partenza dell'assegno di ricerca e nell'acquisizione della nuova attrezzatura per i tempi di	<p>LA4.1. L'uso di nuova attrezzatura fin dall'inizio era stato previsto solo in un'ultima fase del lavoro nella presente LA. Si è riprogrammata l'attività in modo da utilizzare solo attrezzatura già disponibile nei laboratori.</p> <p>LA4.2. Si è riprogrammata l'attività</p>	<p>LA4.1. Le attività sono state riprogrammate in modo da fare uso di sola attrezzatura già disponibile.</p> <p>LA4.2. Le attività sono state riprogrammate in modo da fare uso di sola attrezzatura già disponibile.</p>

	<p>consegna dilatati a causa delle difficoltà nelle catene di approvvigionamento di componenti nel settore dell'elettronica.</p> <p>Nella LA4.3 potrebbero esserci ulteriori ritardi nella fornitura di attrezzatura, potrebbe rendersi necessaria la manutenzione straordinaria di alcune delle attrezzature di laboratorio per malfunzionamenti. Inoltre, le proprietà dei materiali in fase di sviluppo potrebbero risultare non ottimali per l'applicazione in celle solari. Ancora, potrebbero esserci ritardi o difficoltà tecniche a lavorare in feedback con la piattaforma IEMAP sviluppata nel WP1.</p>	<p>in modo da utilizzare attrezzatura già disponibile nei laboratori, con costi di esercizio aggiuntivi e maggiore impegno di personale interno.</p> <p>LA4.3. I materiali e le soluzioni tecnologiche da indagare sono vari. Gli effetti di ritardi di fornitura o di malfunzionamento di impianti potranno essere mitigati con un'attenta programmazione periodica dei test sperimentali in modo da ottimizzare l'utilizzo dei materiali e delle attrezzature disponibili. Lavorando con più materiali e metodi, si potrà valutare di alternarli/sostituirli in caso di difficoltà o se le proprietà dovessero risultare non idonee.</p> <p>Per la piattaforma IEMAP, in caso di ritardi e/o difficoltà, si procederà in maniera pseudo-tradizionale continuando comunque a fornire supporto.</p>	<p>LA4.3. Costante aggiornamento della programmazione delle attività sperimentali in base allo stato delle attrezzature e ai risultati in corso d'opera, eventualmente focalizzandosi sulle sole tecniche e architetture di cella più promettenti. In caso di ritardi o difficoltà tecniche a lavorare in feedback con la piattaforma IEMAP si procederà in maniera pseudo-tradizionale.</p>
--	---	---	---

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA4.4,5,6 Marco Tammaro (ENEA)	<p>Le LA 4.4-4.6 sono strettamente connesse sia tecnicamente che cronologicamente. Il verificarsi di un problema su una, comporta a cascata problemi sugli sviluppi delle altre. Possibili rischi sono:</p> <ol style="list-style-type: none"> Ritardo nell'acquisto/consegna/installazione 	<ul style="list-style-type: none"> Attivazione di collaborazioni interne per condividere temporaneamente la strumentazione necessaria. 	<ul style="list-style-type: none"> Velocizzare il raggiungimento degli obiettivi tramite attivazione di consulenza esterna

	<p>di strumentazione e/o materiale consumabile</p> <p>2. Malfunzionamento di strumenti analitici e/o apparecchiature. Ritardo nella messa a punto del prototipo.</p> <p>3. Ritardo nel conseguimento dei risultati sperimentali dovuto ai punti 1. e 2.</p>	<p>collaborazioni interne e/o esterne per accelerare la messa a punto del prototipo.</p> <p>Organizzazione di riunioni periodiche al fine di garantire che i risultati siano conseguiti per tempo e finalizzate all'aggiornamento dei rischi che emergono nel corso del progetto.</p>	Ridurre il numero di esperimenti tenendo conto solo dei requisiti minimi necessari allo svolgimento della sperimentazione
--	---	---	---

