



Ricerca di Sistema elettrico

Formulazione e preparazione di inchiostri funzionali multicomponenti

M. Montanino, G. Sico, A. De Girolamo Del Mauro, M. Moreno

Report RdS/PTR(2019)/098

FORMULAZIONE E PREPARAZIONE DI INCHIOSTRI FUNZIONALI MULTICOMPONENTI

M. Montanino, G. Sico, A. De Girolamo Del Mauro, M. Moreno (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: *WP1 - Accumulo elettrochimico*

Linea di attività: *LA 8 - Produzione di elettrodi per batterie litio-ione realizzati attraverso tecniche di stampa rotocalco 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 LA STAMPA ROTOCALCO.....	5
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
3.1 FORMULAZIONE E PREPARAZIONE DI INCHIOSTRI FUNZIONALI FINALIZZATI ALLA REALIZZAZIONE DI ELETTRODI PER BATTERIE LITIO- IONE ATTRAVERSO L'USO DELLA STAMPA ROTOCALCO	6
3.2 "PRINTED BATTERIES"	7
3.3 MATERIALI E METODI	7
3.4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	8
4 CONCLUSIONI.....	13
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13

Sommario

Le attività di ricerca proposte riguardano la produzione di catodi per batterie litio-ione realizzati attraverso tecniche di stampa rotocalco compatibili con tecnologie *roll-to-roll*, adatte alla produzione a basso costo di *layer* funzionali in larghe aree su supporti flessibili. La stampa rotocalco è la più diffusa industrialmente nonché l'unica in grado di combinare alta velocità di produzione ad alta qualità di stampa (in termini di definizione). Rispetto alle altre tecniche di *coating*, usate anche industrialmente, garantirebbe un maggior controllo dello strato prodotto in termini di morfologia, omogeneità e spessore, nonché la possibilità di ottenere forme e patterning desiderate. Le attività sperimentali prevedono a partire dalla formulazione di opportuni inchiostri multicomponenti, adatti alle tecniche proposte, la produzione degli strati elettrodici e la loro ottimizzazione attraverso lo studio dei parametri di processo e post-processo realizzato con l'uso di tecniche investigative morfologiche e con i test delle performance in dispositivi in scala laboratorio (*coin cell*).

1 Introduzione

La preparazione degli elettrodi tramite stampa rotocalco deve necessariamente partire dalla formulazione di inchiostri multicomponenti adatti a questo tipo di stampa. Gli inchiostri sono costituiti da diversi materiali quali: il materiale attivo, un conduttore elettrico, un legante generalmente polimerico ed uno o più solventi. Tali materiali dovranno essere combinati nelle opportune proporzioni per formare un inchiostro che si adatti alle tecniche per la produzione dello strato. Per migliorare le proprietà reologiche degli inchiostri in genere si utilizzano disperdenti e surfactanti. Si è notato che anche l'ordine di mescolamento e la metodologia utilizzata nella preparazione possono influenzare fortemente le caratteristiche finali dell'inchiostro prodotto in termini di viscosità, densità, tensione superficiale ecc. La caratterizzazione degli inchiostri permetterà di scegliere quelle formulazioni e metodologie di preparazione ritenute più utili per preparare le stese elettrodiche. Le attività sperimentali riguarderanno diversi materiali attivi, commerciali o forniti da terzi, diversi materiali conduttori elettrici, vari binder solubili sia in solventi organici che in acqua e, di conseguenza l'uso di diversi solventi; le formulazioni di inchiostri saranno quindi diverse e cambieranno al variare dei componenti e/o dei loro rapporti e di conseguenza varieranno gli strati elettrodici prodotti. Tale attività sarà protratta per tutto il periodo del Piano Triennale di Ricerca di sistema elettrico al fine di implementare e/o variare i materiali all'interno della formulazione. Il principale risultato atteso per questo primo anno di attività può riassumersi nelle formulazioni di inchiostri multicomponenti e di strati elettrodici compatibili con le tecniche di stampa e supporto proposti.

2 La stampa rotocalco

Tra le tecniche di stampa industriali, il rotocalco è la tecnica più diffusa nel campo di giornali ed imballaggi flessibili, poiché in grado di combinare un'alta velocità di stampa (oltre centinaia di metri al minuto) con un'elevata risoluzione ed è compatibile con processi roll-to-roll [1].

La stampa rotocalco è caratterizzata dal trasferimento di un inchiostro a bassa viscosità dalle celle micro-incise di un cilindro cromato ad un substrato, per mezzo della pressione di un contro-cilindro, come illustrato in Figura 1. L'eccesso di inchiostro presente sul cilindro di stampa viene rimosso grazie all'azione di una racla, il cui angolo di inclinazione sul cilindro di stampa è funzione della circonferenza del cilindro.

