

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D2.11 - Interazione del laboratorio/testing automatizzabile per la preparazione dei materiali anodici con la piattaforma computazionale

Autori in ordine alfabetico: G. B. Appetecchi, E. Burresi, L. Capodiecì, D. Carbone, A. Fiore, B. Palazzo,
M. Palmisano, E. Pesce, M. L. Protopapa, M. Schioppa, N. Taurisano, V. Valenzano



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

D2.11 - Interazione del laboratorio/testing automatizzabile per la preparazione dei materiali anodici con la piattaforma computazionale

In ordine alfabetico: G. B. Appetecchi^b, E. Burresi^c, L. Capodieci^d, D. Carbone^e, A. Fiore^a, B. Palazzo^d, M. Palmisano^a, E. Pesce^a, M. L. Protopapa^a, M. Schioppa^a, N. Taurisano^a, V. Valenzano^a

^aSSPT-EC-RMP

^bTERIN-DEC-ACEL

^cSSPT-TIMAS-CMS

^dSSPT-TIMAS-MCC

^eSSPT-AGROS-IFAL

Dicembre 2025

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: WP2

Linea di attività 2.9: Interazione del laboratorio/testing automatizzabile per la preparazione dei materiali anodici con la piattaforma computazionale

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Maria Lucia Protopapa (ENEA)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti ottenuti	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	7
6	Sintesi delle attività svolte	7
7	Dettaglio delle attività svolte	7
7.1	Ottenimento della polvere a base silicio micrometrica a partire dal pannello PV Sanyo	7
7.2	Caratterizzazione elettrochimica degli anodi realizzati nella LA 2.7 con la polvere PV Sanyo micrometrica	10
7.3	Interazione con la piattaforma IEMAP	12
7.4	Preparazione delle polveri PV Sanyo nanometriche e loro caratterizzazione	13
8	Pubblicazioni scientifiche	14
9	Eventi di disseminazione	15
9.1	Comunicati stampa e giornali	15
9.2	Presentazioni a workshop	15
9.3	Presentazioni ad eventi.....	16
10	Descrizione dei risultati ottenuti	16

Allegato I Caratterizzazione delle polveri nanometriche a base silicio recuperate dal pannello PV Sanyo dismesso

Indice delle figure

Figura 1. Campioni recuperati dal modulo PV Sanyo originale, preliminarmente liberati dal vetro, includono: (a) sezioni del pannello PV con backsheet, (b) sezioni del pannello PV senza backsheet, e (c) solo il backsheet.

Figura 2. Diagramma di flusso del processo di macinazione meccanica e setacciatura applicato alla polvere PV Sanyo_With Backsheet, ottenuta da pannelli fotovoltaici dismessi sottoposti a pirolisi dopo la rimozione del vetro

Figura 3: Immagini delle frazioni scartate durante la prima fase di setacciatura del processo di macinazione e setacciatura applicato a (a) PV Sanyo_With backsheet e (b) PV Sanyo_Without backsheet.

Figura 4. (a) Profilo iniziale tensione-capacità e (b) evoluzione della capacità specifica a diversi regimi di corrente delle celle Li/Si in elettrolita organico LiPF₆-EC-DMC. Temperatura = 20 °C.

Figura 5. File associati al file JSON "Silicon recovered from a dismissed panel"

Figura 6. Prestazioni elettrochimiche degli anodi a base di Si recuperato da pannello PV Sanyo. (a) Evoluzione della capacità specifica, a differenti C-rate, delle celle Li/Si. La temperatura di esercizio è pari a 20 °C. (b) Andamento della capacità specifica in funzione di un prolungato numero di cicli per elettrodi a base di polvere nanometrica PV Sanyo_Without backsheet.

Figura 7. Alcune foto scattate durante gli eventi di divulgazione scientifica delle attività MI IEMAP LA 2.5, 2.7 e 2.9 rivolte al grande pubblico.

1 Risultati attesi

I risultati attesi nell'ambito della linea LA 2.9, intitolata "Interazione del laboratorio/testing automatizzabile per la preparazione dei materiali anodici con la piattaforma computazionale", erano i seguenti:

- Analisi delle proprietà morfologiche, composizionali e microstrutturali delle polveri a base di silicio recuperate da pannelli fotovoltaici (PV) difettosi o a fine vita.
- Inserimento dei dati ottenuti da tali analisi nella piattaforma IEMAP.
- Studio delle migliorie da apportare al processo di produzione delle polveri a base di silicio, con l'obiettivo di ottimizzarne le prestazioni come materiale anodico per batterie agli ioni di litio (LIBs).

L'obiettivo finale della LA 2.9 era quindi l'individuazione dei parametri composizionali e granulometrici ottimali per le polveri a base di silicio, in grado di massimizzarne le prestazioni come materiale anodico.

2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti nell'ambito della LA 2.9 sono stati i seguenti:

- Caratterizzazione delle polveri a base di silicio, ricavate sia dai pannelli fotovoltaici privati del vetro di protezione (*PV Sanyo_With backsheet*), sia da quelli privati sia del vetro che del backsheet (*PV Sanyo_Without backsheet*).
- Realizzazione di anodi per batterie agli ioni di litio (LIBs) utilizzando le polveri ottenute, con relativa caratterizzazione elettrochimica delle semicelle.
- Ottimizzazione delle prestazioni anodiche intervenendo sulla granulometria delle polveri recuperate.
- Inserimento dei dati ottenuti nella piattaforma IEMAP.

Questi risultati offrono significativi vantaggi e prospettive di applicazione per il sistema energetico nazionale. La potenza fotovoltaica installata in Italia è, infatti, in continua crescita e, considerando che la vita media di un pannello fotovoltaico è di circa 25-30 anni, si stima che entro il 2035 ci saranno circa 400.000 tonnellate di pannelli da smaltire. I pannelli dismessi rappresentano una preziosa fonte di materiali, tra cui il silicio, che l'Unione Europea classifica come materiale strategico.

Di conseguenza, il recupero del silicio dai pannelli fotovoltaici a fine vita risulta estremamente vantaggioso, consentendo di reintrodurlo in diverse filiere produttive, come quella delle batterie agli ioni di litio. La tecnologia di recupero e riuso per le LIBs, sviluppata nell'ambito delle linee LA 2.5, 2.7 e 2.9 di MI IEMAP, si distingue per il basso impatto ambientale ed è un esempio concreto di urban mining.

2.1 Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti

Il processo sviluppato permette il riuso del silicio proveniente da pannelli fotovoltaici (PV) a fine vita senza la necessità di ricorrere a processi di purificazione chimica, riducendo così l'impatto ambientale e i costi associati. Questo silicio recuperato è stato impiegato con successo nella fabbricazione di batterie agli ioni di litio (LIBs), mostrando una densità di energia superiore rispetto a quella delle batterie commerciali al primo ciclo di carica e scarica. Inoltre, la tecnologia proposta consente di ridurre significativamente l'uso di grafite negli anodi delle LIBs, un aspetto particolarmente rilevante considerando che la grafite naturale è classificata come materiale strategico dall'Unione Europea.

Il processo sviluppato si distingue dagli altri brevetti esistenti nelle banche dati brevettuali, riguardanti l'estrazione di Si da pannelli fotovoltaici, dal momento che questi ultimi utilizzano trattamenti chimici, in soluzione acida o basica, utili a eliminare le impurezze metalliche e finalizzati alla creazione di porosità necessarie per il processo di litiazione/delitiazione. Il processo, oggetto dell'invenzione [Brevetto ENEA, 2023](#), validato in MI IEMAP su differenti tipologie di pannelli a base silicio, al contrario, non utilizza alcun trattamento chimico ed è da ritenersi a minor impatto ambientale. In particolare, sono stati testati due leganti polimerici in combinazione con la polvere di silicio recuperata e il nano-carbone: CMC e PVDF. L'anodo che impiega come legante CMC presenta una capacità specifica iniziale pari a 4.200 mAhg^{-1} (valore teorico del silicio) mentre l'anodo che impiega come legante il PVDF presenta una capacità specifica iniziale pari a 1.000 mAhg^{-1} . L'utilizzo di CMC assieme al nano-carbone e alla polvere recuperata dai PV dismessi consente non solo di ottenere anodi con capacità specifica oltre dieci volte superiore rispetto a quella delle batterie commerciali, ma offre anche vantaggi in termini di costo e sostenibilità: la CMC è meno costosa del PVDF, consente l'impiego di acqua come solvente per preparare gli elettrodi, anziché solventi ad elevato impatto ambientale, e permette quindi un riciclo degli elettrodi più semplice mediante dissoluzione in acqua.

Lo studio dello stato dell'arte sull'impiego del silicio nelle batterie agli ioni di litio, con un focus particolare sul silicio recuperato dai pannelli fotovoltaici, è stato approfondito nella review realizzata nell'ambito della LA 2.9 MI intitolata *"Silicon as anode material for high energy density lithium-ion batteries: a state-of-the-art survey on challenges and solutions"* di M. L. Protopapa et al., sottomessa alla rivista *peer-reviewed Silicon*.

L'innovazione introdotta nelle linee LA 2.5, 2.7 e 2.9 rispetto allo stato dell'arte è descritta dettagliatamente nell'articolo dal titolo *"Chemically Untreated Recycled Silicon from PV Panels for the Sustainable Production of Li-Ion Battery Anodes"*, sottomesso a *Clean Technologies and Environmental Policy*. Questo articolo illustra i vantaggi e le soluzioni innovative proposte per il riutilizzo delle polveri di silicio ricavate dai pannelli fotovoltaici dismessi, evidenziando l'impatto positivo in termini di costi e sostenibilità ambientale.

3 Prodotti attesi

Secondo la Tabella PRODOTTI DELLA RICERCA ED ELEMENTI DI VERIFICA del POA, il prodotto atteso per la LA 2.9 è il presente report D2.11 - Rapporto tecnico: "Interazione/integrazione laboratorio/testing automatizzabile con la piattaforma computazionale" [M43].

Nella stessa Tabella l'elemento fornito per la verifica dei risultati attesi della LA 2.9 è l'"individuazione dei parametri composizionali e granulometrici della polvere a base silicio in grado di massimizzarne le prestazioni come materiale anodico".

4 Prodotti ottenuti

Nell'ambito della LA 2.9 sono stati identificati i parametri composizionali e granulometrici della polvere a base di silicio in grado di migliorarne le prestazioni come materiale anodico, in particolare per quanto riguarda il numero di cicli di carica/scarica. A tal fine, si è intervenuti soprattutto sulla riduzione della granulometria delle polveri, portandola a decine di nanometri, con l'obiettivo di limitare i danni causati dall'espansione volumetrica dei grani di silicio nella fase di litiazione.

Oltre al presente report, i prodotti ottenuti sono i prototipi di anodi e *coin cells* realizzati con la polvere di silicio recuperata da pannelli PV dismessi e i seguenti lavori a stampa:

- M. L. Protopapa, E. Burresi, L. Capodieci, D. Carbone, A. Fiore, S. Grilli, B. Palazzo, M. Palmisano, E. Pesce, E. Salernitano, M. Schioppa, N. Taurisano, V. Valenzano, G. B. Appetecchi, *Chemically Untreated Recycled Silicon from PV Panels for the Sustainable Production of Li-Ion Battery Anodes*, sottomesso a *Clean Technologies and Environmental Policy*.
- M. L. Protopapa, E. Burresi, A. Fiore, L. Mirengi, B. Palazzo, M. Schioppa, M. A. Tagliente, M. Penza, V. Valenzano, N. Taurisano, G. Appetecchi, *Silicon as anode material for high energy density lithium-ion batteries: a state-of-the art survey on challenges and solutions*, accettato per la pubblicazione su *Silicon*.

- M. L. Protopapa, G. Ansanelli, M. Pietrantonio, M. Tammaro, *Research activity on PV waste recycling in ENEA, Detritus*, 28 (2024) 121-128, <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2024.19409>

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si stimano scostamenti significativi inerenti sia le spese sia i risultati previsti.

