

**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 del processo automatizzabile di
formulazione degli inchiostri mediante
stampa rotocalco di catodi per batterie a
litio o sodio e caratterizzazione dei
materiali preparati

Maria Montanino, Giuliano Sico, Anna De Girolamo Del Mauro,
Claudia Paoletti



D2.16, VALIDAZIONE DEL PROCESSO AUTOMATIZZABILE DI FORMULAZIONE DEGLI INCHIOSTRI MEDIANTE STAMPA ROTOCALCO DI CATODI PER BATTERIE A LITIO O SODIO E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI PREPARATI

Maria Montanino, Giuliano Sico, Anna De Girolamo Del Mauro, Claudia Paoletti (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: LA2.14, Validazione/caratterizzazione formulazione inchiostri attraverso preparazione di nastri conduttivi

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Maria Montanino, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 PRODUZIONE DI NASTRI CATODICI.....	6
3 CARATTERIZZAZIONE DEGLI STRATI PRODOTTI E VALIDAZIONE DELLA METODOLOGIA	7
4 CONCLUSIONI	11
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	11

Sommario

Il crescente interesse per le batterie stampate è alla base del presente studio che mira all'implementazione della stampa rotocalco nella produzione industriale di tali dispositivi. Per promuovere l'utilizzo industriale della tecnologia proposta si è reso necessario affrontare la sfida relativa alla formulazione di opportuni inchiostri. La stampa rotocalco, grazie alla sua capacità di coniugare alta velocità di produzione ad alta qualità di stampa, è particolarmente interessante per la realizzazione a basso costo di strati funzionali, essendo particolarmente adatta alla produzione di strati omogenei e riproducibili. Inoltre la stampa rotocalco è una tecnica altamente scalabile ed è largamente diffusa in ambito industriale. Tuttavia, la necessità di utilizzo di inchiostri a bassa viscosità rende complessa la realizzazione di strati con adeguata funzionalità ed opportuni mass loading, specialmente in casi di materiali compositi come i catodi per le batterie. In questo progetto, ci si propone di sviluppare una metodologia, potenzialmente automatizzabile, per la formulazione di inchiostri idonei alla stampa rotocalco di strati catodici per batterie litio-ione. La metodologia proposta prevede l'imposizione di vincoli dettati dal processo di stampa e l'opportuna combinazione dei parametri chimico-fisici degli inchiostri con la velocità del processo per l'ottimizzazione della qualità di stampa facendo sì che il Capillary number approssimi l'unità. Durante questa annualità, oggetto del presente report, sono state effettuate campagne di stampa con gli inchiostri selezionati nella precedente annualità (LA 2.13) per individuare i parametri di processo ottimali. Gli strati prodotti sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e funzionale, consentendo di validare la metodologia proposta e valutare le ricadute della qualità dello strato stampato sulle sue performance, ovvero verificare che ad un Capillary number che approssima l'unità corrisponde una buona qualità di stampa capace di garantire la funzionalità dello strato prodotto. Tale modello basato sul Capillary number potrà quindi risultare un utile strumento per la potenziale automatizzazione della formulazione di inchiostri, consentendo di ridurre i tempi di set-up e lo spreco di materiali relativi alle operazioni di pre-stampa e favorendo così il possibile utilizzo industriale della rotocalco nella realizzazione di batterie stampate a basso costo.

