Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA

Realizzazione, determinazione delle performance elettrochimiche ed ottimizzazione di elettrodi prodotti per stampa rotocalco

M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, C. Paoletti, G. Sico

Report RdS/PTR2021/243

REALIZZAZIONE, DETERMINAZIONE DELLE PERFORMANCE ELETTROCHIMICHE ED OTTIMIZZAZIONE DI ELETTRODI PRODOTTI PER STAMPA ROTOCALCO

M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, C. Paoletti, G. Sico

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Realizzazione, determinazione delle performance elettrochimiche ed ottimizzazione di elettrodi prodotti per stampa rotocalco
M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, C. Paoletti, G. Sico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità
Obiettivo: *Tecnologie*
Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti
Work package: WP1 Accumulo elettrochimico
Linea di attività: LA34 Produzione di elettrodi per batterie litio-ione realizzati attraverso tecniche di stampa rotocalco
Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA
Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Indice

SOMMARIO 3

1 INTRODUZIONE 4

2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI 5

2.1 MATERIALI E METODI 5

2.2 INCEREMENTO DEL MASS LOADING DEL CATODO A BASE DI LFP 6

2.3 OTTIMIZZAZIONE DELLA PRODUZIONE DELL'ANODO A BASE DI GRAFITE 9

3 CONCLUSIONI 11

4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 11

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati i lavori relativi alla LA 34 dal titolo "*Produzione di elettrodi per batterie litio-ione realizzati attraverso tecniche di stampa rotocalco".*
Durante gli anni precedenti, gli elettrodi sono stati prodotti per stampa rotocalco e testati in batterie verso litio metallico. Quest'anno, grazie allo studio delle correlazioni tra le proprietà morfologiche e le performance degli strati stampati, operando sui parametri di processo e post-processo, è stato possibile tentare di effettuare l'ottimizzazione degli elettrodi. In particolare, grazie all'ottimizzazione degli inchiostri e dei processi di preparazione in cui sono state introdotte tecniche di mescolamento e disaggregazione, come il ball-milling, è stato possibile ridurre le dimensioni delle particelle di polveri inziali e migliorare l'omogeneità degli strati stampati e quindi la qualità di stampa. Inoltre, durante quest'anno, sono stati condotti studi sulla possibilità di incrementare notevolmente il mass loading degli elettrodi attraverso la sovrapposizione di un elevato numero di starti stampati, anche grazie all' omogeneizzazione inziale delle dimensioni delle particelle. Nel tentativo di ottimizzare gli strati stampati si è avuta l'occasione di approfondire lo studio delle correlazioni tra le proprietà microstrutturali degli strati stampati e le performance in dispositivo, consentendo la comprensione della ricaduta dei processi coinvolti nella preparativa sulla funzionalità degli elettrodi, sia nel caso dei catodi che nel caso degli anodi. È stato così possibile comprendere l'impatto del ball-milling sull'efficienza dei materiali attivi che permette un miglioramento delle performance nel caso degli anodi, mentre provoca un peggioramento dell'efficienza nel caso dei catodi.

Introduzione

Le batterie stampate sono dispositivi con volume inferiore ai 10 mm^3 e con capacità specifiche di 5-10 mAh/cm^3, verso cui c'è un crescente interesse poiché sono sempre più utilizzati nella nostra vita quotidiana, per esempio nei dispositivi portatili, nell'elettronica indossabile e nelle applicazioni biomediche [1]. Purtroppo, ad oggi, le batterie stampate prodotte a livello industriale sono essenzialmente non ricaricabili [1].