6 Sintesi delle attività svolte

Nella linea LA2.5 relativa alla prima annualità di Mission Innovation IEMAP, si era messo a punto un processo di lavorazione meccanica della polvere risultante dalla pirolisi di frammenti di pannelli fotovoltaici dismessi. Il processo, che consiste in una sequenza di macinazioni e setacciature opportunamente ingegnerizzate, mira a separare con tecniche fisiche (setacciatura) la parte più ricca di silicio dalla restante parte, riducendo contemporaneamente la dimensione della polvere sulla scala micrometrica ($\sim 3 \mu\text{m}$). Tale polvere, ricca in silicio, è stata caratterizzata mediante differenti tecniche di analisi nella LA 2.7 per essere poi testata come materiale anodico per batterie Li-ione nella linea LA 2.9 oggetto del presente report. I test elettrochimici hanno mostrato che il silicio, ottenuto mediante processi di riciclo di pannelli fotovoltaici senza ricorrere a metodi di purificazione chimica, è in grado di formare leghe con il litio e può quindi essere potenzialmente utilizzato per realizzare anodi ad elevata capacità per batterie litio-ione a elevato contenuto energetico, in sostituzione della grafite attualmente impiegata come materiale anodico nelle batterie litio-ione commerciali. Tutti i dati ottenuti dalla sperimentazione sono stati inseriti nella piattaforma IEMAP.

7 Dettaglio delle attività svolte

I dettagli relativi all'ottenimento delle polveri micrometriche a partire dal pannello fotovoltaico dismesso (PV Sanyo) sono stati forniti nei Paragrafi 2 e 4 del Report D2.9 - "Validazione/qualificazione del processo automatizzabile sviluppato in LA2.5 mediante metodi rapidi di testing automatizzabili eseguiti sui materiali anodici ottenuti", prodotto nella seconda annualità MI nell'ambito della LA 2.7. I dettagli relativi alla preparazione dei campioni sono qui brevemente richiamati nel Paragrafo 7.1, mentre i risultati dei test elettrochimici condotti nell'ambito della linea LA 2.9 sugli anodi realizzati impiegando tali polveri sono riportati nel paragrafo 7.2. Tutti i dati ottenuti dalla sperimentazione sono stati inseriti nella piattaforma IEMAP (Paragrafo 7.3) e sono oggetto della pubblicazione sottomessa a *Clean Technologies and Environmental Policy*, mentre il lavoro di ottimizzazione delle performance agendo sulla granulometria della polvere è riportato del paragrafo 7.4.

7.1 Ottenimento della polvere a base silicio micrometrica a partire dal pannello PV Sanyo

Utilizzando una lama adatta al taglio del vetro, è stata ottenuta una porzione del pannello fotovoltaico (PV) originale, che è stata successivamente suddivisa in parti più piccole. Le porzioni di pannello sono state successivamente sottoposte a un processo di delaminazione termo-meccanica che ha permesso di estrarre parti prive di vetro. In una fase successiva del trattamento, una parte dei campioni privi di vetro è stata ulteriormente riscaldata fino a raggiungere la temperatura necessaria per ammorbidire lo strato posteriore di EVA (etilene-vinilacetato) e staccare così il backsheet polimerico dalla cella. Le operazioni di taglio e delaminazione, hanno permesso di ottenere tre tipi di campioni, mostrati in Fig. 1, denominati come segue:

- a) 'PV Sanyo_With backsheet'
- b) 'PV Sanyo_Without backsheet'
- c) 'PV Sanyo_Only backsheet'

Processo di Pirolisi

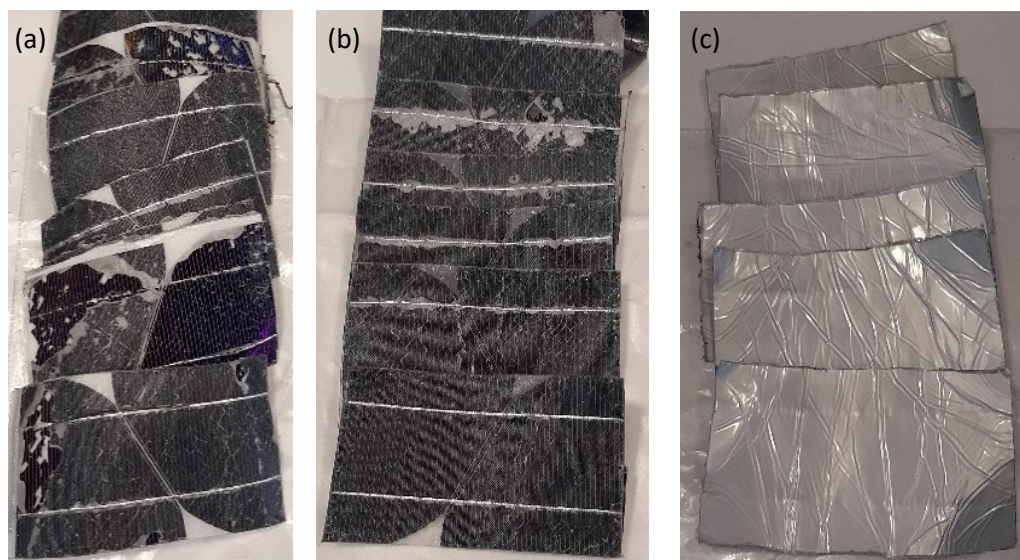


Figura 1. Campioni recuperati dal modulo PV Sanyo originale, preliminarmente liberati dal vetro: (a) sezioni del pannello PV con backsheet, (b) sezioni del pannello PV senza backsheet, e (c) solo il backsheet.

Le tre porzioni di pannello mostrate in Fig. 1 sono state sottoposte a un processo di pirolisi termica, i cui parametri sono stati definiti dopo un'analisi preliminare tramite calorimetria differenziale a scansione simultanea e termogravimetria, utilizzando l'analizzatore termico simultaneo STA 409 (NETZSCH).

Lavorazione Meccanica dei Materiali Pirolizzati

I due materiali derivanti dalla pirolisi dei campioni 'PV Sanyo_With backsheet' e 'PV Sanyo_Without backsheet' sono stati sottoposti a un processo meccanico costituito da una sequenza accuratamente progettata di fasi di macinazione e setacciatura, come illustrato in Fig. 2, con i seguenti due principali obiettivi:

- Rimuovere l'eccesso di carbonio lasciato dalla pirolisi dell'EVA e del backsheet.
- Eliminare i ribbons di rame e i fogli di alluminio che facevano parte della struttura del backsheet al fine di garantire la protezione della cella in silicio dall'umidità.

Il principio di base di questo processo è che, dopo la pirolisi e la fase iniziale di macinazione (Fase 1 in Fig. 2), i nastri conduttivi di rame e gli strati di alluminio sono più grandi rispetto agli scarti della cella fotovoltaica. Questa differenza di dimensione consente una separazione efficace dei residui metallici tramite setacciatura. La frazione scartata dopo la prima fase di macinazione e setacciatura è mostrata in Fig. 3 per entrambi i campioni, con e senza backsheet. Il residuo in Fig. 3a contiene numerosi frammenti di alluminio. Al contrario, la Fig. 3b non mostra frammenti di alluminio, poiché il backsheet era stato rimosso in precedenza, ma è composta principalmente da nastri di rame.

Nel corso delle fasi successive di lavorazione (Fasi 3-7 in Fig. 2), la frazione sub-millimetrica viene sottoposta a una combinazione di macinazioni a secco e in umido per ridurre ulteriormente la dimensione dei grani.

La macinazione in umido è essenziale per ottenere dimensioni delle particelle difficili da raggiungere con la sola macinazione a secco e, al contempo, evita il surriscaldamento del campione. Il processo di riduzione è monitorato tramite la misura D0.5, prelevando una porzione di campione a ogni fase per l'analisi delle dimensioni, che influisce sul peso finale del campione. Tutte le fasi di macinazione sono state eseguite utilizzando il mulino a sfere centrifugo RETSCH Tipo S1.

Analisi della polvere ottenuta

Al termine del processo meccanico, le polveri ottenute dai campioni PV Sanyo_With backsheet e PV Sanyo_Without backsheet mostrano una distribuzione bimodale delle dimensioni dei granuli, con picchi corrispondenti a una frazione fine ($<1\ \mu\text{m}$) e a una frazione più grossolana e abbondante compresa tra 1 e $30\ \mu\text{m}$. Le polveri ottenute attraverso questa procedura sono state analizzate in dettaglio utilizzando varie tecniche per esaminarne la composizione, la morfologia e la microstruttura. Per completezza, anche il prodotto della pirolisi del backsheet — macinato per garantirne l'omogeneità — è stato sottoposto ad analisi.

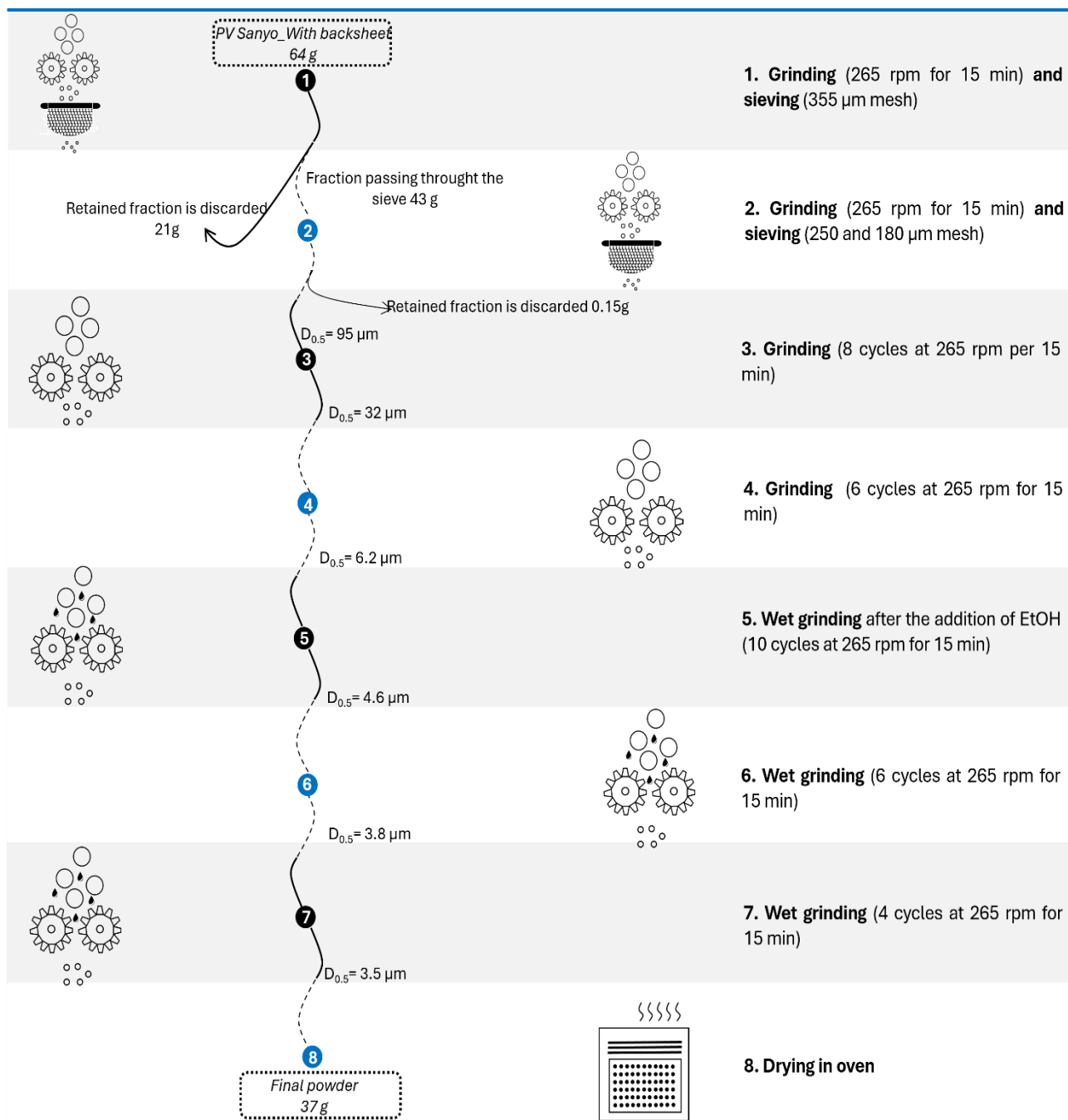


Figura 2. Diagramma di flusso del processo di macinazione meccanica e setacciatura applicato alla polvere PV Sanyo_With Backsheet, ottenuta da pannelli fotovoltaici dismessi sottoposti a pirolisi dopo la rimozione del vetro.

