



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

**D2.3 - Integrazione del laboratorio
automatizzato con la piattaforma
computazionale per test di ricerca accelerata su
materiali avanzati per accumulo elettrochimico**

Nicola Lisi, Margherita Moreno

D2.3 - Integrazione del laboratorio automatizzato con la piattaforma computazionale per test di ricerca accelerata su materiali avanzati per accumulo elettrochimico

N.Lisi (ENEA), M.Moreno (ENEA)

Dicembre 2024

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: 2

Linea di attività 2.3: Integrazione del laboratorio automatizzato con la piattaforma computazionale per test di ricerca accelerata su materiali avanzati per accumulo elettrochimico

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Margherita Moreno (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.....	5
4	Prodotti ottenuti.....	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
6	Sintesi delle attività svolte.....	6
6.1	Scelta delle specifiche e dei materiali (LA2.1 e LA2.2)	6
6.2	Progettazione (LA2.1 e 2.2)	6
6.3	Realizzazione del sistema	7
7	Dettaglio delle attività svolte	8
8	Pubblicazioni scientifiche	15
9	Eventi di disseminazione	15
10	Conclusioni ed attività future	15

Indice delle figure

Figura 1 Lo stato finale della progettazione in CAD 3D	7
Figura 2 La camera da vuoto del sistema dopo il commissioning	8
Figura 3 Dettaglio e posizionamento delle reti di accoppiamento delle alimentazioni RF delle sorgenti	9
Figura 4 Posizionamento delle sorgenti nel sistema	9
Figura 5 Dettaglio dell'apparato di controllo delle sorgenti e del sistema da vuoto durante le operazioni...	10
Figura 6 Dettaglio della camera (priva dei sistemi interni) per evidenziare i dettagli dei giunti e delle guide di apertura	11
Figura 7 Dettaglio delle due pompe da alto vuoto	12
Figura 8 La sorgente al plasma durante le operazioni, sopra co-sputtering con due sorgenti, sotto con singola sorgente	13

1 Risultati attesi

Nella versione originale del POA del progetto IEMAP, le linee attività LA2.1, 2.2 e 2.3 prevedevano di raggiungere i seguenti risultati

- Integrazione del sistema automatico con la piattaforma (tramite workflow sviluppato in una linea di attività parallela) per la produzione di librerie di campioni.
- Verifica del flusso di dati da e per la piattaforma.
- Validazione del sistema automatico con i materiali benchmark prodotti in batch numerati.
- Test di ricerca accelerata su materiali avanzati per l'accumulo elettrochimico.

Quindi l'utilizzo di una nuova tecnologia, lo *sputtering* combinatorio sequenziale di librerie di materiali, per creare un *workflow* automatico di sintesi e caratterizzazione, dedicato a materiali per applicazione come catodi in batterie di tipo Li-ione e/o Na-ione.

2 Risultati ottenuti

- Sviluppo di una nuova tecnologia per un sistema di ricerca interamente automatizzato basata sul sequenziamento di materiali usando una tecnica di co-sputtering
- Sviluppo sperimentale di materiali basato interamente su *machine learning* ed integrato con le conoscenze teoriche
- Sviluppo di conoscenze e capacità di progettazione di sistemi di deposizione sequenziale

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

- Sviluppo di una tecnologia innovativa e di un prototipo di sistema di deposizione sequenziale dedicato al progetto

3 Prodotti attesi

- Prototipo di sistema per la ricerca automatica mediante co-sputtering per catodi di accumulatori di tipo ionico

4 Prodotti ottenuti

- Prototipo di sistema per la ricerca automatica mediante co-sputtering per catodi di accumulatori ionici
- Prime serie di campioni di catodi depositati su nastri di acciaio inox

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Con riferimento agli scostamenti presentati nel corso del progetto, attraverso le varianti, possiamo riassumere in due considerazioni.

La prima è che la tecnologia del sistema che si intendeva sviluppare, cioè lo sputtering in configurazione “roll to roll”, cioè su nastro per la fabbricazione sequenziale di batch di campioni di piccole dimensioni, con la possibilità di introdurre caratterizzazioni (strutturali/funzionali) *in-situ* non era, e non è tutt’ora, disponibile sul mercato. Inoltre, i sistemi di sputtering commerciali, che si sarebbero potuti commissionare ai principali produttori di sistemi industriali avrebbero richiesto modifiche e risorse che sarebbero chiaramente finiti fuori dal budget previsto per l’attività.