Per questo progetto ci siamo proposti di provare a realizzare batterie stampate di tipo ricaricabile litio-ione. Tra le tecniche di stampa la nostra attenzione si è focalizzata sulla stampa rotocalco, la tecnica più diffusa dal punto di vista industriale per la produzione di riviste e packaging. La stampa rotocalco è infatti l'unica in grado di coniugare alta velocità di produzione e alta qualità di stampa, ciò la rende particolarmente interessante per la produzione di film funzionali ad alto valore aggiunto [2]. Infatti, grazie alle sue peculiarità, la stampa rotocalco risulta in grado di produrre film di qualsiasi forma con uno spreco molto limitato di materiali ed energia, anche nel caso di larghe aree. Nonostante i molti vantaggi offerti, questa tecnica è poco investigata in ambito energetico ed in particolare delle batterie stampate, probabilmente poiché necessita di inchiostri diluiti che rendono difficile l'ottenimento di opportuni mass loading, particolarmente importanti nella produzione di elettrodi [3,4]. Inoltre, stampare materiali compositi ottenendo la funzionalità desiderata del film finale resta ancora una sfida. Ciò nonostante, durante i precedenti anni di progetto, è stata provata l'efficacia della stampa rotocalco nella realizzazione di elettrodi per batterie a litio che si sono dimostrati molto efficienti, altamente riproducibili e di lunga durata [5]. La stampa rotocalco di elettrodi ha anche dimostrato che questa tecnica di deposizione è particolarmente utile nello studio di nuovi materiali specialmente nei casi in cui la tecnica di deposizione è importante quanto il materiale stesso al fine di verificarne al meglio le possibilità [5].

Sperimentalmente, a partire da una opportuna formulazione di inchiostri multi-componenti sono stati realizzati e caratterizzati strati stampati di anodi e catodi per batterie al litio. La caratterizzazione degli strati ha consentito di intervenire sulla formulazione dell'inchiostro e/o sui parametri di processo per migliorare le caratteristiche dello strato prodotto, anche agendo sulla preparativa degli inchiostri (miscelazione dei componenti), la superficie dei substrati (trattamenti tipo effetto corona) e sul post-processing (tempi e temperature d'asciugatura). Il mass loading degli elettrodi, idoneo alle batterie stampate, è stato ottenuto attraverso un approccio multilayer, s'è poi cercato di aumentarlo ulteriormente sovrapponendo un elevato numero di strati e verificandone le conseguenze sulle performance. È stato inoltre effettuato uno studio dell'influenza dei parametri di processo sulla microstruttura e sulle performance degli elettrodi prodotti. In particolare, è stato studiato l'effetto del trattamento con ball-milling, introdotto nella preparativa degli inchiostri, sia su catodi che su anodi, evidenziando un miglioramento delle performance dell'anodo ma un effetto peggiorativo sull'efficienza dei catodi. In generale, le informazioni ottenute dagli studi condotti rappresentano un bagaglio molto importante per il prosieguo dell'attività sia di conoscenza e approfondimento che di sviluppo nella futura possibile produzione industriale.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