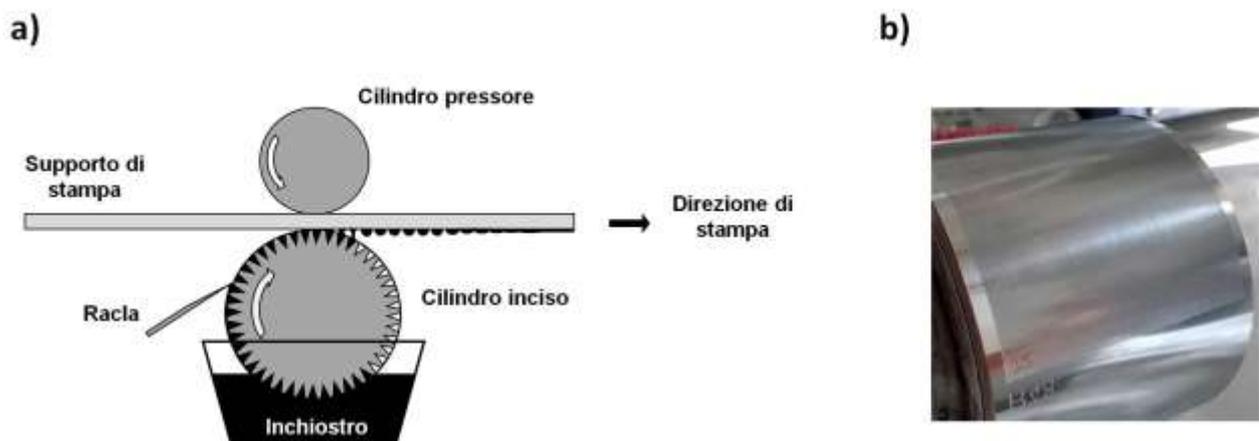


Figura 1. a) Principio di funzionamento della stampa rotocalco; b) dettaglio di un cilindro inciso.

Sono molteplici i parametri che concorrono a determinare la qualità della stampa prodotta: quelli fisici, dell'inchiostro (viscosità, comportamento reologico, tensione superficiale, velocità di evaporazione del

solvente) e del substrato (energia superficiale, porosità, rugosità) e quelli del processo (geometria e densità delle celle, pressione e velocità). Nonostante sembri un processo relativamente semplice, la stampa rotocalco ha una natura fisica piuttosto complessa e coinvolge diversi fenomeni fluido-dinamici [2]. In particolare, il processo di stampa può essere considerato come una serie di sotto-processi (inchiostrazione, doctoring, trasferimento, spreading, asciugatura), ciascuno con il suo regime ideale di funzionamento che va esaminato nel dettaglio al fine di controllare possibili difettosità prodotte nel film finale stampato.

Fondamentalmente, a livello microscopico, la fluido-dinamica del processo di stampa rotocalco è regolata dal bilancio tra le forze viscoso e le tensioni superficiali: mentre le prime impediscono il flusso, le ultime lo promuovono [3]. Il loro equilibrio può essere rappresentato ad una determinata velocità di stampa U dal numero adimensionale di capillarità $Ca = \eta U / \gamma$, dove η e γ sono la viscosità e la tensione superficiale, rispettivamente [4,5]. Quest'equilibrio determina la morfologia del motivo stampato e la fedeltà del motivo da realizzarsi [2]. I vari sotto-processi della stampa rotocalco possono avere dipendenze diverse da Ca , generando così regimi differenti. In sostanza, a bassi valori di Ca , la fedeltà del pattern viene peggiorata dal trascinamento dell'inchiostro dalle celle, mentre ad alti Ca , un doctoring meno efficiente lascia l'inchiostro nelle aree non stampate. Tipicamente, una stampa ottimale può essere ottenuta regolando la velocità di stampa e i parametri dell'inchiostro per ottenere un $Ca \approx 1$ [1].

Per la sperimentazione di questo progetto, è stata utilizzata una stampante commerciale IGT modello G1-5, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici (Figura 2), con la quale, utilizzando inchiostri con viscosità 1- 100 cP, è possibile stampare su substrati flessibili (con spessori di 15-150 μm) film di spessore di 0,05 – 10 μm aventi area massima di 4 x 4 cm^2 . Il processo di stampa avviene a temperatura ambiente e prevede un post-trattamento del film depositato di asciugatura in forno, i cui parametri dipendono dal materiale da trattare e dal tipo di substrato.