La seconda considerazione riguarda alcuni ritardi legati all’emergenza COVID-19, ed alla successiva crisi dei semiconduttori ed aumento dei costi delle componenti e delle materie prime che hanno interferito con la realizzazione del sistema.

L’attività di ricerca si è quindi concentrata sul *core* del progetto, cioè lo sviluppo della tecnologia che abilitasse lo sviluppo di questa ricerca. A questo scopo è stato prima sviluppato il concetto di sputtering combinatorio sequenziale in configurazione roll-to-roll, arrivando alla progettazione ed infine alla realizzazione del sistema, alla sua installazione in Casaccia ed alla deposizione dei primi materiali.

6 Sintesi delle attività svolte

Nel corso di questa LA è stato finalizzato il concetto di sputtering combinatorio sequenziale in configurazione roll-to-roll, partendo dalla progettazione avvenuta nelle LA temporalmente precedenti. Il sistema è stato infine realizzato e installato in Casaccia.

6.1 Scelta delle specifiche e dei materiali (LA2.1 e LA2.2)

Si è optato per un sistema inizialmente dotato di 3 sorgenti, ma progettato per disporre fino a 6 sorgenti indipendenti di tipo *RF magnetron sputtering*, ciascuna con una potenza del plasma fino a 300W.

Il substrato di deposizione è costituito di un nastro di acciaio di spessore di 50µm, comunque compreso tra 20µm e 100µm, disposto su bobine motorizzate bidirezionali

L’area di deposizione è definita da una apertura posizionata nel fuoco delle sorgenti sotto cui scorre il nastro di acciaio.

La camera è in acciaio inox, mentre le flange verticali in alluminio, prevede un sistema di ingresso per gas (N₂, Ar, O₂) basato su Mass Flow Controller ed un sistema di pompaggio da alto vuoto, basato su due pompe turbo-molecolari e *scroll* a secco, e una misurazione sull’intero range del vuoto.

Sono stati acquistati dei target per la deposizione dei materiali di interesse, in particolare: LiCoO₂, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LiNMO), Lithium oxide (Li₂O), Nickel oxide (NiO), Manganese oxide (MnO), Iron oxide (Fe₂O₃), Iron oxide (Fe₃O₄), Calcium oxide (CaO), Sodium manganate (NaMnO₂).

6.2 Progettazione (LA2.1 e 2.2)

Il sistema è stato progettato basandosi su una camera a “tamburo” in geometria verticale, naturale per favorire l’inserimento di un sistema a nastro che si muove verticalmente. Ricordiamo che la progettazione

ed il disegno del sistema sono continuati per tutta la durata e fino alla conclusione del progetto continuando a subire continui affinamenti ed upgrade.

Tutti i sistemi elettronici e diagnostici sono dotati di interfaccia digitale nativa e sono controllati tramite protocolli di rete (RS485, Ethernet e Ethercat).

In figura 1) sono riportati i disegni CAD del sistema nella sua progettazione esecutiva.

