



**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**

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

Validazione della metodologia di sintesi  
automatizzata di materiali catodici per  
batterie di nuova generazione e  
integrazione di alcune delle tecniche di  
caratterizzazione selezionate

Nicola Lisi, Claudio Larosa, Rosa Chierchia, Maria Luisa Grilli,  
Margherita Moreno



D2.2, Finalizzazione della progettazione dell'apparato per la sintesi automatizzata di materiali catodici per batterie di nuova generazione e deposizione di materiali di riferimento

Nicola Lisi (ENEA), Claudio Larosa (ENEA), Rosa Chierchia (ENEA), Maria Luisa Grilli (ENEA), Margherita Moreno (ENEA)

Maggio 2023

## Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: IEMAP: Italian Energy Materials Acceleration Platform

Work package: Materiali sostenibili per accumulo elettrochimico dell'energia

Linea di attività: LA2.2 - Validazione della sintesi automatizzata e progettazione di sistemi di caratterizzazione automatica di materiali da utilizzare come catodi in batterie a base Li e/o Na

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Margherita Moreno, ENEA

## Indice

1	SOMMARIO.....	4
2	INTRODUZIONE.....	5
3	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
3.1	PROGETTAZIONE DEL SISTEMA AUTOMATIZZATO .....	5
3.2	PROVE DI CRESCITA DEI MATERIALI.....	7
3.3	TRATTAMENTI TERMICI E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI.....	8
4	CONCLUSIONI .....	10

## 1 Sommario

Nel corso della seconda annualità è stata finalizzata la progettazione del sistema e sono stati acquisiti i disegni tecnici del sistema di sintesi e caratterizzazione automatizzata in formato AutoCAD che costituirà la base per la gara relativa alla costruzione dell'apparato.

Dati alcuni ritardi nelle forniture e nell'acquisizione di personale dedicato all'attività ci si è concentrati sulla finalizzazione della progettazione del sistema nel suo complesso, nella definizione dei materiali dei target per sputtering, degli standard di riferimento e sono state effettuate alcune deposizioni di prova con sistemi analoghi presenti presso ENEA Casaccia.

## 2 Introduzione

Nel corso della seconda annualità è stata finalizzata la progettazione del sistema e sono stati acquisiti i disegni tecnici del sistema di sintesi e caratterizzazione sequenziale automatizzato in formato AutoCAD.

La tecnica di sintesi dei materiali catodici prescelta è la co-deposizione sequenziale per sputtering multi-sorgente. 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 ricoprimenti in generale. La tecnica di co-deposizione prevede di operare simultaneamente due o più sorgenti di sputtering in modo da favorire la formazione di film con stechiometrie complesse utilizzando ricette note e riproducibili. Ogni sorgente viene infatti fatta operare in condizioni predeterminate di potenza e per determinati intervalli temporali. Tutte le sorgenti opereranno nelle stesse condizioni di pressione di ossigeno/argon e per la stessa durata complessiva di processo, mentre uno o più misuratori di spessore permetteranno la calibrazione del materiale deposto.

Come substrati di deposizione sono stati scelte delle bobine in nastro di acciaio inox con spessore inferiore a  $100\mu\text{m}$  e larghezza inferiore a  $20\mu\text{m}$ .

Nel corso della deposizione sarà possibile riscaldare il nastro metallico tramite lampada IR mentre a valle del sistema di deposizione, nel corso dell'avanzamento del nastro sarà possibile effettuare trattamenti termici per favorire cambiamenti microstrutturali, sempre tramite lampade IR fino alla temperatura di  $1000^{\circ}\text{C}$ .

