

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

Definizione di una metodologia per la formulazione di inchiostri, finalizzata alla produzione di catodi per batterie Li/Na per stampa rotocalco, e risultati ottenuti

Maria Montanino, Giuliano Sico

ENEA

D2.15, DEFINIZIONE DI UNA METODOLOGIA PER LA FORMULAZIONE DI INCHIOSTRI FINALIZZATI ALLA PRODUZIONE DI CATODI PER BATTERIE LI/NA PER STAMPA ROTOCALCO, E RISULTATI OTTENUTI

Maria Montanino (ENEA), Giuliano Sico (ENEA)

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto:

Work package: IEMAP: Italian Energy Materials Acceleration Platform

Linea di attività: LA2.13, Valutazione metodologia per preparazione elettrodi mediante stampa rotocalco

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Maria Montanino, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 LA STAMPA ROTOCALCO	5
2.1 IL PROCESSO DI STAMPA ROTOCALCO	5
2.2 GESTIONE DEGLI INCHIOSTRI	7
3 CARATTERISTICHE DEGLI INCHIOSTRI IDONEI ALLA STAMPA ROTOCALCO DI STRATI CATODICI	9
4 PREPARAZIONE DEGLI INCHIOSTRI	10
5 METODOLOGIA PROPOSTA PER LA FORMULAZIONE AUTOMATIZZABILE DEGLI INCHIOSTRI CATODICI	14
6 CONCLUSIONI	16
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16

Sommario

La batterie stampate sono recentemente di grande interesse poiché possono essere integrate agevolmente in molti dispositivi portatili o wireless di uso comune, anche in ambito biomedicale. Tra le tecniche di stampa, la rotocalco è la più interessante per la potenziale produzione di film funzionali, grazie alla sua esclusiva capacità di coniugare alta velocità ad elevata qualità di stampa. Di recente è stata dimostrata la possibilità di utilizzare la stampa rotocalco per la realizzazione di elettrodi per batterie Litio-ione. Tuttavia, per promuovere l'uso industriale di tale tecnica in questo ambito, appare opportuno sviluppare una metodologia che consenta di semplificare la fase pre-stampa relativa alla formulazione di opportuni inchiostri. In particolare, gli inchiostri per la realizzazione di catodi devono rispondere a determinati requisiti: sono composti, ovvero devono contenere materiali organici ed inorganici dispersi in un solvente, è necessario che abbiano una bassa viscosità per il processo, devono avere una opportuna distribuzione nello strato stampato che ne garantisca la funzionalità, nonché un mass loading tale da rendere gli strati stampati utilizzabili in ambito pratico. Oggetto di questa prima annualità è l'individuazione di una metodologia, potenzialmente automatizzabile, capace di fornire la migliore ricetta possibile sia individuando le concentrazioni dei componenti che la preparativa più opportuna. Per lo sviluppo di tale metodologia sono stati fissati alcuni vincoli, dettati dalla specifica tecnica di stampa e dalla specifica applicazione, ed è stato utilizzato un modello basato sullo studio del Capillary number che, attraverso l'individuazione di opportuni parametri chimico-fisici, possa garantire la migliore qualità di stampa. Inoltre, al fine di garantire un'alta sostenibilità del processo e del prodotto finale, sono stati utilizzati leganti solubili in acqua, che risulta il solvente prevalente. Sperimentalmente, sono stati studiati due sistemi di riferimento, il Litio Manganese Ossido (LMO) ed il Litio Ferro Fosfato (LFP), per i quali sono stati raccolti dati al variare dei parametri specifici per il modello proposto. I dati raccolti saranno utilizzati durante le successive annualità per realizzare strati catodici stampati, la cui verifica di funzionalità servirà a validare la metodologia proposta.

1 Introduzione

Le batterie stampate sono dispositivi con volume inferiore ai 10 mm^3 e capacità specifica pari a $5\text{-}10 \text{ mAh/cm}^3$ [1]. Grazie alla possibilità di essere perfettamente integrabili, questi sono sempre più studiati per alimentare piccoli dispositivi elettronici di uso quotidiano, come ad esempio elettronica portatile e indossabile, apparecchi biomedicali ed IoT. L'interesse crescente per le batterie stampate ci ha indotto ad esplorare la possibilità di utilizzare la stampa rotocalco nella produzione industriale a basso costo di elettrodi per batterie Litio-ione (LiBs). In particolare, durante il triennio 2019-2021 di accordo programma sulla tematica "accumulo energetico", è stata esplorata la possibilità di utilizzare la stampa rotocalco come potenziale tecnica industriale per la produzione di componenti per batterie Litio-ione, provando con successo la realizzazione di anodi e catodi stampati su scala da laboratorio in grado di erogare alte capacità, prossime alle teoriche, con elevata stabilità e longevità [2, 3]. Tuttavia, questi studi hanno evidenziato l'importanza di regolamentare la formulazione di inchiostri, che rappresenta una delle fasi critiche del processo, al fine di promuovere l'utilizzo della tecnica a livello industriale, riducendo i costi e i tempi di set-up. Infatti, sebbene la stampa rotocalco sia una tecnologia matura e diffusa dal punto di vista industriale, resta, ad oggi, limitata al settore grafico. Anche a livello industriale, la gestione degli inchiostri rappresenta una fase critica su cui è necessario lavorare per la riduzione dei tempi di set-up. In questo progetto, ci si propone di sviluppare una metodologia, potenzialmente automatizzabile, finalizzata alla formulazione di inchiostri per la produzione di catodi per batterie Litio-ione. La stampa è un metodo di produzione altamente sostenibile, in grado di offrire molti vantaggi anche rispetto alle tecniche di "coating" tradizionalmente utilizzate. In particolare, la stampa rotocalco è, tra le tecniche di stampa, l'unica in grado di fornire contemporaneamente alta velocità di produzione (fino a 600 m/min) e alta qualità in termini di risoluzione ($< 2\mu\text{m}$) [4-7], e per questo suscita molto interesse per la produzione di strati funzionali, in qualsiasi forma o "pattern", anche in caso di larghe aree. Nonostante i suoi molti vantaggi, questa tecnica è poco studiata poiché richiede l'uso di inchiostri diluiti che rendono difficile la realizzazione dell'opportuna funzionalità dello strato, specialmente nel caso di materiali compositi, e l'ottenimento di "mass loading" sufficienti ad usi pratici [1]. Inoltre, ogni volta che si cambiano i materiali un nuovo inchiostro deve essere formulato. Pertanto, risulta necessario effettuare uno studio sistematico sulla formulazione di inchiostri specifici, caratterizzando loro e gli strati stampati, in modo da fornire un database che, filtrato attraverso un modello, fornirà la migliore ricetta possibile. La metodologia proposta prevede l'imposizione di vincoli dettati dal processo stesso e dalla specifica applicazione e si basa sull'individuazione dei parametri chimico-fisici e di processo che ottimizzano la qualità di stampa secondo il Capillary number. Dal punto di vista sperimentale, sono stati selezionati due sistemi di riferimento, il Litio Manganese Ossido (LMO) ed il Litio Ferro Fosfato (LFP), con i quali sono stati preparati e caratterizzati numerosi inchiostri collezionando i dati utili allo studio del modello.