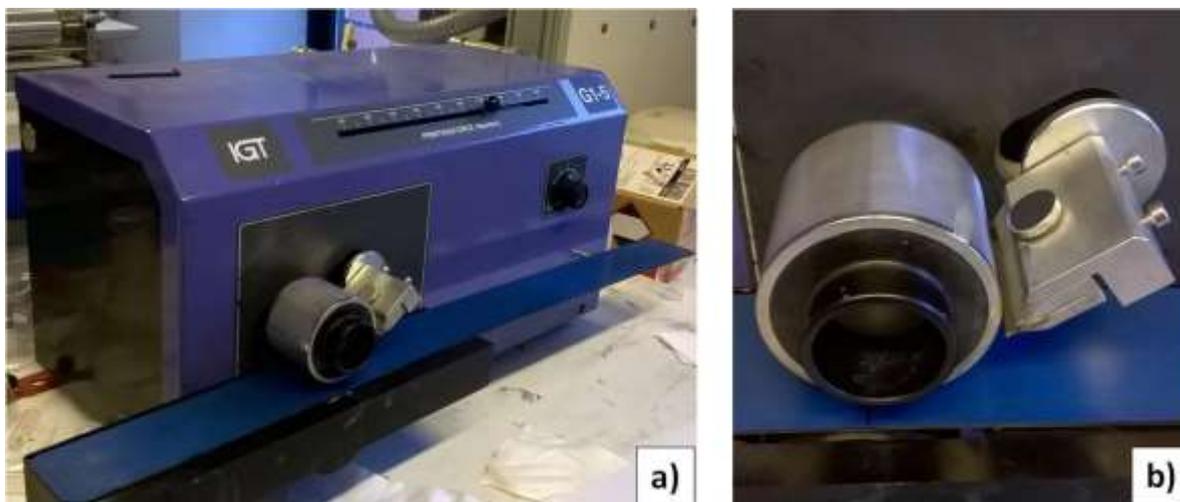


Figura 2. a) Stampante rotocalco da laboratorio IGT modello G1-5; b) dettaglio del cilindro di stampa.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Formulazione e preparazione di inchiostri funzionali finalizzati alla realizzazione di elettrodi per batterie litio-ione attraverso l'uso della stampa rotocalco

L'impiego delle tecniche di stampa come tecniche di produzione a basso costo di strati di diversi materiali funzionali ha ricevuto recentemente notevole attenzione in molti campi. Paragonate con le altre tecniche di "coating", le tecniche di stampa consentono un maggior controllo delle caratteristiche dello strato prodotto nonché la possibilità di realizzare lo strato in qualunque forma o percorso ad una maggiore velocità di produzione. Tra le tecniche di stampa, grazie alle sue caratteristiche e alla sua larga diffusione industriale, la stampa rotocalco è considerata la più promettente nella produzione di film sottili (0.05-10 μm) di diversi materiali funzionali [6]. L'uso di questa tecnica convenzionale di stampa industriale *roll-to-roll* consente la produzione di grandi volumi di strutture flessibili e dispositivi [7,8] in un unico processo di deposizione diretta, compatibile con la creazione di pattern differenti e la produzione di larghe aree, in condizioni ambientali non protette, consentendo il minimo spreco di energia, tempo e materiali [9-11].

Con questo spirito, negli ultimi anni, nei nostri laboratori sono stati stampati con successo materiali organici come polimeri isolanti e conduttivi per l'optoelettronica [12-15]. Più recentemente, è stato dimostrato che la stampa rotocalco è adatta a materiali inorganici come i ceramici, offrendo la possibilità di modulare le caratteristiche dello strato stampato variando i parametri di stampa [2]. È stato dimostrato che il livello di controllo della deposizione di particelle è sufficientemente elevato da consentire un metodo innovativo di *sintering* degli ossidi a basse temperature e alla pressione atmosferica [16].

Durante questo anno di sperimentazione, è stata dimostrata la possibilità di impiegare la stampa rotocalco nell'ambito delle batterie, in modo particolare nella produzione delle così dette "printed batteries". La stampa rotocalco è stata utilizzata per stampare catodi a base di litio ferro fosfato (LiFePO_4 - LFP) utilizzando un approccio multistrato. Questo prevede la stampa successiva di strati di inchiostro che concorrono alla produzione dello strato finale, ed è funzionale al raggiungimento dello spessore nonché del *mass loading* di materiale attivo. Il materiale attivo LFP è stato scelto come riferimento, essendo tra i più usati ed investigati in letteratura. Inoltre, in accordo con le ricerche più attuali relativi agli aspetti ambientali della componentistica per i dispositivi di accumulo, i catodi sono stati preparati utilizzando come legante la Carbossi-metil-cellulosa (CMC) che, essendo solubile in acqua, consente di preparare inchiostri per la produzione di catodi usando l'acqua come solvente.

3.2 "Printed batteries"

Le "printed batteries" ovvero batterie stampate, sono batterie sottili impiegate nei dispositivi elettronici portatili il cui utilizzo sta diventando sempre più diffuso nella nostra vita quotidiana [17]. Tutti questi dispositivi, per esempio indossabili, di bellezza, biomedicali, ecc., hanno bisogno di una piccola capacità specifica (5-10 mAh cm^2), fornita da una batteria sottile e modulabile, con un volume inferiore ai 10 mm^3 , in modo tale da essere perfettamente integrata nel dispositivo. Ad oggi, dal punto di vista industriale, le batterie stampate sono per lo più non ricaricabili [17].

Nonostante i suoi possibili vantaggi, l'uso della stampa rotocalco per la produzione di batterie stampate è poco riportato nella letteratura scientifica [18]. Questo è essenzialmente dovuto alla necessità di formulare adeguati inchiostri a bassa viscosità che rendono difficile il raggiungimento di certi spessori dello strato stampato, necessari soprattutto nella produzione degli elettrodi affinché il dispositivo eroghi determinate capacità [19]. Inoltre, la possibile contaminazione dei materiali stampati da parte del cilindro di stampa limita la formulazione degli inchiostri. Infine, mentre la possibilità di stampare rotocalco materiali organici ed inorganici separatamente è stata dimostrata, la possibilità di stamparli insieme in una struttura composita omogenea rimane una sfida.