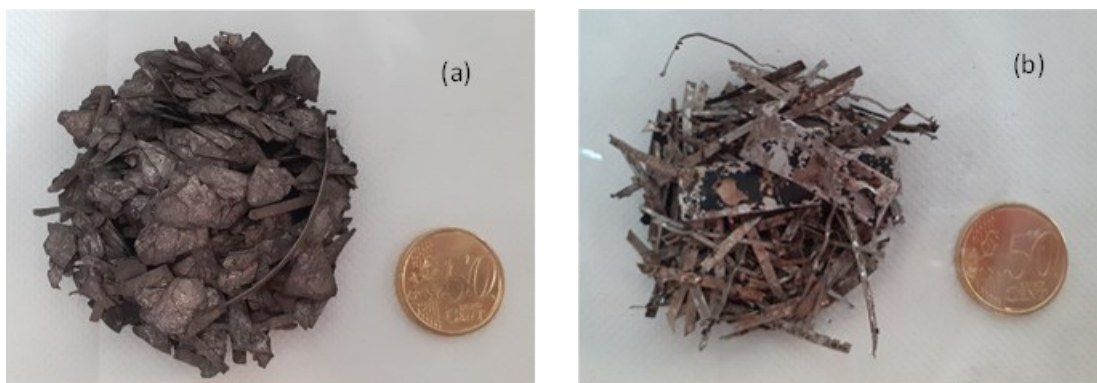


Figura 3: Immagini delle frazioni scartate durante la prima fase di setacciatura del processo di macinazione e setacciatura applicato a (a) PV Sanyo_With backsheet e (b) PV Sanyo_Without backsheet.

7.2 Caratterizzazione elettrochimica degli anodi realizzati nella LA 2.7 con la polvere PV Sanyo micrometrica

Gli anodi preparati nell'ambito della linea LA 2.7 (Paragrafo 6.1 del Report D2.9 - "Validazione/qualificazione del processo automatizzabile sviluppato in LA2.5 mediante metodi rapidi di testing automatizzabili eseguiti sui materiali anodici ottenuti") sono stati caratterizzati elettrochimicamente.

Ai fini della realizzazione dell'anodo è stato preparato uno *slurry* contenente: i) il materiale attivo ii) un conduttore elettronico necessario a garantire una sufficiente conduzione elettronica all'interno dell'elettrodo e iii) un legante polimerico avente la funzione di garantire la stabilità meccanica e l'adesione al collettore di corrente. In particolare, il materiale attivo in polvere (70% in peso) è stato miscelato con nano-carbonio (20% in peso, C45, Imerys) e CMC (10% in peso, Na-carbossimetilcellulosa, CMC, Dow Wolff Cellulosics). Maggiori dettagli sulla preparazione degli anodi sono disponibili nel brevetto ENEA, 2023 ([Brevetto ENEA, 2023](#)).

È importante sottolineare che gli anodi in silicio sono stati preparati attraverso una procedura ecosostenibile, che ha richiesto l'acqua come unico solvente di processo, grazie anche all'uso della CMC che è un legante idrosolubile. Dopo aver disperso i componenti nel solvente acquoso, lo *slurry* così ottenuto è stato applicato su un foglio di rame (spesso 20 μm) utilizzato come collettore di corrente. Il solvente è stato rimosso in gran parte a temperatura ambiente sotto cappa, dopodiché sono stati punzonati dischi di diametro pari a 10 mm dall'elettrodo, successivamente essiccati sottovuoto a 100 °C per tutta la notte.

Gli anodi in silicio sono stati testati in celle Li/Si, realizzate all'interno di una glove-box ad atmosfera controllata di argon (Jacomex, con livelli di H_2O e O_2 inferiori a 1 ppm). Le celle sono state costruite disponendo in sequenza un dischetto di litio (diametro 10 mm e spessore 500 μm), un separatore in fibra di vetro (diametro 16 mm) impregnato con una soluzione elettrolitica (1 LiPF_6 in EC:DMC 1:1 in peso, Merck) e l'elettrodo a base di silicio. Le sequenze così ottenute sono state sigillate in contenitori per celle a moneta 2032 e sottoposte a test di carica/scarica (a 20 °C in una camera climatica) nell'intervallo di tensione 0,01-2,0 V a correnti crescenti:

- 0,1C = carica/scarica in 10 ore
- 0,5C = carica/scarica in 2 ore
- 1C = carica/scarica in 1 ora

Le misure elettrochimiche sono state effettuate mediante un ciclatore per batterie multicanale (BioLogic mod.805).

La [Figura 4](#) mostra i profili di tensione/capacità (quantità di carica per unità di massa del materiale attivo Si) relativi al primo ciclo di scarica-carica eseguito sulle celle elettrochimiche. Inizialmente, le celle sono state scaricate (da una tensione a circuito aperto prossima a 3 V) fino a 10 mV con una *rate* di corrente pari a

0,1C per favorire la litiazione del silicio (ovvero l'introduzione di litio nel silicio per formare una lega Li-Si). Successivamente, le celle sono state caricate (da 10 mV) fino a 2 V per favorire la rimozione del litio (delitiazione) dall'elettrodo di silicio. La capacità di carica (reversibile) risulta inferiore (come previsto) rispetto a quella di scarica a causa della frazione irreversibile consumata nella crescita del SEI (Solid Electrolyte Interphase) sull'elettrodo di silicio. In particolare, l'anodo 'PV Sanyo_Without backsheet' mostra una capacità reversibile di circa 3.500 mAh g^{-1} (Fig. 4a), ovvero circa nove volte superiore rispetto a quella della grafite utilizzata nelle batterie agli ioni di litio commerciali (372 mA h g^{-1}) e vicina al valore teorico ($3.590 \text{ mA h g}^{-1}$) riportato in letteratura (Huggins, 1999) per test elettrochimici condotti a temperatura ambiente. Inoltre, è stata registrata un'efficienza coulombica iniziale vicina al 74%, generalmente più alta rispetto a quella riportata in letteratura per elettrodi di silicio (Huggins, 1999). Questo dato supporta un processo di litiazione molto efficace del materiale attivo in silicio.

È significativo notare che anche l'elettrodo 'PV Sanyo_With backsheet' presenta comunque una capacità reversibile iniziale interessante, pari a circa $2.870 \text{ mA h g}^{-1}$, sebbene inferiore rispetto al campione 'PV Sanyo_Without backsheet'. Questa differenza potrebbe essere attribuibile molto probabilmente alla maggiore purezza della polvere di silicio ottenuta tramite la rimozione preliminare del backsheet. In particolare, è stato mostrato che il rapporto C/Si dopo il processo di macinazione e setacciatura meccanica è pari a 0,33 per la polvere 'PV Sanyo_With backsheet', mentre scende a 0,08 per il campione 'PV Sanyo_Without backsheet'. Sebbene il carbonio pirolitico possa migliorare la conducibilità formando una rete conduttiva attorno ai grani di silicio, una quantità eccessiva può influenzare negativamente le prestazioni dell'anodo. Pertanto, il suo contenuto deve essere attentamente bilanciato. Di conseguenza, la quantità di nanocarbonio aggiunta durante la preparazione dell'anodo dovrebbe essere ottimizzata in base al contenuto di carbonio pirolitico nella polvere a base di silicio recuperata dalla pirolisi dei pannelli fotovoltaici. Data la grande varietà di composizioni e strutture dei backsheet disponibili sul mercato, la rimozione preliminare del backsheet potrebbe risultare vantaggiosa per ottenere una polvere di silicio con una composizione standardizzata, indipendentemente dalla composizione iniziale del backsheet.

Tuttavia, il confronto tra le prestazioni cicliche degli elettrodi 'PV Sanyo_With backsheet' e 'PV Sanyo_Without backsheet' (pannello 4b) non evidenzia differenze sostanziali nella capacità, suggerendo che la presenza di impurità metalliche (come argento e alluminio) nelle polveri a base di silicio, insieme a piccole quantità di componenti ossidati come titanio, zirconia (come identificato tramite XRD nel Report D2.9), carbonati o silice, influisca in modo trascurabile sulla capacità specifica iniziale degli anodi.

Nel pannello 4b si osserva una diminuzione della capacità fino a circa 500 mAh g^{-1} nei primi dieci cicli ese-