2 La Stampa rotocalco

2.1 Il processo di stampa rotocalco

La stampa rotocalco è, tra le tecniche di stampa, l'unica in grado di coniugare alta velocità di produzione ad elevata qualità in termini di risoluzione [8-10]. Attualmente, la stampa rotocalco ricopre circa un quarto della produzione grafica mondiale. Le sue applicazioni più diffuse sono riviste e cataloghi illustrati, a preminenti contenuti iconografici e di lunga tiratura, nonché imballaggi flessibili di elevata qualità [5]. L'Italia è il secondo paese europeo, dopo la Germania, per numero di stabilimenti di stampa rotocalco e di

macchine installate. Nel commercio globale di macchine per l'industria grafica e del converting, la rotocalco ha un ruolo estremamente rilevante. In questo contesto, l'industria italiana occupa una posizione di primo piano, attestato dall'eccellenza riconosciutale a livello globale; infatti, i costruttori italiani di stampanti rotocalco sono terzi nella classifica dei fornitori mondiali, dopo Germania e Cina.

I principali vantaggi di questa tecnologia sono l'elevata qualità e affidabilità nel replicare n-volte lo stesso lavoro su tirature molto lunghe, con la stessa resa, ad elevate velocità di produzione, lungo tutto il ciclo produttivo. Abbinata ad un impianto di recupero solventi, la macchina da stampa rotocalco può diventare un elemento di forza nella strategia di sostenibilità delle aziende, pilastro imprescindibile di sviluppo. Di contro, i limiti storici della rotocalco, a confronto con le altre tecniche di stampa, sono rappresentati dal costo elevato delle macchine e dei cilindri incisi, e dalla scarsa flessibilità del processo durante i cambi lavoro che dimezza la produttività degli impianti a causa del tempo di set-up. Negli ultimi anni, i costruttori di macchine e componenti stanno lavorando per aumentare l'efficienza del processo.

Essenzialmente, il processo di stampa rotocalco consiste nel trasferimento diretto di un inchiostro dalle microcavità di un cilindro inciso su un substrato flessibile grazie alla pressione di un contro cilindro, come rappresentato in Figura 1.

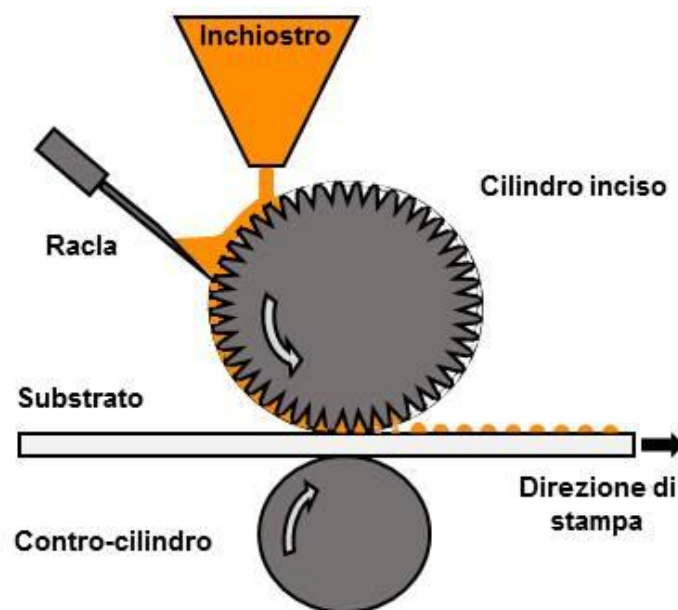


Figura 1. Schema del processo di stampa rotocalco

Per questo la qualità di stampa dipende da molti fattori relativi al substrato, all'inchiostro e ai parametri di processo.

il processo di stampa rotocalco può essere descritto da una serie di sottoprocessi:

- *inking*, l'inchiostro riempie le cavità del cilindro inciso;
- *doctoring*, l'inchiostro in eccesso viene rimosso dalle parti non incise del cilindro di stampa;
- *transfer*, l'inchiostro viene trasferito dalle microcavità del cilindro inciso al substrato flessibile;
- *spreading*, le singole gocce di inchiostro depositate sul substrato coalescono formando un unico film di fluido;
- *drying*, il solvente di processo presente nel film fluido di inchiostro viene rimosso ed il film assume la distribuzione e conformazione finale.

Ognuna di queste fasi ha un proprio regime ideale da cui dipende la qualità finale di stampa. Quindi, nonostante possa sembrare un processo meccanicamente semplice, la sua natura chimico-fisica è molto complessa, prevedendo fenomeni non lineari disaccoppiati [11]. A livello microscopico, la fluidodinamica del processo è regolata dal bilancio di due forze: la tensione superficiale, che è la driving force, e la resistenza viscosa dell'inchiostro, che si oppone al flusso. Tale bilancio può essere descritto dal numero adimensionale Ca (Capillary number) che dipende linearmente dalla viscosità e dalla velocità di stampa ed è inversamente proporzionale alla tensione superficiale dell'inchiostro.

