

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D2.17 - Correlazione tra i parametri delle formulazioni e le caratteristiche degli strati stampati sulle informazioni/dati di processo scambiati con la piattaforma IEMAP concernenti il protocollo automatizzabile di preparazione di inchiostri per la produzione di catodi per batterie Li/Na attraverso la stampa rotocalco

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



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

Report MI21-24/145

D2.17 - CORRELAZIONE TRA I PARAMETRI DELLE FORMULAZIONI E LE CARATTERISTICHE DEGLI STRATI STAMPATI SULLE INFORMAZIONI/DATI DI PROCESSO SCAMBIATI CON LA PIATTAFORMA IEMAP CONCERNENTI IL PROTOCOLLO AUTOMATIZZABILE DI PREPARAZIONE DI INCHIOSTRI PER LA PRODUZIONE DI CATODI PER BATTERIE LI/NA ATTRAVERSO LA STAMPA ROTOCALCO

Giuliano Sico (ENEA), Maria Montanino (ENEA), Anna De Girolamo Del Mauro (ENEA), Claudia Paoletti (ENEA), Riccardo Miscioscia (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: WP2

Linea di attività 2.15: Interazione con la piattaforma computazionale IEMAP

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Giuliano Sico (ENEA)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi.....	6
4	Prodotti ottenuti.....	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
6	Sintesi delle attività svolte.....	7
7	Dettaglio delle attività svolte	7
7.1	Mappatura parametri e raccolta dati per la formulazione automatizzabile di inchiostri catodici per stampa rotocalco.....	7
7.2	Protocollo automatizzabile di preparazione di inchiostri per stampa rotocalco di nastri catodici.....	12
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	18
9	Pubblicazioni scientifiche	18
10	Eventi di disseminazione	18
11	Descrizione dei risultati ottenuti	18

Indice delle figure

Figura 1. Esempio di misura di tensione superficiale dell'inchiostro a base di NMC al 18 wt%.

Figura 2. Andamento della viscosità al variare dello shear rate @ 25°C per l'inchiostro a base di NMC (al 18wt% di secco) sottoposto a ball-milling (BM).

Figura 3. Immagine superficiale del catodo stampato a base di NMC.

Figura 4. Cicli di carica e scarica per gli elettrodi stampati a base di NMC.

Figura 5. Esempio di caricamento del progetto di formulazione di inchiostro a base di LFP, con upload di 6 files a corredo.

Figura 6. Schermata utente della piattaforma IEMAP contenente i progetti creati relativamente alla formulazione e stampa rotocalco di inchiostri per nastri catodici.

Figura 7. Esempio di sistema di dosaggio industriale (Color Service) per la preparazione automatica di inchiostri a bordo macchina di stampa.

Figura 8. Architettura software della desktop application "IemapFormulazioniInk" che mostra l'interazione dei principali moduli nella sua architettura MVC nella quale l'interfaccia grafica è controllata dalla classe ApplicationController che, in risposta alle richieste dell'utente, manipola i dati e comunica con la piattaforma IEMAP.

Figura 9. Interfaccia grafica del software per la formulazione automatica di inchiostri.

Figura 10. Schermata file di testo della ricetta salvata.

Figura 11. Schema di formulazione automatica di inchiostri per la stampa rotocalco di nastri catodici per batterie.

Indice delle tabelle

Tabella 1. Parametri del metodo basato sul Capillary number per la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di nastri catodici per batterie.

Tabella 2. Composizione degli inchiostri per la stampa di nastri catodici per batterie Li-ione.

Tabella 3. Caratterizzazione inchiostro a base di NMC al 18wt% stampato con rotocalco su scala laboratorio.

Tabella 4. Sequenza delle operazioni che caratterizzano un tipico flusso di lavoro sulla formulazione di inchiostri. Include i nomi dei metodi invocati, gli effetti attesi sui model e, infine, gli endpoint di comunicazione con la piattaforma.

1 Risultati attesi

Messa a punto di procedure per la piattaforma computazionale che permettano di mappare i risultati della formulazione degli inchiostri (LA2.13), e dell'utilizzo di questi come catodi, per batterie a Li o Na, in forma di nastri ottenuti mediante stampa rotocalco (LA2.14).

2 Risultati ottenuti

- Sono stati ultimati i test sperimentali per la mappatura dei parametri riguardanti la metodologia potenzialmente automatizzabile (proposta e validata nelle LA 2.13 e 2.14, rispettivamente) per la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di nastri catodici per batterie al litio.
- I risultati ottenuti nel corso del progetto sono stati utilizzati per la compilazione di file di metadati inseriti nella piattaforma IEMAP, formando il database a supporto di progetti/ricette per la formulazione e stampa rotocalco di inchiostri funzionali.
- Sono state sviluppate le procedure per l'implementazione della metodologia automatizzabile per la formulazione di inchiostri per la stampa rotocalco di catodi per batterie al litio.
- È stato sviluppato un software per la formulazione automatica degli inchiostri che si integra con la piattaforma IEMAP interoperando con essa mediante opportune interfacce di programmazione. L'adozione di un siffatto codice semplifica e standardizza le procedure di formulazione degli inchiostri oltre che rendere persistenti e riusabili i dati di processo con un conseguente efficientamento dello sviluppo dei processi di stampa.

I risultati ottenuti hanno consentito di raggiungere gli obiettivi di progetto inizialmente definiti. L'impiego della metodologia potenzialmente automatizzabile, proposta per la formulazione di inchiostri adatti alla produzione di batterie stampate con rotocalco, può comportare una riduzione dei tempi di set-up e degli scarti correlati alle operazioni di pre-stampa, risultando in un risparmio economico in grado di facilitare e accelerare l'introduzione della stampa rotocalco nella produzione industriale di batterie a basso costo. Tali batterie garantiranno la continuità e persistenza dell'alimentazione di piccoli dispositivi (IoT, portatili, indossabili,...) che non richiederanno una connessione ininterrotta alla rete elettrica nazionale, con particolare vantaggio in tutti quegli scenari in cui l'accesso alla rete risulta tecnicamente difficoltoso o economicamente oneroso. Inoltre, le batterie studiate sono di tipo ricaricabile e rappresentano, quindi, una sorgente energetica sostenibile la cui introduzione in campo implica da un lato risparmi energetici a favore della rete elettrica nazionale e, dall'altro, una riduzione dell'impatto ambientale in termini di materie prime, scarti prodotti e rifiuti.

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

Il crescente interesse per le batterie stampate è alla base della presente ricerca che punta all'implementazione della stampa rotocalco nella produzione industriale di tali dispositivi. La rotocalco infatti è la tecnica di stampa più diffusa industrialmente, soprattutto nel campo dei processi produttivi di packaging e riviste: grazie alla sua capacità di coniugare alta velocità di produzione ad alta qualità di stampa, la stampa in rotocalco è particolarmente promettente in applicazioni che richiedano la realizzazione a basso costo di strati funzionali, essendo caratterizzata dalla capacità di depositare strati omogenei e altamente riproducibili. Inoltre, i risultati ottenibili su scala laboratorio sono potenzialmente facilmente scalabili a livello industriale. Attualmente il suo impiego è tuttavia ancora esclusivamente dedicato al settore della grafica. Infatti, a

dispetto dei suoi possibili vantaggi, l'uso della stampa rotocalco è poco studiato per la produzione di batterie stampate, soprattutto a causa della necessità di formulare adeguati inchiostri a bassa viscosità, ovvero molto diluiti, che rendono difficile il raggiungimento di opportuni mass loading dello strato stampato, necessari, soprattutto nella produzione degli elettrodi, affinché il dispositivo eroghi le capacità desiderate. Di recente, il suo utilizzo è stato investigato con successo, su scala di laboratorio, per la produzione di elettrodi per batterie litio-ione. Pertanto, al fine di promuovere l'utilizzo industriale della tecnologia proposta si è reso necessario affrontare la sfida relativa alla formulazione di opportuni inchiostri.