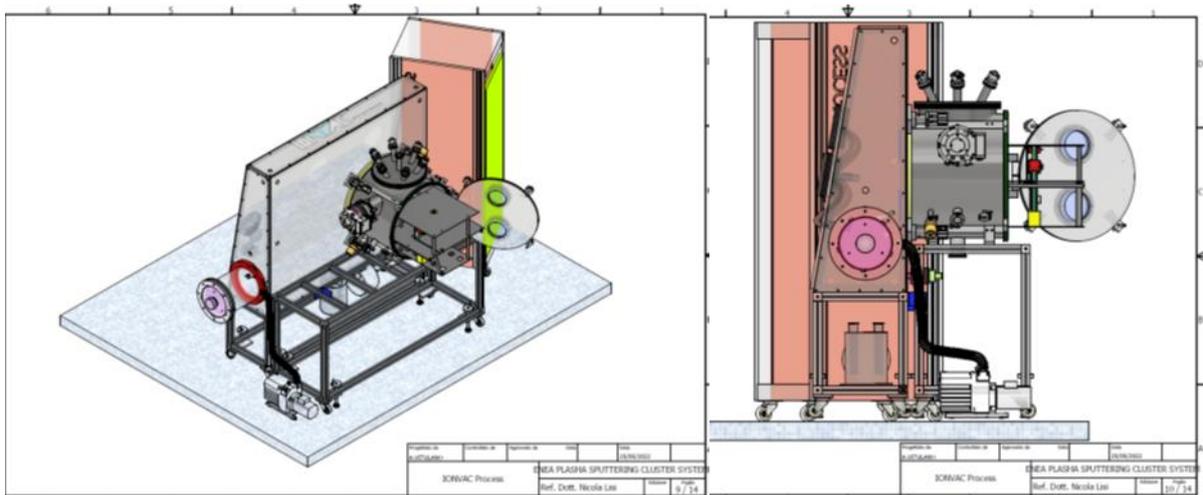
La co-deposizione e caratterizzazione sequenziali di campioni di materiali con stechiometrie diverse lungo il nastro, abbinati a trattamenti termici diversi, permetteranno la formazione di bobine contenenti librerie di materiali con composizione e fase diversa.

## 3 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 3.1 Progettazione del sistema automatizzato

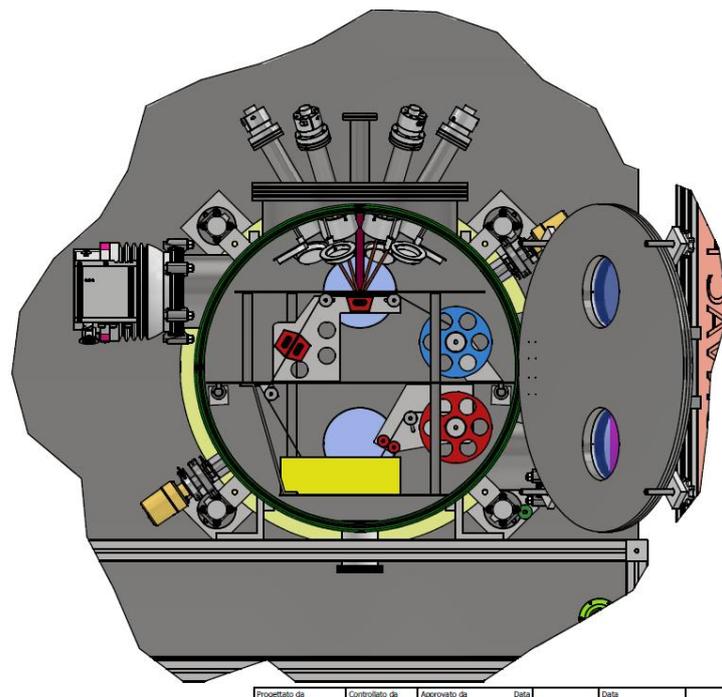
Nel corso della seconda annualità è stata finalizzata la progettazione del sistema e sono stati acquisiti i disegni tecnici del sistema di sintesi e caratterizzazione automatizzata in formato AutoCAD.

In **figura 1** riportiamo lo schema generale aggiornato del sistema, come si presenterà integrato con una glove-box per l'eventuale estrazione delle librerie dei campioni sensibili all'umidità o all'ossigeno. Si nota, rispetto alla configurazione presentata nell'ultimo rapporto (D2.1), la modifica di diversi dettagli: la presenza di due pompe da vuoto invece che una sola per una migliore gestione del vuoto nel corso del processo, finalizzata a separare le zone di deposizione, da quella di trattamento termico (degassing) da quella di analisi e caratterizzazione; la possibilità di estrarre dalla camera l'intero sistema di avanzamento del nastro, ora montato su un telaio che può essere fatto scorrere all'eterno della camera di deposizione per facilitare le operazioni.