2.2 Gestione degli inchiostri

Ad oggi, un sistema rotocalco si compone di una serie di moduli integrati che consente di inserire diverse e numerose operazioni di "converting" in linea con la stampante, concorrendo a ridurre il costo operativo della trasformazione. Queste possibilità rendono la rotocalco moderna un complesso impianto di trasformazione che richiede una gestione di diversi parametri di lavoro ed operazioni, tra cui la gestione degli inchiostri da stampa ricopre un ruolo cruciale.

Nel dettaglio, il processo industriale di stampa rotocalco può prevedere, a seconda dello specifico lavoro, la successione delle seguenti operazioni o fasi:

1. *Prestampa:*
 - condizionamento del materiale
 - trattamento corona del substrato di stampa
 - applicazione di primers
 - accoppiamento ad umido o a secco
2. *Stampa:*
 - avviamento
 - tiratura
3. *Poststampa:*
 - sovraverniciatura protettiva
 - applicazione di "hot melt" a registro
 - operazione di stampa in "volta" del supporto
 - applicazione di adesivo ed accoppiamento
 - applicazione di cold-seal a registro

Osservando tutte queste operazioni, si comprende come la stampa rotocalco rappresenti un forte investimento e oggi sia sempre più ricercata la riduzione dei tempi cosiddetti di "set-up", soprattutto riguardo la messa a punto del "colore" che rappresenta la voce più importante dell'avviamento, allo scopo di aumentare la capacità produttiva reale. Tipicamente, le società di trasformazione valutano dal 25% al 35% il tempo totale di set-up. Il tempo di "avviamento" è formato da due componenti: il primo è il cambio dei cilindri stampa e di tutti gli elementi che formano l'elemento stampa, il secondo componente è quello di più difficile quantificazione e riguarda la messa a punto degli inchiostri da stampa.

Pertanto, la gestione degli inchiostri assume un ruolo fondamentale presso gli stabilimenti di trasformazione, che stanno adottando soluzioni sempre più automatiche "a bordo macchina". Tra queste, l'introduzione di impianti di "miscelazione e dosaggio" degli inchiostri di "base" (Mixing Station) sta avendo

un grande successo per la gestione degli inchiostri da stampa e per la definizione con una misura spettrofotometrica della tonalità "desiderata", che non deve essere più ricercata dallo stampatore con continui aggiustamenti manuali. Questi impianti di dosaggio hanno la peculiarità di essere gestiti da un controllore interfacciato con un software di gestione dello spettrofotometro che ha memorizzato le curve di riflettanza del colore su tutto lo spettro del visibile. In pratica, le tonalità degli inchiostri necessari alla stampa della commessa, viene definita (possibilmente da un campione) in termini di ricettazione di alcuni inchiostri di base presenti nell'impianto di dosaggio. Queste ricette vengono formulate dal software legato allo spettrofotometro e dopo un loro controllo da parte dell'operatore, sono trasferite al PLC che gestisce l'impianto di erogazione. L'impianto dosa automaticamente i diversi componenti, secondo la ricetta che può essere espressa percentualmente in peso o in volume. In genere, questi impianti sono in grado di dosare ogni componente della miscela con la precisione di 1 g fino a erogazioni di 50-60 Kg. In Figura 2 è riportato, a titolo di esempio, lo schema di un impianto di miscelazione e dosaggio per inchiostri roto-flessografici. Utilizzando questi impianti si introducono una serie di risparmi che concorrono alla riduzione dei costi di trasformazione, quali: risparmio degli imballaggi utilizzati per il trasporto e lo stoccaggio degli inchiostri, risparmio nei consumi di inchiostri, risparmio nel costo di lavaggio e di smaltimento dei contenitori, riutilizzo dei resi di macchina a carico del magazzino, tempi di avviamento più rapidi.

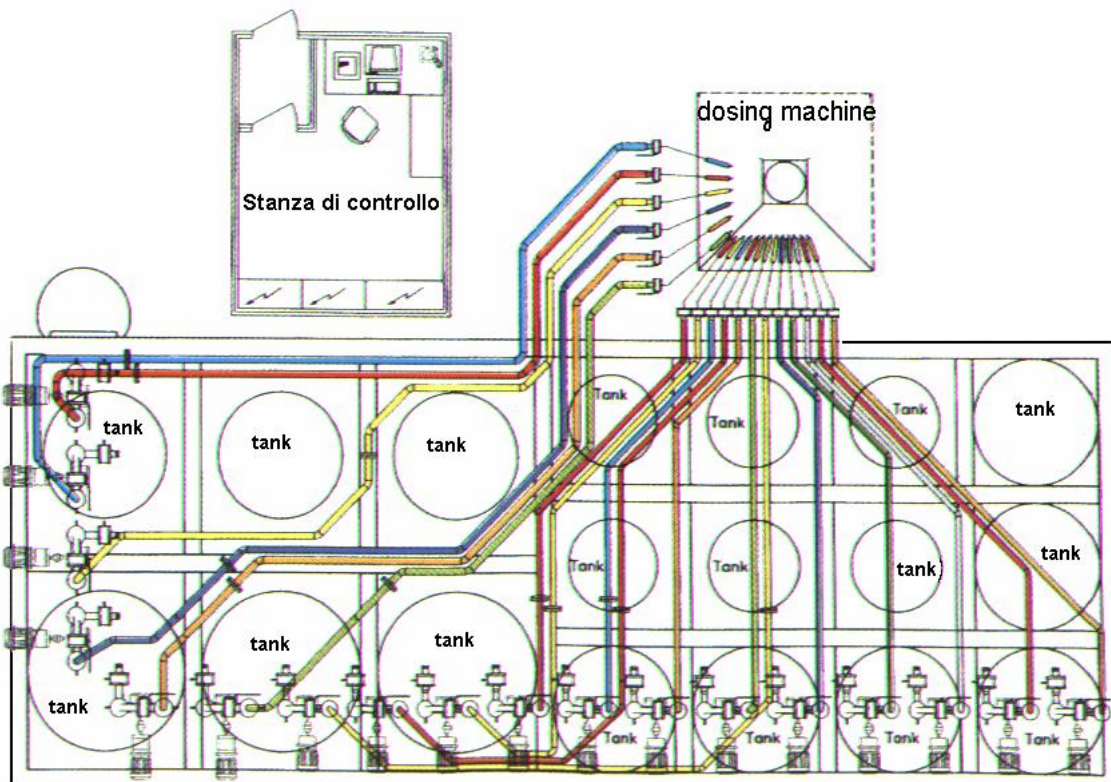


Figura 2. Esempio di schema di un impianto per il dosaggio automatico di inchiostri.