In questo progetto, è stata proposta e validata sperimentalmente una metodologia, potenzialmente automatizzabile, per la formulazione di inchiostri principalmente basata sul Capillary number, sulla quale nulla è attualmente presente in letteratura, con lo scopo di facilitare l'industrializzazione del processo di produzione. In particolare, in questa LA, sono state sviluppate le procedure per l'implementazione della metodologia automatizzabile proposta per la formulazione di inchiostri per la stampa rotocalco di catodi per batterie al litio, sviluppando il protocollo automatizzabile. Tale metodologia potrà consentire di ridurre notevolmente i tempi di set-up e lo spreco di materiali relativi alle operazioni di pre-stampa, favorendo quindi il possibile utilizzo industriale della tecnica rotocalco nella realizzazione a basso costo di batterie stampate.

3 Prodotti attesi

D2.17 - Rapporto tecnico: "Correlazione tra i parametri delle formulazioni e le caratteristiche degli strati stampati sulle informazioni/dati di processo scambiati con la piattaforma IEMAP concernenti il protocollo automatizzabile di preparazione di inchiostri per la produzione di catodi per batterie Li/Na attraverso la stampa rotocalco".

4 Prodotti ottenuti

- È stato prodotto il presente rapporto tecnico D2.17 dal titolo: "Correlazione tra i parametri delle formulazioni e le caratteristiche degli strati stampati sulle informazioni/dati di processo scambiati con la piattaforma IEMAP concernenti il protocollo automatizzabile di preparazione di inchiostri per la produzione di catodi per batterie Li/Na attraverso la stampa rotocalco".
- È stato sviluppato un software per l'implementazione della metodologia automatizzabile, basata sul Capillary number (Ca), per la formulazione automatica di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di nastri catodici per batterie Li-ione. Tale software consiste in un'applicazione desktop Java portabile il cui bytecode può essere, quindi, facilmente sottoposto a deployment in qualsiasi ambiente software che esegua la Java Runtime Edition. Le modalità di accesso per gli utenti passano, pertanto, per l'installazione locale del pacchetto JAR dell'applicazione unitamente alla sua configurazione. Il software provvederà autonomamente a generare il contenuto della backing store necessaria al suo funzionamento.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le attività tecniche non hanno presentato scostamenti nei risultati.

6 Sintesi delle attività svolte

- Sono stati ultimati i test sperimentali e correlati i parametri chimico-fisici e di processo coinvolti nella formulazione degli inchiostri con le caratteristiche funzionali degli strati stampati, specificando i parametri riguardanti la metodologia potenzialmente automatizzabile (per la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di catodi per batterie al litio), proposta e validata nelle LA 2.13 e 2.14, rispettivamente.
- I dati ottenuti durante il corso del progetto sono stati inseriti nella piattaforma IEMAP, andando a costituire un database di ricette di preparazione di inchiostri a supporto di una serie di progetti relativi alla formulazione e stampa dei suddetti inchiostri funzionali.
- Sono state sviluppate le procedure per l'implementazione della metodologia automatizzabile basata sul Capillary number (Ca).
- È stato sviluppato un software basato sulla metodologia automatizzabile proposta per la formulazione degli inchiostri. Tale software può interagire, attraverso opportune interfacce di programmazione, con un database di parametri fisici, chimici e di processo memorizzato nella piattaforma IEMAP.

7 Dettaglio delle attività svolte

Nella LA 2.15, sono state messe a punto le procedure per l'implementazione della metodologia automatizzabile (proposta nella LA 2.13 e validata nella LA 2.14) per la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di catodi per batterie al litio, come dettagliato nei paragrafi seguenti. In particolare, sulla base delle sperimentazioni effettuate nelle precedenti annualità, sono stati mappati i parametri chimico-fisici e di processo coinvolti nella formulazione automatizzabile e correlati alle proprietà funzionali degli strati stampati, ultimando i test sperimentali e completando la raccolta dei dati che sono stati successivamente inseriti nella piattaforma IEMAP; infine, è stato sviluppato il protocollo automatizzabile scrivendo un software dedicato, capace di interagire con la piattaforma.

7.1 Mappatura parametri e raccolta dati per la formulazione automatizzabile di inchiostri catodici per stampa rotocalco

Il processo di stampa rotocalco consiste nel trasferimento di inchiostro a bassa viscosità ($< 100 \text{ mPa s}$) dalle cavità (celle) di un cilindro microinciso ad un substrato flessibile grazie alla pressione di un controcilindro. La qualità di stampa del film finale dipende da molteplici parametri, quali i parametri fisici dell'inchiostro (viscosità, comportamento reologico, tensione superficiale, velocità d'evaporazione del solvente) e del substrato (energia superficiale, porosità, rugosità) e quelli di processo (geometria delle celle e loro densità, forza e velocità di stampa) [1,2]. Sebbene possa apparire meccanicamente semplice, il processo di stampa in rotocalco è caratterizzato da una complessa fluidodinamica che coinvolge gravità, inerzia, capillarità, viscoelasticità, linee di contatto variabili e variazione della concentrazione dell'inchiostro per effetto dell'evaporazione del solvente. Pertanto, a causa della complessità della fisica che sottende il metodo di deposizione in rotocalco, la modellazione del processo di stampa risulta particolarmente complicata [3-5]. L'analisi dimensionale può risultare, quindi, un utile strumento per semplificare la descrizione fisica del complesso processo di stampa rotocalco. Infatti, a livello microscopico il processo fluidodinamico può essere

essenzialmente ricondotto al bilancio tra le forze viscosive e la tensione superficiale, dove quest'ultima rappresenta la driving force del flusso di inchiostro [3]; questo bilancio controlla la qualità di stampa e la sua riproducibilità [7] ed è rappresentato ad una determinata velocità di stampa (U) dal Capillary number (Ca) secondo la formula:

$$Ca = \eta U / \gamma \quad (1)$$

dove η e γ sono rispettivamente la viscosità e la tensione superficiale dell'inchiostro [3, 6, 7]. Durante le precedenti annualità di progetto, la metodologia del Ca che tende all'unità è stata proposta (nella LA 2.13) come base per la preparazione degli inchiostri e per la determinazione dei parametri di processo, allo scopo di realizzare film funzionali di elevata qualità, verificando sperimentalmente (nella LA 2.14) che ad una buona qualità "grafica" di stampa ($Ca \approx 1$) dei film prodotti corrispondesse una loro opportuna funzionalità come catodi per batterie litio-ione [8]. Fissate quindi alcune condizioni al contorno, ovvero i vincoli dettati dal processo rotocalco e dalla funzionalità dello strato prodotto, è possibile attraverso il modello matematico del Ca determinare le combinazioni di tensione superficiale, viscosità e velocità di stampa affinché un determinato inchiostro possa essere adeguatamente stampato, generando uno strato funzionale. Impostando quindi una serie di parametri, così come riportati in Tabella 1, tale metodologia può consentire la formulazione automatizzabile di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di nastri catodici per batterie al litio, come descritto nel paragrafo successivo.

Tabella 1. Parametri del metodo basato sul Capillary number per la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di nastri catodici per batterie.