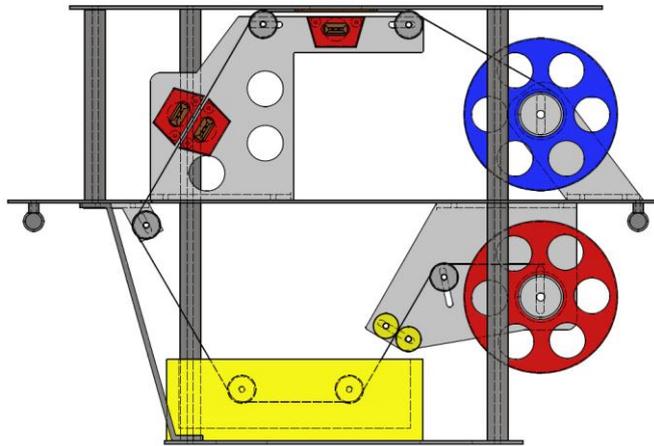


**Figura 1** Visione d'insieme del sistema integrato

In **figura 2** e **figura 3** invece mostrato il dettaglio della disposizione delle sorgenti rispetto al sistema di avanzamento del nastro. Le sorgenti saranno dotate di shutter automatici per l'isolamento dal sistema, avranno il diametro da 2 pollici (circa 50mm) e saranno disposte in modo da convergere verso la zona di deposizione, per produrre deposizioni omogenee sull'intera superficie dell'area scelta (circa 10mm di lato).



**Figura 2** Dettaglio della camera di deposizione, disposizione del sistema di avanzamento del nastro e disposizione delle sorgenti



**Figura 3** Visione di una possibile configurazione del sistema di avanzamento del nastro.

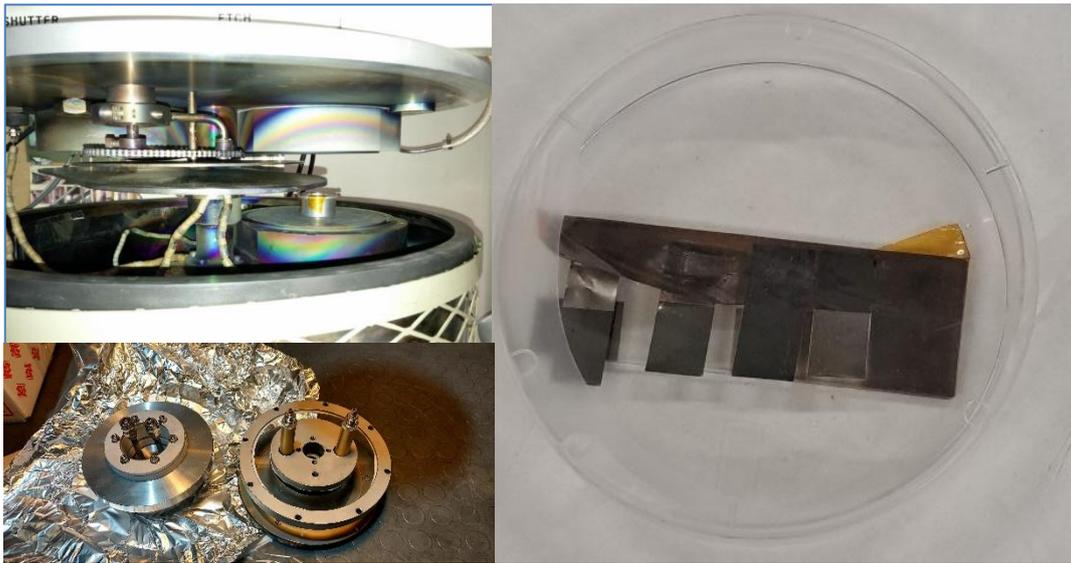
Al fine di implementare questa configurazione sono stati acquisiti (ottobre 2022) i disegni tecnici in formato AutoCAD del sistema, che serviranno per la preparazione del bando di gara per la realizzazione della macchina.

Contemporaneamente nel corso dell'annualità sono stati acquistati alcuni sottosistemi, tutti dotati delle opportune interfacce digitali e collegabili attraverso connettori di rete standard indirizzabili (in formato EtherCAT, non proprietario). L'acquisizione ha riguardato i gruppi di pompaggio turbomolecolari, le pompe primarie prive di olio, i sensori di vuoto e di pressione, le valvole per la regolazione dei gruppi di pompaggio, i flussimetri per la regolazione dei gas di processo, dotati di elettrovalvole di apertura e chiusura. Parte dei materiali sono stati consegnati in Casaccia e sono a disposizione per il prossimo assemblaggio. Le consegne di alcuni sottosistemi, in particolare la flussimetria digitale, hanno subito notevoli ritardi di consegna, e devono ancora oggi essere consegnati (Luglio 2023 per ordini effettuati a Luglio 2022).