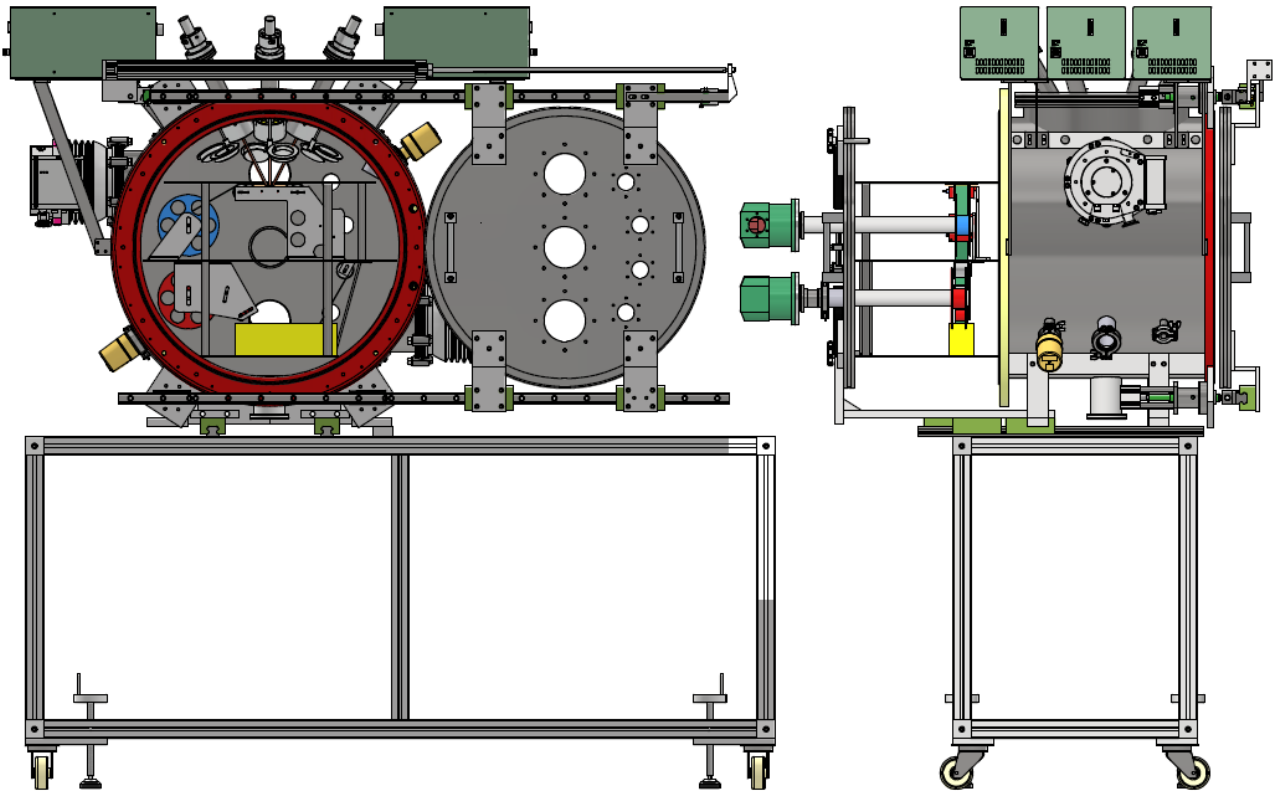


Figura 1 Lo stato finale della progettazione in CAD 3D

6.3 Realizzazione del sistema

Il sistema è stato realizzato dalla ditta IonvacProcess srl che ha curato anche la progettazione meccanica in CAD. Il disegno originale della camera, che offrirà nel futuro la possibilità di interfacciarsi da un lato verso il laboratorio e dal lato opposto verso un ambiente ad atmosfera controllata (*Glove box*) ha richiesto la progettazione di apposite guide e sistemi di apertura e chiusura automatici. La camera da vuoto del sistema dopo il *commissioning* è riportata in figura e può essere considerata il cuore del prototipo, nonché uno degli elementi di novità che ha determinato lunghe iterazioni per arrivare ad una configurazione ottimale anche in vista di sviluppi futuri.