Parametri fissi	Parametri variabili	Vincoli parametri variabili
componenti inchiostro	residuo secco inchiostro	< 25 wt%
% componenti inchiostro	viscosità inchiostro	< 100 mPa s
	tensione superficiale inchiostro	< 42 mN m
	velocità di stampa	

Pertanto, nel corso del triennio di progetto, sono stati raccolti una serie di dati, relativi ai parametri individuati, riguardanti la sperimentazione di formulazione e stampa di inchiostri a base di Litio Manganese Ossido (LMO), Litio Ferro Fosfato (LFP) e, durante questa annualità, Litio Nichel Manganese Cobalto Ossido (NMC 111), materiali attivi ben noti in letteratura, considerati quindi di riferimento.

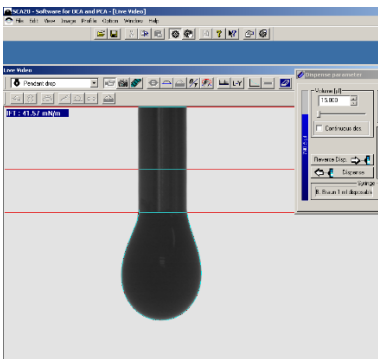
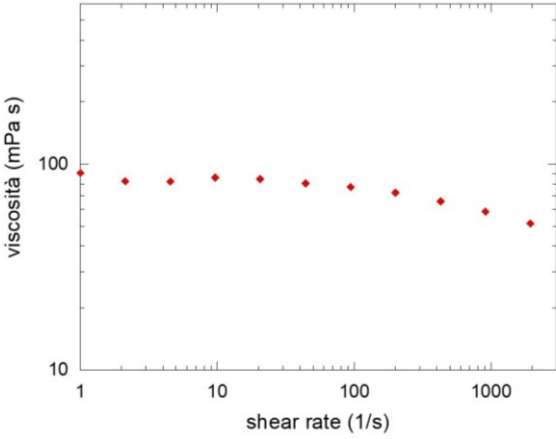
In particolare, per quanto riguarda i parametri fissi, sono stati individuati i componenti (ed il loro ammontare) degli inchiostri tali da garantire l'opportuna funzionalità elettrodica ed al contempo un'adeguata stampabilità con tecnica rotocalco, così come riportato in Tabella 2.

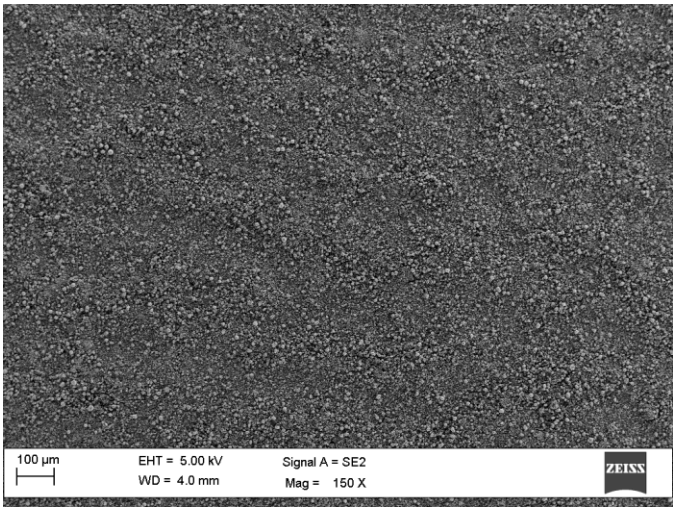
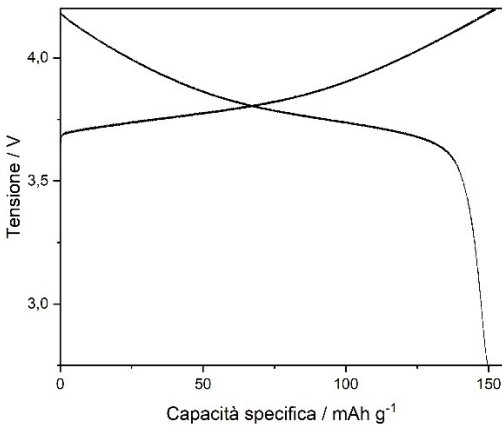
Tabella 2. Composizione degli inchiostri per la stampa di nastri catodici per batterie Li-ione.

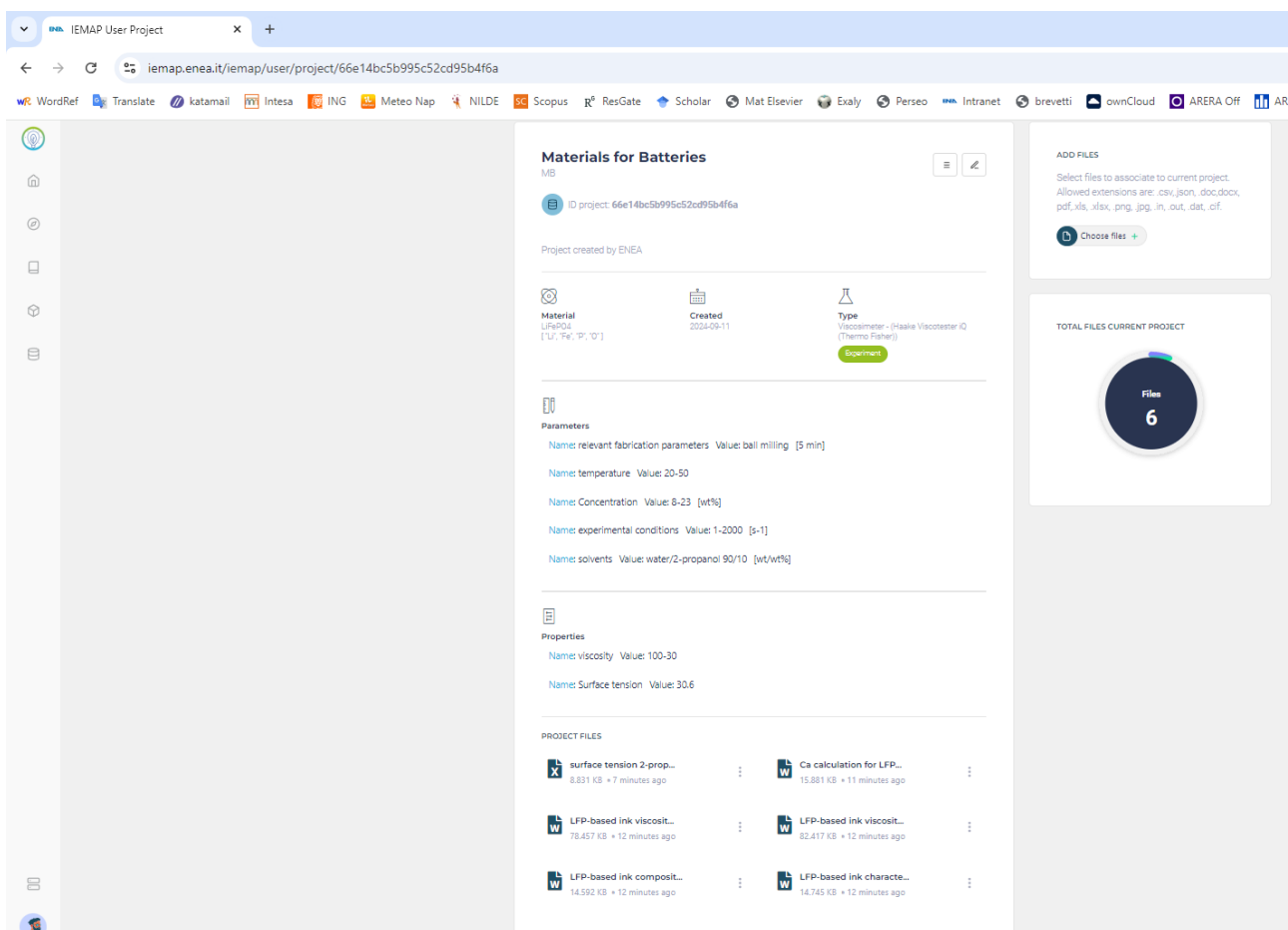
Componenti inchiostro	Ammontare relativo	
	(wt% solido)	(wt% su inchiostro)
Materiale attivo (LMO / LFP / NMC)	88	
Conduttore elettrico (Super P)	6	
Legante (CMC)	6	
Solvente (acqua/isopropanolo)		82-85