3 Caratteristiche degli inchiostri idonei alla stampa rotocalco di strati catodici

Gli inchiostri da stampa sono sistemi multicomponenti, ovvero combinazioni peculiari di sostanze chimiche definite formulazioni e non genericamente miscele, in quanto ogni componente apporta una specifica funzionalità allo stesso prodotto o al substrato sul quale verrà poi utilizzato. Nelle formulazioni la possibilità di utilizzare singole sostanze chimiche può essere significativamente ampliata e migliorata se esse vengono combinate fisicamente tra loro per ottenere proprietà altrimenti irraggiungibili o per ottenere un auspicabile vantaggio di costo [12]. Nella preparazione di formulazioni sono di fondamentale importanza: la scelta dei componenti, le dimensioni delle particelle dei solidi, la scelta del solvente e la sua capacità di solubilizzare/disperdere i componenti solidi, le variazioni in termini di aggregazione/rigonfiamento che possono subire alcuni componenti e le condizioni ambientali in cui avviene la preparativa, le metodologie di preparativa, come l'utilizzo di tecniche di disaggregazione, o l'ordine in cui si inseriscono i vari componenti. In poche parole, la metodologia di preparazione di una formulazione può giocare un ruolo fondamentale sulle caratteristiche del formulato e sulla sua idoneità per una specifica tecnica di stampa, nonché sul risultato finale dello strato stampato [5].

Per l'opportuna formulazione di un inchiostro è quindi essenziale considerare diversi parametri chimico-fisici, quali la solubilità, la concentrazione, la viscosità, il comportamento reologico e la tensione superficiale, in modo da garantire la giusta processabilità della specifica tecnica di stampa impiegata e le opportune proprietà funzionali al film che verrà a crearsi.

In particolare, per la stampa di catodi per batterie al litio, l'inchiostro deve contenere almeno tre diversi materiali solidi: un materiale attivo, generalmente un ossido di un metallo di transizione contenente Litio, un conduttore elettrico, generalmente carbone in forma nanometrica, ed un legante, tipicamente un polimero in grado di fungere da matrice dell'intero sistema elettrodo. I materiali solidi devono essere disciolti/dispersi e diluiti in un opportuno sistema solvente, che dovrà essere successivamente rimosso, facendo in modo che il residuo secco non superi tipicamente il 25% in peso. Il sistema solvente consente anche di regolare la viscosità dell'inchiostro, che per la stampa rotocalco non deve superare i 100 mPa s, e la sua tensione superficiale, da cui dipende la bagnabilità dell'inchiostro sia sul substrato di stampa che sul cilindro di stampa. Infatti, affinché l'inchiostro possieda adeguate caratteristiche di bagnabilità, la sua tensione superficiale deve risultare inferiore all'energia superficiale del cilindro inciso cromato (42 mN/m) e del substrato di stampa, altrimenti si possono verificare difettosità nel film stampato di inchiostro generate da fenomeni di ritiro (dewetting). Pertanto, la qualità di un film stampato dipende anche in maniera rilevante dall'interazione tra la superficie del substrato e l'inchiostro [13]. Per la stampa di catodi si utilizza tipicamente come substrato un film di alluminio (45 mN/m) che funge anche da portacorrente. Al fine di rispettare le crescenti richieste di sostenibilità dei processi e dei materiali impiegati e prodotti, si è scelto di utilizzare come solvente principale l'acqua e, di conseguenza, di usare un legante solubile in essa quale il sale sodico della Carbossimetilcellulosa (CMC). Gli inchiostri idonei alla stampa rotocalco hanno tipicamente la tensione superficiale del solvente, vista l'elevata quantità di solvente nella formulazione; l'acqua ha tensione superficiale pari a 72 mN/m; pertanto, al fine di rendere processabili gli inchiostri a base acquosa, rispettando i requisiti di tensione superficiali relativi al substrato ed al cilindro, si è deciso di utilizzare come co-solvente l'alcool isopropilico (21 mN/m) in vari rapporti, in modo da diminuire la tensione superficiale dell'inchiostro e renderlo compatibile in termini di bagnabilità con il sistema selezionato.

Appare chiaro che la corretta formulazione di un inchiostro per stampa rotocalco è un compito complesso poiché coinvolge numerosi parametri chimico-fisici, dalla cui combinazione dipende la qualità del film di inchiostro stampato. Prove preliminari di stampa risultano quindi necessarie per individuare le opportune finestre operative di regolazione dei diversi parametri coinvolti, sia dell'inchiostro che dello specifico processo di stampa, allo scopo di raggiungere la qualità di stampa desiderata. Alla base dell'ipotesi del modello che si discuterà di seguito, si suppone che una buona qualità del film stampato, in termini di omogeneità e bassa difettosità, sia necessaria per garantire una buona funzionalità del film stampato in un dispositivo.