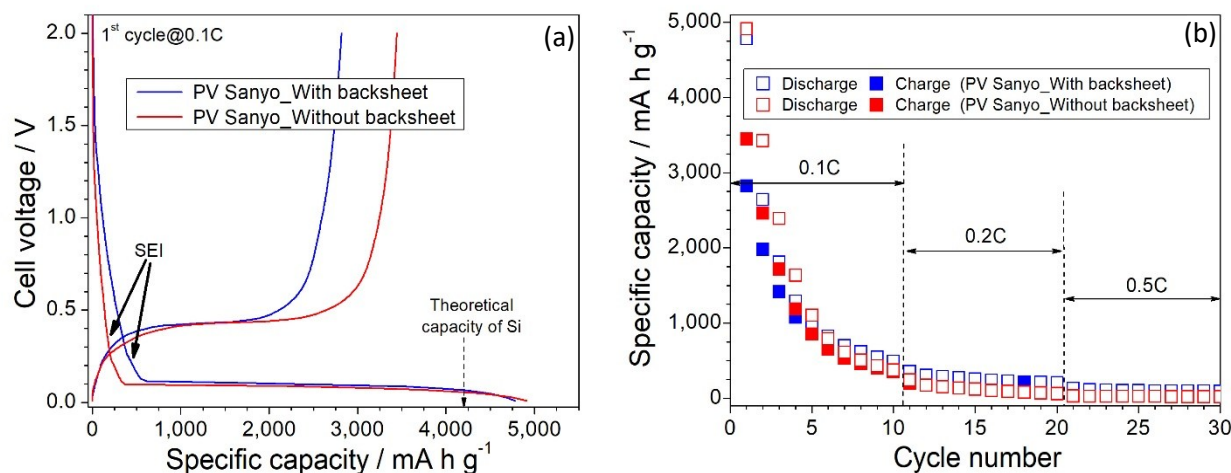


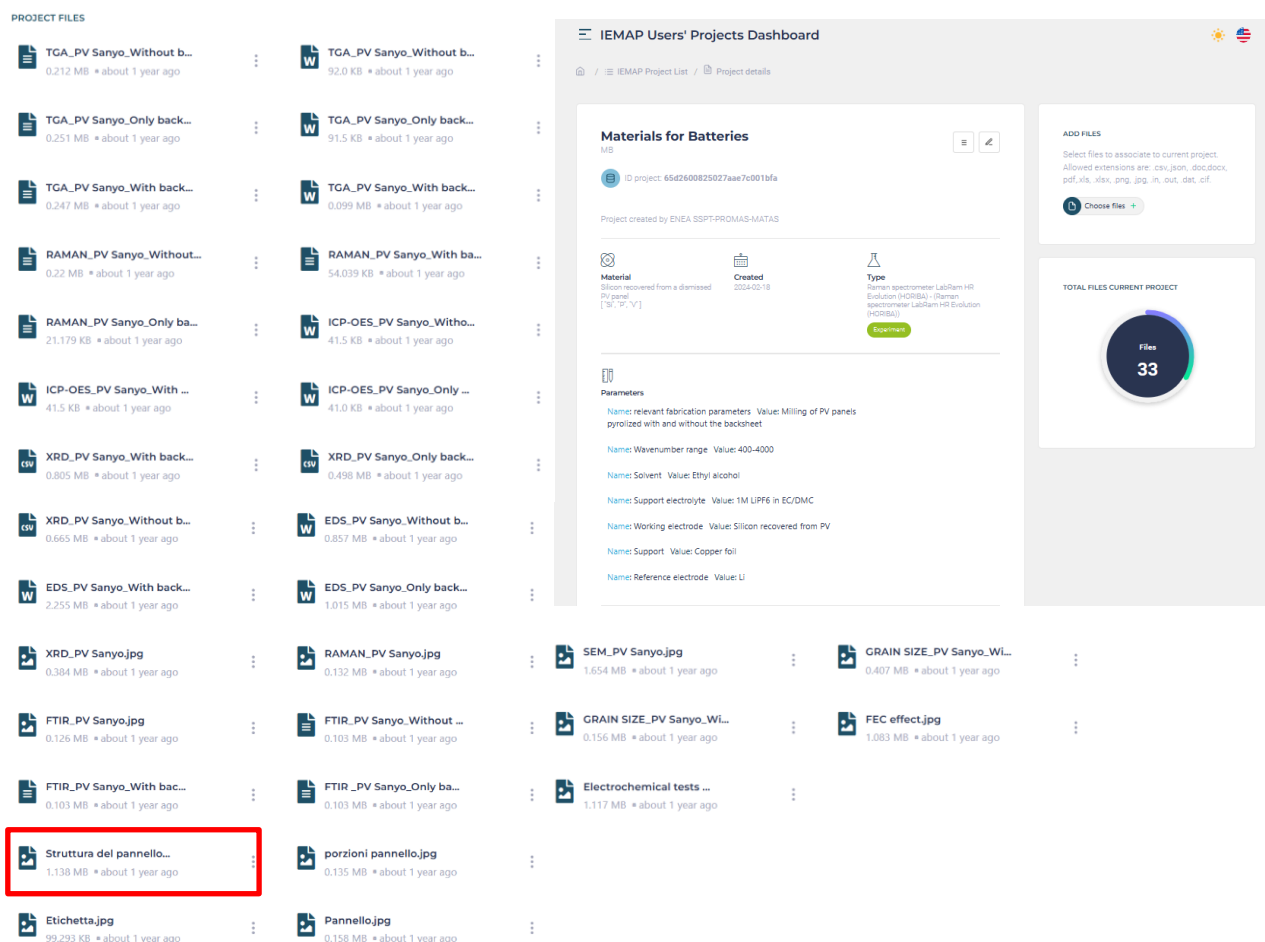
Figura 4. (a) Profilo iniziale tensione-capacità e (b) evoluzione della capacità specifica a diversi regimi di corrente delle celle Li/Si in elettrolita organico LiPF₆-EC-DMC. Temperatura = 20 °C.

guiti a 0,1C per gli anodi in silicio micrometrico, attribuibile alla grande espansione volumetrica del silicio durante la litiazione, che porta a una frammentazione continua dell'elettrodo (ossia, il distacco di frammenti dalla massa dell'elettrodo, che non sono più in grado di partecipare al processo di litiazione, causando una rapida diminuzione della capacità erogata dopo ogni ciclo). Inoltre, l'espansione volumetrica (che per il silicio può raggiungere il 300%) è aggravata dalle dimensioni micrometriche delle particelle di silicio. Pertanto, nella successiva fase di sperimentazione (paragrafo 7.4) è stata ulteriormente ridotta la granulometria delle polveri, sino a raggiungere la scala nanometrica, in modo da poter aumentare la stabilità delle prestazioni anodiche all'aumentare del numero di cicli. Un ulteriore aumento della velocità di corrente (0.2 e 0.5 C) porta a un decadimento della capacità, attribuibile a fenomeni diffusivi più intensi attraverso l'elettrolita.

7.3 Interazione con la piattaforma IEMAP

La piattaforma IEMAP è stata implementata inserendo nel file JSON dal titolo “Silicon recovered from a dismissed PV panel” i dati relativi alla caratterizzazione composizionale, morfologica e microstrutturale delle polveri micrometriche ottenute dai campioni PV Sanyo_With backsheet, PV Sanyo_Without backsheet e PV Sanyo_Only backsheet. In particolare, al file JSON sono associati 33 file (Fig. 5) relativi alle caratterizzazioni eseguite oggetto del report D2.9 prodotto nella seconda annualità MI ed oggetto della pubblicazione sottomessa a *Clean Technologies and Environmental Policy*.

In Fig. 5, tra i 33 file, è evidenziato in rosso il file JPEG “Struttura del pannello”. Esso contiene l'immagine in *cross section* della struttura del pannello PV Sanyo, rilevata al microscopio ottico, da cui sono state ricavate le polveri a base silicio. Tutti gli spettri ottenuti sulle polveri PV Sanyo_ With backsheet, PV Sanyo_Without



The screenshot displays the IEMAP Users' Projects Dashboard. On the left, a grid of project files is shown, including various spectroscopy and microscopy data files. The file 'Struttura del pannello.jpg' is highlighted with a red box. On the right, a detailed view of the 'Materials for Batteries' project is shown, including a list of parameters and a circular progress indicator for the number of files (33).

PROJECT FILES

File Name	Size	Time
TGA_PV Sanyo_Without b...	0.212 MB	about 1 year ago
TGA_PV Sanyo_Only back...	0.251 MB	about 1 year ago
TGA_PV Sanyo_With back...	0.247 MB	about 1 year ago
RAMAN_PV Sanyo_Without...	0.22 MB	about 1 year ago
RAMAN_PV Sanyo_Only ba...	21.179 KB	about 1 year ago
ICP-OES_PV Sanyo_With ...	41.5 KB	about 1 year ago
XRD_PV Sanyo_With back...	0.805 MB	about 1 year ago
XRD_PV Sanyo_Without b...	0.665 MB	about 1 year ago
EDS_PV Sanyo_With back...	2.255 MB	about 1 year ago
XRD_PV Sanyo.jpg	0.384 MB	about 1 year ago
FTIR_PV Sanyo.jpg	0.126 MB	about 1 year ago
FTIR_PV Sanyo_With bac...	0.103 MB	about 1 year ago
Struttura del pannello...	1.138 MB	about 1 year ago
Etichetta.jpg	99.293 KB	about 1 year ago
TGA_PV Sanyo_Without b...	92.0 KB	about 1 year ago
TGA_PV Sanyo_Only back...	91.5 KB	about 1 year ago
TGA_PV Sanyo_With back...	0.099 MB	about 1 year ago
RAMAN_PV Sanyo_With ba...	54.039 KB	about 1 year ago
ICP-OES_PV Sanyo_Witho...	41.5 KB	about 1 year ago
ICP-OES_PV Sanyo_Only ...	41.0 KB	about 1 year ago
XRD_PV Sanyo_Only back...	0.498 MB	about 1 year ago
EDS_PV Sanyo_Without b...	0.857 MB	about 1 year ago
EDS_PV Sanyo_Only back...	1.015 MB	about 1 year ago
RAMAN_PV Sanyo.jpg	0.132 MB	about 1 year ago
FTIR_PV Sanyo_Without ...	0.103 MB	about 1 year ago
FTIR_PV Sanyo_Only ba...	0.103 MB	about 1 year ago
porzioni pannello.jpg	0.135 MB	about 1 year ago
Pannello.jpg	0.158 MB	about 1 year ago
SEM_PV Sanyo.jpg	1.654 MB	about 1 year ago
GRAIN SIZE_PV Sanyo_WI...	0.407 MB	about 1 year ago
GRAIN SIZE_PV Sanyo_WI...	0.156 MB	about 1 year ago
FEC effect.jpg	1.083 MB	about 1 year ago
Electrochemical tests ...	1.117 MB	about 1 year ago

IEMAP Users' Projects Dashboard

Materials for Batteries

ID project: 65d260825927aee7e01bfa

Project created by ENEA SSPT-PROMAS-MATAS

Material
Silicon recovered from a dismissed PV panel
["Si", "P", "V"]

Created
2024-03-18

Type
Raman spectrometer LabRam HR Evolution (HORIBA) - Raman spectrometer LabRam HR Evolution (HORIBA)

Parameters

- Name: relevant fabrication parameters Value: Milling of PV panels pyrolyzed with and without the backsheet
- Name: Wavenumber range Value: 400-4000
- Name: Solvent Value: Ethyl alcohol
- Name: Support electrolyte Value: 1M LiPF6 in EC/DMC
- Name: Working electrode Value: Silicon recovered from PV
- Name: Support Value: Copper foil
- Name: Reference electrode Value: Li

ADD FILES

Select files to associate to current project. Allowed extensions are: csv, json, doc, docx, pdf, xls, xlsx, png, jpg, in, out, dxt, ctf.

Choose files

TOTAL FILES CURRENT PROJECT

Files: 33

Figura 5. File associati al file JSON “Silicon recovered from a dismissed panel”.

backsheet and PV Sanyo_With backsheet sono stati caricati sulla piattaforma in formato txt e jpeg, usando la seguente nomenclatura:

NOME DELLA TECNICA DI ANALISI_NOME DEL CAMPIONE.

7.4 Preparazione delle polveri PV Sanyo nanometriche e loro caratterizzazione

Allo scopo di contenere i danni strutturali dell'anodo all'aumentare dei cicli di carica e scarica, le dimensioni delle polveri sono state ulteriormente ridotte sino alle decine di nm effettuando una ulteriore macinazione con il mulino a sfere ad alta energia (EMAX RETSCH) acquisito nell'ambito di MI IEMAP LA 2.5.

7.4.1 Macinazione e riduzione delle dimensioni

Allo scopo di ridurre le dimensioni per l'ottenimento di una polvere di livello nanometrico, i campioni micrometrici PV Sanyo_With Backsheet e PV Sanyo_Without backsheet sono stati sottoposti ad un ulteriore processo di macinazione. I cicli di macinazione sono stati eseguiti all'interno di un mulino a sfere ad alta energia (EMAX RETSCH), un apparato estremamente versatile che, grazie al suo limitato dispendio energetico nell'utilizzo, ai ridotti tempi di processamento, alla possibilità di lavorare a temperatura controllata, risulta un sistema idoneo al trattamento di varie tipologie di materiali. La riduzione delle dimensioni delle polveri usando questo sistema avviene normalmente grazie agli impatti ad alta energia tra le sfere (il cui movimento è dovuto alla forza centrifuga), le pareti della giara e le particelle di polvere da macinare che tipicamente ricoprono le superficie di sfere e giara.

In particolare, il processo di comminazione è stato realizzato inserendo 10 gr di campione micrometrico PV Sanyo_Without backsheet e PV Sanyo_With backsheet all'interno di una giara da 50 ml in presenza di 100 mini-sfere in carburo di tungsteno con diametro da 3 mm; il tutto è stato poi posto in rotazione (intorno al suo asse) ad una velocità costante di 800 rpm per 45 min e di 1100 rpm per successive 2 ore di tempo.