Le attività sperimentali vanno dalla formulazione degli inchiostri fino alla realizzazione degli strati stampati ed al loro test in dispositivo. Le relazioni tra i parametri di processo e le proprietà microstrutturali degli strati ottenuti e le loro performance in batteria sono state investigate fornendo utili informazioni e consentendo opportune modifiche tese all'ottimizzazione degli elettrodi che è stata a sua volta sperimentata.
Per la realizzazione degli elettrodi sono necessari inchiostri multicomponenti di opportuna viscosità contenenti: un materiale attivo, un conduttore elettrico, un legante generalmente polimerico ed uno o più solventi. Può essere, inoltre, necessario valutare la possibilità di componenti aggiuntivi come, ad esempio, disperdenti e/o surfattanti nella formulazione degli inchiostri. La preparativa dell'inchiostro, ovvero l'ordine e la metodologia di mescolamento dei vari componenti, influenza fortemente le caratteristiche finali dell'inchiostro prodotto in termini di viscosità, densità, tensione superficiale ecc., con ovvie ricadute sulla sua stampabilità e, di conseguenza, sulle caratteristiche degli strati prodotti. Attraverso la caratterizzazione degli inchiostri vengono scelte le formulazioni e le metodologie di preparazione che saranno poi utilizzate per preparare le stese elettrodiche. La caratterizzazione degli strati stampati consente di variare le formulazioni e i parametri di processo tendendo all' ottimizzazione di entrambi ovvero della loro combinazione. Le formulazioni degli inchiostri variano al variare dei componenti e dei loro rapporti e, di conseguenza variano i parametri di processo per la produzione degli strati. In generale, la stampa viene effettuata a temperatura ambiente ed il film depositato viene asciugato in forno, mentre la quantità depositata viene aumentata grazie ad un approccio multistrato che prevede la stampa successiva di inchiostri a concentrazione fissa o variabile; i parametri di processo dipendono fortemente dai materiali da trattare e dal tipo di substrato.
Durante il precedente periodo del progetto, è stata dimostrata la possibilità di impiegare la stampa rotocalco nell'ambito delle batterie, in particolare nell'ambito delle così dette "printed batteries", grazie alla realizzazione di elettrodi, sia anodi che catodi con mass loading di materiale attivo opportuno che hanno mostrato in dispositivo alta efficienza, alta riproducibilità e lunga durata. Per entrambi gli elettrodi sono stati scelti come materiali attivi materiali a larga diffusione, che sono serviti come casi studio sia della fattibilità della tecnica ma anche per studiare la correlazione tra i parametri di processo e le proprietà degli strati realizzati. Per la produzione degli elettrodi è stato usato un approccio multistrato, che prevede la stampa successiva di strati di inchiostro con diversi profili di concentrazione, prediligendo la sovrapposizione di inchiostri a concentrazione fissata per economia di processo, al fine di produrre uno strato finale che avesse un opportuno spessore nonché il *mass loading* di materiale attivo desiderato.
Nelle formulazioni è stato usato un legante solubile in acqua (sale sodico della carbossimetilcellulosa, CMC) in modo da poter utilizzare l'acqua come solvente principale in risposta alle recenti richieste di sostenibilità dei materiali e dei processi impiegati. Per la miscelazione delle polveri si è reso utile l'impiego del ball-milling che ha anche una azione disaggregante e riesce ad omogeneizzare le dimensioni delle particelle delle polveri inziali.
Le attività hanno riguardato essenzialmente due ambiti: l'incremento del mass loading del catodo a base di litio ferro fosfato (LFP), ottenuto grazie alla sovrapposizione di un elevato numero di strati, e lo studio delle sue ripercussioni sulla microstruttura e sull'efficienza dell'elettrodo prodotto; l'ottimizzazione dell'inchiostro e della produzione dello strato anodico a base di grafite e lo studio delle correlazioni tra proprietà strutturali e le performance in dispositivo.

1.1 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 più strati di inchiostro a concentrazione costante (15 % di contenuto secco). Gli strati catodici sono stati depositati su fogli di alluminio (Sigma-Aldrich). LFP e super P sono stati sottoposti a mescolamento in ball-milling per sei ore prima della preparazione degli inchiostri. Sono quindi stati preparati due inchiostri mescolati con ball-milling rispettivamente 30 minuti (tipo A) e 3 ore (tipo B). Nel tentativo di aumentare a piacimento il mass loading dell'elettrodo sono stati sovrapposti fino a 15 strati di inchiostro a concentrazione fissa. Tra uno strato e l'altro è stata effettuata una veloce asciugatura con soffio d'azoto, mentre gli strati finali sono stati asciugati in stufa a 110°C.

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

- Grafite, fornito dalla Linyi Gelon 88%
- Super P, fornito dalla Thermofisher-Germany, usato come carbone conduttivo, 6%
- Sale sodico della carbossimetilcellulosa (CMC), fornito da Panreac quimica-Spain, usato come legante, 6%

Come solvente è stata utilizzata, nella preparazione degli inchiostri, una miscela di acqua e 2-propanolo (80-20 % in peso e 90-10% in peso); il 2-propanolo è servito a migliorare la stampabilità degli inchiostri. Gli inchiostri anodici sono stati stampati su fogli di rame (Shlenk) dello spessore di 10 µm. I substrati sono stati sottoposti a trattamento Corona prima della stampa per aumentare la bagnabilità del substrato; caratterizzazioni preliminari hanno reso possibile individuare la potenza ottimale del trattamento Corona, in combinazione con l'inchiostro scelto, di 40W.