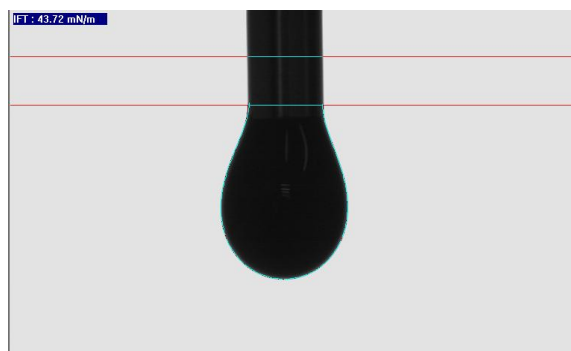
4 Preparazione degli inchiostri

Sperimentalmente, sono stati preparati numerosi inchiostri al variare dei componenti, delle loro quantità e della procedura di preparazione che sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico, in modo da ottenere un database necessario per lo sviluppo e la validazione della metodologia proposta. In particolare, sono state preparate diverse dispersioni al variare della percentuale di contenuto solido e dei solventi o miscele di essi prescelti, utilizzando diverse metodiche di preparativa che comprendessero o meno fasi di miscelazione meccanica tipo ball-milling. Per questo studio la percentuale relativa dei componenti solidi è stata fissata come segue: materiale attivo 88% in peso, conduttore elettronico 6% in peso, legante polimerico 6% in peso (vedi Tabella 1). In particolare, come materiale attivo sono stati individuati il Litio Manganese Ossido (LMO) e il Litio Ferro Fosfato (LFP), essendo materiali ben noti e ampiamente studiati per le batterie litio-ione e quindi rappresentando un benchmark. Come conduttore elettronico si è scelto il carbone di tipo Super P, mentre come legante è stato selezionato il sale sodico della Carbossimetilcellulosa (CMC). Il legante è stato scelto poiché è solubile in acqua; ciò permette di adempiere alle più recenti richieste di sostenibilità ambientale, consentendo di utilizzare come solvente principale l'acqua, con notevole vantaggio in termini di processo globale. Allo scopo di rispettare il requisito di tensione superficiale imposto dal processo rotocalco, sono stati utilizzati i seguenti rapporti acqua/isopropanolo: 90/10 e 80/20 rispettivamente per LMO e LFP (vedi Tabella 1). In particolare nel caso di LMO è stato necessario ridurre il contenuto di isopropanolo che dava origine a fenomeni di agglomerazione con conseguente incremento di viscosità. In Tabella 2 sono riportati i dati di caratterizzazione ottenuti per gli inchiostri a base di LMO, mentre in Tabella 3 sono riportati i dati ottenuti per gli inchiostri a base di LFP. Per quanto riguarda i valori di tensione superficiale degli inchiostri preparati, in considerazione del basso contenuto di solido, e come anche verificato sperimentalmente (vedi Figura 3), sono stati utilizzati i valori riportati in letteratura per le miscele di solventi utilizzate, in particolare 41,2 mN/m per la miscela 90/10 w/w% e 30,6 mN/m per la miscela 80/20 w/w% [14].

Nonostante in alcuni casi i residui secchi siano inferiori al 25% in peso, quindi compatibili con la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco, la viscosità dei formulati risulta eccedente rispetto a quella compatibile col processo (<100 mPa s); pertanto, è stato necessario riferirsi, per la stampa, a formulazioni contenenti quantità inferiori di componenti solidi. D'altro canto, formulazioni troppo diluite non risultano adatte al raggiungimento del carico di materiale attivo richiesto nello strato stampato per usi pratici (1,5 mg/cm²). In ogni caso, al fine di raggiungere un adeguato carico di materiale attivo si può ricorrere alla sovrapposizione di più strati stampati che concorrono alla creazione di un unico strato finale.

Tabella 1. Composizione degli inchiostri preparati.

Componente	Nome	wt% solido	wt% su inchiostro
Materiale attivo	LMO	88	
Conduttore elettrico	Super P	6	
Legante	CMC	6	
Solvente	acqua/isopropanolo (80/20 wt/wt%)		78-84
Materiale attivo	LFP	88	
Conduttore elettrico	Super P	6	
Legante	CMC	6	
Solvente	acqua/ isopropanolo (90/10 wt/wt%)		77-92


Figura 3. Esempio di misura di tensione superficiale dell'inchiostro a base di LMO al 18 wt%.
Tabella 2. Caratteristiche degli inchiostri a base di LMO preparati.

Contenuto solido [wt%]	Ball milling	Viscosità [mPa s]	Densità [g/cm ³]
22	No	147	1,13
20	No	97	1,06
18	No	78	1,04
16	No	45	1,01
18	Yes	86	1,05

Tabella 3. Caratteristiche degli inchiostri a base di LFP preparati.

Contenuto solido [wt%]	Ball milling	Viscosità [mPa s]	Densità [g/cm ³]
23	No	245	1,04
18	No	196	0,98
15	No	74	0,97
15	Yes	43	0,97
8	No	17	0,97

Dal punto di vista reologico, gli studi sono stati effettuati, al variare dello shear rate (1-2000 s⁻¹) e della temperatura (20-50°C). Al diminuire della percentuale di solido il comportamento diviene via via più newtoniano, come mostrato in Figure 4 e 5 in cui sono riportate le viscosità al variare dello shear rate per il sistema contenente LMO a 20°C e per il sistema contenente LFP a 25°C, rispettivamente.

In base a questa caratterizzazione gli inchiostri al 18% in peso per LMO e al 15% in peso per LFP sono stati selezionati per la stampa, avendo contemporaneamente il contenuto solido più alto possibile e rispettando il vincolo della viscosità (< 100 mPa s). Essendo il comportamento reologico essenzialmente newtoniano, per la valutazione della metodologia, è stato considerato il valore di viscosità a 100 s⁻¹ come riferimento e riportato anche in Tabella 2 e 3. In Figure 6 e 7 sono riportati gli andamenti delle viscosità a 100 s⁻¹ al variare della temperatura. Le curve riportate mostrano il tipico andamento esponenziale.

Osservando i grafici appare evidente che l'effetto del ball-milling risulta maggiormente marcato sulla viscosità degli inchiostri a base di LFP, anche alle diverse temperature.