3.3 Materiali e metodi

Per la produzione di catodi stampati rotocalco sono stati preparati inchiostri opportuni, contenenti una percentuale fissa di componenti solidi ed una quantità variabile di solvente. I materiali utilizzati e le loro percentuali sono di seguito riportati:

- LiFePO₄ (LFP), fornito dalla Sigma-Aldrich, usato come materiale attivo, 84%
- Super P, fornito dalla Thermofisher-Germany, usato come carbone conduttivo, 10%
- Sale sodico della carbossimetilcellulosa (CMC), fornito da Panreac quimica-Spain, usato come legante, 6%

Il solvente utilizzato nella preparazione degli inchiostri è una miscela di acqua e 2-propanolo (80-20 % in peso). I catodi sono stati ottenuti sovrapponendo tre strati (3L) o cinque strati (5L). Il primo strato è stato depositato con un inchiostro al 23% di contenuto secco. Il secondo strato è stato depositato con un inchiostro ottenuto aggiungendo il 10% di solvente all'inchiostro del primo strato. Gli strati successivi sono stati stampati con inchiostri ottenuti aggiungendo un'ulteriore aliquota del 5% di solvente all'inchiostro usato nello step precedente. I contenuti solidi dei solventi per ogni strato stampato sono riportati nella Tabella 1. Gli strati catodici sono stati depositati su fogli di alluminio (Sigma-Aldrich) usando una stampante rotocalco, come riportato nel paragrafo 2, equipaggiata con un cilindro con una densità lineare di celle di 40 linee/cm, angolo di 120°, una profondità di celle di 72 µm, e uno screen angle di 53°. Per ciascuno strato e per il catodo finale è stata usata una temperatura di asciugatura di 130°C. Sullo strato catodico stampato non è stato effettuato nessun processo di calandratura. Una volta trovati gli inchiostri idonei alla stampa rotocalco, sono stati effettuati test preliminari di stampa per determinare le condizioni ottimali: pressione 500N e velocità di stampa di 36 m/min. Le condizioni di stampa sono state mantenute costanti durante tutto il processo in modo da semplificarlo ulteriormente e renderlo maggiormente sostenibile. La conducibilità elettrica degli strati stampati è stata verificata attraverso misure di resistenza utilizzando uno strumento di quattro punte (Resisit RT 8° accoppiato con un Resistage RG8 delle Napson, Korea). Lo spessore e la rugosità degli strati stampati sono stati misurati con un profilometro ad interferometria (Talysurf CCI HD, Taylor Hobson, Leichestre, UK). I valori riportati sono la media di diverse misure effettuate ed hanno una deviazione standard di circa il 10%. Lo scarto quadratico medio della rugosità superficiale è stato calcolato attraverso la ISO 25178 standard. La morfologia dei catodi stampati è stata investigata anche attraverso microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscope - SEM) utilizzando un microscopio 1530 della LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen, Germania. I catodi sono stati tagliati in dischi da 14 mm di diametro e testati in celle elettrochimiche in cui un disco di litio di 12 mm di diametro è stato utilizzato come controlettrodo. Il separatore usato è stato un disco di fibre di vetro imbevuto di elettrolita LP30 battery grade (Sigma-Aldrich) costituito da una soluzione 1M di LiPF₆ disciolto in una soluzione 1:1 in volume di etilencarbonato e dietilcarbonato (EC:DEC, 1:1). Su questo tipo di cella sono state effettuate misure di cicli galvanostatici con un ciclatore Maccor 4000 a 20°C, a C-rate fisso a 0.1 e poi a C-rate crescente.

Tabella 1. Caratteristiche strato per strato dei catodi stampati con tecnica rotocalco.

Strato n.	Ink contenuto secco %	Materiale attivo gcm ⁻²	Spessore µm	Densità gcm ⁻³	Rugosità superficiale nm
1	23	9 10 ⁻⁵	1.7	0,53	1
2	21	2 10 ⁻⁴	3.2	0,63	1.5
3	20	4 10 ⁻⁴	4.6	0,87	1.8
4	19	5 10 ⁻⁴	5.9	0,85	2.3
5	18	5 10 ⁻⁴	7.1	0,70	2.5