Per quanto riguarda i parametri variabili, sono state effettuate una serie di caratterizzazioni, come di seguito riportato in Tabella 3 nel caso dell'inchiostro a base di NMC, preparato al 18wt% di secco rispettando le proporzioni di Tabella 2. I risultati ottenuti dai test effettuati hanno prodotto una serie di metadati che sono stati poi caricati nella piattaforma IEMAP, andando a costituire il database a corredo di una serie di "progetti", come riportato nelle Figure 5 e 6 a titolo di esempio. Tale database può essere richiamato da programmi che implementano la metodologia proposta per la formulazione automatica degli inchiostri, come dettagliato nel paragrafo successivo.

Tabella 3. Caratterizzazione inchiostro a base di NMC al 18wt% stampato con rotocalco su scala laboratorio.

Misura tensione superficiale inchiostro	$\gamma = 41 \text{ mN/m}$ a 20°C (vedi Figura 1)  Figura 1. Esempio di misura di tensione superficiale dell'inchiostro a base di NMC al 18 wt%.
Caratterizzazione reologica inchiostro	$\eta = 73 \text{ mPa s}$ @ $\dot{\gamma} = 100 \text{ 1/s}$, comportamento newtoniano (vedi Figura 2)  Figura 2. Andamento della viscosità al variare dello shear rate @ 25°C per l'inchiostro a base di NMC (al 18wt% di secco) sottoposto a ball-milling (BM).
Stampa inchiostro in modo tale che $Ca = 1$	Velocità di stampa $U = 36 \text{ m/min}$

Caratterizzazione morfologica dello strato stampato	L'indagine al microscopio elettronico a scansione (SEM) mostra elevata omogeneità dello strato composito stampato ed assenza di difetti (vedi Figura 3)  Figura 3. Immagine superficiale del catodo stampato a base di NMC.
Caratterizzazione funzionale dello strato stampato	La funzionalità degli strati stampati è stata verificata attraverso caratterizzazione elettrochimica con cicli di carica e scarica in semicella verso litio metallico, mostrando un funzionamento con erogazione di capacità specifica stabile.  Figura 4. Cicli di carica e scarica per gli elettrodi stampati a base di NMC.



The screenshot shows a web browser window with the URL `iemap.enea.it/iemap/user/project/66e14bc5b995c52cd95b4f6a`. The page title is "IEMAP User Project". The interface includes a sidebar with navigation icons and a main content area. The main content area displays the project details for "Materials for Batteries".

Materials for Batteries

ID project: 66e14bc5b995c52cd95b4f6a

Project created by ENEA

Material
LFP+D4
[Li, Fe, P, C, O]

Created
2024-09-11

Type
Viscometer - (Rheake Viscoester Q
(Thermo Fisher))
Experiment

Parameters

- Name: relevant fabrication parameters Value: ball milling [5 min]
- Name: temperature Value: 20-50
- Name: Concentration Value: 8-23 [wt%]
- Name: experimental conditions Value: 1-2000 [s-1]
- Name: solvents Value: water/2-propanol 90/10 [wt/wt%]

Properties

- Name: viscosity Value: 100-30
- Name: Surface tension Value: 30.6

PROJECT FILES

File Name	Size	Time
surface tension 2-prop...	8.831 KB	7 minutes ago
Ca calculation for LFP...	15.881 KB	11 minutes ago
LFP-based ink viscosit...	78.457 KB	12 minutes ago
LFP-based ink viscosit...	82.417 KB	12 minutes ago
LFP-based ink composi...	14.592 KB	12 minutes ago
LFP-based ink characte...	14.745 KB	12 minutes ago

ADD FILES

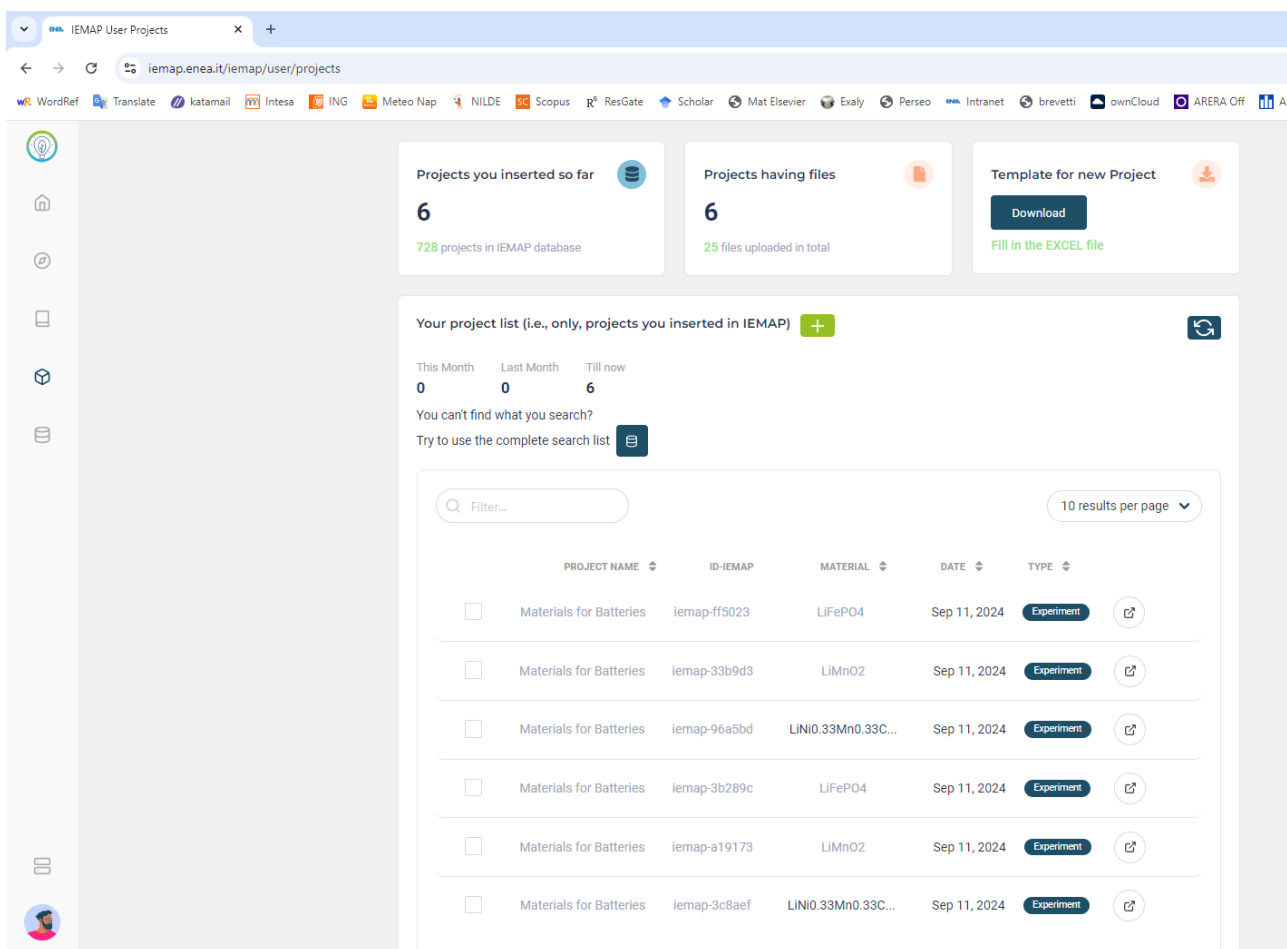
Select files to associate to current project.
Allowed extensions are: .csv, .json, .doc, .docx, .pdf, .xls, .xlsx, .png, .jpg, .in, .out, .dat, .cf

Choose files

TOTAL FILES CURRENT PROJECT

Files: 6

Figura 5. Esempio di caricamento del progetto di formulazione di inchiostro a base di LFP, con upload di 6 files a corredo.