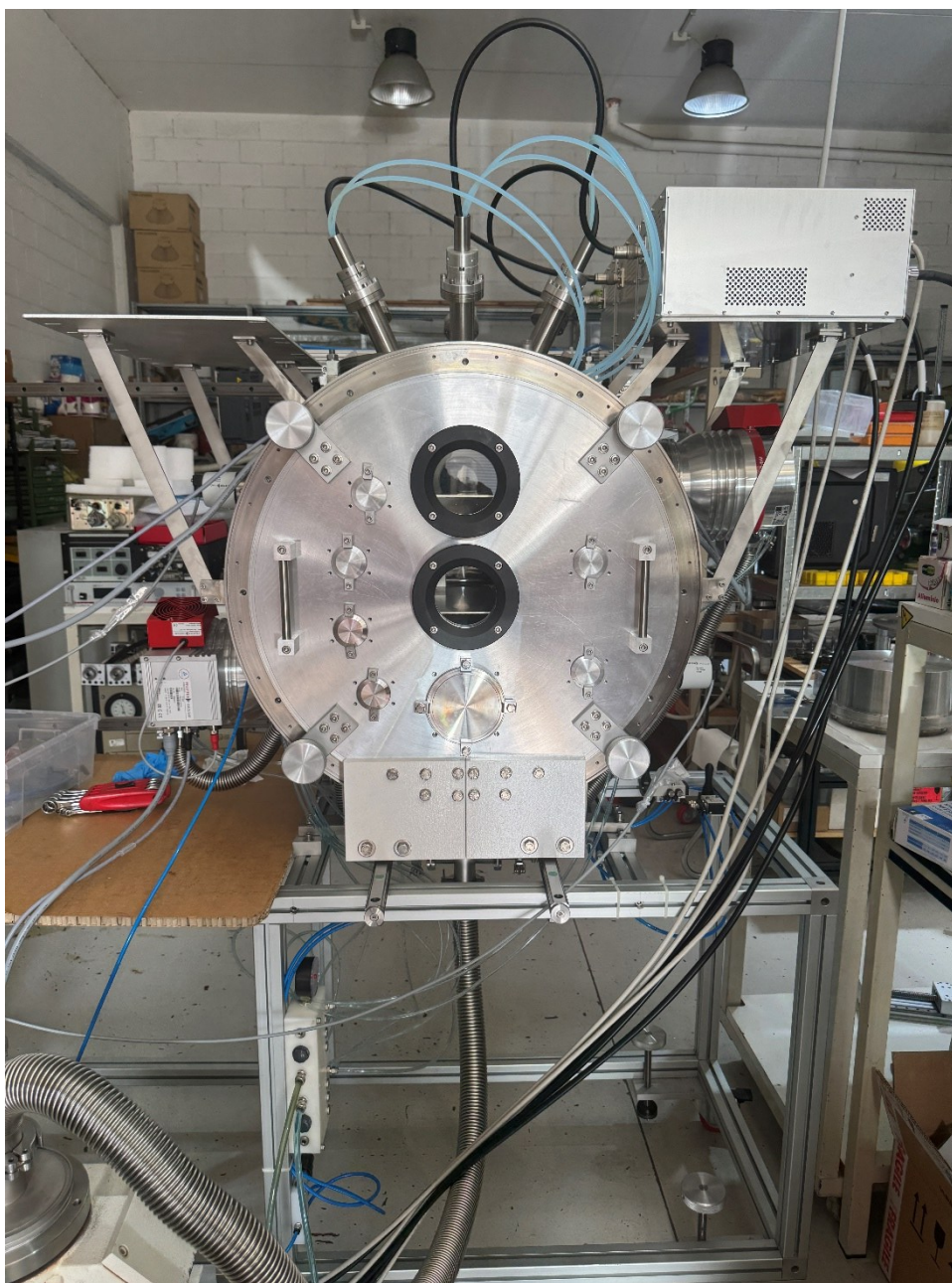


Figura 2 La camera da vuoto del sistema dopo il commissioning vista posteriore

7 Dettaglio delle attività svolte

La tecnologia consiste di un sistema per il co-sputtering automatizzato per la deposizione di librerie sequenziali di campioni di catodi per accumulatori di tipo ionico.

Riportiamo di sotto alcuni dettagli degli elementi del sistema che spiegano le attività di progettazione disegno e realizzazione che sono state svolte per lo sviluppo della tecnologia automatizzata. In figura 2 è visibile il retro della camera di deposizione, che si apre su una guida, destinata a aprirsi verso l'esterno del sistema (dal lato opposto della glove box) con una ampia apertura di servizio destinata alla manutenzione del sistema.

L'obiettivo dell'attività è stato la realizzazione di un sistema hardware innovativo che permettesse di effettuare tutte le operazioni sperimentali sotto il controllo di un sistema basato sulla IA.

Un primo fattore che permette di raggiungere questo obiettivo è che tutti i sottosistemi utilizzati (vuoto, flussimetria, sorgenti per il plasma RF sputtering) sono dotati di interfacce digitali e sono indirizzabili con controller di rete.

In secondo fattore è l'utilizzo di un substrato a nastro metallico sottile che permette la deposizione di sequenze di campioni diversi con ricetta controllata che possono essere caratterizzati in serie.



Figura 3 Dettaglio e posizionamento delle reti di accoppiamento delle alimentazioni RF delle sorgenti



Figura 4 Posizionamento delle sorgenti nel sistema sopra il reattore

In figura 3 e 4 vediamo il dettaglio delle sorgenti e delle relative reti di adattamento (matching networks) per le 3 sorgenti che sono state installate. Si può notare nella figura 4 che in realtà la camera può essere adattata ad ospitare fino a 6 sorgenti per 6 materiali diversi, senza ulteriori lavorazioni. Sono infatti già stati montati 6 colletti inox per le sorgenti, oltre ai giunti sulla camera per ospitare le reti di adattamento. In questa fase, 3 sorgenti sono state ritenute sufficienti per gli scopi di dimostrazione tecnologica.



Figura 5 Dettaglio dell'apparato di controllo delle sorgenti e del sistema da vuoto durante le operazioni di vuoto iniziale a sinistra, bassa pressione di argon con tre sorgenti accese a destra, in basso la vista dei controller e delle interfacce digitali

In figura 5 mostriamo il vuoto base raggiunto nella fase iniziale delle operazioni, con lo scopo di pulizia e de-gassing del sistema. Il valore ottenuto può essere ulteriormente migliorato tramite processi di pulizia ed operazioni continue, dove venga limitata l'esposizione all'aria ed all'umidità delle superfici interne.