1 Introduzione

Le batterie stampate sono piccoli alimentatori (di volume inferiore ai 10 mm³ e capacità pari a 5-10 mAh/cm²) che grazie alla loro perfetta integrabilità sono oggetto di crescente interesse per l'alimentazione di dispositivi portatili sempre più presenti nelle nostre vite, come, ad esempio, elettronica portatile ed indossabile, apparecchi biomedicali ed IoT [1]. In questo ambito si inquadrano gli studi volti ad implementare la tecnica di stampa rotocalco nella produzione industriale di batterie stampate. Tali studi hanno dimostrato la possibilità di realizzare con successo elettrodi per batterie litio-ione [2, 3]. Tra le tecniche di stampa, la rotocalco è l'unica in grado di garantire contemporaneamente alta velocità di produzione (fino a 600 m/min) e alta qualità di stampa dei film (risoluzione < 2µm) e per questi motivi risulta particolarmente interessante per la produzione industriale a basso costo di film funzionali [4-8]. Tuttavia, la stampa rotocalco necessita di inchiostri a bassa viscosità e quindi ad alta diluizione che rendono difficile ottenere adeguate funzionalità ed opportuni mass loading, specialmente nel caso di compositi come gli elettrodi per batterie. Inoltre, la formulazione di questi inchiostri va rimodulata ogni qual volta si effettui una variazione nei componenti funzionali. Per questi motivi una importante e auspicabile riduzione dei tempi e dei materiali relativi alle fasi di pre-stampa rende opportuna una mirata ricerca volta ad individuare una metodologia che sia in grado di regolamentare e rendere potenzialmente automatizzabile la formulazione degli inchiostri adatti alla stampa rotocalco di nastri catodici.

Durante la precedente annualità di progetto (La 2.13) è stata proposta una metodologia che prevede l'imposizione di vincoli dettati dal processo di stampa e si basa sull'individuazione dei parametri chimico-fisici e di processo che ottimizzano la qualità di stampa in modo tale che il Capillary number (Ca) approssimi l'unità. Infatti, anche se il processo di stampa rotocalco può apparire semplice, in realtà è di natura complessa coinvolgendo 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 [9-11]. Per semplificare la descrizione dei fenomeni coinvolti durante il processo di stampa rotocalco, generalmente si utilizza una analisi dimensionale che individua nel Capillary number il bilancio delle principali forze coinvolte quali viscosità e tensione superficiale [9, 12, 13]. Oggetto di questa annualità di studi è verificare la possibilità che criteri fluidodinamici sottesi ad una buona qualità grafica dello strato stampato (Ca = 1) siano anche garanzia della sua funzionalità, validando così la metodologia proposta.

Dal punto di vista sperimentale sono stati scelti sistemi basati su due materiali attivi bene noti in letteratura quali il Litio Ferro Fosfato (LFP) ed il Litio Manganese Ossido (LMO) con i quali sono stati preparati e caratterizzati numerosi inchiostri idonei alla rotocalco, anche utilizzando tecniche di miscelazione meccanica tipo ball-milling. La metodologia proposta ha consentito di selezionare alcuni di questi inchiostri, utilizzati poi per preparare nastri catodici stampati. Durante questa annualità sono state effettuate diverse campagne di stampa allo scopo di mettere a punto i vari parametri di processo coinvolti, tenendo conto della velocità di stampa dettata dal Capillary number, come individuata nella precedente annualità. Gli strati prodotti sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e funzionale ovvero delle performance elettrochimiche in semicella. Questo studio ha reso possibile valutare le ricadute della qualità di stampa sulla funzionalità dello strato catodico stampato validando la metodologia proposta. Le indagini condotte hanno consentito di arricchire il database delle informazioni necessarie per la potenziale automatizzazione del processo di formulazione di inchiostri.

2 Produzione di nastri catodici

Le prove di stampa sono state effettuate utilizzando una apparecchiatura da laboratorio del tipo IGT modello G1-5, in dotazione presso il centro ricerca ENEA di Portici, riportata in Figura 1, equipaggiata con un cilindro avente una lineatura di 40 linee/cm, angolo zero e profondità di cella pari a 72 μm .