7.4.2 Caratterizzazione elettrochimica degli anodi a base di polvere micrometrica e nanometrica PV Sanyo

La Figura 6a mostra l'andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli per l'anodo realizzato con le polveri nanometriche ottenute dal campione PV Sanyo_Without backsheet, messo a confronto con l'andamento ottenuto per le polveri micrometriche discusso nel paragrafo 7.2. L'anodo a base di polvere nanometrica PV Sanyo senza backsheet rivela una perdita di capacità specifica meno rapida rispetto agli anodi realizzati con le polveri micrometriche. Dopo 10 cicli di carica/scarica, l'elettrodo realizzato con polveri nanometriche mostra una capacità di 1500 mAhg^{-1} e dopo 30 cicli conserva una capacità di 500 mAhg^{-1} , la stessa mostrata dagli anodi ottenuti da polveri micrometriche solo dopo 10 cicli. Prove di cicli prolungati (Figura 6b), effettuati su elettrodi nanometrici di Si a velocità crescenti -andando da 0.1C a 10C- mostrano un progressivo decadimento della capacità. Ad ogni modo si osserva un buon recupero di capacità al 70° ciclo eseguito a 1C dal momento che vengono ancora erogati circa 500 mAhg^{-1} (stesso valore osservato al 40° ciclo eseguito a 1C).

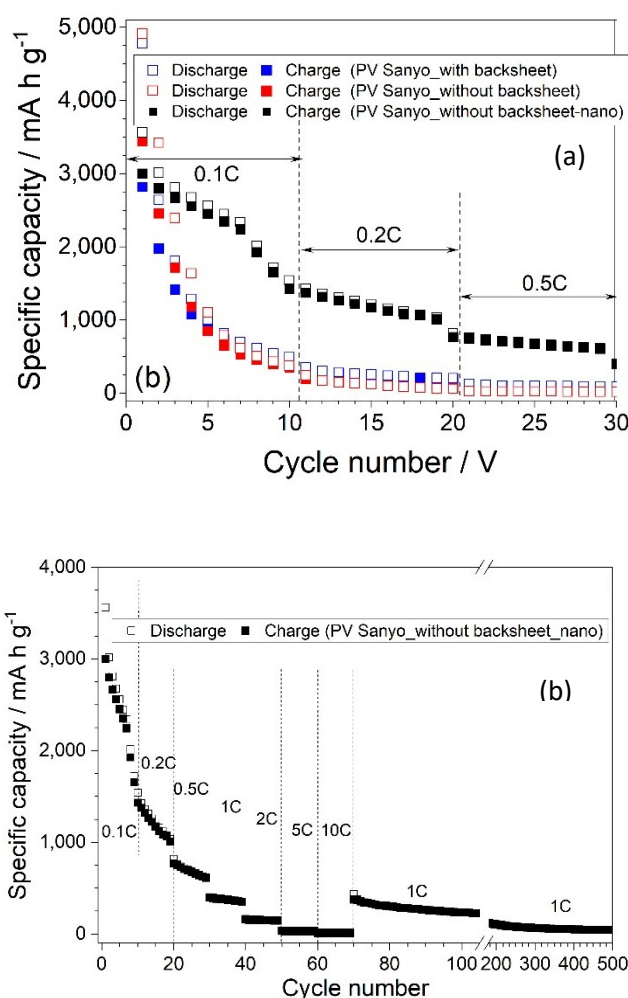


Figura 6. Prestazioni elettrochimiche degli anodi a base di Si recuperato da pannello PV Sanyo. (a) Evoluzione della capacità specifica, a differenti C-rate, delle celle Li/Si. La temperatura di esercizio è pari a 20 °C. (b) Andamento della capacità specifica in funzione di un prolungato numero di cicli per elettrodi a base di polvere nanometrica PV Sanyo_Without backsheet.

8 Pubblicazioni scientifiche

- M. L. Protopapa, G. Ansanelli, M. Pietrantonio, M. Tammaro, *Research activity on PV waste recycling in ENEA, Detritus*, 28 (2024) 121-128, <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2024.19409>
- M. L. Protopapa, E. Burresi, L. Capodieci, D. Carbone, A. Fiore, S. Grilli, B. Palazzo, M. Palmisano, E. Pesce, E. Salernitano, M. Schioppa, N. Taurisano, V. Valenzano, G. B. Appetecchi, *Chemically Untreated Recycled Silicon from PV Panels for the Sustainable Production of Li-Ion Battery Anodes*, sottomesso a *Clean Technologies and Environmental Policy*
- M. L. Protopapa et al., *Silicon as anode material for high energy density lithium-ion batteries: a state-of-the art survey on challenges and solutions*, accettato per la pubblicazione su *Silicon*

9 Eventi di disseminazione

9.1 Comunicati stampa e giornali

- ENEA News: Ambiente: nuovi materiali per batterie con silicio recuperato da pannelli fotovoltaici, 29 Febbraio 2024,
<https://www.media.enea.it/comunicati-e-news/archivio-anni/anno-2024/ambiente-nuovi-materiali-per-batterie-con-silicio-recuperato-da-pannelli-fotovoltaici.html>
- ENEA News: Energia: fotovoltaico, da ENEA brevetti e soluzioni per il riciclo dei pannelli a fine vita, 20 giugno 2024,
<https://www.media.enea.it/comunicati-e-news/archivio-anni/anno-2024/energia-fotovoltaico-da-enea-brevetti-e-soluzioni-per-il-riciclo-dei-pannelli-a-fine-vita.html>
- Il Sole 24 Ore, 24 giugno 2024,
<https://www.ilssole24ore.com/art/economia-circolare-nuove-batterie-silicio-panelli-fotovoltaici-dismessi-AFE9U34B>

9.2 Presentazioni a workshop

- M.L. Protopapa, “Il riuso del silicio recuperato da pannelli fotovoltaici dismessi nelle batterie a ioni di litio”, Convegno ICESP La diffusione delle buone pratiche come leva strategica per favorire la transizione circolare nelle aziende e negli enti pubblici, ECOMED 2024, 17-19 Aprile 2024, Catania.
- M. L. Protopapa, G. Ansanelli, M. Pietrantonio, M. Tammaro, “Research activity on PV waste recycling in ENEA”, workshop “Recovery & recycling from PV panels”, 7th Symposium on Circular Economy and Urban Mining (SUM 2024), 15-17 Maggio 2024, Capri.

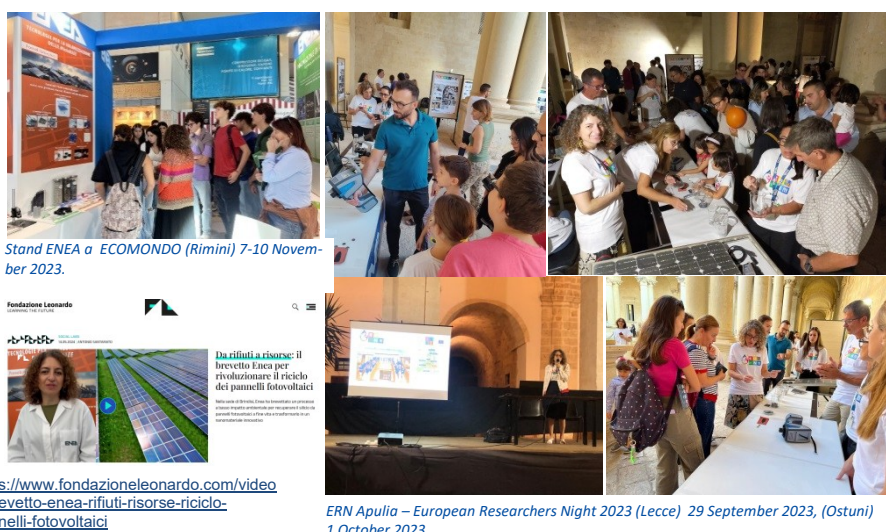


Figura 7. Alcune foto scattate durante gli eventi di divulgazione scientifica delle attività MI IEMAP LA 2.5, 2.7 e 2.9 rivolte al grande pubblico.

- M.L. Protopapa, “Silicon powder recovered from end-of-life photovoltaic panels as anode material for lithium-ion batteries”, NanoInnovation 2023, Roma, 18-22 Settembre 2023.
- M. L. Protopapa, “Closing silicon value chain (Progress and next steps)” within the Project PARSIVAL kick-off meeting, Università di Padova, 22-23 Giugno 2023.
- M. L. Protopapa, “The re-use of silicon recovered from PV panels in batteries”, within the short course “Photovoltaic panels recycling to create silicon value chain”, Università del Salento, 17 Ottobre 2023.
- M. L. Protopapa, “Lo studio ENEA per usare il silicio nelle batterie al litio”, online webinar “Riciclo e riutilizzo dei pannelli fotovoltaici in Puglia e su scala nazionale”, 20 Giugno 2024.

- M. L. Protopapa, “Recovery and reuse of secondary raw materials from discarded PV panels”, IEMAP Training Course, 1-2 Ottobre 2024, https://youtu.be/iJzJY4B_KIM.
- M. L. Protopapa, “Recupero di silicio da pannelli fotovoltaici dismessi e riuso nelle batterie a ioni di litio”, Meeting IEMAP, Roma, 3 Dicembre 2024.

9.3 Presentazioni ad eventi

- Stand ENEA ad ECOMONDO 2023, Rimini 6 - 10 Novembre 2023.
- Stand ENEA ad ECOMONDO 2024, Rimini 5 - 8 Novembre 2024.
- Stand ENEA a ECOMED 2024, Catania 18 Aprile 2024.
- Stand ENEA all'evento ERN Apulia - European Researchers' Night 2023, Lecce 29 Settembre - Ostuni 1 Ottobre 2023.
- Stand ENEA all'evento ERN Apulia MED- European Researchers' Night 2024, Lecce 27 Settembre 2024.
- Stand ENEA all'evento Re-think Taranto 2024, Taranto 2-4 Ottobre 2024.

10 Descrizione dei risultati ottenuti

Lo studio condotto nelle linee LA 2.5, 2.7 e 2.9 MI IEMAP propone un nuovo approccio per riutilizzare la polvere a base di silicio recuperata dai pannelli fotovoltaici (PV) dismessi come materiale anodico per batterie agli ioni di litio (LIBs). Il processo impiega un metodo meccanico accuratamente progettato, mirato a raffinare e purificare la polvere di silicio ottenuta dalla pirolisi dei pannelli PV. Tale metodo prevede una sequenza di fasi di macinazione e setacciatura volte a eliminare l'eccesso di residui di carbonio, oltre a componenti metallici come nastri di rame e fogli di alluminio, presenti all'interno della struttura del backsheet, riducendo la polvere di silicio a dimensioni micrometriche.

Le piccole dimensioni dei granuli portano a una maggiore superficie specifica e a una ridotta espansione volumetrica del materiale anodico durante il funzionamento della cella, entrambi fattori cruciali per migliorare le prestazioni della batteria. La polvere caratterizzata è stata successivamente combinata con un conduttore elettronico (nano-carbonio) e un legante polimerico (CMC), disciolto in acqua, per garantire un'efficace conduzione elettronica e stabilità meccanica dell'elettrodo.

L'utilizzo del CMC insieme a nano-carbonio e polvere di silicio recuperata dai pannelli PV non solo consente di ottenere anodi con una capacità specifica oltre nove volte superiore rispetto a quella delle batterie commerciali, ma offre anche vantaggi in termini di costo e sostenibilità: il CMC è meno costoso rispetto al PVDF, generalmente impiegato come legante polimerico nelle batterie commerciali. Inoltre, permette l'utilizzo dell'acqua come solvente per preparare gli elettrodi, evitando solventi ad alto impatto ambientale e facilitando il riciclo degli elettrodi tramite dissoluzione in acqua.

I test elettrochimici preliminari hanno fornito risultati promettenti, dimostrando che il silicio ottenuto dai processi di riciclo dei PV — senza la necessità di purificazione chimica — può formare leghe reversibili con il litio, mostrando prestazioni iniziali incoraggianti con una capacità vicina al valore teorico.