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA3.4,5,6 Siracusano Stefania (CNR)	<p>Nella LA3.4 ritardi negli acquisti.</p> <p>Nella LA3.5 i rischi più rilevanti possono essere cattive prestazioni e bassa efficienza in cella singola per l'uso di catalizzatori a base di metalli non nobili e bassi carichi di metalli nobili o da una cattiva deposizione.</p> <p>Nella LA3.6 i rischi più rilevanti possono essere cattive stabilità per gli assemblati (MEAs) per l'uso di catalizzatori a base di metalli non nobili o a basso contenuto di metalli nobili o per cattiva deposizione.</p>	<p>LA3.4. Le attività sono state eseguite anche con minori costi di esercizio ed è stato investito su più personale per cui sono stati spostati alcuni costi di esercizio su personale.</p> <p>LA3.5. Questo rischio potrà essere mitigato con l'utilizzo di carichi leggermente superiori di catalizzatori cercando di rimanere sempre al di sotto dello stato dell'arte, utilizzando sistemi di deposizione automatizzati al fine di ottenere in tempi rapidi un coating più omogeneo e uniforme.</p> <p>LA3.6. Questo rischio potrà essere mitigato con l'utilizzo di carichi leggermente superiori di catalizzatori cercando di rimanere sempre al di sotto dello stato dell'arte, utilizzando sistemi di deposizione</p>	<p>LA3.4 Le attività sono state eseguite con minori costi di esercizio</p> <p>LA3.5. Un intervento correttivo potrà essere l'utilizzo di carichi leggermente superiori di catalizzatore cercando di rimanere sempre al di sotto dello stato dell'arte e ottimizzare i parametri del sistema automatizzato per ottenere deposizioni migliori.</p> <p>LA3.6. Un intervento correttivo potrà essere l'utilizzo di carichi leggermente superiori di catalizzatore cercando di rimanere sempre al di sotto dello stato dell'arte e ottimizzare i parametri del sistema automatizzato per ottenere deposizioni migliori.</p>

		automatizzati al fine di ottenere in tempi rapidi un coating più omogeneo e uniforme.	
--	--	---	--

LA3.7,8,9 Briguglio Nicola (CNR)	<p>LA3.7. Ritardi negli acquisti</p> <p>LA 3.8. (1) Eventuali ritardi nell'acquisizione di componenti per i test su cella singola.</p> <p>LA 3.8. (2)Raggiungere gli obiettivi di performance, efficienza e stabilità su MEA di larga area.</p> <p>LA3.9. (1)Eventuali ritardi nell'acquisizione di componenti per lo stack.</p> <p>LA 3.9.(2) Ottenere un comportamento stabile nel tempo del dispositivo.</p>	<p>LA3.7. Le attività sono state eseguite anche con minori costi di esercizio ed è stato investito su più personale per cui sono stati spostati alcuni costi di esercizio su personale.</p> <p>LA 3.8.(1) Ordinare i componenti il prima possibile.</p> <p>LA 3.8. (2)Questo rischio sarà mitigato dal fatto che questi obiettivi sono sati già raggiunti parzialmente su piccolo MEA sotto certe condizioni operative.</p> <p>LA 3.9. (1)Ordinare i componenti il prima possibile.</p> <p>LA 3.9. (2) Test in laboratorio su short stack usando profili simulati per valutare il comportamento dinamico ed individuare le criticità.</p>	<p>LA3.7. Le attività sono state eseguite anche con minori costi di esercizio ed è stato investito di più su personale.</p> <p>LA 3.8. (1) Verranno valutate delle alternative in funzione dei materiali mancanti.</p> <p>LA 3.8. (2) Saranno eseguiti degli studi finalizzati ad individuare i fattori di scale up che hanno determinato il rischio.</p> <p>LA3.9. (1). Verranno valutate delle alternative in funzione dei materiali mancanti.</p> <p>LA3.9. (2). Saranno condotti degli studi finalizzati a interpretare i fattori che hanno determinato le problematiche e le possibili soluzioni da adottare.</p>
--	---	---	--