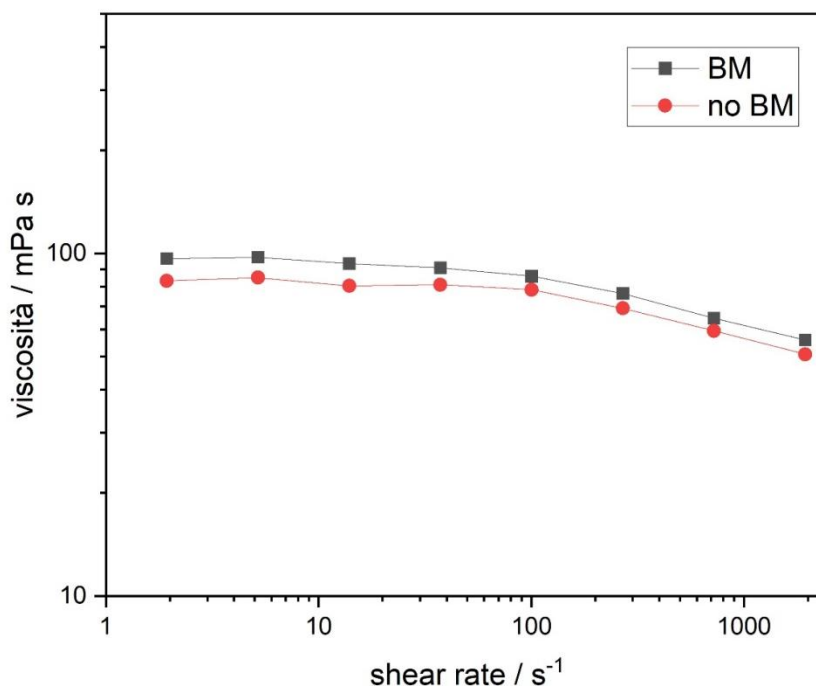


Figura 4: andamento della viscosità al variare dello shear rate @ 20°C per gli inchiostri di LMO che sono stati sottoposti a ball-milling (BM) e non (no BM).

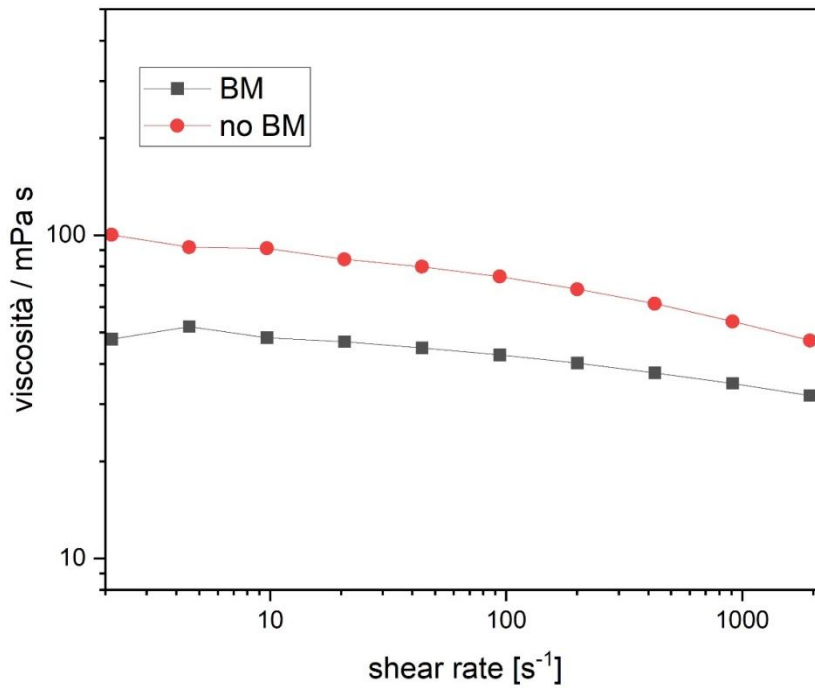


Figura 5. Andamento della viscosità al variare dello shear rate @ 25°C per gli inchiostri di LFP che sono stati sottoposti a ball-milling (BM) e non (no BM).

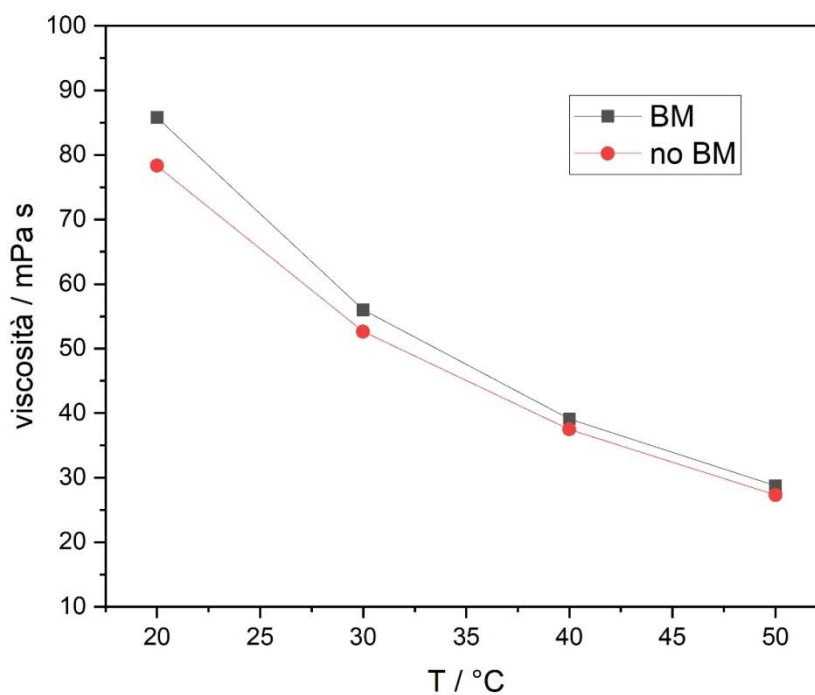


Figura 6: andamento della viscosità al variare della temperatura per gli inchiostri di LMO che sono stati sottoposti a ball-milling (BM) e non (no BM).

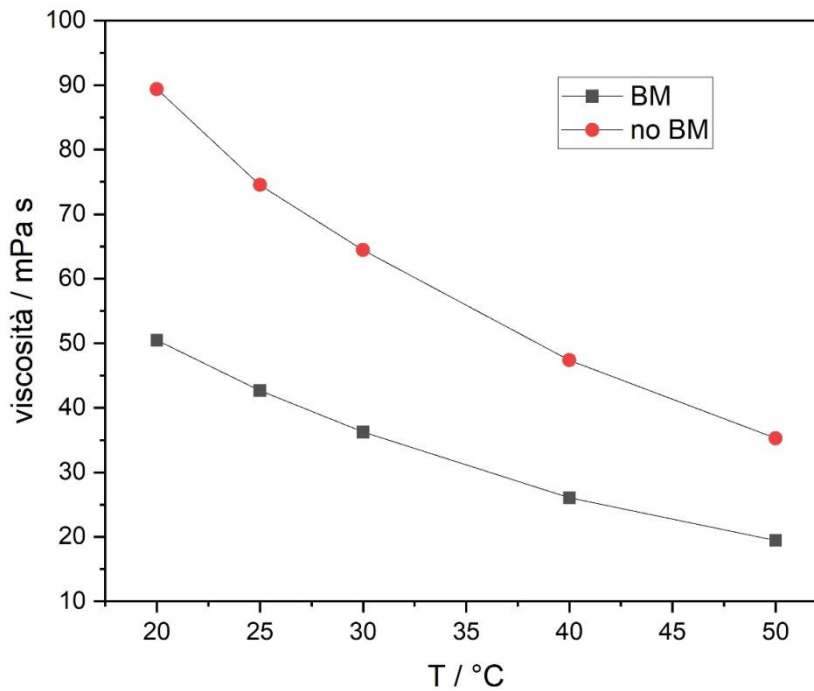


Figura 7: andamento della viscosità al variare della temperatura per gli inchiostri di LFP che sono stati sottoposti a ball-milling (BM) e non (no BM).