Un primo tentativo di migliorare la stabilità durante i cicli ha previsto la riduzione della dimensione dei granuli a poche decine di nanometri, portando a una capacità specifica di circa 500 mAhg^{-1} dopo 70 cicli a 1C. Tuttavia, futuri sforzi (dimensione e purezza del materiale, formulazione degli elettrodi e progettazione delle celle, sostituzione parziale del silicio con grafite) mireranno a migliorare ulteriormente la stabilità durante i cicli. In particolare, anodi a diversa percentuale di grafite e silicio, impiegati come materiale attivo nell'anodo, sono stati già realizzati (paragrafo 6 dell'Allegato I) e saranno prossimamente sottoposti a prove elettrochimiche nei Laboratori ENEA Casaccia.

Riferimenti

Brevetto ENEA N.102023000018996 (Ufficio Brevetti e Marchi, UIBM) depositato il 15 Settembre 2023

Huggins R.A., 1999. Lithium alloy negative electrodes. J. Power Sources 13, 81-82.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00124-X)

Allegato I

Caratterizzazione delle polveri nanometriche a base silicio recuperate dal pannello PV Sanyo dismesso

1. Caratterizzazione termica delle polveri nanometriche

Allo scopo di studiare il comportamento termico delle polveri PV nanometriche Sanyo, sono state condotte delle misure di analisi termica simultanea TGA-DSC mediante un analizzatore termico simultaneo SDT Q600 *TA Instruments*. Le misure TGA-DSC (termogravimetria e calorimetria differenziale a scansione) sono state effettuate nell'intervallo di temperatura 25-1200 °C riscaldando i campioni alla velocità di 10 °C/min in flusso di aria.

Scopo delle misure è studiare la stabilità termica e rilevare eventuali trasformazioni chimico-fisiche delle polveri durante il riscaldamento in aria. I segnali termogravimetrici (TG) acquisiti sulle due polveri Sanyo sono riportati in Figura 1.

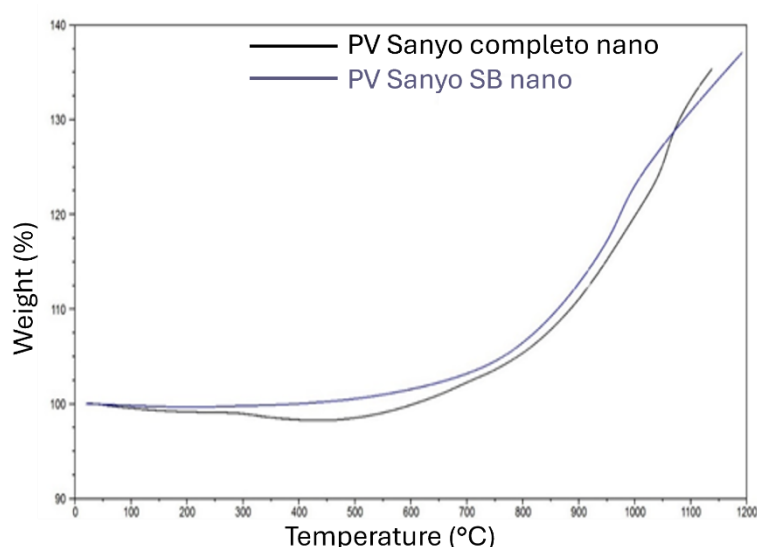


Figura 1. Segnali TG relativi alle polveri nanometriche Sanyo.

Dal confronto dei segnali TG riportati in Figura 1 si evince che a partire da 400 °C le polveri sono caratterizzate da un graduale aumento di peso, causato dal processo di ossidazione che il silicio subisce durante il riscaldamento in aria (Xu et al. 2023). Alla temperatura di 1070 °C entrambe mostrano un aumento del 30%. A temperature inferiori, nell'intervallo 300-400 °C la polvere PV Sanyo completo (C/Si = 0.18, valor medio ottenuto dalle analisi EDX riportate nella Sezione 5 di questo Allegato) mostra una debolissima perdita di peso (<1%) riconducibile alla combustione di residui organici provenienti dalla pirolisi del backsheet, mentre il campione PV Sanyo_Without backsheet (C/Si = 0.07) risulta essere stabile nello stesso intervallo di temperatura grazie alla mancanza dei residui organici provenienti dalla pirolisi del backsheet.

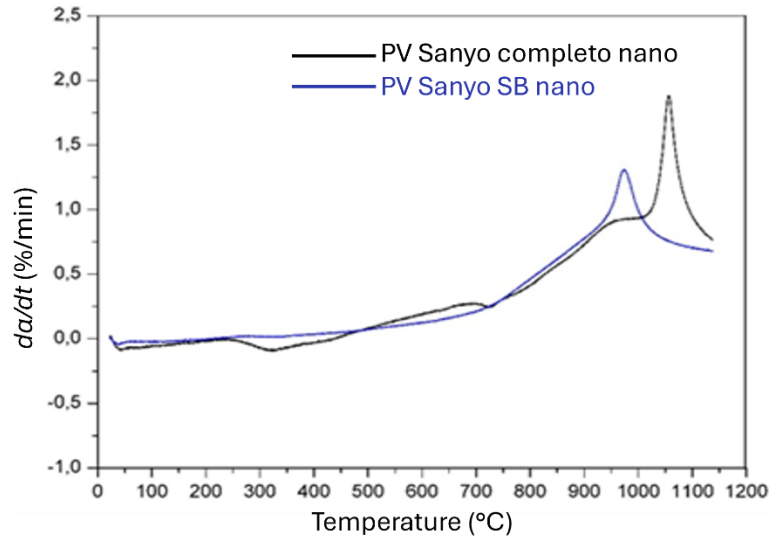


Figura 2. Curve DTG delle polveri nanometriche Sanyo.

In Figura 2, i segnali delle derivate prime delle curve TG (da/dt) rappresentano la velocità di ossidazione (Xu et al. 2023). Dal confronto DTG si evince che nella polvere senza backsheet (linea blu) la massima velocità di ossidazione si raggiunge alla temperatura di 970 °C mentre, nella polvere PV Sanyo completo (linea nera) l'ossidazione procede in più step raggiungendo la massima velocità alla temperatura di 1056 °C.

In Figura 3 è riportato il termogramma DSC delle polveri Sanyo. Il grafico evidenzia picchi esotermici più o meno accentuati relativi ai fenomeni ossidativi che avvengono durante il riscaldamento in aria. Nella polvere PV Sanyo completo (linea nera), il picco esotermico nell'intervallo 250-500 °C è associabile alla combustione di residui organici del backsheet. I picchi presenti a temperature maggiori sono riconducibili

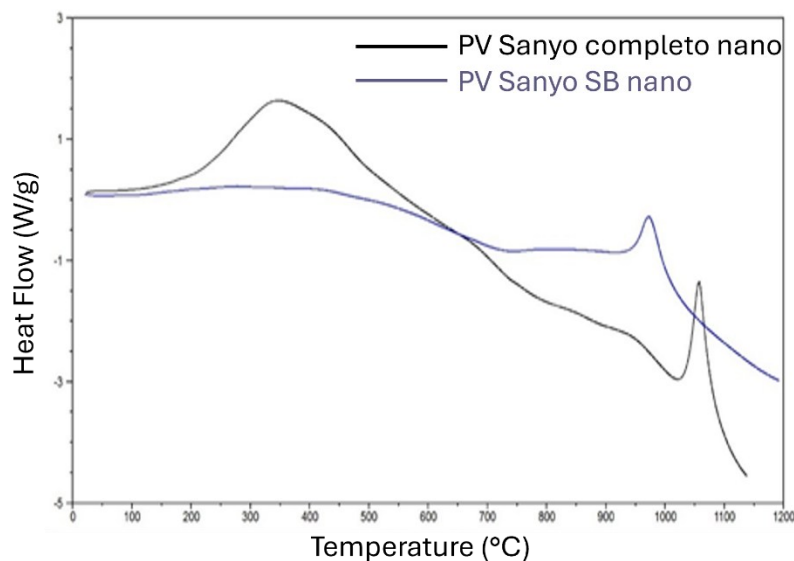


Figura 3. Termogramma DSC delle polveri nanometriche Sanyo.

all'ossidazione del silicio e cadono in corrispondenza dei massimi DTG.

In conclusione, le misure TGA-DSC condotte sui campioni *Sanyo* evidenziano che durante il riscaldamento in aria le polveri sono interessate da diversi processi ossidativi che si traducono in un aumento di peso. L'ossidazione del silicio raggiunge la massima velocità di reazione a temperature elevate. Nella polvere PV *Sanyo* completo si rilevano inoltre tracce di organici provenienti dalla pirolisi del backsheet.

2. Caratterizzazione delle polveri nanometriche mediante ICP-OES

Preparativa campioni

La preparativa è stata finalizzata a dissolvere i metalli presenti all'interno del campione, convertendoli in cloruri o nitrati. Questo processo permette di separare il silicio, che rimane come residuo non mineralizzato e costituisce, quindi, la maggior porzione di polvere non dissolta.

Un quantitativo compreso fra 10 e 20 mg di ciascun campione è stato mineralizzato in acqua regia ($1\text{HNO}_3 : 3\text{HCl}$) per circa 24 ore. Dopo centrifugazione, il surnatante è stato prelevato e conservato, mentre il precipitato è stato sottoposto a ulteriori due digestioni in acqua regia, per un totale di tre volte. Si è proceduto, infine, a lavare con due aliquote di acqua Milli-Q ed una di acetone il precipitato, che è stato quindi asciugato in stufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ overnight.

Le soluzioni di mineralizzazione sono state filtrate su filtro idrofilico da 0,2 micron al fine di eliminare la eventuale componente carboniosa nel surnatante, e diluite 1:50 con matrice di HNO_3 al 2% wt. L'acqua e gli acidi utilizzati per le operazioni di cui sopra sono «trace metal basis», specifici per ICP.

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

Analisi

I campioni sono stati analizzati a fronte di rette di taratura ottenute per ciascun elemento osservato (Ba, Ag, Al, Cu, Pb, Ti), nel range di concentrazione 1-5 ppm. Inoltre, si è utilizzato Ar come standard interno e si è lavorato in modalità assiale. I risultati presentati sono frutto di due campionamenti su cui sono state effettuate due letture.

Risultati

Sono state analizzate le due polveri nanometriche ottenute dai campioni PV *Sanyo_With Backsheet* e PV *Sanyo_Without Backsheet*. La seguente tabella riporta le percentuali elementari in peso, rispetto al campione di polvere sottoposto a mineralizzazione, ricavate dalle concentrazioni ottenute dall'analisi ICP e la

	PV Sanyo Completo		PV Sanyo senza backsheet	
	Wt%	SD	Wt%	SD
Ba	<0.01		<0.01	
Ag	0.7	0.2	0.67	0.13
Al	0.10	0.04	<0.01	
Cu	1.0	0.5	0.8	0.4
Pb	<0.01		<0.01	
Ti	2.2	1.4	0.7	0.6
% Non dissolta	87.0	0.6	84	11

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

percentuale in peso di campione non dissolto, costituita prevalentemente da Si e suoi ossidi. I dati sono presentati come media di due campionamenti e due letture per ogni campionamento, con la relativa deviazione standard sulla media.

La percentuale rilevata di Ag risulta invariata (attorno allo 0,7%) sia nel campione derivante da pannello completo che in quello privato del backsheet. Diversamente, la percentuale rilevata di titanio varia tra i due campioni, poiché al 2% nel pannello completo ed in quantità molto inferiore (ed affetta da elevata SD), nel pannello privato del backsheet. Il motivo di tale presenza nel pannello completo è ascrivibile alla titania, un additivo riflettente presente nel backsheet. L'alluminio rilevato nel campione di pannello completo (0,1%) è attribuibile alla presenza di allumina usata come additivo riflettente nel backsheet. Infatti, nel campione di pannello privato del backsheet, l'alluminio è quasi assente. Si noti come la percentuale di piombo riscontrata è infinitesima; quindi, i pannelli analizzati possono essere considerati privi di tale contaminante.

Relativamente al silicio, esso rappresenta la componente prevalente della percentuale di polvere non dissolta con il metodo di mineralizzazione/preparativa adottato.