LA3.10 Liotta Leonarda F. (CNR)	Eventuali ritardi nella realizzazione di semicelle catodo-elettrolita e nell'effettuare le misure EIS in presenza di CO ₂ a causa di problemi all'interfaccia elettrodo-elettrolita.	Verranno predisposti dei tests appositi di laboratorio al fine di ottimizzare le procedure di densificazione dei materiali elettrolitici e di deposizione delle polveri di perovskiti al fine di ottenere una semicella stabile termicamente e meccanicamente e dell'appropriata porosità	
---------------------------------------	---	---	--

		per essere permeabile alla diffusione della CO ₂	
--	--	---	--

LA3.11,12,13 Barison Simona, Boldrini Stefano (CNR)	LA3.11 Attività completata nei tempi previsti. LA3.12 e 3.13 - Eventuali ritardi nell'acquisizione di parti delle stazioni dedicate alla sinterizzazione. - Difficoltà di densificazione degli elettroliti selezionati con le tecniche proposte. - Possibili difficoltà nell'applicazione/cofiring di elettrodi e elettroliti.	- Pezzi già acquistati/ordinati durante il primo anno di attività. - Nel primo anno del progetto sono state appositamente individuate due tecniche di sinterizzazione che sfruttano approcci radicalmente differenti, in modo da minimizzare il rischio che entrambe incontrino problemi di densificazione non superabili. - Uno degli elettrodi potrà essere rimpiazzato da una formulazione metallica in pasta per permettere di caratterizzare comunque il resto dei componenti della cella.	
--	--	---	--

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA4.10,11,12 Mordini Alessandro, Sanson Alessandra (CNR)	LA4.10: Eventuali guasti alle parti meccaniche e funzionali delle strumentazioni di processo. LA4.11: Cattivo assorbimento o caratteristiche non ottimali dell'interfaccia sensibilizzatore/semiconduttore; problemi di aggregazione o eccessiva ricombinazione della carica fotogenerata. LA4.12: Difficoltà nel valutare la stabilità dei dispositivi all'aria aperta. Proprietà spettroscopiche ed elettrochimiche dei coloranti non rispondenti alle aspettative.	LA4.10: Approvvigionamento dei componenti principali ed a maggiore rischio. LA4.11: ottimizzazione del loading dei coloranti sul semiconduttore; utilizzo di co-adsorbenti di varia natura per modificare la proprietà dell'interfaccia. LA4.12: Valutazione della stabilità dei dispositivi in condizioni ambientali (temperatura e umidità) simulate. Modifica delle strutture	LA4.10 accordi di collaborazione con istituti CNR, altri Enti o Università in cui le strumentazioni sono presenti. LA4.11: modifica del gruppo ancorante del fotosensibilizzatore per migliorare l'interfaccia con il semiconduttore; inserimento di catene alchiliche nella struttura del fotosensibilizzatore per ridurre i fenomeni di aggregazione e ricombinazione.

		<p>inizialmente selezionate in modo da calibrare le proprietà spettro-elettrochimiche in vista dell'applicazione desiderata.</p>	<p>LA4.12: Valutazione della stabilità tramite test di invecchiamento accelerati in laboratorio. Introduzione/sostituzione di precisi gruppi funzionali nelle strutture con proprietà spettroscopiche e/o elettrochimiche non idonee per la loro modulazione fine in base all'applicazione desiderata.</p>
--	--	--	--