La vista della parte frontale del reattore è invece presentata nella successiva figura 6. Qui possiamo vedere il dettaglio dei giunti e delle guide che sono stati appositamente sviluppati per l'apertura del sistema verso gli ambienti ad atmosfera controllata

In questo caso l'apertura della camera avviene su guide parallele alla flangia stessa: dei martinetti pneumatici spingono e rilasciano la flangia principale verso la camera da vuoto, un attuatore pneumatico fa scorrere la camera su apposite guide permettendo il completo accesso al sistema, come visibile in basso nella figura 6. Tale accesso facilitato permetterà di effettuare le operazioni di scarico delle librerie dall'interno di una glove box, come richiesto per materiali catodici per accumulatori di tipo Li-ione o Na-ione.

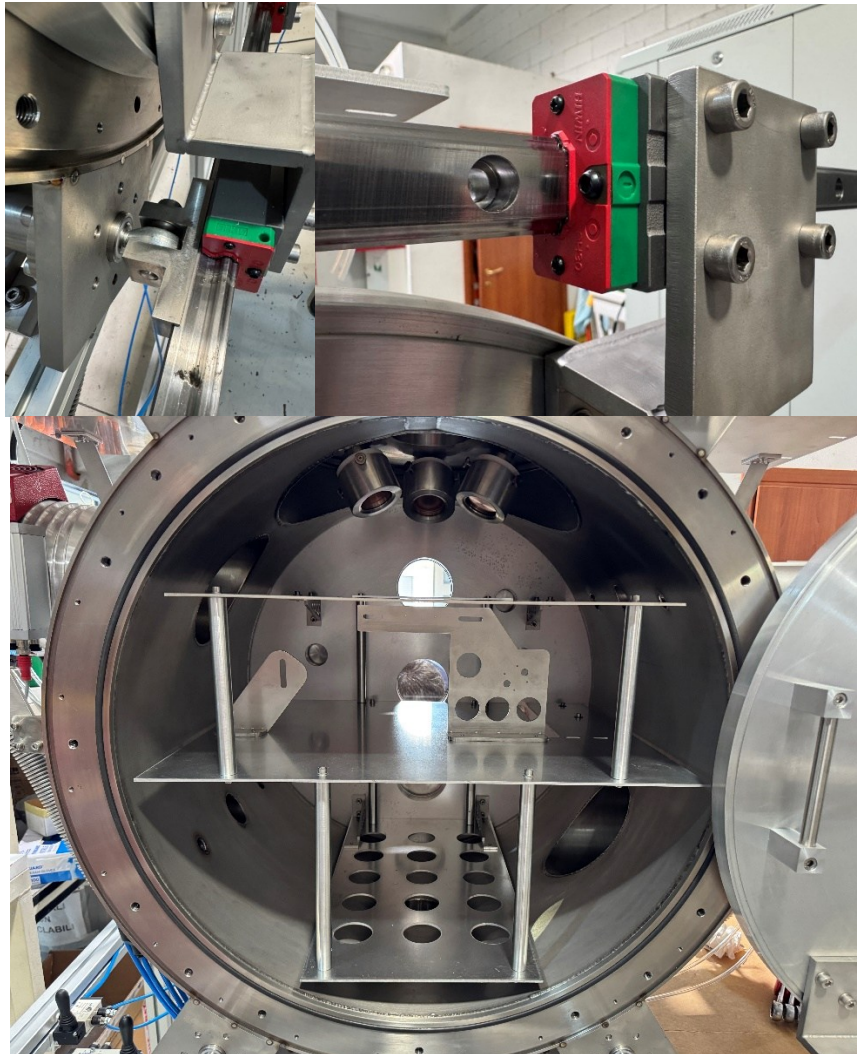


Figura 6 Dettaglio della camera (priva dei sistemi interni) per evidenziare i dettagli dei giunti e delle guide di apertura automatica in alto. In basso vista anteriore con la camera aperta. Sono visibili i setti per identificare le zone di deposizione (in alto), annealing (al centro) e caratterizzazione (in basso)

In figura 6 vediamo anche, in basso che all'interno della camera sono stati aggiunti dei separatori in acciaio inox (realizzati mediante taglio laser) che possono scorrere verso l'esterno dal retro della camera. Lo scopo delle strutture metalliche è quello di fornire supporto al sistema di avanzamento del nastro e quello di ridurre possibili contaminazioni creando una separazione della camera in tre zone verticali:

- a) In alto la zona di co-deposizione
- b) Al centro una zona per i trattamenti termici su nastro
- c) In basso la zona per la caratterizzazione delle prestazioni dei materiali prodotti

Nella successiva figura 7 vediamo una vista laterale della camera, la stessa della figura 6 ma con il portello frontale chiuso.