Si evidenzia inoltre come i valori rilevati sulle polveri nanometriche siano in linea con quelli delle polveri micrometriche (caratterizzazioni realizzate e descritte nel deliverable D 2.9), confermando che il metodo di comminuzione delle polveri mediante macinazione non altera la loro composizione.

3. Caratterizzazione mediante diffrazione a raggi X

Le misure di diffrazione da raggi X, eseguite sui due campioni nano PV Sanyo_With backsheet e PV Sanyo_Without backsheet, sono state effettuate usando un diffrattometro multipurpose EMPYREAN della Panalytical-Malvern in una configurazione da polveri equipaggiato con una lampada per raggi X con anodo in rame ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), un'ottica per il raggio incidente con slit programmabile (PDS) fissata a 0.5° e una slit con apertura di 7,5 mm sul braccio della componente diffratta. Lo stage per polveri viene usato con una velocità di rotazione di 16 giri/minuti. I fotoni X diffratti vengono raccolti da un detector PIXCel in modalità scanning line in un range angolare fissato a 10° - 90° (2theta).

Gli spettri, riportati in Figura 4, mostrano picchi di diffrazione caratteristici di fasi cristalline: i picchi principali sono identificabili con le riflessioni del Silicio (Si, ICDD card n° 98-005-1688). Gli altri picchi, di intensità minore, possono essere identificati principalmente con le fasi metalliche di Alluminio (Al, ICSD card n° 98-015-0692) e Argento (Ag, ICSD card n° 98-005-3761), per il solo campione completo, con la fase

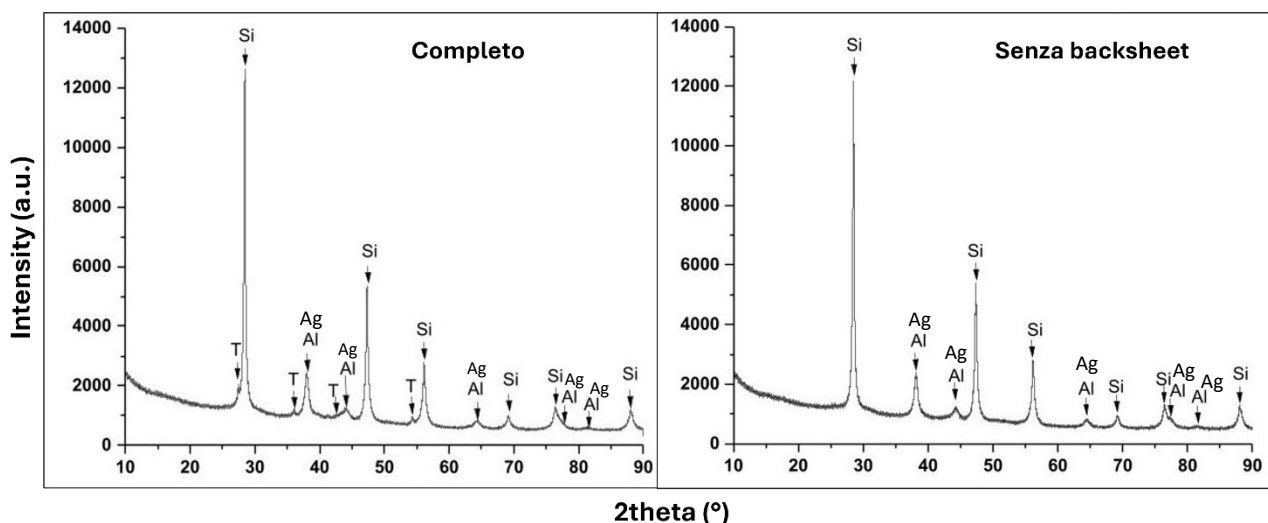


Figura 4. Diffrattogramma dei due campioni esaminati, con indicazioni delle fasi cristalline identificate.

Titanio (T, ICSD card n° 98-016-8138). L'analisi quantitativa, realizzata mediante il metodo RIR (Reference Intensity Ratio) e riportata in Tabella 2. L'incertezza sulla identificazione di alluminio o argento è dovuta alla ridotta discrepanza delle costanti di cella che si differenziano al centesimo di Angstrom. Questo rende difficile l'attribuzione esatta della fase considerato che potrebbe rientrare nell' intervallo di incertezza della misura (ad esempio un caricamento della polvere sul portacampione non perfetto). Comunque, nel caso in cui il picco relativo ad Al/Ag venga per intero attribuito ad Ag, il valore RIR riferito all'argento, pari al 3% per il campione PV Sanyo_With Backsheet e al 4% per il campione PV Sanyo_Without Backsheet, sembra confrontabile con il dato EDS. Il calcolo delle dimensioni dei cristalliti viene determinato mediante l'equazione di Scherrer, considerando la riflessione più intensa del Silicio (111). Il dato evidenzia per il Silicio la presenza di una dimensione nanometrica di ~30 nm. Per entrambi i campioni si può osservare la presenza di un picco con ampie gobbe nel range 10-20 gradi che indica la presenza di materiale amorfo.

Campione nano	Silicio(%)	Al/Ag(%)	Titanio(%)	D (nm)
PV Sanyo_With Backsheet	85	7/0	8	~30
	88	0/3	9	
PV Sanyo_Without Backsheet	88	12/0	-	~30
	96	0/4	-	

Tabella 2. Percentuali degli elementi e dei composti cristallini identificati e dimensioni dei cristalliti di silicio.

4. Spettroscopia vibrazionale Raman su polvere PV Sanyo

Gli spettri vibrazionali sono stati acquisiti tramite microscopio confocale LabRAM HR Evolution (Raman HR Evolution Confocal, HORIBA), utilizzando una sorgente laser rossa continua a 633 nm. La dimensione del raggio focalizzato sul campione da una lente dell'obiettivo 100x è pari a ~2 µm. Tutti gli spettri Raman sono stati registrati nell'intervallo tra 150 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹, con una risoluzione spettrale intorno a 4 cm⁻¹.

La Figura 5 mostra gli spettri Raman dei campioni PV Sanyo Completo (PV Sanyo_With backsheet) e PV Sanyo senza backsheet (PV Sanyo_Without backsheet) nel range di interesse, concentrandosi intorno a circa 520 cm⁻¹, dove solitamente si trova il picco di maggiore intensità del silicio cristallino. Entrambi i

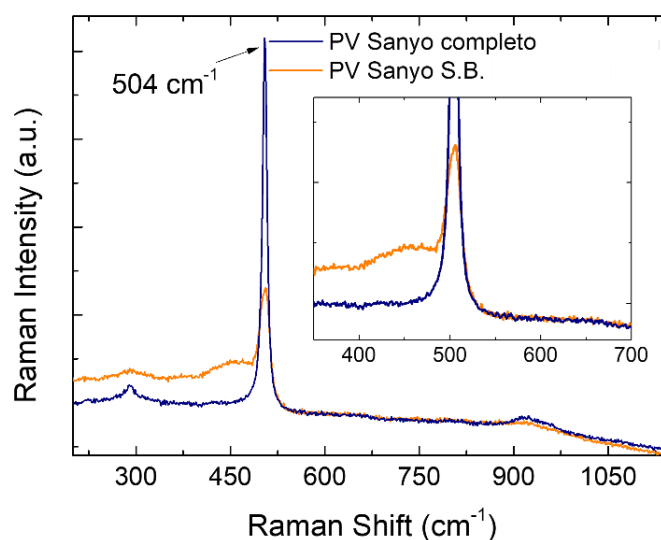


Figura 5. Spettri Raman dei campioni nanometrici PV Sanyo Completo e Senza backsheet a confronto.

campioni presentano i picchi caratteristici del silicio, anche se leggermente spostati a numeri d'onda più bassi (~ 291 , 504 e 922 cm^{-1} invece di 301 , 520 e $935\text{--}990\text{ cm}^{-1}$) e con intensità ridotta (Lee and Chang, 2018). In aggiunta, il campione PV Sanyo_Without backsheet presenta anche una larga banda nell'intervallo compreso tra 430 e 500 cm^{-1} riconducibile all'ossido di silicio amorfo (D.R. Neuville et al., 2021). Lo spostamento e l'allargamento dei picchi possono essere attribuiti a una minore cristallinità (Doğan and van de Sanden, 2013; Meiera et al., 2006) e/o alla presenza di ossido di silicio amorfo. Come evidenziato nell'inset di Fig.5, questi aspetti sono particolarmente evidenti nel campione senza backsheet che, mostrando anche il picco nell'intervallo $430\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ relativo al silicio amorfo, presenta una maggiore perdita di cristallinità a seguito del trattamento di comminuzione.

5. Caratterizzazione delle polveri mediante Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi EDX

I campioni sono stati studiati ed analizzati senza effettuare alcuna preparazione specifica, fatta eccezione per una pressatura eseguita attraverso una mini-prensa idraulica portatile da laboratorio "Specac" il cui carico massimo è di 2 tonnellate, con lo scopo di compattare quanto più possibile le polveri e renderle

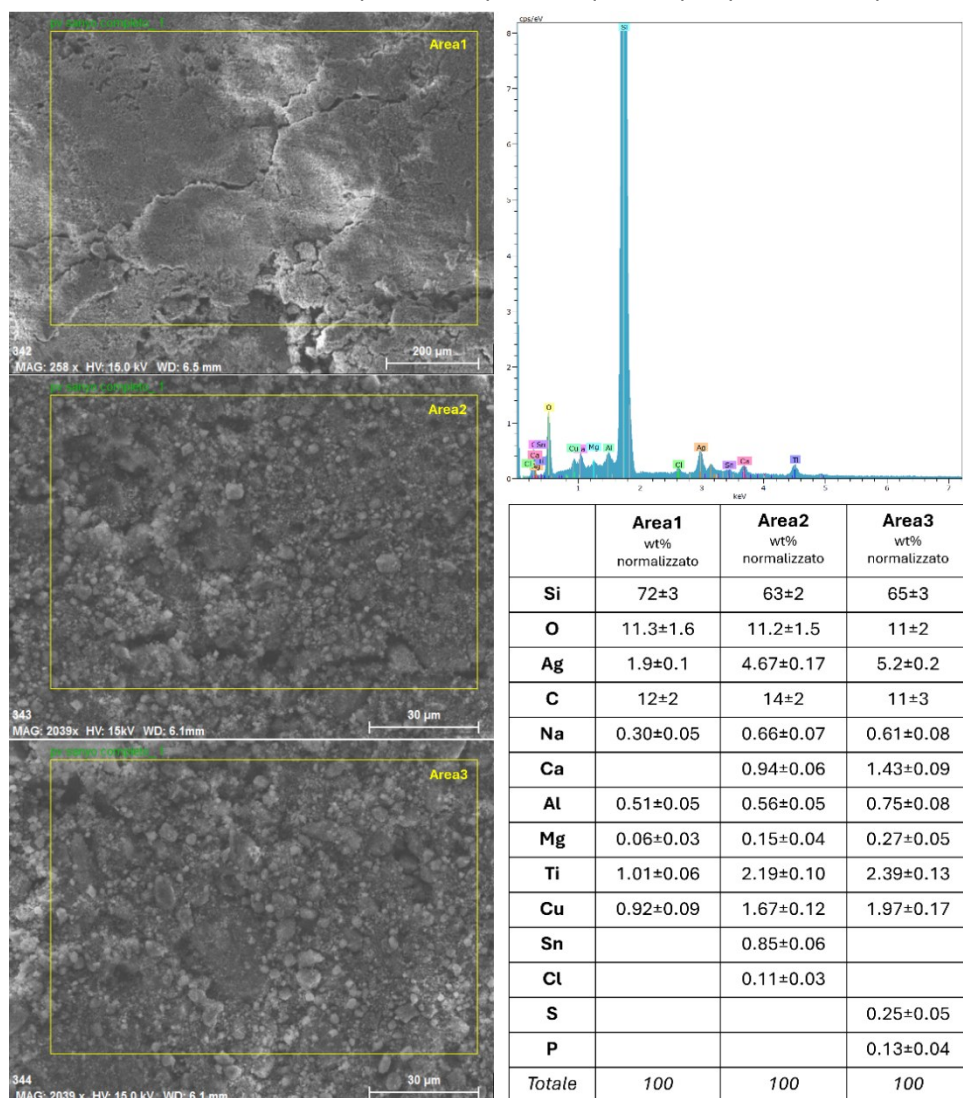


Figura 6. Analisi SEM-EDX sulla polvere nanometrica PV Sanyo_With backsheet.

idonee alla caratterizzazione microanalitica.