LA4.13,14,15 Di Carlo Aldo (CNR)	<p>Nella LA4.13 si sono presentati dei ritardi negli acquisti</p> <p>LA 4.14: la connessione elettrica diretta presenta problemi di compatibilità dei processi di fabbricazione tra la cella fotovoltaica e il sistema di accumulo</p> <p>LA 4.15: per la realizzazione di dispositivi test, non è possibile utilizzare una sola tecnica di deposizione per i materiali individuati</p>	<p>LA4.13: Le attività sono state eseguite anche con minori costi di esercizio ed è stato investito su più personale per cui sono stati spostati alcuni costi di esercizio su personale.</p> <p>LA4.14: al fine di mitigare questo rischio verranno utilizzate due approcci alternativi. Il primo, già indicato nel progetto, sarà quello di realizzare i due sistemi indipendentemente e poi unirli meccanicamente ed elettricamente per la realizzazione del sistema a 3 terminali. Il secondo approccio riguarda la rivisitazione del processo di fabbricazione e lo sviluppo di un processo compatibile. In particolare saranno investigati processi a bassa temperatura.</p> <p>LA4.15: Al fine di rendere compatibile la tecnica di deposizione con i materiali ottimali per la realizzazione dei sistemi fotovoltaico/accumulo a 3 terminali verranno investigati processi di stampa alternativi quali spin coating, blade coating</p>	
--	---	---	--

		a slot-die. Ad ogni materiale verrà associata la tecnica di stampa più adeguata.	
--	--	--	--

LA4.16,17,18 Rampino Stefano (CNR)	LA4.16 – Attività completata nei tempi e nei costi previsti. LA4.17 -Eventuali ritardi nell'acquisizione di dispositivi di accumulo commerciali da testare a causa dell'attuale "shortage" di materie prime collegate al settore automotive. LA4.18 – Eventuali ritardi nella realizzazione dei dispositivi completi (PV+Accumulo) nelle LA4.13 e LA4.15 che ritarderebbero i test dei sistemi ibridi.	LA4.17 Ordinare i componenti a rischio ritardo il prima possibile. LA4.18 Verranno predisposti dei test appositi che possano integrare dispositivi non completi prodotti nelle LA4.13 e 4.15 (ad es. dispositivi PV prodotti nel progetto integrati con dispositivi di accumulo disponibili commercialmente, o viceversa).	
---	--	---	--

LA	Responsabile	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio
LA1.10-11-12	LIBERATO MANNA (IIT)	Problemi nel trovare un postdoc a causa del ritardato arrivo del finanziamento. Inoltre, il candidato ha iniziato il suo contratto a Settembre 2022	Parte dell'attività è stata portata avanti da staff collaboratore già presente all'interno di IIT (con ruoli di PhD o Fellow student).
LA1.13-14-15	LIBERATO MANNA (IIT)	Ritardata assunzione dei postdoc, a causa del ritardato arrivo del finanziamento e delle procedure burocratiche associate al processo di rilascio del visto.	Parte dell'attività è stata portata avanti da staff collaboratore già presente all'interno di IIT (con ruoli di PhD o Fellow student). L'IIT ha aperto il prima possibile le call e completato le procedure di selezione e al momento sta seguendo e sollecitando i vari uffici affinché per i ricercatori extracomunitari i visti vengano rilasciati il più presto possibile.
LA1.16-17-18	LIBERATO MANNA (IIT)	Problemi nel trovare un postdoc a causa del ritardato arrivo del finanziamento. Inoltre, il candidato ha iniziato il suo contratto ad Aprile	Parte dell'attività è stata portata avanti da staff collaboratore già presente all'interno di IIT (con ruoli di PhD o Fellow student). L'IIT ha aperto il prima possibile le call e completato le procedure di selezione e al momento sta seguendo

		2023 a causa di ritardi nel rilascio del visto.	e sollecitando i vari uffici affinché per i ricercatori extracomunitari i visti vengano rilasciati il più presto possibile.
--	--	---	---