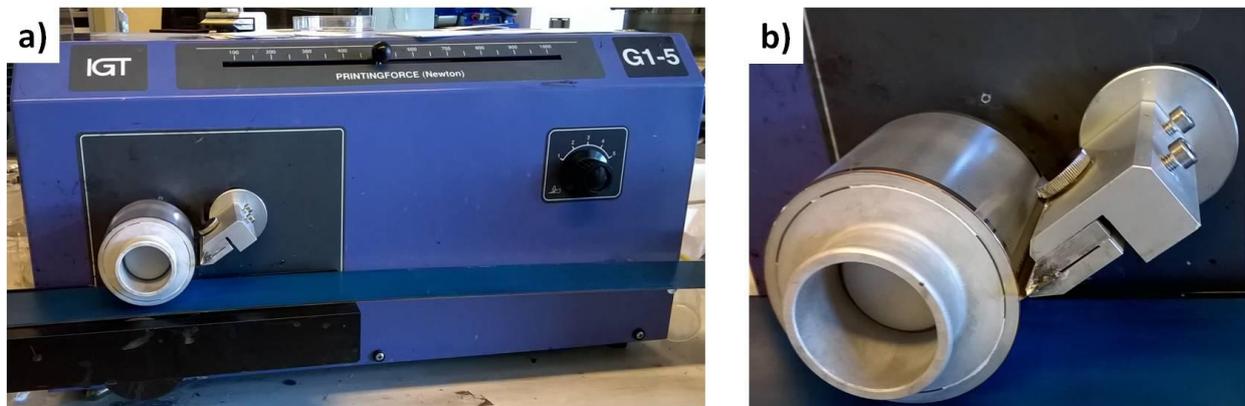


Figura 1. a) Stampante rotocalco da laboratorio utilizzata (IGT modello G1-5); b) dettaglio.

Il processo di stampa rotocalco prevede il trasferimento diretto di un inchiostro dalle celle del cilindro micro-inciso al substrato, grazie alla pressione di un contro-cilindro. Per la sperimentazione, come substrato di stampa, è stato utilizzato alluminio in fogli dello spessore di 15 μm , che generalmente viene scelto come supporto dei catodi in quanto funge anche da portacorrente. Molteplici parametri partecipano al processo di stampa rotocalco [9, 13]: quelli relativi all'inchiostro (viscosità, tensione superficiale, contenuto solido), quelli relativi al substrato (energia superficiale, porosità, rugosità) e quelli relativi al processo (pressione e velocità di stampa, tempi e temperature di asciugatura, geometria delle incisioni). Alcuni di questi parametri, ovvero la tensione superficiale γ , la viscosità dell'inchiostro η e la velocità di stampa U , rientrano nel calcolo del Capillary number ($Ca = \eta U / \gamma$) e sono stati scelti in modo tale che Ca tenda all'unità, come previsto dalla metodologia proposta. Per gli altri parametri sono state effettuate prove di stampa alla ricerca dei valori che, combinati con quelli determinati dal Ca , forniscano la migliore qualità di stampa in termini di risoluzione, coprenza ed assenza di difetti macroscopici. In Tabella 1 sono riportati i valori ottimali di stampa individuati per gli inchiostri a base di LMO e LFP selezionati.

Tabella 1. Inchiostri selezionati e relativi parametri ottimali di stampa per i sistemi a base di LMO e LFP.

Materiale Attivo	Contenuto solido [wt%]	Ball milling	Viscosità [mPa s]	Tensione Superficiale [mN/m]	Forza di Stampa [N]	Velocità di Stampa [m/s]	Ca
LMO	18	no	78	41,2	700	0,6	1,1
	18	yes	86	41,2	700	0,6	1,3
LFP	15	no	74	30,6	700	0,6	1,5
	15	yes	43	30,6	700	0,6	0,8

Per ottenere un mass loading adatto alle applicazioni pratiche nel catodo stampato finale ($1,5 \text{ mg/cm}^2$) è stato necessario sovrapporre più strati di inchiostro. Per comodità di processo, anche in vista di una futura industrializzazione, si è ritenuto opportuno sovrapporre strati dello stesso inchiostro, ovvero avente la stessa composizione. Il numero di strati da sovrapporsi è variabile e dipende dalla concentrazione dell'inchiostro stesso. Per determinare il numero di strati da sovrapporre sono state effettuate diverse prove di stampa; in particolare, nel caso dello LMO è stato necessario sovrapporre 7 strati mentre nel caso dello LFP sono stati sovrapposti 10 strati. Tra la deposizione di uno strato e la stampa del successivo è stata effettuata una breve asciugatura con soffio di azoto. Il multistrato finale rappresenta un unico strato e viene asciugato a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ per un'ora.