Per lo studio condotto è stato utilizzato un Microscopio Elettronico a Scansione ad emissione di campo e sorgente Schottky ZEISS Merlin® con colonna GEMINI II e beam-booster per tensioni di accelerazione tra 0.05 e 30 kV. La migliore risoluzione è pari a 0.8 nm. Il microscopio è dotato di due rivelatori per gli elettroni secondari, uno in lens e uno in camera, e due rivelatori per gli elettroni retro-diffusi a quattro settori e per bassi angoli, e di sistema di *charge compensator* e *sample cleaning*. Lo stesso è corredato di un sistema di microanalisi a dispersione di energia della BRUKER, con rivelatore da 30 mm² e risoluzione di 129 eV.

Per eseguire le analisi chimico composizionali, è stato utilizzato un fascio di elettroni con un'energia di 15 keV incidenti sul preparato posto a una distanza di lavoro adeguata, che implica un angolo di *take-off* dei raggi X di 35°. Si è provveduto ad acquisire spettri di emissione di raggi X tali da ottimizzare la significatività statistica del conteggio quindi un errore relativo basso. La corrente elettronica sul preparato è stata regolata in modo da generare un rateo di conteggio di raggi X di circa 4000 impulsi/sec e l'analisi si è protratta per un tempo di conteggio effettivo di 200 sec.

Il calcolo della percentuale in peso dei singoli elementi è stato realizzato in maniera semiquantitativa *standardless* secondo il metodo di correzione Z.A.F. (Z=numero atomico, A=assorbimento, F=fluorescenza)

Nelle Figure 6 e 7 sono riportati i dati EDX rilevati su differenti aree delle polveri PV Sanyo Completo e Senza Backsheet.

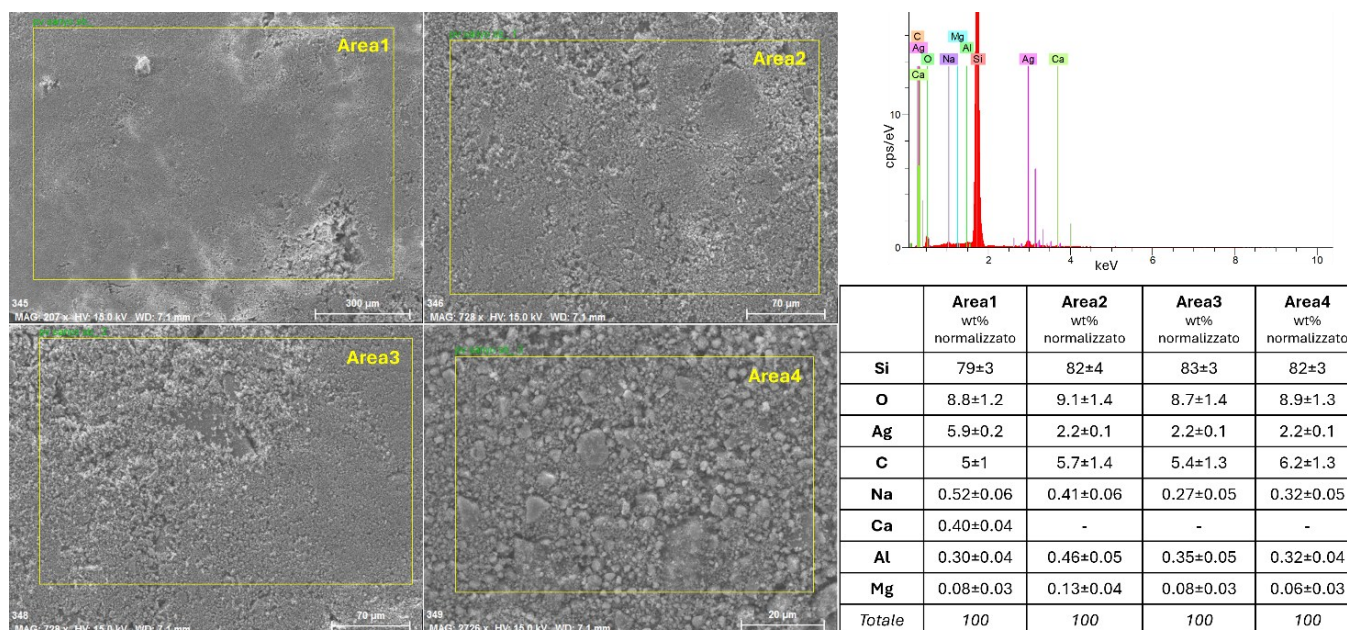


Figura 7. Analisi SEM-EDX su PV Sanyo sulla polvere nanometrica PV Sanyo_Without backsheet.

Dalle microanalisi effettuate, emerge chiaramente che il campione senza backsheet presenta un contenuto più elevato di silicio e un contenuto inferiore di carbonio e ossigeno rispetto al campione completo. La presenza di titanio, attribuibile alla titania nel backsheet, è riscontrabile esclusivamente nel campione PV Sanyo_With Backsheet.

6. Preparazione anodi a composizione mista di Si e grafite

Le caratterizzazioni effettuate e descritte nei paragrafi 1-5 hanno permesso di selezionare la polvere PV Sanyo_With Backsheet come campione più idoneo per la realizzazione di anodi dalle prestazioni elettrochimiche elevate. Per affrontare le problematiche legate all'espansione volumetrica del silicio durante il processo di litiazione, è stato scelto di studiare anodi con una composizione mista di polvere di silicio nanometrico e grafite come materiale attivo.

Per la realizzazione dell'anodo è stato preparato uno *slurry* contenente:

- 80% in peso di materiale attivo (silicio e grafite);
- 10% in peso di conduttore elettronico (Carbone C45) per garantire una sufficiente conduzione all'interno dell'elettrodo;
- 10% in peso di legante polimerico (carbossimetilcellulosa-CMC) per assicurare la stabilità meccanica e l'adesione al collettore di corrente.

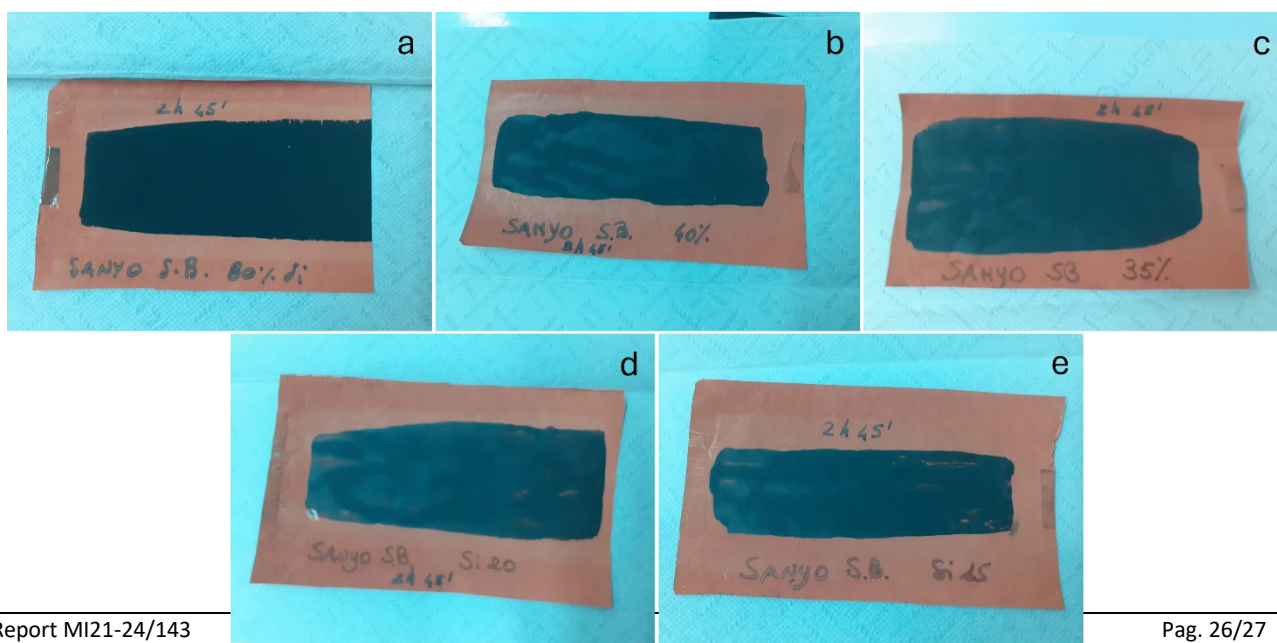
Per l'ottimizzazione dell'anodo, sono state testate diverse percentuali di silicio come materiale attivo. La Tabella 3 descrive in dettaglio la composizione degli anodi preparati. Dopo una buona omogeneizzazione delle componenti in un mortaio di agata, gli *slurry* risultanti dalle diverse formulazioni sono stati depositati su un collettore di corrente costituito da un sottile foglio di rame dendritico mediante la tecnica del *doctor blade*. In Figura 8 sono riportate le immagini degli anodi ottenuti.

Va sottolineato che gli anodi sono stati preparati attraverso un procedimento ecosostenibile che prevede l'utilizzo di un legante naturale idrosolubile e dell'acqua come unico solvente di lavorazione.

I campioni sono stati essiccati per almeno 12 ore sotto cappa a temperatura ambiente e successivamente spediti ai laboratori ENEA di Casaccia per le caratterizzazioni elettrochimiche.

Tabella 3. Composizione degli anodi realizzati utilizzando come materiale attivo la polvere nanometrica PV Sanyo senza backsheet assieme a grafite.

Nome Anodo	Materiale attivo		%C45-carbon	%CMC binder
	%Si	%grafite		
<i>Si 15</i>	12	68	10	10
<i>Si 20</i>	16	64	10	10
<i>Si 25</i>	20	60	10	10
<i>Si 30</i>	24	56	10	10
<i>Si 35</i>	28	52	10	10
<i>Si 40</i>	32	48	10	10
<i>Si 80</i>	80	0	10	10



Riferimenti

F. Xu, B. Wagner, P. Ghildiyal, L. Mangolini, M. R. Zachariah, Low temperature oxidation of amorphous silicon nanoparticles. *Physical Review Materials* 7 (2023) 045403.

<https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.7.045403>

W.J. Lee, Y.H. Chang, Growth without Postannealing of Monoclinic VO₂ Thin Film by Atomic Layer Deposition Using VCl₄ as Precursor. *Coatings* 8 (2018) 431. <https://doi.org/10.3390/coatings8120431>

D.R. Neuville, T. Charpentier, J.C. Du, Y. Z. Yue, W. Blanc, M.R. Cicconi, M. Lancry, M. Ren, Structure Characterizations and Molecular Dynamics Simulations of Melt, Glass, and Glass Fibers. In book: *Fiberglass Science and Technology*, Springer (2021) 89-216. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72200-5_2

I. Doğan and M. van de Sanden, Direct characterization of nanocrystal size distribution using Raman Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 134310. <https://doi.org/10.1063/1.4824178>

C. Meiera, S. Lüttjohanna, V. G. Kravetsa, H. Nienhausa, A. Lorkea, H. Wiggers, Raman properties of silicon nanoparticles. *Physica E* 32 (2006) 155–158. <https://10.1016/j.physe.2005.12.030>