Tutti gli inchiostri sono stati stampati con una stampante IGT G1-5 equipaggiata con un cilindro con line density di 40 lines/cm, stylus angle di 120°, cell depth di 72 µm e screen angle di 53° alla velocità di 36 m /min e una forza di stampa di 700N.

Gli elettrodi prodotti per stampa sono stati testati in batteria contro litio metallico utilizzando un elettrolita standard LP30, effettuando cicli galvanostatici con un ciclatore Maccor a rate fisso e variabile.

1.2 Incremento del mass loading del catodo a base di LFP

In precedenza sono stati realizzati catodi stampati a base di LFP, con mass loading compatibile a quello necessario per batterie stampate, grazie ad un approccio multilayer, che prevedeva la sovrapposizione di cinque strati di inchiostro con profilo di concentrazione decrescente. L'inchiostro inziale conteneva il 23% in peso di secco e veniva diluito fino al 18% in peso al quinto strato stampato, questo profilo di concentrazione era stato adottato al fine di migliorare la distribuzione e la disposizione dei materiali nello strato finale. L'approccio multistrato non inficiava le performance dell'elettrodo che restavano prossime a quelle teoriche del materiale attivo. Tuttavia, la sovrapposizione degli strati oltre i cinque era apparsa limitata dal peggioramento macroscopico della qualità di stampa. Attraverso l'introduzione del mescolamento con tecnica ball-milling, grazie alla sua capacità di diminuire le dimensioni delle polveri iniziali, è sembrato possibile aumentare il numero di strati sovrapposti e, di conseguenza, il mass loading dei catodi prodotti. Si è quindi provato ad aumentare notevolmente il carico del catodo attraverso la sovrapposizione di un alto numero di strati, cercando di capire fino a dove ci si poteva spingere senza inficiare le proprietà microstrutturali dello strato stampato e quindi l'efficienza, verificandone le performance in dispositivo. Per economia di processo si è optato per l'utilizzo di un unico inchiostro a concentrazione fissa, mantenendo così costanti anche i parametri di stampa durante l'intera produzione, ma, per garantire una buona distribuzione dei materiali nello strato, la concentrazione dell'inchiostro è stata diminuita al 15% in peso di materiale secco.

Gli inchiostri utilizzati sono stati ottenuti mescolando LFP (84%) e super P (10%) con ball-milling per 6 ore. Alla miscela di polveri si è aggiunto CMC (6%) disciolta nella quantità di acqua necessaria ad ottenere un inchiostro contenete il 15% di secco con un solvente misto acqua-isopropanolo (80-20%). Gli inchiostri sono stati sottoposti, a loro volta, a ball-milling per 30 minuti (inchiostro tipo A) e per 3 ore (inchiostro tipo B). Lo strato finale, ottenuto sovrapponendo 15 strati, è stato asciugato a 110°C. I catodi stampati con l'inchiostro di tipo A e con l'inchiostro di tipo B hanno mostrato un mass loading di materiale attivo di 2.5 ± 0.2 mg/cm^2 e sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico attraverso misure di microscopia a scansione elettronica, le cui immagini sono riportate in Figura 1.