LA	Descrizione del rischio (per esempio ritardi, costi, prestazioni)	Azioni per mitigare il rischio	Possibili interventi correttivi se il rischio si realizza
LA4.8,9 Giovanni Abagnale (RSE)	<p>LA4.8: Il rischio maggiore per questa linea d'attività è rappresentato da eventuali guasti che potrebbero esserci sul reattore epitassiale che è l'apparecchiatura cruciale nello sviluppo di strutture epitassiali</p> <p>LA4.9: Il rischio maggiore per questa linea di attività è la non realizzazione di un dispositivo che costituisce il target finale del programma di ricerca, a causa del non raggiungimento degli obiettivi indicati nelle linee precedenti</p>	<p>LA4.8: Pianificazione attività manutentiva ordinaria e straordinaria preventiva.</p> <p>LA4.9: Allo stato attuale per minimizzare il rischio qui di lato descritto è cruciale rispettare le tempistiche previste e raggiungere gli obiettivi indicati nella LA 4.8.</p>	<p>LA4.8: In caso di guasto severo del reattore epitassiale si richiederà un intervento urgente e straordinario dei tecnici dell'azienda produttrice dell'apparecchiatura</p> <p>LA4.9: Collaborazioni esterne per la realizzazione del dispositivo</p>

Giustificazione dei costi del personale di alcune LA

Come richiesto nella Relazione di Valutazione sullo stato di avanzamento dei lavori al termine del primo anno (SAL1), si riportano i giustificativi delle spese di personale per le LA1.14, LA1.15, LA2.5, LA2.7, LA4.5 e LA4.6.

LA 1.14 (Mese inizio: 13 Mese fine: 24) e LA 1.15 (Mese inizio: 25 Mese fine: 36)

Le LA1.14 e le LA1.15 prevedono lo sviluppo di nanocristalli di semiconduttori III-V (LA1.14) e di alogenuri metallici non basati su metalli tossici (LA1.15), nonché la loro validazione in dispositivi fotovoltaici prototipo. L'attività coinvolge non solo l'identificazione delle migliori procedure di sintesi, ma anche studi di superficie, di trattamenti post sintesi, di analisi delle loro proprietà ottiche di trasporto di carica e di fabbricazione di dispositivi. Al fine di espletare al meglio queste attività, è necessario assumere diverse figure professionali di post-doc che possano esplorare diverse strategie sintetiche (e l'ampio spettro di parametri di sintesi possibile) per ottenere i nanocristalli target. Inoltre sono richieste figure professionali in grado di realizzare una caratterizzazione avanzata (strutturale, chimica, di superficie, fotofisica e di proprietà di trasporto) per poter definire se i nanocristalli esibiscono le caratteristiche ottimali per l'utilizzo in dispositivi. Inoltre, dato l'elevato numero di sintesi i costi di esercizio relativi ai reagenti chimici (precursori per i sistemi III-V, agenti riducenti e additivi) alle varie analisi avanzate (composizionali, strutturali, ottiche, di superficie) e ai vari materiali di laboratorio (vetreria, plasticheria, gas, griglie per microscopia, materiali per celle solari, componentistica ottica) saranno importanti.

LA 2.5 (Mese inizio: 1 Mese fine: 12, prorogato a 18) – resp. ENEA

Nella LA 2.5 la polvere a base silicio viene ricavata da differenti tipologie di pannelli fotovoltaici mediante pirolisi e carbonizzazione, con e senza la preventiva delaminazione delle componenti del pannello per l'asportazione del *backsheet*. 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 [Rahman et al., 2021, *End-of-Life Photovoltaic Recycled Silicon: A Sustainable Circular Materials Source for Electronic Industries. Adv. Energy Sustainability Res. 2100081*. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100081>]). 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. Inoltre la composizione chimica e la granulometria della polvere di silicio ottenuta da carbonizzazione e da pirolisi deve essere 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 (pirolisi/carbonizzazione) contiene i residui della combustione del *backsheet* e dal momento che quest'ultimo può essere di differenti tipologie, la formulazione chimica della polvere può variare a seconda della tipologia di pannelli trattati. 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 i processi di pirolisi e carbonizzazione saranno applicati ai pannelli con e senza l'asportazione del *backsheet*. Inoltre, dal momento che i pannelli dismessi sono attualmente privi di etichettatura relativa alla loro composizione chimica, risulta necessario determinare la loro struttura prima del trattamento termico in modo da poter poi correlare le caratteristiche chimico-fisiche della polvere di silicio ricavata alla particolare tipologia del pannello di partenza. Sempre nella LA 2.5 le polveri ottenute a partire da differenti tipologie di pannelli, mediante carbonizzazione e pirolisi, con e senza la preventiva asportazione del *backsheet*, verranno processate per ottenere la polvere con le caratteristiche idonee per il suo utilizzo come materiale anodico. Per il raggiungimento di tali obiettivi sono richieste le seguenti ore uomo per le attività di seguito elencate:

1. Prelievo di campioni da differenti tipologie di pannelli PV da trattare mediante pirolisi e carbonizzazione (100 ore di personale tecnico)
2. Osservazione in *cross-section* al microscopio ottico della struttura dei campioni prelevati per individuare il numero di strati costituenti (100 ore di personale tecnico)
3. Delaminazione chimico-meccanica dei campioni prelevati dai pannelli PV per ottenere i singoli strati costituenti da analizzare (100 ore di personale tecnico)
4. Analisi dei singoli strati mediante XRD (300 ore di un ricercatore di profilo medio), Raman (300 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), FTIR (300 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), analisi termiche (75 ore di un ricercatore di profilo medio), SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 20 ore di un tecnico)
5. Asportazione del *backsheet* mediante solventi organici o acquosi (200 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico)
6. Pirolisi e carbonizzazione dei pannelli con e senza la preventiva asportazione del *backsheet* (350 ore di personale tecnico)
7. Lavorazione della polvere di silicio residua proveniente dai trattamenti termici per ottenere la polvere submicrometrica priva delle componenti ossidate (300 ore di personale tecnico)
8. Trattamenti chimici per eliminare le fasi ossidate e caratterizzazioni post-trattamento (243 ore di un ricercatore di profilo medio e 130 ore di personale tecnico)
9. Caratterizzazione delle polveri ottenute nelle diverse fasi del processo mediante XRD (300 ore di un ricercatore di profilo medio), Raman (300 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), FTIR (300 ore di un ricercatore di profilo medio più 200 ore di un tecnico), analisi termiche (75 ore di un ricercatore di profilo medio), SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 20 ore di un tecnico), analisi BET (20 ore di un tecnico), misure di granulometria mediante DLS (20 ore di un tecnico), XRF (75 ore di un ricercatore di profilo medio e 39 ore di un tecnico)
10. Ottimizzazione della resa del processo di lavorazione della polvere a base silicio: prove preliminari di trattamento degli scarti di lavorazione provenienti da pannelli fotovoltaici a fine vita ed utilizzo del prodotto ottenuto per l'infiltrazione ad alta temperatura di preforme porose di carburo di silicio (500 ore di un ricercatore di profilo medio e 79 ore di un tecnico)
11. Caratterizzazione dei compositi ottenuti dall'infiltrazione di preforme di SiC mediante analisi SEM-EDS e determinazione delle proprietà meccaniche (MOR, E)(63 ore di un ricercatore di profilo alto, 543 ore di un ricercatore di profilo medio)

In sintesi, il costo di personale della LA2.5 appare più elevato rispetto alle altre LA, ma congruo, poiché i processi e la caratterizzazione dei materiali necessitano di un ampio spettro di investigazioni per la ottimizzazione del materiale sviluppato.

LA 2.7 (Mese inizio: 13 Mese fine: 24) – resp. ENEA

Si proseguirà con l'ottimizzazione del processo di lavorazione delle polveri di silicio ottenute da pannelli differenti, mediante carbonizzazione e pirolisi, con e senza la preventiva asportazione del *backsheet*. In particolare le polveri di silicio ottenute dai pannelli a fine vita saranno opportunamente processate mediante setacciatura e macinazione (*ball-milling*) e saranno ottimizzati i parametri di processo (dimensione delle maglie dei setacci, durata dei round di macinazione, temperatura durante la macinazione, reagenti di un eventuale processo di purificazione) al fine di ottenere una polvere ad elevata percentuale di silicio (>85%), carbonio ed altri metalli (Al, Ag, Cu). La polvere verrà caratterizzata con differenti tecniche diagnostiche. La polvere di silicio, dopo macinazione e analisi chimico-fisiche, sarà mescolata insieme ad un conduttore elettronico (carbone) e un legante polimerico, aventi lo scopo di garantire, rispettivamente, conduzione elettronica e stabilità meccanica all'elettrodo. Tale miscela sarà dispersa in opportuno solvente e depositata