3 Caratterizzazione degli strati prodotti e validazione della metodologia

Nella Tabella 2 sono riportate le caratteristiche degli strati catodici stampati utilizzando gli inchiostri di Tabella 1. Come si può osservare dalla Tabella 2, per i nastri catodici a base di LMO, il ball-milling dell'inchiostro produce un incremento del mass loading, a parità di numero di strati, ed un incremento della densità del multistrato stampato (da $0,4$ a $0,8 \text{ g/cm}^3$), mentre nel caso degli elettrodi a base di LFP questo effetto non si evidenzia. Ciò è essenzialmente dovuto alle dimensioni iniziali e alla distribuzione granulometrica delle particelle di solido dei materiali attivi: nel caso dello LMO la distribuzione delle dimensioni delle particelle è più ampia e presenta particelle di dimensioni maggiori rispetto allo LFP. Di conseguenza, nel caso dello LMO, il ball-milling riduce la distribuzione delle particelle e le omogenizza producendo un effetto maggiore sulla loro compattazione all'interno dello strato stampato, come si può vedere anche dallo studio morfologico, effettuato attraverso microscopia a scansione elettronica (vedi Figura 2 e Figura 3).

Tabella 2. Caratteristiche degli strati stampati.

Materiale Attivo	Ball milling	Numero di strati	Spessore [μm]	Mass loading [mg/cm^2]	Densità apparente [g/cm^3]
LMO	no	7	19 ± 4	$0,7 \pm 0,1$	0,4
	yes	7	24 ± 2	$2,0 \pm 0,1$	0,8
LFP	no	10	20 ± 1	$1,8 \pm 0,2$	0,9
	yes	10	15 ± 1	$1,4 \pm 0,2$	0,93