The screenshot shows the 'IEMAP User Projects' interface. At the top, there are three summary cards: 'Projects you inserted so far' (6 projects, 728 in database), 'Projects having files' (6 projects, 25 files uploaded), and a 'Template for new Project' download button. Below these is a section for 'Your project list (i.e., only, projects you inserted in IEMAP)' with filters for 'This Month' (0), 'Last Month' (0), and 'Till now' (6). A search bar and a 'Filter...' button are present. The main table lists projects with columns: PROJECT NAME, ID-IEMAP, MATERIAL, DATE, and TYPE. The table shows six rows of projects, all with the type 'Experiment'.

PROJECT NAME	ID-IEMAP	MATERIAL	DATE	TYPE
Materials for Batteries	iemap-ff5023	LiFePO4	Sep 11, 2024	Experiment
Materials for Batteries	iemap-33b9d3	LiMnO2	Sep 11, 2024	Experiment
Materials for Batteries	iemap-96a5bd	LiNi0.33Mn0.33C...	Sep 11, 2024	Experiment
Materials for Batteries	iemap-3b289c	LiFePO4	Sep 11, 2024	Experiment
Materials for Batteries	iemap-a19173	LiMnO2	Sep 11, 2024	Experiment
Materials for Batteries	iemap-3c8aef	LiNi0.33Mn0.33C...	Sep 11, 2024	Experiment

Figura 6. Schermata utente della piattaforma IEMAP contenente i progetti creati relativamente alla formulazione e stampa rotocalco di inchiostri per nastri catodici.

7.2 Protocollo automatizzabile di preparazione di inchiostri per stampa rotocalco di nastri catodici

La sperimentazione condotta e i risultati acquisiti hanno dimostrato che la scelta dei parametri di processo e di formulazione degli inchiostri, tali che sia $Ca = 1$, garantiscono, oltre ad una elevata qualità di stampa, anche la funzionalità degli strati stampati nel caso specifico della produzione per rotocalco di catodi per batterie Litio-ione [8]. Pertanto, tale metodologia può essere utilizzata come un valido strumento per automatizzare la formulazione di idonei inchiostri funzionali e di conseguenza il processo di produzione di strati stampati, accelerando quindi l'implementazione della tecnica di stampa rotocalco per la futura produzione industriale di batterie stampate a basso costo e su larga scala. Infatti, il metodo individuato può consentire la formulazione automatizzabile degli inchiostri, in quanto, attraverso la formula matematica del Capillary number, si possono inserire in input 2 dei seguenti parametri (viscosità inchiostro, tensione superficiale inchiostro, velocità di stampa), ottenendo in output il terzo parametro, così da conoscere le caratteristiche che deve possedere un determinato inchiostro per essere stampato correttamente e generare uno strato funzionale. I dati ottenuti dal modello, unitamente ad altri pre-impostati, possono quindi essere forniti ad

una mixing station in grado di dosare in maniera automatica gli ingredienti dell'inchiostro a bordo macchina di stampa.

Sulla base delle attività svolte, è stato codificato il modello di un flusso di lavoro automatizzabile per la formulazione di inchiostri dedicati alla realizzazione, mediante stampa rotocalco, di catodi per batterie al litio. Tale workflow può essere, quindi, formalizzato e supportato da un sistema software opportunamente progettato per la formulazione digitale additiva in modo da ordinare ad una mixing station gli ingredienti dell'inchiostro da dosare direttamente a bordo macchina in maniera automatica, come rappresentato in Figura 7.

Nella fattispecie, il flusso di lavoro proposto consiste nella seguente sequenza:

- Scelta della ricetta in base al materiale attivo da database (utente)
- Visualizzazione degli ingredienti (automatico)
- Impostazione di 2 dei 3 parametri relativi al calcolo del $Ca = 1$ (utente)
- Calcolo del terzo parametro incognito (automatico, visualizzato da utente)
- Calcolo della dose degli ingredienti (automatico, nota la curva di diluizione, visualizzato da utente)

Tale protocollo è stato quindi implementato mediante un software dimostrativo per la formulazione digitale additiva che comunica con una base di dati memorizzata nella piattaforma IEMAP tramite interfacce di programmazione conformi allo stile architetturale REST (REpresentational State Transfer) chiamate, appunto, "REST API". Aderendo strettamente al paradigma RESTful e ai suoi vincoli, il software dimostrativo (da qui in avanti denominato "IemapFormulazioniInk") incarna il paradigma di comunicazione client/server verso la piattaforma IEMAP separando il database dalle stazioni di elaborazione dei dati di processo, sfrutta interfacce uniformi, consente una corretta stratificazione dei dispositivi di comunicazione, risparmia risorse elaborative quando il client è inattivo e permette il caching delle richieste. In Figura 8 è rappresentata l'architettura software di IemapFormulazioniInk implementato sotto forma di client di rete realizzato in una applicazione desktop Java; in Figura 9 è poi riportata, a titolo di esempio, una schermata che mostra l'interfaccia utente dell'applicazione mentre viene utilizzata per la formulazione di un 1 kg di inchiostro a base di LFP.

La struttura del software IemapFormulazioniInk è quella di una applicazione desktop multiplatforma costituita da un archivio JAR portatile configurato mediante un file di "properties" e, in particolare, possiede un'architettura strutturata secondo il classico pattern MVC (Model-View-Controller). In fase di avvio, un oggetto della classe ApplicationController viene istanziato allo scopo di gestire l'interfaccia grafica (MainInterface), l'elaborazione dei parametri di processo e l'interazione con la base dati. Nel controller sono gestiti sostanzialmente tre modelli di dati: le ricette (che contengono i nomi degli ingredienti e la curva solido-viscosità), i parametri di processo (η , γ , U) calcolati mediante il metodo del Capillary number e, infine, la struttura dati dell'output che conterrà i pesi degli ingredienti per un kg di inchiostro. L'interfaccia con le REST API risponde invece direttamente alle richieste dell'utente, consentendo l'importazione delle ricette dalla piattaforma e l'esportazione dell'output contenente i quantitativi di ingredienti. In dettaglio, attraverso la GUI visualizzata mediante la classe MainInterface (Swing), l'utente può richiedere l'importazione delle ricette dal server IEMAP generando una chiamata alle REST API attraverso la classe RestApiConnector che memorizzerà i dati importati sotto forma di file in una backing store locale così come raffigurato in figura 8. Nel momento in cui verrà selezionata una ricetta, l'applicazione caricherà i nomi degli ingredienti unitamente alla curva contenuto solido-viscosità valorizzando, poi, un oggetto della classe Recipe. Nel momento in cui