su un foglio di rame (avente la funzione di portacorrente). Dopo la rimozione del solvente ed essiccazione, l'elettrodo (in forma di nastro) sarà caratterizzato da un punto di vista morfologico (analisi SEM e porosimetria) ed elettrochimico (voltammetria, impedenza e cicli di carica/scarica in celle elettrochimiche) al fine di valutarne le prestazioni. Le frazioni più grossolane della polvere di Si recuperata dai pannelli fotovoltaici verranno 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 e si ottengono normalmente tramite infiltrazione di preforme porose di SiC o C-SiC con silicio liquido. Questo processo richiede però un grado di purezza del silicio prossimo al 99%. Nel caso non fosse possibile ottenere questo grado di purezza nella frazione grossolana anche in base ad una valutazione di sostenibilità economica del processo di purificazione di questa frazione, si valuterà di utilizzarla per ottenere un'altra tipologia di materiale ceramico. In particolare 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 cercherà di ottenere compositi tialite/mullite a partire dalle polveri a granulometria grossolana mediante ossidazione termica in aria.

Per il raggiungimento di tali obiettivi sono richieste le seguenti ore uomo per le attività di seguito elencate:

- Analisi composizionale delle polveri di silicio ottenute durante le diverse fasi della lavorazione e test di ripetibilità del processo. Le polveri ottenute verranno caratterizzate mediante XRD (400 ore di un ricercatore di profilo medio), Raman (400 ore di un ricercatore di profilo medio più 300 ore di un tecnico), FTIR (550 ore di un ricercatore di profilo medio più 300 ore di un tecnico), analisi termiche (400 ore di un ricercatore di profilo medio), SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 170 ore di un tecnico), analisi BET (200 ore di un tecnico), misure di granulometria mediante DLS (600 ore di un tecnico), XRF ed ICP (550 ore di un ricercatore di profilo medio e 600 ore di un tecnico)
- Realizzazione dell'anodo con la polvere di silicio e ottimizzazione delle percentuali del carbonio, del legante polimerico e del solvente per garantire buone proprietà elettriche e stabilità dell'anodo (159 ore di personale tecnico).
- Caratterizzazione morfologica ed elettrochimica dell'anodo rispettivamente mediante analisi SEM/EDS (25 ore di un ricercatore di profilo medio e 20 ore di un tecnico) e misure di voltammetria, impedenza e cicli di carica/scarica in celle elettrochimiche (393 ore di un ricercatore di profilo medio)
- Valutazione dell'utilizzo della frazione grossolana contenente silicio per la realizzazione di compositi Si-SiC, (300 ore di un ricercatore di profilo medio, 10 ore di un tecnico, 20 ore di un ricercatore di profilo alto).
- Valutazione dell'utilizzo della frazione grossolana contenente silicio per la realizzazione di materiali a base di tialite/mullite (400 ore di un ricercatore di profilo medio e 30 ore di un tecnico, 20 ore di un ricercatore di profilo alto).
- Caratterizzazione microstrutturale dei materiali ottenuti con la frazione grossolana contenente silicio (343 ore di un ricercatore di profilo medio, 39 ore di un tecnico, 23 ore di un ricercatore di profilo alto).

In sintesi, il costo di personale della LA2.7 appare più elevato rispetto alle altre LA, ma congruo, poiché i processi e la caratterizzazione dei materiali necessitano di un ampio spettro di investigazioni per la ottimizzazione del materiale sviluppato.