Come dettagli possiamo apprezzare in alto le pompe da vuoto turbomolecolari. I modelli scelti sono dotati di interfacce digitali (visibili anche in figura 5) che permettono una accurata regolazione della velocità di pompaggio tramite software: tale caratteristica assieme al controllo dei flussi di gas durante la deposizione offre ulteriori opportunità di intervento sul processo di deposizione stesso.

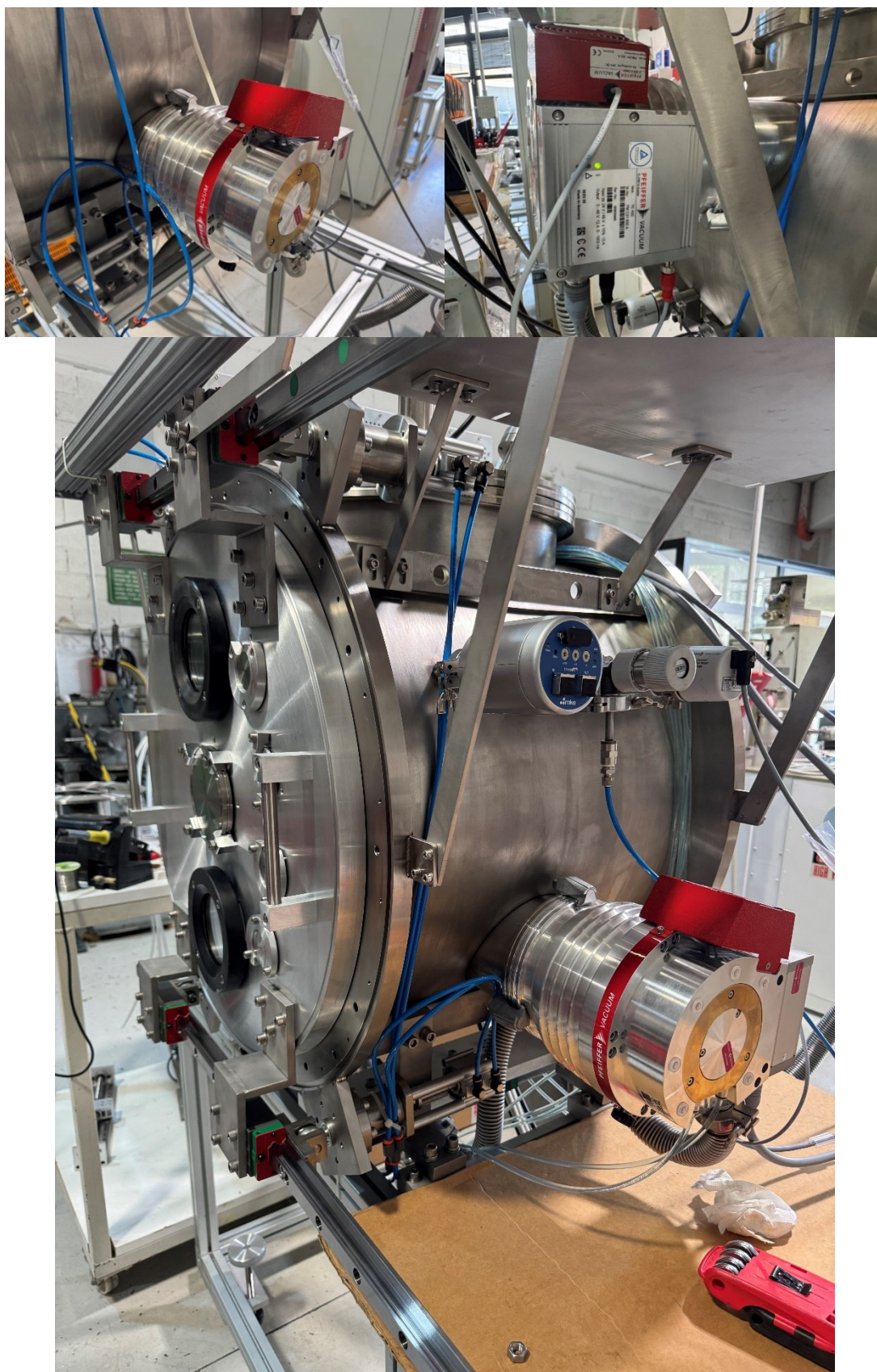


Figura 7 Dettaglio delle due pompe turbomolecolari da alto vuoto in alto e vista d'insieme (laterale) del sistema completo.