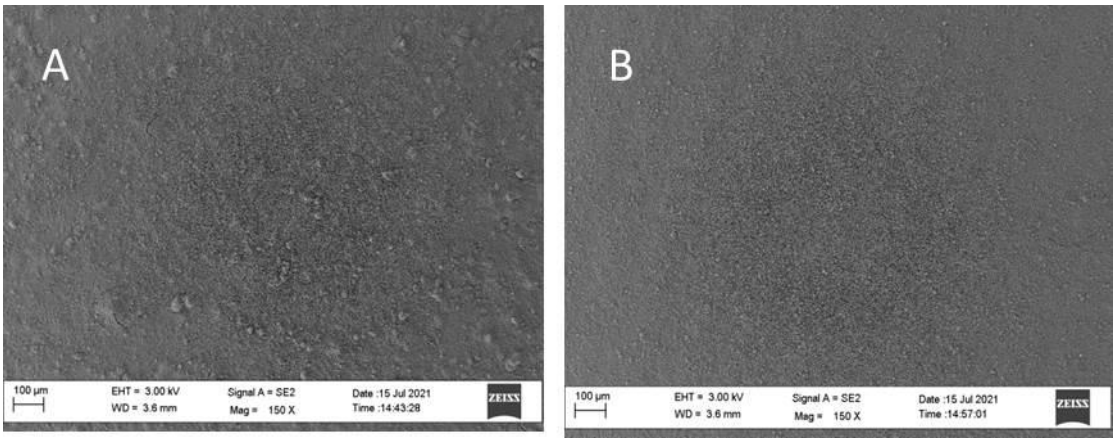
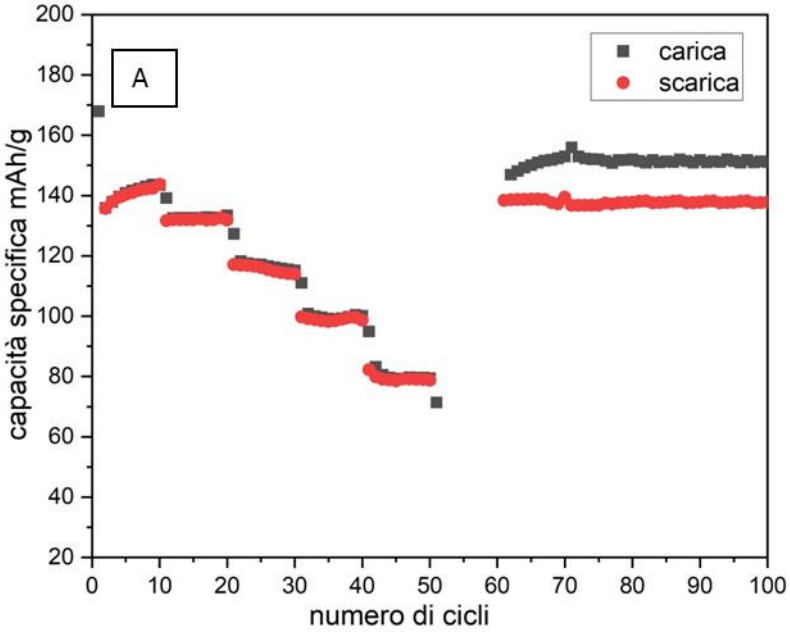


Figura 1: Immagini SEM dei catodi ottenuti con l'inchiostro di tipo A e con l'inchiostro di tipo B.

Le immagini SEM confermano una alta omogeneità degli elettrodi stampati, nonostante la sovrapposizione di un così alto numero di strati, dovuta alla omogeneizzazione dei materiali ed alla diminuzione delle dimensioni delle polveri di partenza, ottenuta grazie al processo di ball-milling che migliora con l'aumentare del tempo in cui gli inchiostri sono sottoposti ad esso: appare, infatti, evidente che il campione B, sottoposto a ball-milling per tre ore, ha una distribuzione più fine dei materiali, rispetto al tipo A sottoposto a ball-milling per 30 minuti.

I catodi prodotti sono stati testati anche dal punto di vista delle performance in batteria verso litio metallico attraverso ciclazione galvanostatica sia a rate fisso che a rate variabile. La Figura 2 riporta le capacità specifiche ottenute sottoponendo i catodi a cicli galvanostatici a rate variabile.