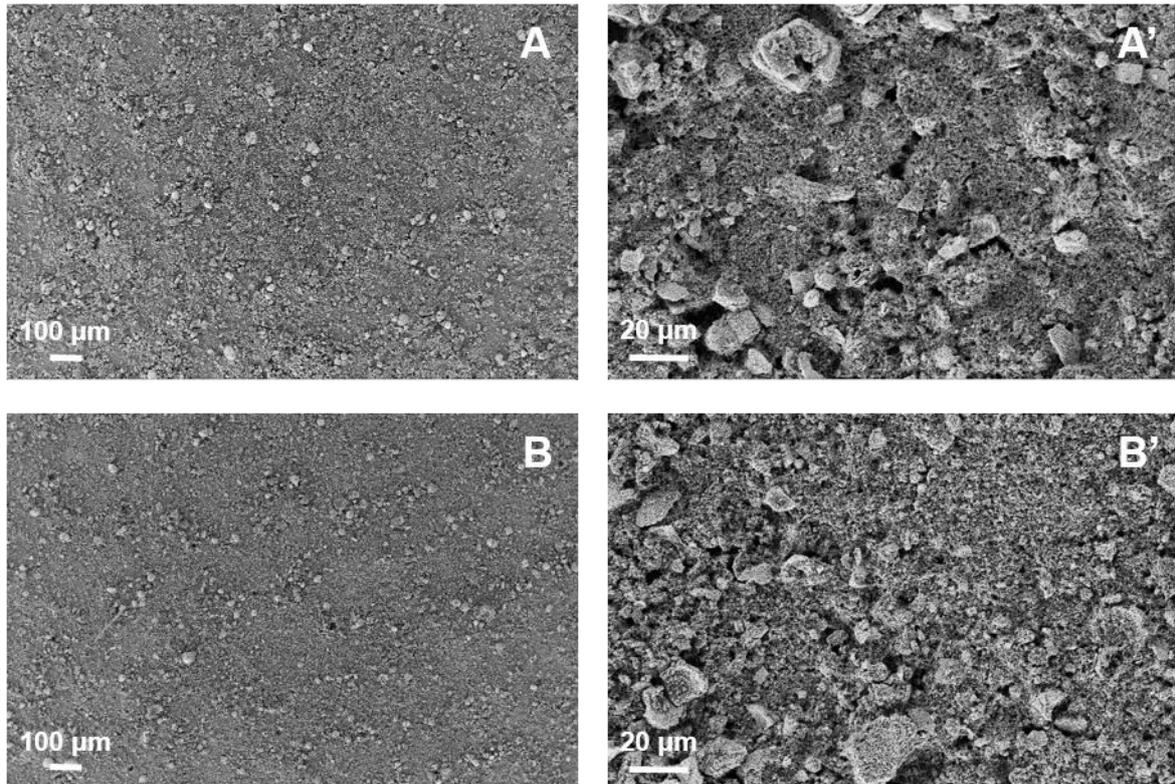


Figura 2. Immagini superficiali dei catodi stampati a base di LMO con inchiostri che hanno subito ball-milling (B e B') e non (A e A').

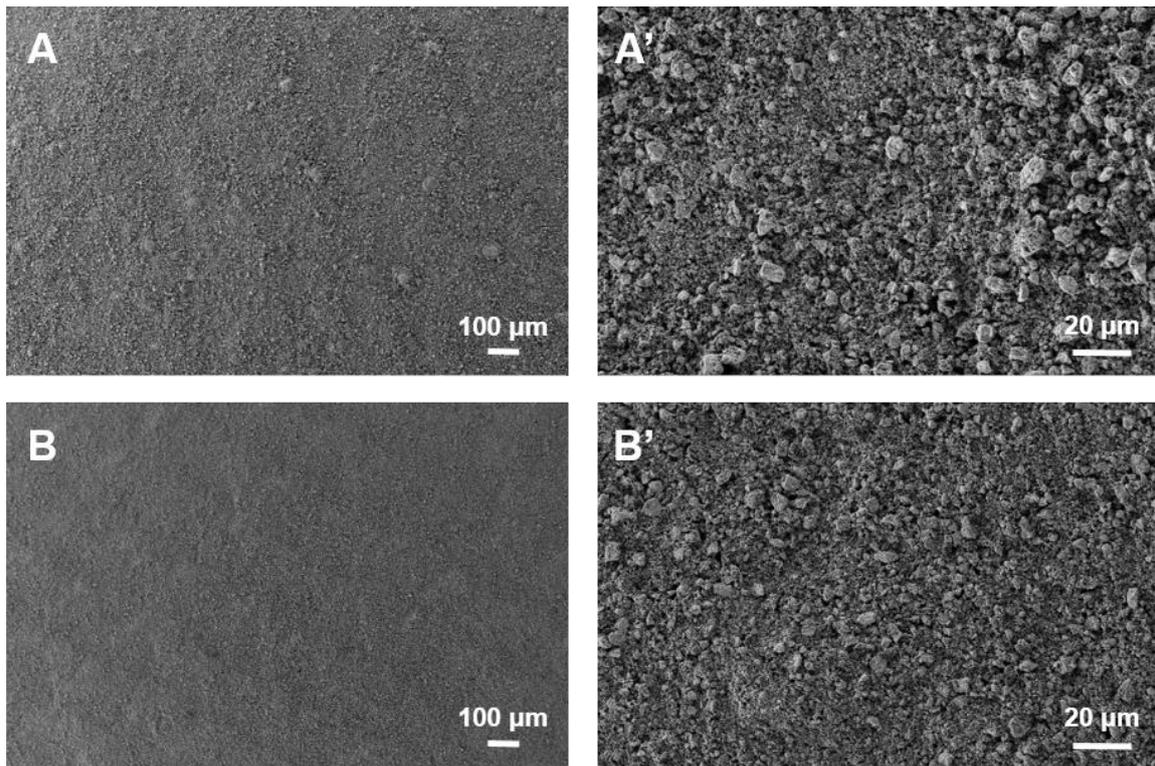


Figura 3. Immagini superficiali dei catodi stampati a base di LFP con inchiostri che hanno subito ball-milling (B e B') e non (A e A').