nell'interfaccia grafica (e nel relativo modello di tipo `ProcessParameters`) saranno disponibili (e validi) due parametri di processo, il controller calcolerà il terzo mediante la formula del Capillary number. Nel caso in cui fosse disponibile il dato di viscosità, l'utente potrà richiedere il calcolo della ricetta di output contenente i pesi dei vari ingredienti dell'inchiostro. Tale calcolo, sarà effettuato dopo aver determinato il contenuto solido dell'inchiostro stesso mediante inversione e interpolazione lineare della curva solido-viscosità. Una volta determinati i pesi degli ingredienti dell'inchiostro (classe `OutputRecipe`), l'utente potrà memorizzarli in un file di output conservato localmente e, successivamente, invocare le REST API per trasferire tale file in piattaforma. Se la logica di business inerente l'elaborazione, la validazione e la memorizzazione nei relativi modelli viene implementata nel controller, le operazioni che coinvolgono un'esplicita interazione con le interfacce di programmazione REST vengono invece gestite precipuamente nella classe `RestApiInterface` separata dal controller. Ciò garantisce il completo disaccoppiamento della logica d'interfaccia con le REST API dalla gestione del flusso di lavoro che scaturisce dal protocollo di elaborazione automatizzato. Più specificamente, l'integrazione dell'applicazione con i dati importati o memorizzati attraverso l'architettura RESTful viene effettuata in due fasi separate (importazione delle ricette e formulazione degli inchiostri) memorizzando i file di dati in una backing store locale. Ai fini dell'esecuzione del flusso di lavoro automatizzato, il model relativo alla configurazione dell'applicazione dovrà contenere sia le credenziali di accesso alla piattaforma IEMAP, sia i riferimenti agli endpoint delle REST API, sia, infine, i path delle directory in cui saranno memorizzate le ricette. Con questo approccio, un utente esperto potrà adattare il client `IemapFormulazioneInk` all'ecosistema software in cui esso dovrà essere eseguito in particolare specificando gli endpoint delle API, le posizioni sul filesystem in cui memorizzare le ricette e altre impostazioni globali recepite dall'applicazione stessa.

La business logic è dunque conforme al flusso di lavoro sopra descritto e può essere riassunta come in tabella 4 attraverso la tipica sequenza delle invocazioni dei metodi nel controller.

In Figura 10 è infine riportata la schermata del file di testo relativo alla ricetta salvata.

<code>onImportRecipes()</code>	-> call to REST API -> /file
<code>loadRecipes()</code>	-> map local backing store to Recipe model
<code>(User edits)</code>	-> (γ, η) or (η, U) or (γ, U)
<code>imposta*()</code>	-> given (γ, η), sets U
	-> given (η, U), sets γ
	-> given (γ, U), sets η
<code>onViscosityChange()</code>	-> given the viscosity η , compute solid contents
	calculate ingredients weights
<code>saveOutputRecipe()</code>	-> store the weights in a local file
<code>exportRecipes()</code>	-> call to REST API -> /project/add/file

Tabella 4. Sequenza delle operazioni che caratterizzano un tipico flusso di lavoro sulla formulazione di inchiostri. Include i nomi dei metodi invocati, gli effetti attesi sui model e, infine, gli endpoint di comunicazione con la piattaforma.

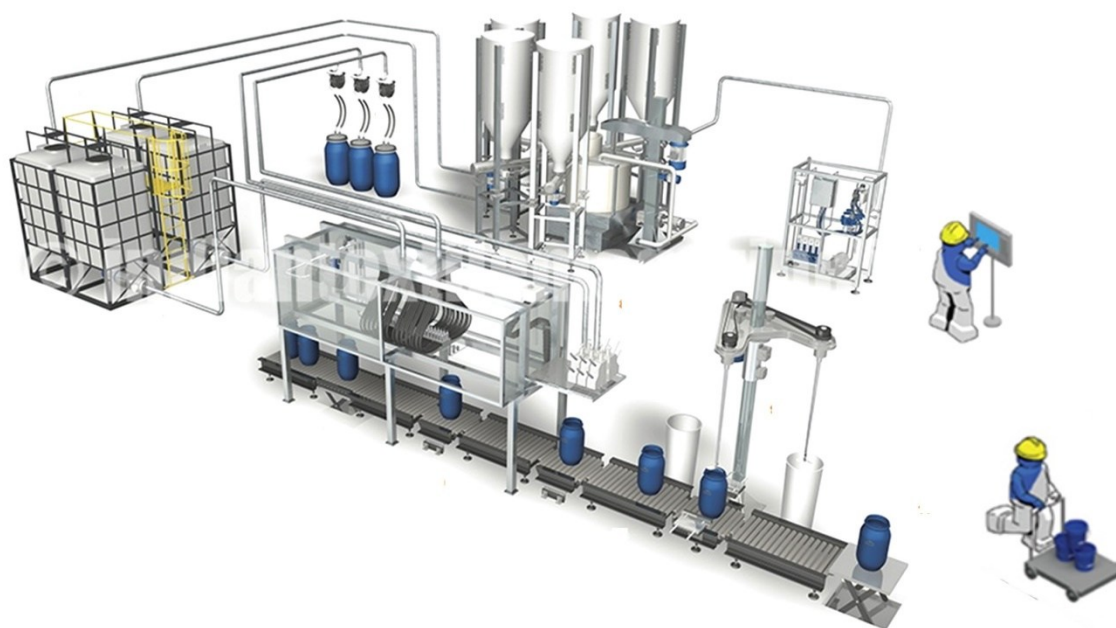


Figura 7. Esempio di sistema di dosaggio industriale (Color Service) per la preparazione automatica di inchiostri a bordo macchina di stampa.