Figura 8 La sorgente al plasma durante le operazioni, sopra co-sputtering con due sorgenti, al centro con singola sorgente. In basso operazioni di deposizione con tre sorgenti operanti a 50W di potenza

In figura 8 possiamo vedere le sorgenti durante le operazioni di RF sputtering in flusso di Ar ad una pressione di circa 4×10^{-2} mbar. In questo caso la potenza di alimentazione delle sorgenti è di circa 50W ciascuna. Vediamo come dall'altro due sorgenti, una sola sorgente e le tre insieme possono essere avviate sia in modo sequenziale sia contemporaneamente. Infine in figura 9 abbiamo una vista della camera di deposizione e della camera di deposizione e di annealing (in basso) durante le operazioni con tre sorgenti operanti rispettivamente da sinistra verso destra a 45W, 45W e 140W alla pressione di 1.1×10^{-2} (pannelli mostrati in figura 5)

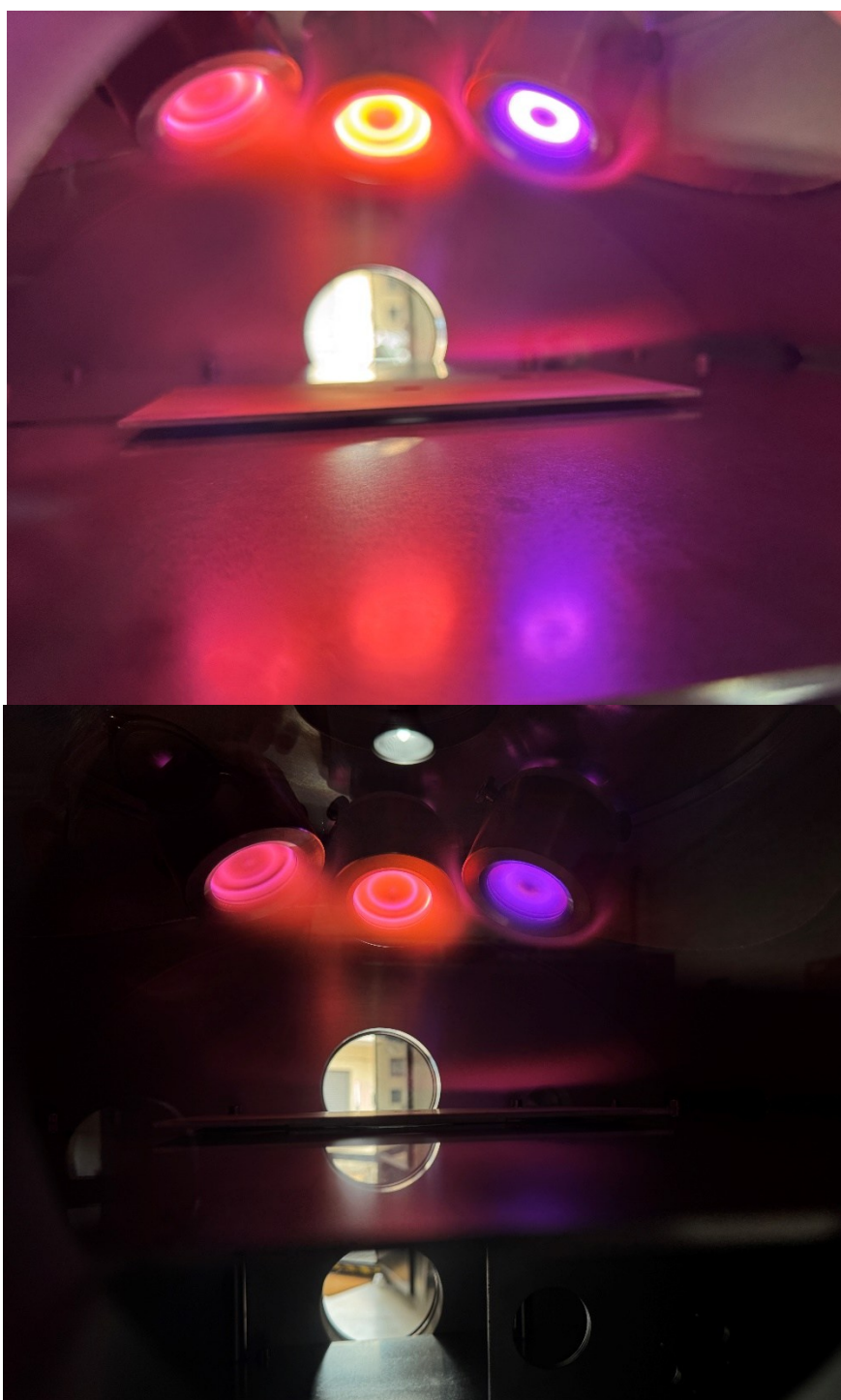


Figura 9 Le tre sorgenti operanti a potenza diversa, da sinistra verso destra 45W, 45W e 140W