Le immagini superficiali dei catodi stampati a base di LMO e LFP sono riportati rispettivamente in Figura 2 e Figura 3 a due diversi ingrandimenti. Ad alti ingrandimenti, si osserva che, nel caso dello LMO che non ha subito ball-milling (vedi Figura 2A'), la più ampia distribuzione granulometrica genera, nello strato stampato, una evidente porosità responsabile del minore mass loading e della minore densità misurati. Nella Figura 2B', la riduzione della porosità è invece evidente a seguito del ball-milling. Per quanto riguarda lo LFP, il materiale di partenza ha una distribuzione granulometrica più stretta e particelle più piccole ed omogenee rispetto allo LMO (vedi Figura 3A' e 2A'). Ne consegue una minore porosità anche nella stampa dell'inchiostro tal quale ed un minore effetto del ball-milling sulla densità dello strato stampato. In ogni caso, come si può osservare, tutti i campioni stampati mostrano un'ottima qualità di stampa non presentando alcun difetto macroscopico (accumuli, graffi, strisce, missing dots, ecc...) e una buona omogeneità di distribuzione dei componenti, nonostante l'elevato numero di strati sovrapposti. Pertanto, la scelta dei parametri di processo e di formulazione degli inchiostri, mirata all'ottenimento del Ca che approcci l'unità, si conferma un ottimo metodo per raggiungere una soddisfacente qualità di stampa.

La funzionalità degli strati elettrodici stampati è stata poi verificata attraverso caratterizzazione elettrochimica con cicli di carica e scarica in semicella verso litio metallico. A tale scopo, dai nastri stampati, sono stati ritagliati dischi del diametro di 14 mm con i quali sono state preparate coin-cell per i test elettrochimici, utilizzando una apparecchiatura Maccor per la ciclazione ed utilizzando come elettrolita una soluzione 1 M di LiPF_6 in Etilencarbonato (EC) / Dietilencarbonato (DEC) in rapporto 3:7 in peso. A titolo di esempio, in Figura 4 sono riportati i cicli di carica e scarica ottenuti rispettivamente per i catodi a base di LMO (Fig. 4A) e LFP (Fig. 4B) stampati a partire da inchiostri che hanno subito ball-milling. Come si può osservare, gli strati prodotti mostrano gli andamenti tipici dimostrando la funzionalità elettrochimica degli strati stampati.