### **3.2 Prove di crescita dei materiali**

Sono state effettuate alcune deposizioni di prova di materiali. Le deposizioni hanno riguardato film sottili di LMO (Manganite di Litio) su due diverse tipologie di fogli di Nickel, atte a simulare la deposizione su nastri metallici.

Un dettaglio della camera di sputtering a radiofrequenza e della sorgente utilizzata sono mostrati in figura 4 a sinistra, mentre a destra è riportata una immagine dei substrati di Ni dopo la deposizione.



**Figura 4** Foto della camera di deposizione dell'impianto di sputtering MRC 8626 utilizzato per depositare su nastro la camera di deposizione a sinistra in alto, a sinistra in basso il riduttore per target da 50mm, a destra i depositi su nastri di Ni da 20 $\mu$ m e da 100 $\mu$ m.

Le deposizioni sono state effettuate su fogli di Nickel da 100 $\mu$ m e da 20 $\mu$ m di spessore, mediante un impianto di sputtering a radiofrequenza MRC 8626. L'impianto è dotato di due target da 6", ma è stato modificato ad hoc per l'inserimento di una sorgente (eventualmente integrata con magnetron) da 2", cioè della stessa dimensione dei target del sistema progettato nell'ambito della presente attività. La distanza target-substrato è inoltre paragonabile nei due sistemi (dell'ordine di 50-60 mm). La pressione base nella camera di deposizione è garantita da una pompa turbomolecolare ed è inferiore a  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Le deposizioni di film di LMO sono state effettuate sui fogli di Nickel a temperatura ambiente, pressione di lavoro di Ar pari 0.53 Pa e potenza della radiofrequenza pari ad 80 W.

### 3.3 Trattamenti termici e caratterizzazione dei materiali

Il rateo di crescita è stata ottenuta misurando lo spessore del film di LMO su un substrato di riferimento di vetro, deposto simultaneamente ai fogli di nickel, mediante profilometro a stilo Tencor P1. Lo spessore dello strato di LMO ottenuto con i parametri di sputtering sopra descritti, in assenza di sorgente magnetron, è risultato di circa 100 nm per un tempo di deposizione di 60'.

È ben documentato che i film di LMO ottenuti per sputtering, senza un opportuno trattamento termico ad alta temperatura (*annealing*), presentano caratteristiche amorfe e non cristalline. Quindi, a valle delle deposizioni, per riorganizzare la struttura amorfa in una cristallina sono stati effettuati trattamenti termici a temperature progressivamente maggiori nell'intervallo tra 550-750°C. Tali trattamenti sono stati effettuati in una fornace di quarzo dotata di un sistema di riscaldamento induttivo in grado di operare in atmosfera controllata e sotto alto vuoto, nelle stesse condizioni del reattore automatizzato.

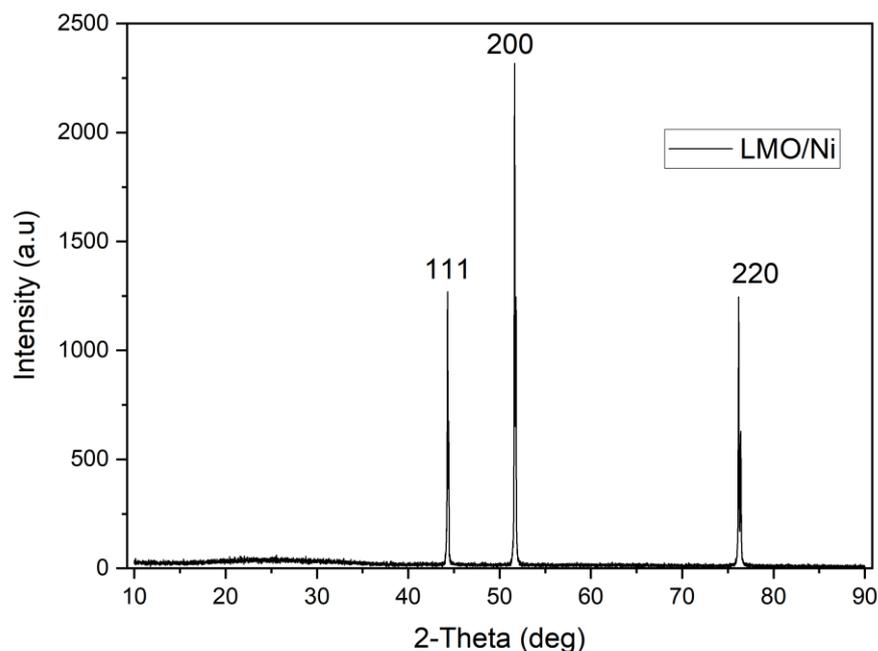
Le misure sono state condotte con un diffrattometro a raggi X modello Rigaku SmartLab a temperatura ambiente con una sorgente di Cu con radiazione k alfa avente lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) uguale a 1.5406 Å. Gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo tra 10°-90° e 10°-40° con scansioni di 0.05°·sec<sup>-1</sup>. I principali picchi del Ni e del LMO sono stati elaborati con il software dedicato Rigaku PDXL versione 2.8.4.0 e sono riportati