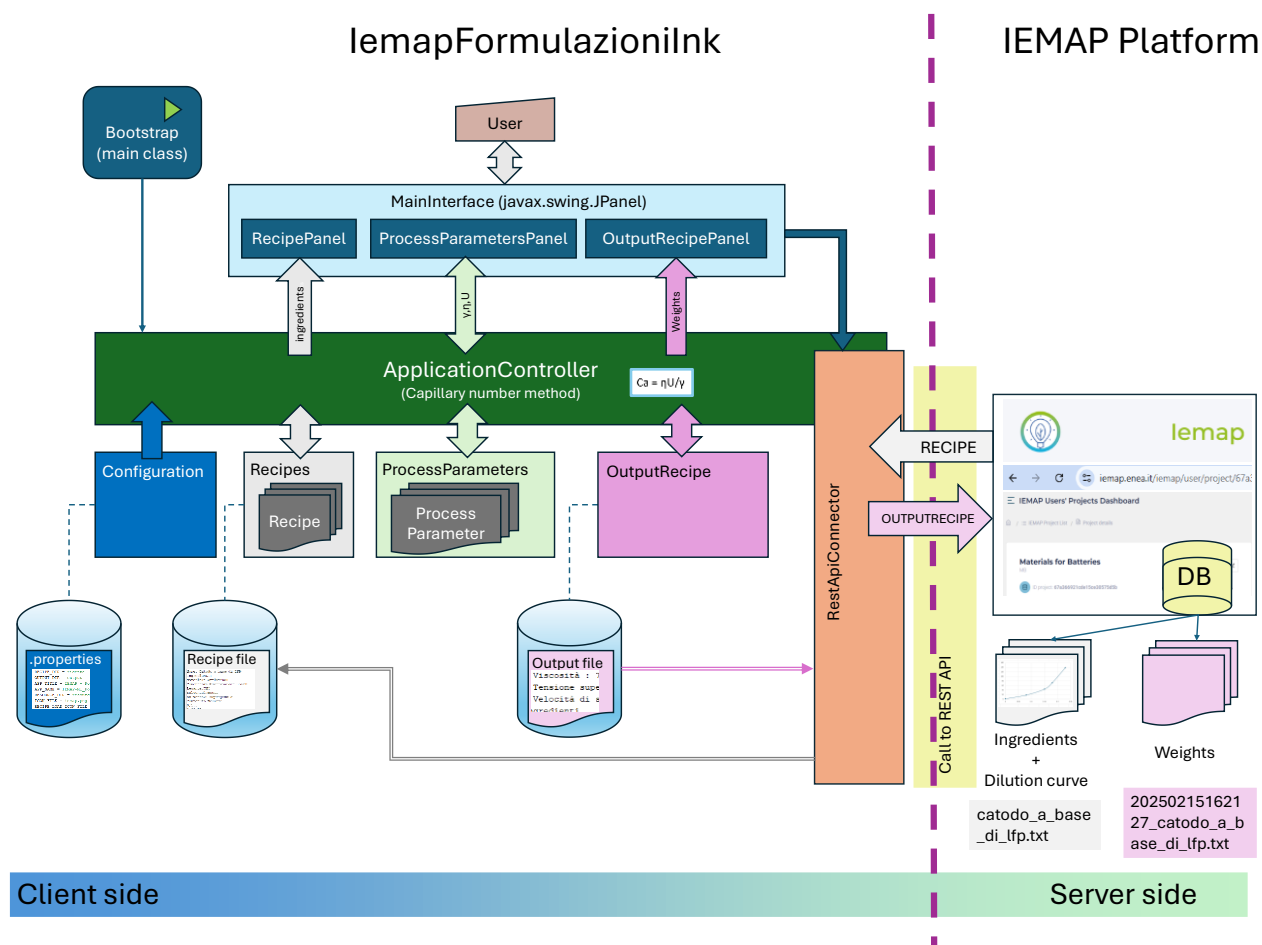


Figura 8. Architettura software della desktop application “IemapFormulazioniInk” che mostra l’interazione dei principali moduli nella sua architettura MVC nella quale l’interfaccia grafica è controllata dalla classe ApplicationController che, in risposta alle richieste dell’utente, manipola i dati e comunica con la piattaforma IEMAP.

IEMAP - Formulazione inchiostri v1.18

Ricetta inchiostro per stampa Rotocalco: Catodo a base di LFP

catodo_a_base_di_lfp.txt

Ingredienti

Materiale Attivo	LFP
Conduttore Elettronico	SuperP
Legante	CMC
Solvente1	Acqua
Solvente2	Isopropanolo

Input/Output Parametri di processo

Impostare due dei seguenti parametri

Viscosità inchiostro	73	mPa * s	(<100)
Tensione Superficiale Inchiostro	41	mN / m	(<42)
Velocità di Stampa	0.6	m / s	(0.1 - 0.6)

Output Ricetta

Per un kg di inchiostro:

LFP	159.1	g
SuperP	10.8	g
CMC	10.8	g
Acqua	696.4	g
Isopropanolo	122.9	g

Figura 9. Interfaccia grafica del software per la formulazione automatica di inchiostri.

```

IEMAP Ricetta Formulazione Inchiostri e Parametri di Processo : IEMAP-MI_Formulazione_Inchiostri V 1.18
Data creazione ricetta : 15/02/2025 16:10:32
Ricetta inchiostro per stampa rotocalco : catodo_a_base_di_lfp.txt
Parametri di processo
  Viscosità : 73 mPa * s
  Tensione superficiale : 41 mN / m
  Velocità di stampa : 0.6 m/s
Lista ingredienti
  Materiale Attivo : LFP : 159.1 g
  Conduttore Elettronico : SuperP : 10.8 g
  Legante : CMC : 10.8 g
  Solventel : Acqua : 696.4 g
  Solvente2 : Isopropanolo : 122.9 g
  
```

Figura 10. Schermata file di testo della ricetta salvata.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

In questa LA non sono state utilizzate consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

- M. Montanino, G. Sico. "Gravure Printing for Lithium-Ion Batteries Manufacturing: A Review". *Batteries* **2023**, 9, 535.
- M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico. "Gravure Printed Composites Based on Lithium Manganese Oxide: A Study Case for Li-Ion Batteries Manufacturing". *Macromolecular Symposia* **2024**, 413, 2400127.

10 Eventi di disseminazione

- M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico. "Gravure printing for printed batteries manufacturing: the influence of the printing quality on the LFP based cathode functionality"; GEI 2023, 17-21 settembre 2023, Cefalù.
- M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico. "Gravure printed cathodes for lithium-ion batteries"; Nanoinnovation, 19-23 settembre 2023, Roma.
- M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico. "Advances in gravure printed Li/Na batteries"; Nanoinnovation, 9-13 settembre 2024, Roma.

11 Descrizione dei risultati ottenuti

Oggetto delle attività di ricerca sono stati l'individuazione, la validazione e lo sviluppo di una metodologia automatizzabile per la formulazione di inchiostri adatti alla stampa rotocalco di catodi per batterie al litio. Le batterie stampate sono dispositivi alimentatori di volume inferiore ai 10 mm³ e capacità pari a 5-10 mAh/cm², che grazie alla loro integrabilità sono oggetto di crescente interesse per l'alimentazione di dispositivi portatili di uso quotidiano, quali, ad esempio, elettronica portatile ed indossabile, IoT, ma anche apparecchi biomedicali [9]. Il notevole interesse ci ha portati ad esplorare la possibilità di impiegare la stampa rotocalco per la potenziale produzione industriale a basso costo di componenti per batterie Litio-ione (LiBs), provando con successo la realizzazione di anodi e catodi stampati su scala da laboratorio caratterizzati da elevate capacità, prossime ai limiti teorici, e notevoli stabilità e longevità [10-12]. Tra le tecniche industriali di stampa, la rotocalco occupa una posizione dominante, essendo capace di un'elevata qualità di stampa (risoluzione < 2µm) e di un'alta velocità di produzione (fino a 600 m/min) [13-16]. Sebbene la stampa rotocalco sia una tecnologia matura e diffusa dal punto di vista industriale, risulta, ad oggi, esclusivamente dedicata al settore grafico. Obiettivo della presente attività di ricerca è stato quello di accelerare il percorso dal laboratorio all'industria, attraverso l'impiego di una metodologia potenzialmente automatizzabile finalizzata alla formulazione di inchiostri per la produzione di catodi per batterie Litio-ione mediante stampa rotocalco. Infatti, anche a livello industriale, la preparazione e gestione degli inchiostri rappresenta una delle fasi di

processo più critiche su cui è necessario lavorare per la riduzione dei tempi di set-up, motivo per cui l'adozione di impianti di miscelazione e dosaggio degli inchiostri (Mixing Station) si sta diffondendo sempre di più come soluzione automatica "a bordo macchina". L'implementazione di una procedura automatica per la formulazione degli inchiostri adatti alla stampa rotocalco di nastri catodici potrebbe quindi favorire il coinvolgimento industriale della stampa rotocalco nella produzione a basso costo di batterie stampate, consentendo di ridurre drasticamente lo spreco di materiali ed i tempi di sperimentazione pre-stampa, con notevole risparmio di tempo e dei costi del set-up di processo.