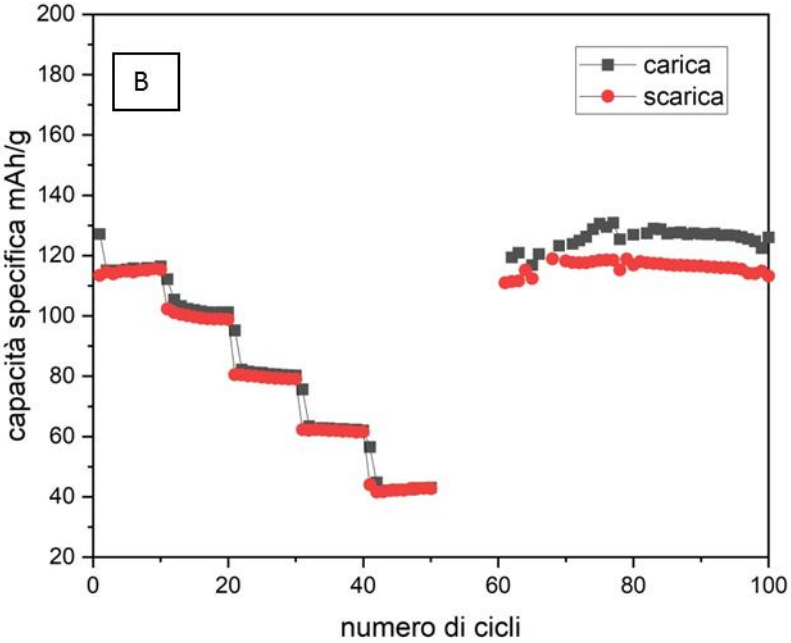


Figura 2 cicli galvanostatici a rate variabili per il catodo di tipo A (A) e per il catodo di tipo B (B)

Come è possibile osservare la sovrapposizione di un così alto numero di strati riduce la capacità dei catodi stampati a 140 e 120 mAh/g rispettivamente per il tipo A e B, rispetto alla capacità teorica di 170 mAh/g. L' ulteriore riduzione dell'efficienza per il campione di tipo B, sottoposto a ball milling per più tempo rispetto al tipo A, può essere direttamente imputata all'effetto disgregante generato da questa tecnica sulle polveri inziali ed in particolare sul materiale attivo. È evidente che l'impiego del ball-milling nella preparativa dei catodi, sebbene migliori la qualità di stampa, comporti un effetto peggiorativo sull'efficienza del materiale attivo e non si può escludere che questo fenomeno intervenga già a livello del mescolamento del materiale

attivo con il super P. Ciò nonostante, considerato l'elevato numero di strati sovrapposti e l'incremento notevole di mass loading dello strato catodico stampato, le performance ottenute appaiono un notevole risultato ed incoraggiano a proseguire gli studi in questa direzione.