nelle tabelle 1 e 2; Lo spettro in figura 1 (10°-90°) è dominato dalla presenza del Ni ed i picchi sono attribuiti alla fase di nichel, (Tabella. 1, dalla carta di riferimento JCPDS numero 70-1849), mentre la fase amorfa di LMO è difficilmente rivelabile, ad angoli minori di 40°.

In tabella 2 sono ripostati i picchi dell'LMO dalla carta di riferimento JCPDS numero 35-0782.

2-theta(deg.)	[H k l]	Nome della fase	I/I <sub>0</sub>
44.252	1 1 1	Ni	63
51.622	2 0 0	Ni	100
76.194	2 2 0	Ni	60

**Tabella 1.** Nella tabella sono riportati i picchi principali dello spettro del Ni (carta di riferimento JCPDS numero 70-1849) con le relative intensità dei picchi espressi come rapporto I/I<sub>0</sub>.

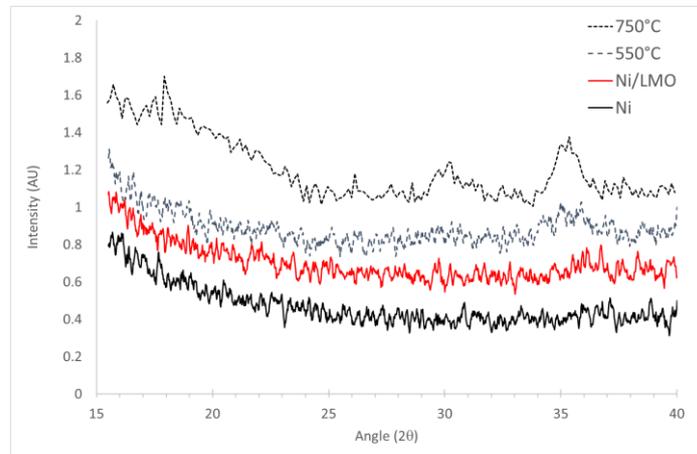


**Figura 5** Diffrazione ai raggi-X relativa ad un campione di LMO depositato su lamina in Ni.

2-theta(deg.)	[H k l]	Nome della fase
18.611	1 1 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
30.651	2 2 0	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
36.086	3 1 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
37.748	2 2 2	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
43.870	4 0 0	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
58.058	5 1 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
63.782	4 4 0	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
67.081	5 5 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

**Tabella 2.** Nella tabella sono riportati i picchi di LMO (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) della carta n 35-0782 con le relative intensità.

L'attenzione è stata quindi riposta in un intervallo di misura da 15°-40° dove i picchi del Ni non sono visibili. Nelle curva relativa alla deposizione di LMO su Nichel in assenza di trattamenti termici non sono visibili picchi, si nota appena l'insorgere di una banda nel campione trattato a 550°C, mentre tre picchi attribuibili all'LMO diventano visibili solo a 750°C. Le attività in corso prevedono uno studio delle proprietà strutturali dei nostri film a diversi spessori allo scopo di analizzare come cambia la cristallinità e la purezza della fase del campione al variare dello spessore del film depositato.



**Figura 6. Analisi XRD effettuata su una serie di campioni sottoposti ad *annealing* in Ar: a) Ni, b) LMO/Ni c) LMO/Ni 550°C, d) LMO/Ni 850°C e LMO/Ni 950°C.**

## 4 Conclusioni

In conclusione, la fase di progettazione e le procedure di acquisizione del reattore automatizzato hanno raggiunto la fase finale, mentre i test effettuati sulla deposizione di film sottili di un materiale di test (LMO,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) in condizioni simili a quelle del processo automatizzato, sia la crescita per sputtering ed i successivi trattamenti termici in atmosfera controllata, hanno avuto esito positivo, ed hanno dato luogo alla formazione di film sottili di materiale di composizione, struttura e spessore idonei, con una buona adesione su nastri metallici di Ni di diverso spessore.