3.4 Risultati e discussione

Il processo di stampa rotocalco consiste nel trasferimento di fluido di un inchiostro a bassa viscosità dalle celle di un cilindro di stampa su un substrato flessibile attraverso una pressione come riportato in Figura 1. La geometria e la forma desiderata della stampa si ottengono incidendola sul cilindro di stampa. Molti parametri fisici relativi ai materiali, come l'inchiostro ed il substrato, sono importanti nel processo di stampa rotocalco ed influenzano la qualità dello strato stampato. Sebbene possa sembrare un processo

relativamente semplice, la stampa rotocalco ha una natura complessa in cui intervengono molti parametri ed include una serie di sotto processi, ognuno con il proprio regime operativo ideale e ciascuno concorrente a determinare la qualità finale del prodotto stampato. Inoltre, un altro fattore importante è la formulazione dell'inchiostro a bassa viscosità (1-100 mPa-s) [20] adatto alla stampa rotocalco e che sia in grado di formare uno strato funzionale appropriato. Quindi, per la preparazione dell'inchiostro è richiesta una grande quantità di solvente e, per sviluppare un processo ancora più sostenibile, è stato scelto come legante il sale sodico della CMC che è solubile in acqua. Questo ha permesso di usare l'acqua come solvente di processo che, nel caso specifico, è stata miscelata al 2-propanolo. Il 2-propanolo serve a migliorare la stampabilità dell'inchiostro diminuendone la tensione superficiale e favorendone la bagnabilità sia nei confronti del substrato che del cilindro. Tenendo in considerazione tutti questi fattori, molte prove preliminari sono state effettuate prima di determinare la migliore composizione dell'inchiostro e gli opportuni parametri di processo i cui risultati sono riportati nella sezione sperimentale. Strati catodici composti sono stati quindi stampati con successo con tecnica rotocalco su fogli di alluminio. Per aumentare il carico di materiale attivo per unità di superficie è stato adottato un processo multistrato in cui sono stati sovrapposti fino a cinque strati di materiale usando inchiostri a contenuto secco decrescente, mantenendo costanti gli altri parametri di stampa (cilindro, velocità, pressione, temperatura di asciugatura) a vantaggio della semplificazione del processo. Il processo multistrato a quantità di solvente via via crescente è stato pensato per migliorare la distribuzione del contenuto secco negli strati successivi. È stato provato infatti che questo metodo migliora la distribuzione di materiale negli strati ottenuti per stampe consecutive [13]. Nella Tabella 1 sono riportate strato per strato le caratteristiche dei catodi stampati. Il *mass loading* di materiale attivo LFP per unità di superficie aumenta fino al terzo strato, mentre aggiungendo altri due strati, non aumentano significativamente né il mass loading né lo spessore né la densità degli elettrodi a causa della diminuzione progressiva del contenuto di materiale secco negli inchiostri. Ci si aspetta invece che il crescente contenuto di solvente negli inchiostri che via via si sovrappongono limiti l'aumento di rugosità; tuttavia, questo effetto in questo caso non è stato osservato, probabilmente a causa delle iniziali dimensioni delle particelle del materiale attivo che sono dell'ordine del micron. La densità degli strati è bassa quando comparata a quella di nastri elettrodici preparati con altre tecniche [21] e dovrebbe essere aumentata tramite calandratura. Inoltre, le foto SEM in Figura 3 evidenziano una peggiore distribuzione di materiale ed una crescente inomogeneità nel catodo costituito da 5 strati (5L) rispetto a quello costituito da tre strati (3L).

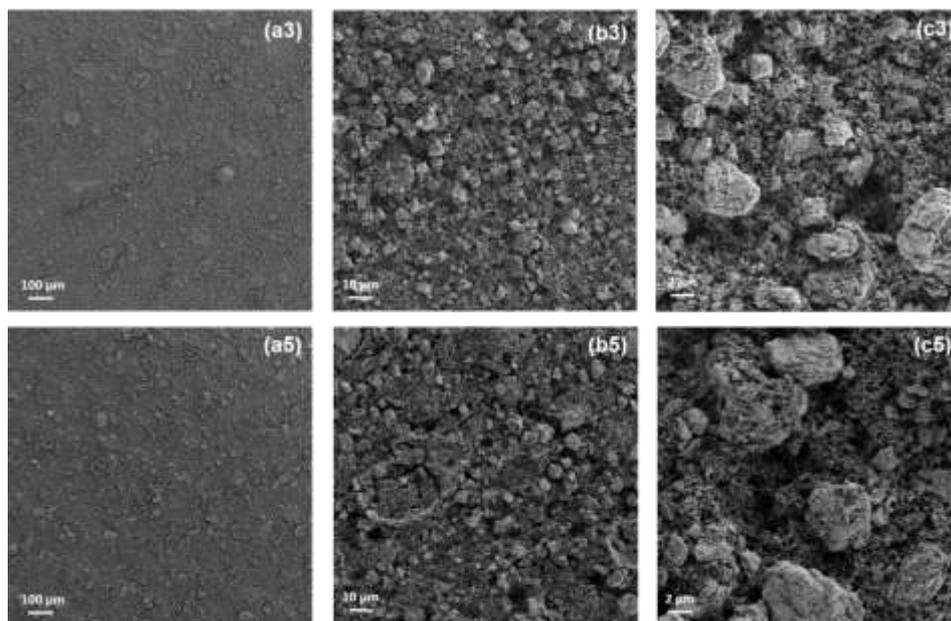


Figura 3. Immagini SEM dei catodi stampati con tecnica rotocalco 3L (a3, b3, c3) e 5L (a5, b5, c5) a tre diversi ingrandimenti.