LA 4.5 (Mese inizio: 13 Mese fine: 24) e LA 4.6 (Mese inizio: 25 Mese fine: 36) e – resp. ENEA

La LA4.6 presenta un costo del Personale di € 113.350, la LA4.5 di € 122.428. Di seguito si riportano in dettaglio le descrizioni delle attività, sperimentali e non, da cui si evince il contributo significativo in termini di ore-uomo richiesto.

Le LA4.5 e LA4.6 prevedono le attività sperimentali successive alla realizzazione del prototipo (acquisito in LA4.4), ovvero quelle da eseguire sul prototipo stesso, e prove in laboratorio con l'altra strumentazione acquisita.

La LA4.5 è finalizzata all'ottimizzazione dei parametri del processo di recupero di materie prime seconde dai rifiuti fotovoltaici. I parametri di processo potrebbero in linea di principio dipendere dalla particolare combinazione dei materiali costituenti i pannelli, che sono di diverse tipologie. I parametri di processo verranno quindi testati su almeno due tipologie di pannelli in commercio.

Risulta inoltre di estrema utilità riconoscere presso tali impianti la tipologia di pannello in maniera semplice e rapida per poter utilizzare specifici parametri di processo in un'ottica di riduzione degli sprechi energetici senza inficiare l'efficacia del trattamento. L'ENEA ha messo a punto, a livello di laboratorio (TRL 3), una metodologia basata sulla spettroscopia IR in grado di riconoscere struttura e composizione del pannello impiegando strumentazione portatile. La metodologia sviluppata verrà testata su una gamma di tipologie di pannelli PV a base silicio per arrivare a stilare un protocollo di facile utilizzo presso gli impianti di trattamento (TRL 5-6), puntando sempre più ad una automatizzazione e integrazione della tecnologia di riconoscimento della struttura dei pannelli fotovoltaici negli impianti di trattamento. Questo consentirà di creare un database, a valle di un processo di elaborazione, che potrà associare la caratterizzazione dei pannelli con i parametri di processo per il loro trattamento.

Inoltre, a valle del processo di trattamento proposto, verrà investigata la fattibilità di possibili trattamenti utili a estrarre dalle componenti separate la parte valorizzabile. I materiali così ottenuti saranno caratterizzati impiegando diverse tecniche analitiche (spettroscopia ottica vibrazionale, analisi termiche, microscopia elettronica a scansione con microanalisi, diffrazione a raggi X) al fine di studiarne le proprietà chimiche e micro-strutturali. Si punterà in particolare a investigare tecniche di analisi rapide e a basso costo, in grado di essere integrate negli impianti di trattamento dei pannelli a fine vita per fornire informazioni circa la qualità delle materie prime seconde estratte.

Infine si procederà alla stesura del relativo Deliverable.

Nella LA4.6 si proseguiranno e si concluderanno le attività sperimentali iniziate nella LA 4.5, focalizzando l'attenzione sull'ottimizzazione dei processi in chiave di futura implementazione industriale.

Quindi si eseguirà l'elaborazione dei dati sperimentali finalizzata all'implementazione per un trattamento in continuo dei rifiuti fotovoltaici e che tenga conto delle caratteristiche peculiari degli oggetti trattati. In tale elaborazione verranno privilegiati i parametri di processo legati al potenziale sviluppo industriale del metodo, con particolare attenzione agli aspetti legati all'automazione del trattamento.

Infine, nella LA4.6 verrà data particolare attenzione alla divulgazione scientifica dei risultati conseguiti mediante la produzione di lavori scientifici e la partecipazione ad eventi, nazionali ed internazionali. Il target dell'attività di divulgazione non comprenderà solo il mondo accademico e della ricerca, ma anche quello degli imprenditori e decisori politici, per sensibilizzare la società tutta circa l'importanza di instaurare buone pratiche di smaltimento e riciclo sostenibile, mediante la diffusione sul territorio, in particolare su scala locale, di impianti a basso impatto ambientale per il recupero delle materie prime seconde. Infine si procederà alla stesura del relativo Deliverable.

Allegato: SCHEDE ECONOMICHE DI RENDICONTO