1.3 *Ottimizzazione della produzione dell'anodo a base di grafite*

Durante il progetto sono stati già realizzati con successo anodi a base di grafite con capacità prossime alle teoriche. Sulla base del lavoro svolto sui catodi s'è cercato di preparare un anodo che fosse bilanciato rispetto al carico del catodo nell'ipotesi di realizzare una batteria litio-ione in cui entrambi gli elettrodi fossero stampati. Per bilanciare quindi i catodi stampati come da paragrafo precedente si è proceduto a calcolare il mass loading necessario degli anodi. Tenendo conto delle rispettive capacità teoriche dei materiali attivi impiegati e della parte irreversibile di capacità dell'anodo, si è stabilito che il mass loading dell'anodo, in termini di materiale attivo, dovesse essere circa 1/3 di quello del catodo.
Inoltre, nell'intento di migliorare le proprietà microstrutturali dell'anodo migliorandone la stampabilità si è preparato un inchiostro contenente il 22 % in peso di materiale secco, leggermente inferiore al 25% in peso utilizzato in precedenza. Considerando che sovrapponendo 5 starti di inchiostro contenete il 25% di contenuto secco si era ottenuto un carico di materiale attivo pari a circa 0.0009 g/cm^2, sono stati preparati anodi sovrapponendo 5 e 6 starti di inchiostro contenente il 22% di secco, che, in termini di carico di materiale attivo, dovrebbero attestarsi su 0.0007-0.0009g/cm^2.
Inoltre, allo scopo di evitare fenomeni di addensamento dei materiali carboniosi contenuti nell'inchiostro a causa della presenza di isopropanolo, si è deciso di utilizzare come solvente una miscela acqua-isopropanolo in cui il rapporto dei componenti è stato ridotto a 90-10%. In seguito a questa prova, per migliorare ulteriormente la stampabilità dell'inchiostro si è diminuita la sua viscosità, riducendone la concentrazione portando la percentuale di secco al 18% in peso. È stato quindi ricalcolato il numero di strati che è necessario sovrapporre per ottenere il carico d materiale attivo desiderato: se con un inchiostro al 25% di contenuto secco si produceva un singolo carico di 0.0002g/cm^2 di materiale attivo per strato, in proporzione con un inchiostro al 18% di contenuto secco saranno necessari circa sei strati per raggiungere il mass loading desiderato. È stato quindi preparato un inchiostro contenete Grafite (88%) carbone super P (6%) e carbossimeticellulosa (CMC 6%) al 18% di contenuto secco usando come solvente una miscela acqua-isopropanolo (90-10%) che è stato sottoposto a trattamento ball-milling per tre ore e mezza. L'inchiostro così ottenuto è stato stampato su fogli di rame, pretrattato con trattamento corona a 60W, alla velocità di 36 m/min e con una forza di 700N. Tra uno strato e l'altro è stata effettuata una rapida asciugatura con soffio di azoto mentre il film finale è stato sottoposto ad asciugatura in stufa a 100°C per 1 ora. La caratterizzazione morfologica effettuata attraverso microscopia a scansione elettronica ha mostrato una alta omogeneità degli anodi stampati come si può osservare da Figura 3.

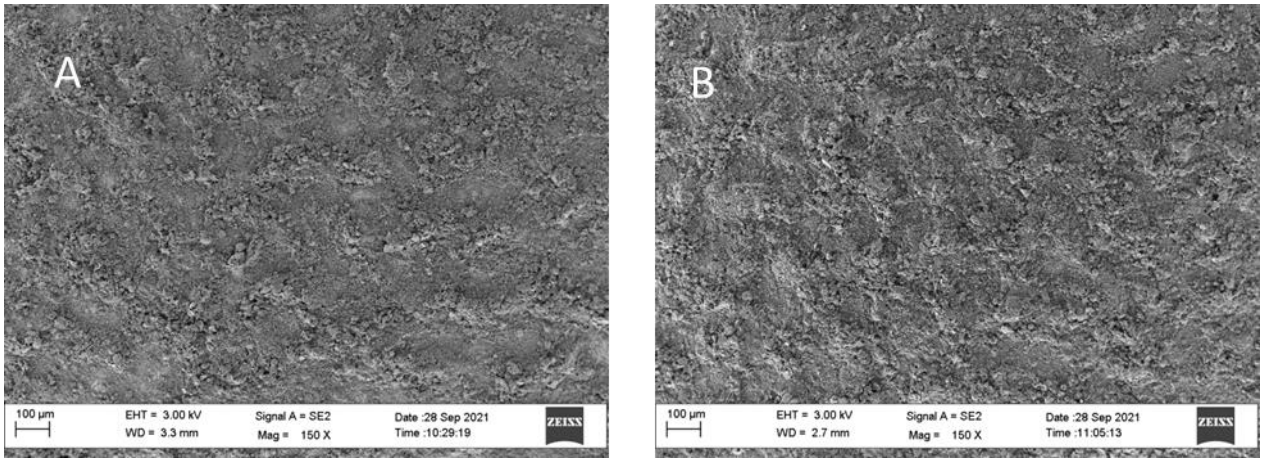


Figura 3: immagini SEM degli anodi a 5 strati (A) e 6 strati (B)