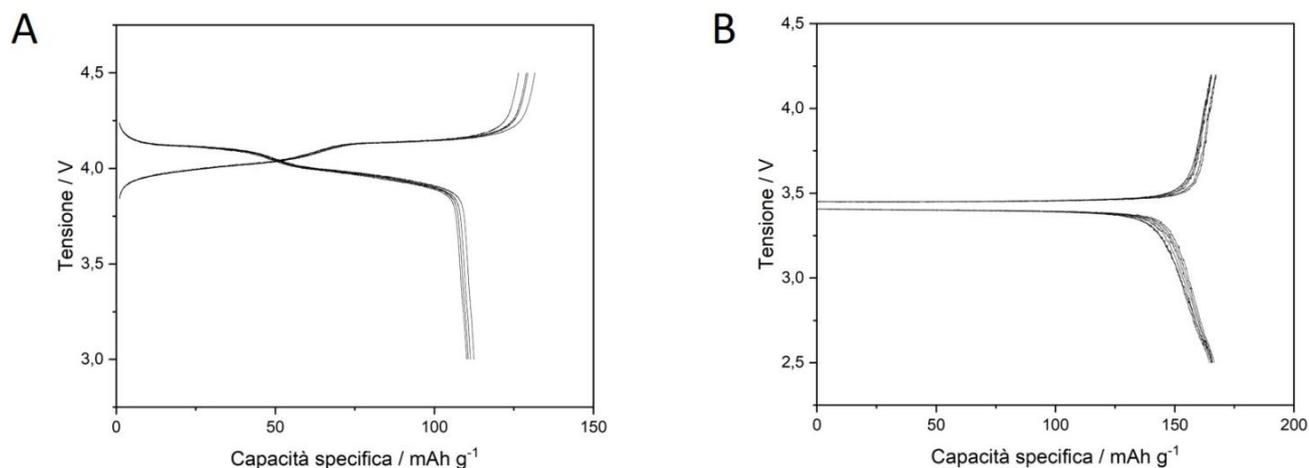


Figura 4. Cicli di carica e scarica per gli elettrodi stampati a base di LMO (A) e LFP (B).

In Figura 5 e 6 sono riportate le capacità specifiche in funzione del numero di cicli rispettivamente per i catodi stampati a base di LMO e LFP, paragonando gli elettrodi prodotti con inchiostri che hanno subito ball-milling e non. In entrambi i casi è possibile osservare un funzionamento degli elettrodi stampati con erogazione di capacità specifica stabile; la funzionalità è stata verificata per tutti i campioni. Nel caso dei catodi prodotti da inchiostri che hanno subito ball-milling la riproducibilità e le performance risultano superiori a quelle dei catodi prodotti da inchiostri che non hanno subito ball-milling sia con LMO che con

LFP. In particolare tale effetto è più evidente nel caso dei catodi a base di LMO come anche atteso dalle caratteristiche degli strati prodotti, soprattutto in termini di densità.

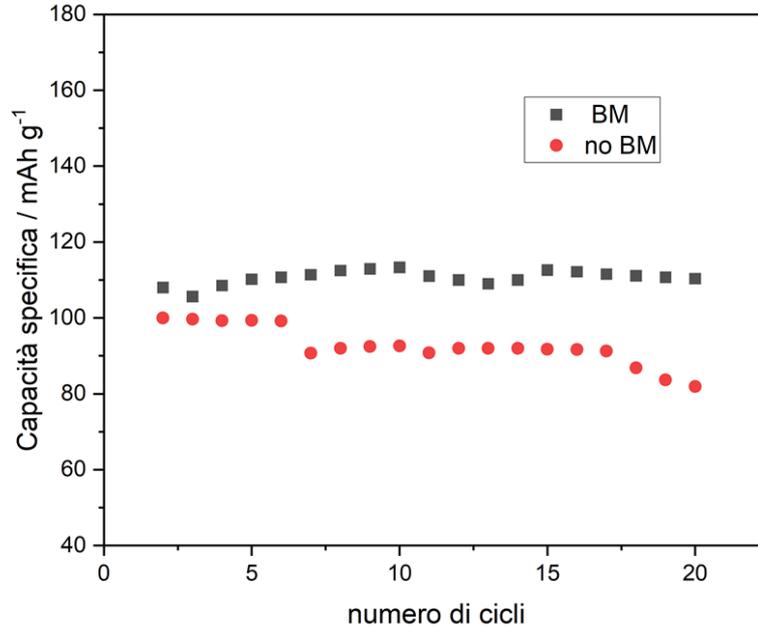


Figura 5. Capacità specifica in funzione del numero di cicli per i catodi a base di LMO stampati con inchiostri che hanno subito ball-milling (BM) e non (no BM).