L'operazione del sistema, come da specifiche di disegno, genera la deposizione di film sottili di materiali diversi, ma omogeneamente sulla superficie del nastro metallico di acciaio inox da 25 μ m di spessore per una larghezza di 30mm, scelto come substrato per la deposizione delle librerie. Risulta evidente in figura 10 come consizioni diverse di deposizione hanno condotto alla formazione di materiali di ossido di rame con stechiometria diversa, ma altamente omogenea, come composizione e come spessore, all'interno del singolo spot da 10mm di diametro.

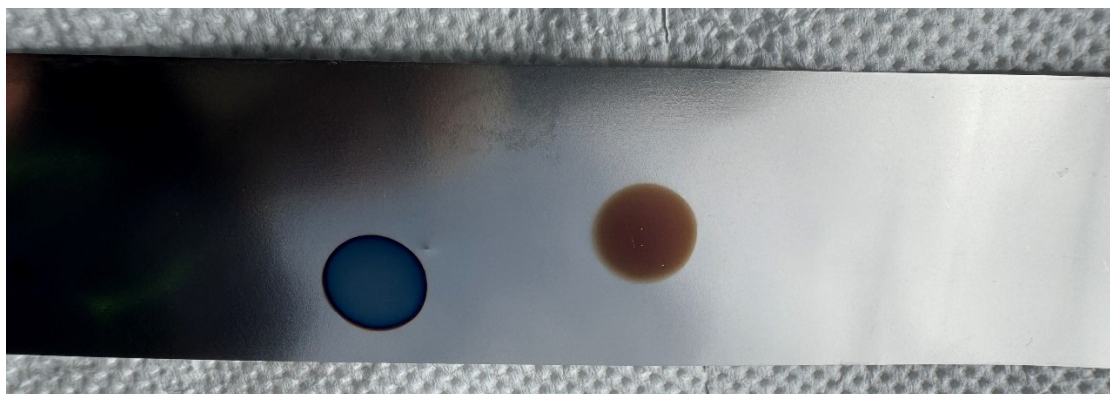


Figura 10 Fotografia delle deposizioni sequenziali di materiali catodici su nastro di acciaio inox

8 Pubblicazioni scientifiche

Data la natura innovativa del progetto ed in considerazione della possibilità di brevettare parti o concetti sviluppati l'attività non ha ancora dato luogo a pubblicazioni scientifiche.

9 Eventi di disseminazione

Partecipazione al congresso Nanoinnovation 2024 (Roma, 9-13 Settembre 2024). In particolare, un contributo orale riguardante le attività della LA 2.3 è stato presentato durante il workshop WS.IX.9-10 del 12 Settembre 2024 "Automation and high throughput research". Titolo della presentazione: "Towards a universal materials sequencing machine" presentato da Nicola Lisi.

10 Conclusioni ed attività future

Nonostante alcuni indubbi ritardi legati a varie emergenze esterne ed alcune complessità operative che non erano state del tutto capite all'inizio del progetto, concludiamo che il nucleo dell'attività, cioè lo sviluppo di una nuova macchina per la ricerca automatizzata è stato raggiunto con la deposizione di materiali nella geometria e con l'omogeneità desiderate sul substrato inizialmente ipotizzato per l'applicazione.

Inoltre, a inizio del progetto IEMAP, non era ancora del tutto chiaro che le possibilità dell'IA si sarebbero espanse in modo così impetuoso come poi effettivamente avvenuto. Di conseguenza la tecnologia sviluppata basata su cicli automatici di sintesi-caratterizzazione strutturarle-caratterizzazione funzionale risulta oggi ancora più interessante di quanto ipotizzato inizialmente, anche come estensione dei ben noti LLM.

In questa direzione intendiamo sviluppare la tecnologia verso una integrazione di software pienamente funzionali e verso lo studio di nuovi materiali in una direzione assolutamente innovativa.