Durante le precedenti annualità di progetto, è stata proposta, e successivamente validata sperimentalmente su scala laboratorio, una metodologia basata sullo studio del Capillary number (Ca). Tale modello fluidodinamico, generalmente utilizzato per ottenere una buona qualità grafica, è stato qui esteso all'ottenimento della desiderata funzionalità catodica per batterie Litio-ione. In particolare, attraverso lo studio sistematico di formulazioni di inchiostri a base di Litio Manganese Ossido (LMO) e Litio Ferro Fosfato (LFP), materiali attivi di riferimento ben noti in letteratura, è stato dimostrato che, attraverso un'opportuna scelta dei parametri chimico-fisici degli inchiostri e di processo tali che $Ca \approx 1$, si ottiene una buona qualità di stampa che corrisponde anche ad un'appropriata funzionalità degli strati catodici prodotti [17, 18].

Durante questa annualità, oggetto del presente report, sono state messe a punto le procedure per l'implementazione della metodologia automatizzabile proposta. In particolare, sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti annualità, sono stati mappati i parametri chimico-fisici e di processo per la formulazione automatizzabile ed ultimati test sperimentali, attraverso l'ulteriore studio di inchiostri a base di NMC111, completando così la raccolta dati. I dati sperimentali sono stati utilizzati per la compilazione di file di metadati poi inseriti nella piattaforma IEMAP. Successivamente, è stato sviluppato un protocollo automatizzabile per la formulazione di inchiostri per la realizzazione di catodi per batterie al litio mediante stampa rotocalco. Il metodo individuato può, infatti, consentire la formulazione automatizzabile degli inchiostri, dal momento che, attraverso la formula matematica del Capillary number, si possono inserire in input alcuni parametri, o di processo (velocità di stampa) o chimico-fisici degli inchiostri (viscosità, tensione superficiale), ottenendo in output il restante parametro, così da conoscere le caratteristiche che deve possedere un determinato inchiostro per essere adeguatamente stampato e generare uno strato funzionale. I dati ottenuti dal modello, unitamente ad altri pre-impostati, possono essere interrogati, condivisi, elaborati e persistiti attraverso un software client della piattaforma IEMAP e potenzialmente capace di controllare una mixing station. In questo modo si potranno dosare in maniera automatica gli ingredienti dell'inchiostro direttamente a bordo macchina, come rappresentato in Figura 11. In dettaglio, richiamando i dati contenuti nel database e fornendo l'opportuna ricetta di formulazione, l'avvio della stampa risulterà più semplice e veloce e meno soggetto ad errori di inserimento. Inoltre, si semplifica la gestione delle ricette e della produzione, ottenendo risultati riproducibili e ricette affidabili e tracciabili, valori essenziali per tutti i produttori, al fine di garantire la conformità alle normative sulla qualità e fornire una documentazione e una verifica dei processi efficace. In futuro, un possibile sviluppo di ricerca potrebbe riguardare l'integrazione di un sistema di intelligenza artificiale per la formulazione e gestione dei parametri di processo.

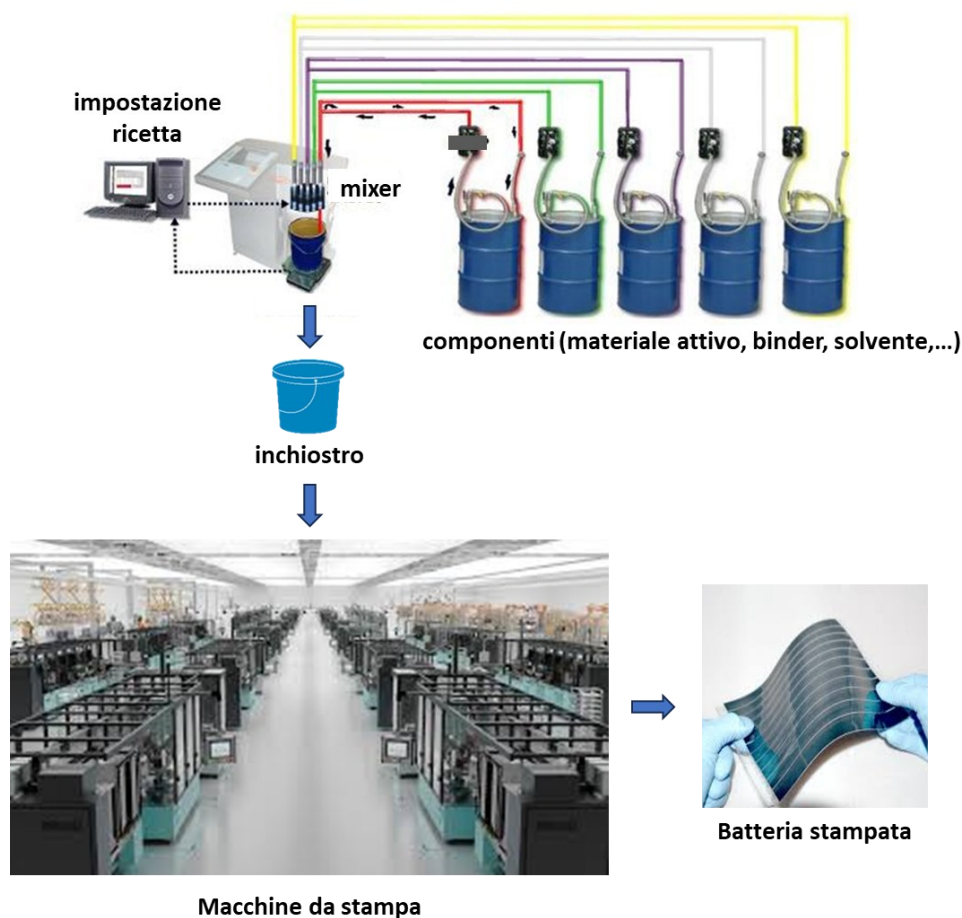


Figura 11. Schema di formulazione automatica di inchiostri per la stampa rotocalco di nastri catodici per batterie.

Riferimenti bibliografici

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. H. Pingulkar, J. Peixinho, O. Crumeyrolle, "Liquid transfer for viscoelastic solutions", Langmuir, 37 (2021), pp. 10348–10353.
6. 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.
7. J. Liang, C. Jiang, W. Wu, "Printed flexible supercapacitor: Ink formulation, printable electrode materials and applications", Appl. Phys. Rev., 8 (2021), pp. 021319.

8. M. Montanino, G. Sico, "Gravure Printing for Lithium-Ion Batteries Manufacturing: A Review", *Batteries*, 9 (2023), 535.
9. 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.
10. 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.
11. M. Montanino, G. Sico, A. De Girolamo Del Mauro, J. Asenbauer, J.R. Binder, D. Bresser, S. Passerini, "Gravure-Printed Conversion/Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries", *Energy Technology*, 9 (2021), 2100315.
12. 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.
13. M. Jung, J. Kim, H. Koo, W. Lee, V. Subramanian, G. Cho, "Roll-to-roll gravure with nanomaterials for printing smart packaging", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014), 1303–1317.
14. G. Grau, R. Kitsomboonloha, V. Subramanian, "Fabrication of a high-resolution roll for gravure printing of 2 μ m features", *Proceedings of the SPIE Organic Photonics + Electronics*, San Diego, CA, USA, 9–13 August 2015.
15. 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.
16. A.M. Tiara, H. Moon, G. Cho, J. Lee, "Fully roll-to-roll gravure printed electronics: Challenges and the way to integrating logic gates", *Jpn. J. Appl. Phys.* 61 (2022), SE0802.
17. M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico, "The Influence of the Gravure Printing Quality on the Layer Functionality: The Study Case of LFP Cathode for Li-Ion Batteries", *Coatings* 13 (2023), 1214.
18. M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico, "Gravure printed composites based on Lithium Manganese Oxide: A study case for Li-ion batteries manufacturing", *Macromol. Symp.* 413 (2024), 2400127.