Aumentando l'ingrandimento si nota che la maggiore inomogeneità del catodo 5L è probabilmente causata dalla segregazione del polimero imputabile alla più bassa affinità del CMC alla crescente quantità di 2-propanolo nell'inchiostro; ciò induce la formazione di domini di polimero all'interno dello strato stampato peggiorando la distribuzione dei costituenti nel catodo 5L. Entrambi i catodi, 3L e 5L, sono stati testati in cella contro il litio metallico. In Figura 4 sono riportati esempi di cicli di carica e scarica.

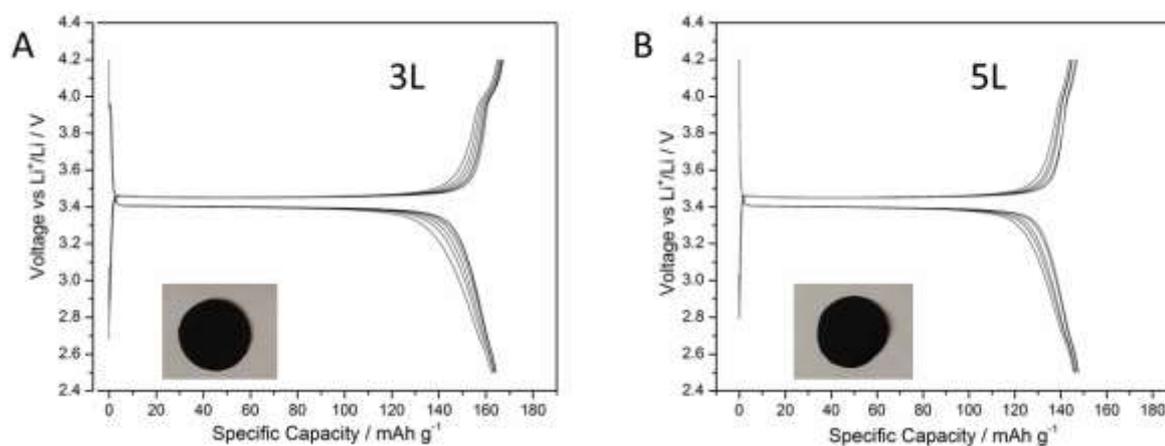


Figura 4. Profili galvanostatici per i cicli 5-10 ottenute per il catodo 3L (A) ed il catodo 5L (B).

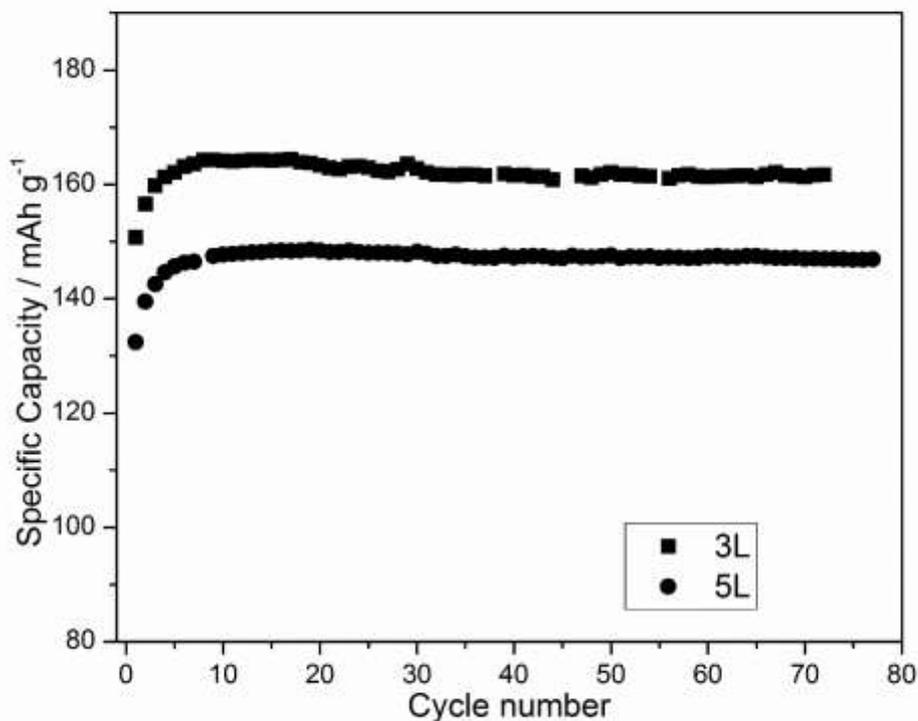


Figura 5. Capacità specifica in scarica vs. il numero di cicli dei catodi stampati con tecnica rotocalco 3L e 5L.

I profili galvanostatici appaiono senza picchi e presentano il tipico plateau del LFP che risulta piatto intorno a 3.4 V sia in carica che in scarica; inoltre i catodi testati mostrano una capacità specifica prossima alla teorica (170 mAh/g), in particolare per il catodo 3L. La capacità rimane stabile con il progredire dei cicli. Questi risultati dimostrano che la struttura ottenuta per gli strati stampati è adatta ad essere usata come catodo.