5 Metodologia proposta per la formulazione automatizzabile degli inchiostri catodici

Come anticipato nei paragrafi precedenti, il processo di stampa rotocalco consiste nel trasferimento di inchiostro a bassa viscosità dalle cavità di un cilindro microinciso ad un substrato flessibile grazie alla pressione di un controcilindro [11]. Molteplici parametri concorrono alla qualità della stampa del film finale: i parametri fisici dell'inchiostro (viscosità, comportamento reologico, tensione superficiale, velocità d'evaporazione del solvente) e del substrato (energia superficiale, porosità, rugosità) ed i parametri di processo (geometria di cella e densità, forza e velocità di stampa) [5, 10]. Il processo di stampa, quindi, può essere visto come una serie di sotto processi ognuno dei quali ha il proprio regime ideale e partecipa alla distribuzione finale del materiale nello strato stampato [11, 15]. Sebbene possa sembrare semplice, la stampa rotocalco ha una natura complessa che include capillarità, viscoelasticità, inerzia, gravità, linee di contatto variabili ed evaporazione di solvente con conseguente variazione nella concentrazione dell'inchiostro, che rendono la modellazione del processo particolarmente complicata [15-17]. Poiché sono coinvolte molte quantità fisiche differenti, un'analisi dimensionale viene generalmente utilizzata per semplificare il complesso processo di stampa rotocalco, rappresentando un utile strumento per descrivere il comportamento fisico del sistema. A livello microscopico il processo fluidodinamico può essere essenzialmente ricondotto ad un bilancio tra la viscosità e la tensione superficiale, dove quest'ultima rappresenta la "driving force" del flusso di inchiostro [15]; questo bilancio controlla la qualità di stampa e la sua riproducibilità [5]. Ad una determinata velocità di stampa (U), il "Capillary number" (Ca) rappresenta il

numero adimensionale che fornisce la resistenza dovuta alla viscosità contro la tensione superficiale, infatti $Ca = \eta U / \gamma$, dove η e γ sono rispettivamente la viscosità e la tensione superficiale dell'inchiostro [15, 18, 19]. Ogni sottoprocesso della stampa rotocalco può mostrare dipendenze differenti dal Ca , producendo regimi diversi [15]. A bassi Ca , la fedeltà di stampa può essere inficiata dalla fuoriuscita dell'inchiostro dalle celle del cilindro di stampa, mentre ad alti Ca il doctoring può essere inefficiente lasciando inchiostro nelle zone non incise. Generalmente, il compromesso ottimale viene raggiunto aggiustando i parametri dell'inchiostro e la velocità di stampa per raggiungere $Ca \approx 1$; ad ogni modo, eccezioni sono possibili poiché la qualità finale dello strato stampato dipende da un complicato bilancio di tutti i parametri coinvolti [5, 11, 15, 20]. Va inoltre sottolineato che non è scontato che questo criterio fluidodinamico per la qualità della stampa grafica possa essere applicato ai materiali funzionali per la fabbricazione di strati funzionali.

In questo progetto, la metodologia del Ca che tende all'unità viene qui proposta come driver per la preparazione degli inchiostri e per la determinazione dei parametri di processo allo scopo di realizzare film funzionali. Ovvero, attraverso il modello del Ca , fissate le condizioni al contorno, cioè i vincoli dettati dal processo di stampa, è possibile determinare le combinazioni di tensione superficiale, viscosità e velocità di stampa in modo da ottenere $Ca \approx 1$. Il metodo si propone quindi di estendere il modello utilizzato per ottenere una buona qualità grafica ($Ca \approx 1$) al caso dei catodi per batterie litio-ione, verificando che ad una buona qualità di stampa corrisponda un'opportuna funzionalità. In particolare, le caratteristiche dell'inchiostro investigate sono state utilizzate per calcolare le variazioni di Ca alle diverse velocità di stampa. In Tabella 4 sono riportati i dati relativi agli inchiostri ritenuti stampabili sulla base delle viscosità e dell'analisi dei Ca .

Tabella 4. Stima del Ca alle diverse velocità di stampa per gli inchiostri individuati per la stampa.

Materiale Attivo	Contenuto solido [wt%]	Ball milling	Viscosità [mPa s]	Tensione Superficiale [mN/m]	Velocità di Stampa [m/s]	Ca
LMO	18	no	78	41,2	0,2	0,4
					0,6	1,1
					1,0	1,9
	18	yes	86	41,2	0,2	0,4
					0,6	1,3
					1,0	2,1
LFP	15	no	74	30,6	0,2	0,5
					0,6	1,5
					1,0	2,4
	15	yes	43	30,6	0,2	0,3
					0,6	0,8
					1,0	1,4

Gli inchiostri i cui parametri forniscono un Ca che approssima l'unità saranno utilizzati nelle successive annualità di progetto (LA 2.14) per preparare strati stampati rotocalco. Inoltre, saranno effettuate stampe sia di inchiostri preparati usando ball-milling che non, in modo tale da verificare l'effetto della preparativa

sulle caratteristiche e performance degli strati stampati. La qualità degli strati stampati sarà poi analizzata, anche attraverso l'uso di microscopia elettronica, in termini di difettosità, densità, omogeneità e distribuzione dei componenti. Successivamente, la funzionalità degli strati stampati sarà verificata in semicella contro litio metallico e correlata alla qualità di stampa, al fine di provare se i criteri fluidodinamici sottesi ad una buona qualità grafica dello strato stampato ($Ca = 1$) siano anche garanzia della sua funzionalità, validando la metodologia proposta.