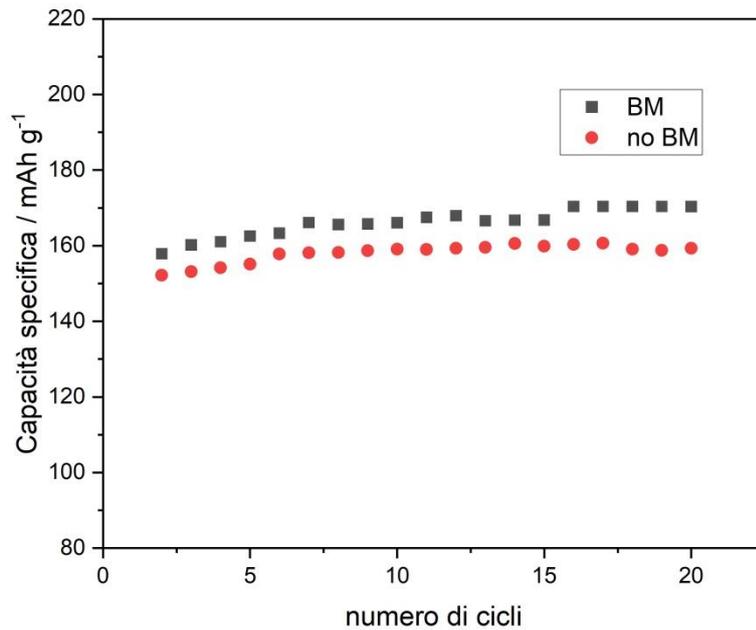


Figura 6. Capacità specifica in funzione del numero di cicli per i catodi a base di LFP stampati con inchiostri che hanno subito ball-milling (BM) e non (no BM).

La sperimentazione condotta e i risultati acquisiti provano quindi la validità della metodologia proposta, dimostrando che la scelta dei parametri di processo e di formulazione degli inchiostri, tali che Ca approssimi l'unità, garantiscono, oltre ad una elevata qualità di stampa, anche la funzionalità degli strati stampati, come provato nel caso specifico della produzione per rotocalco di catodi per batterie Litio-ione. Pertanto, la metodologia proposta può risultare un valido strumento per automatizzare la formulazione di idonei inchiostri funzionali e di conseguenza il processo di produzione di strati stampati. Ciò potrebbe consentire una notevole riduzione dei tempi e costi di set-up promuovendo la possibile implementazione industriale della rotocalco nella produzione a basso costo e su larga scala di batterie stampate.

4 Conclusioni

Nell'ambito specifico della produzione via stampa rotocalco di nastri catodici per batterie litio-ione, in questo report è stata validata la metodologia proposta, basata sul Capillary number, per la formulazione degli inchiostri e la scelta dei parametri di processo tali da ottenere una elevata qualità di stampa ($Ca \approx 1$). Per questa sperimentazione sono stati scelti due materiali attivi di riferimento quali lo LFP e lo LMO. Sono stati preparati e caratterizzati numerosi inchiostri al variare di diversi parametri raccogliendo una serie di dati. Le proprietà degli inchiostri sono state combinate con i parametri di processo in modo da ottenere un Ca che approssimi l'unità fornendo una elevata qualità grafica dello strato stampato. Sono state effettuate diverse prove di stampa per determinare il numero di strati da sovrapporre al fine di ottenere un mass loading adeguato. Nelle condizioni individuate, sono stati stampati catodi che sono poi stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e funzionale. I risultati ottenuti hanno consentito di verificare che ad una buona qualità di stampa corrispondesse una appropriata funzionalità. In questo modo è stata validata la metodologia proposta che potrà risultare un utile strumento per la potenziale automatizzazione della formulazione di inchiostri con un notevole risparmio di tempo e costi del set-up di processo. Ciò potrà favorire il coinvolgimento industriale della stampa rotocalco nella produzione a basso costo di batterie stampate. I dati raccolti durante le LA 2.13 e 2.14 costituiranno il database da fornire alla piattaforma IEMAP.

5 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. 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.
7. R. Abbel, Y. Galagan, P. Groen, "Roll-to-roll fabrication of solution processed electronics", *Advanced Energy Materials*, (2018), pp. 1701190-30.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. H. Pingulkar, J. Peixinho, O. Crumeyrolle, "Liquid transfer for viscoelastic solutions", *Langmuir*, 37 (2021), pp. 10348–10353.
12. 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.
13. 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.