Le capacità specifiche in scarica durante ripetuti cicli per i catodi 3L e 5L sono riportate in Figura 5. Il campione 3L mostra un valore di capacità specifica vicino al teorico, con una efficienza Coulombica molto alta (>98%) per almeno 100 cicli. Dopo pochi cicli di inializzazione (<5) non si osserva perdita di capacità ciclando a C/10. Lo stesso comportamento può essere osservato nel campione 5L ma i valori sono circa 20 mAh/g più bassi. Questo dà importanti informazioni riguardo al processo di produzione: la maggiore omogeneità del catodo 3L porta ad una maggiore efficienza nel suo comportamento in batteria dimostrando che il catodo 3L è migliore del 5L, anche considerando il numero minore di step nel processo di produzione. La ciclazione dei catodi nel tempo ha mostrato che essi sono notevolmente stabili.

Le capacità in carica e scarica contro il numero di cicli a correnti specifiche crescenti per le celle contenenti i catodi 3L e 5L sono riportate in Figura 6.

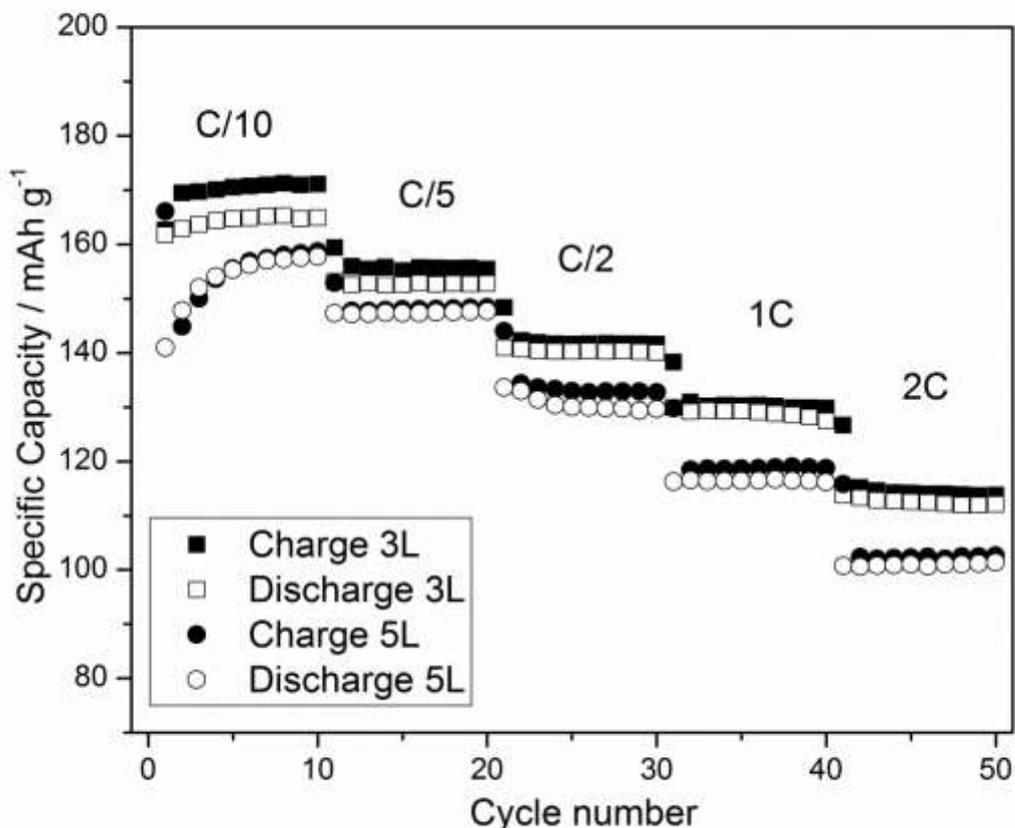


Figura 6. Capacità specifica in carica e scarica vs. il numero di cicli dei catodi 3L e 5L a C-rate crescente.

La figura mostra una buona stabilità delle celle a rate variabile e valori simili in carica e scarica di capacità specifica (oltre i 100 mAh/g) anche a 2C. Nonostante i carichi di materiali attivi in termini di mass loading, come riportati in Tabella 1, sono troppo bassi per applicazioni pratiche, essi possono essere migliorati aumentando lo spessore e la densità dello strato stampato; l'incremento di mass loading potrebbe essere ottenuto diminuendo le dimensioni e restringendo la distribuzione di dimensioni del materiale attivo. Ciò consentirebbe la stampabilità di inchiostri più concentrati e l'utilizzo di profili di stampa multistrato differenti. Inoltre, un pretrattamento del substrato, come ad esempio una comune scarica per effetto corona, migliorerebbe la distribuzione dei solidi sul substrato. Questa precauzione migliorerebbe anche l'omogeneità dell'elettrodo stampato, migliorando ulteriormente le sue performance. Inoltre, l'utilizzo di un materiale attivo più performante dello LFP concorrerebbe ad un ulteriore incremento in termini di capacità specifica. Ad ogni modo, i buoni risultati in termini di performance, efficienza e riproducibilità ottenuti provano l'applicabilità della stampa rotocalco nel campo delle batterie, aprendo la strada alla produzione dei dispositivi, utilizzando esclusivamente la stampa rotocalco, con potenziali vantaggi dal punto di vista della velocità, semplicità e basso costo del processo di produzione, anche nell'ambito delle "printed batteries".