6 Conclusioni

Durante questa prima annualità di progetto, è stato effettuato uno studio sistematico sulla formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco nel caso specifico della realizzazione di catodi per batterie Litio-ione, allo scopo di individuare un metodo per la possibile automatizzazione della formulazione di inchiostri. La possibilità di rendere automatizzabile questa fase pre-stampa consentirà di accelerare lo sviluppo industriale della tecnica nel manufacturing delle batterie stampate. La metodologia proposta per la formulazione degli inchiostri si basa essenzialmente sul modello del Capillary number che tende ad 1; questo modello, generalmente utilizzato per ottenere una buona qualità grafica, viene qui esteso alla funzionalità degli strati prodotti nel caso specifico di catodi per batterie Litio-ione. A tale scopo, sono stati selezionati due sistemi, ciascuno basato su un materiale attivo, nello specifico il LFP e il LMO, utilizzati come riferimenti in quanto ben noti in letteratura. Con questi materiali attivi sono stati preparati numerosi inchiostri che sono stati caratterizzati al fine di stimare il Ca nelle diverse condizioni di processo e di stampa. Questo studio ha consentito di individuare gli inchiostri che saranno stampati per formare gli strati catodici. Gli strati stampati, a loro volta saranno caratterizzati sia dal punto di vista morfologico che funzionale. Dall'analisi di tali dati sarà possibile individuare la combinazione più opportuna dei parametri coinvolti, allo scopo di ottenere la migliore formulazione possibile in termini di compatibilità col processo e di qualità dello strato prodotto. Inoltre, sarà condotta una indagine dell'effetto della qualità di stampa sulla funzionalità e le performance dei catodi stampati. I risultati che si otterranno potranno consentire di validare la metodologia proposta capace, attraverso il modello del Ca , di fornire la migliore ricetta possibile, riducendo così i tempi di set-up e il consumo di materiali e, di conseguenza, i costi di processo per la produzione delle future batterie stampate a basso costo.

7 Riferimenti bibliografici

1. J. Oliveira, C. M. Costa, S. Lanceros-Méndez, S. "Printed Batteries: An Overview", Printed Batteries Materials, Technologies and Applications, 2018, pp. 1-14, John Wiley & Sons Ltd., Chichester UK.
2. M. Montanino, G. Sico, A. De Girolamo Del Mauro, M. Moreno, "LFP-Based Gravure Printed Cathodes for Lithium-Ion Printed Batteries", Membranes, 9 (2019), 6.
3. M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, C. Paoletti, G. Sico, "Gravure Printing of Graphite-Based Anodes for Lithium-Ion Printed Batteries", Membranes, 12 (2022), 999.
4. G. Grau, R. Kitsomboonloha, V. Subramanian, "Fabrication of a high-resolution roll for gravure printing of $2\mu\text{m}$ features", Proceedings of the SPIE Organic Photonics + Electronics, San Diego, CA, USA, 9–13 August 2015.

5. Q. Huang, Y. Zhu, "Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications", *Advanced Materials Technologies*, (2019), pp. 1800546-41.
6. W. Wu, "Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review", *Nanoscale*, 9 (2017), pp. 7342-7372.
7. W. Scheideler, V. Subramanian, "Printed flexible and transparent electronics: enhancing low-temperature processed metal oxides with 0D and 1D nanomaterials", *Nanotechnology*, 30 (2019), pp. 272001-15.
8. R. R. Søndergaard, M. Hosel, F. C. Krebs, "Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51 (2013), pp. 16-34.
9. R. Abbel, Y. Galagan, P. Groen, "Roll-to-roll fabrication of solution processed electronics", *Advanced Energy Materials*, (2018), pp. 1701190-30.
10. S. Khan, L. Lorenzelli, R. Dahiya, "Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review", *IEEE Sensors Journal*, 15 (2015), pp. 3164 – 3185.
11. G. Sico, M. Montanino, C. T. Prontera, A. De Girolamo Del Mauro, C. Minarini, "Gravure printing for thin film ceramics manufacturing from nanoparticles", *Ceramics International*, 44 (2018), pp. 19526–19534.
12. A. Collina, F. Pignataro, "Chimica delle formulazioni", *La chimica e l'industria*, (2016), pp. 32-33.
13. M. A. Kamarudin, S. R. Sahamir, R. S. Datta, B. D. Long, M. F. M. Sabri, S. M. Said, "A review on fabrication of polymer-based thermoelectric materials and fabrication methods", *The Scientific World Journal*, 2013 (2013), pp. 1-17.
14. G. Vázquez; E. Alvarez, J. M. Navaza, "Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C", *J. Chem. Eng. Data*, 40 (1995), pp. 611-614.
15. G. Grau, J. Cen, H. Kang, R. Kitsomboonloha, W. J. Scheideler, V. Subramanian, "Gravure-printed electronics: recent progress in tooling development, understanding of printing physics, and realization of printed devices", *Flexible and Printed Electronics*, 1 (2016), pp. 1–23.
16. S. Khandavalli, J. P. Rothstein, "Ink transfer of non-Newtonian fluids from an idealized gravure cell: The effect of shear and extensional deformation", *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 243 (2017), pp. 16–26.
17. H. Pingulkar, J. Peixinho, O. Crumeyrolle, "Liquid transfer for viscoelastic solutions", *Langmuir*, 37 (2021), pp. 10348–10353.
18. A. K. Sankaran, J. P. Rothstein, "Effect of viscoelasticity on liquid transfer during gravure printing", *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 175 (2012), pp. 64–75.
19. J. Liang, C. Jiang, W. Wu, "Printed flexible supercapacitor: Ink formulation, printable electrode materials and applications", *Appl. Phys. Rev.*, 8 (2021), pp. 021319.
20. G. Sico, M. Montanino, F. Loffredo, C. Borriello, R. Miscioscia, "Gravure Printing for PVDF Thin-Film Pyroelectric Device Manufacture", *Coatings*, 12 (2022), pp. 1020.