4 Conclusioni

Grazie ad un approccio multistrato, la tecnica di stampa rotocalco ha portato alla formazione di strati funzionali composti che possono funzionare da catodi per batterie al litio, ottenendo buone performance, grazie alla sovrapposizione di pochi strati. Mantenendo molti parametri di processo costanti si semplifica il processo di produzione rendendo ancora più facile il suo possibile scale-up industriale. Le performance dei catodi stampati sono comunque ulteriormente migliorabili aumentando l'omogeneità dello strato attraverso la diminuzione delle dimensioni dei materiali iniziali.

5 Riferimenti bibliografici

1. 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.
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. Y. Choi, G.H. Kim, W.H. Jeong, H.J. Kim, B.D. Chin, J.-W. Yu, "Characteristics of gravure printed InGaZnO thin films as an active channel layer in thin film transistors", *Thin Solid Films*, 518 (2010), pp. 6249–6252.
4. W. J. Scheideler, J. Jang, M. A. U. Karim, R. Kitsomboonloha, A. Zeumault, V. Subramanian, "Gravure-printed sol-gels on flexible glass: a scalable route to additively patterned transparent conductors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015), pp. 12679–12687.
5. 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.
6. R.R Søndergaard, M. Hosel, F.C. Krebs, "Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 51 (2013), pp. 16–34.
7. C. Y. Tsay, P. W. Wu, "Low temperature deposition of ZnO semiconductor thin films on a PEN substrate by a solution process", *Electron. Mater. Lett.*, 9 (2013), pp. 385–388.
8. S. J. Kim, S. Yoon, H. J. Kim, "Review of solution-processed oxide thin-film transistors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53 (2014), 53 pp 02BA02.
9. J. Puetz, M. A. Aegerter, "Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils", *Thin Solid Films*, 516 (2008), pp. 4495–4501.
10. D. A. Alsaïd, E. Rebrosova, M. Joyce, M. Rebroso, M. Atashbar, B. Bazuin, "Gravure printing of ITO transparent electrodes for applications in flexible electronics", *J. Display Technol.*, 8 (2012), pp. 391–396.
11. S. Khan, L. Lorenzelli, R. Dahiya, "Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review", *IEEE Sens. J.*, 15 (2015), pp. 3164–3185.
12. M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, M. Tesoro, R. Ricciardi, R. Diana, P. Morvillo, G. Nobile, A. Imparato, G. Sico, C. Minarini, "Gravure-printed PEDOT:PSS on flexible PEN substrate as ITO-free anode for polymer solar cells", *Polym. Compos.*, 36 (2015), pp. 1104–1109.

13. G. Sico, M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, A. Imparato, G. Nobile, C. Minarini, "Effects of the ink concentration on multi-layer gravure-printed PEDOT:PSS", *Org. Electron.* 28 (2016), pp. 257–262.
14. M. Montanino, G. Sico, C. T. Prontera, A. De Girolamo Del Mauro, S. Aprano, M. G. Maglione, C. Minarini, "Gravure printed PEDOT:PSS as anode for flexible ITO-free organic light emitting diodes", *Express Polym. Lett.*, 11 (2017), pp. 518–523.
15. G. Sico, M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, C. Minarini, "Improving the gravure printed PEDOT:PSS electrode by gravure printing DMSO post-treatment", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 29 (2018), pp. 11730–11737.
16. G. Sico, M. Montanino, M. Ventre, V. Mollo, C. T. Prontera, C. Minarini, G. Magnani, "Pressureless sintering of ZnO thin film on plastic substrate via vapor annealing process at near-room temperature.", *Scr. Mater.*, 164 (2019), pp. 48–51.
17. J. Oliveira, C. M. Costa, S. Lanceros-Méndez, "Printed Batteries: An Overview. In *Printed Batteries Materials, Technologies and Applications*, 1st ed."; Lanceros-Méndez, S., Costa, C.M., Eds.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2018; pp. 1–14.
18. S. S. Hwang, C. G. Cho, K. S. Park, "Stabilizing LiCoO₂ electrode with an overlayer of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by using a Gravure printing method", *Electrochem. Commun.* 13 (2011), pp. 279–283.
19. P. Rassek, M. Wendler, M. Krebs, "Industrial Perspective on Printed Batteries.", *Printed Batteries Materials, Technologies and Applications*, 1st ed., Lanceros-Méndez, S., Costa, C.M., Eds.; John Wiley & Sons Ltd. Chichester, UK, 2018; pp. 185–192.
20. F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009), pp. 394–412.
21. J. Wang, Z. Shen, M. Yi, "Hydraulic Compaction on Electrode To Improve the Volumetric Energy Density of LiFePO₄/Graphite Batteries", *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019), pp. 15407-15415