Gli anodi così prodotti sono stati anche caratterizzati dal punto di vista delle performance in batteria attraverso misure di cicli galvanostatici effettuati a rate costante e variabile. In Figura 4 sono riportate le capacità specifiche ottenute in scarica sia per l'anodo di 5 strati (5L) che per l'anodo di 6 strati (6L).

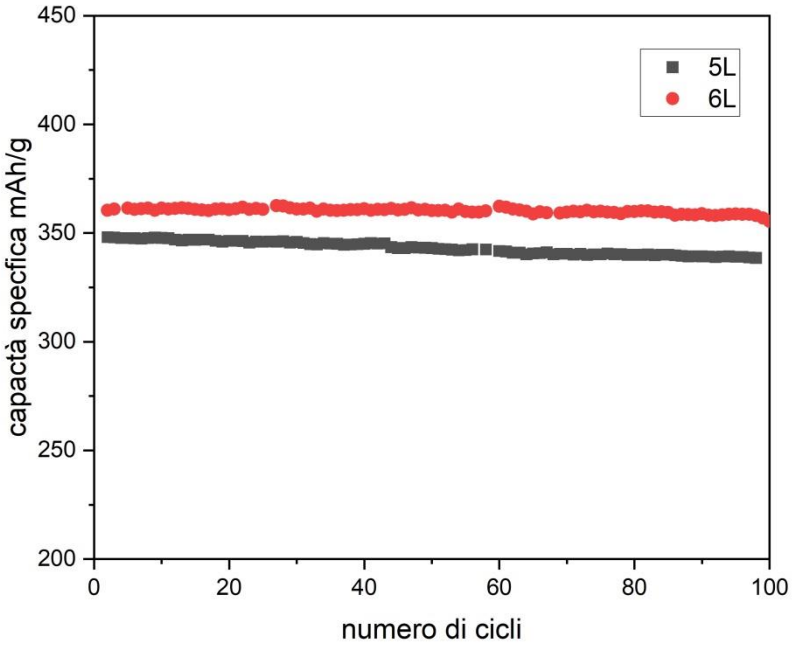


Figura 4: cicli galvanostatici a rate costante per gli anodi a 5 strati (5L) e 6 strati (6L)

Le performance in termini di efficienza, stabilità e riproducibilità non sono inficiate dalla sovrapposizione degli strati, approssimando il valore teorico di capacità della grafite (370mAh/g). L'anodo di sei strati mostra una capacità specifica leggermente maggiore rispetto a quella dell'anodo di 5 strati e lo stesso comportamento si mantiene anche all'aumentare della velocità di ciclazione.

2 Conclusioni

In conclusione, gli obiettivi fissati dal progetto sono stati realizzati con successo, è stata infatti provata la possibilità di produrre sia anodi che catodi per batterie litio-ione con la tecnica di stampa rotocalco ottenendo strati molto omogenei e in grado di fornire alta efficienza, riproducibilità e lunga durata di utilizzo. I risultati ottenuti durante i primi anni di progetto hanno spinto, durante questo anno, verso il tentativo di ottimizzazione degli strati stampati, offrendo la possibilità di studiare e ricercare i limiti della tecnica impiegata in termini di omogeneità dello strato stampato, anche introducendo tecniche di mescolamento come il ball-milling, e la possibilità di incrementarne il carico di materiale attivo. In particolare, è stato possibile incrementare il mass loading del catodo attraverso la sovrapposizione fino a 15 strati, mantenendo una buona qualità di stampa ed ottenendo performance ancora ragguardevoli. Inoltre, è stato possibile ottimizzare il processo produttivo dell'anodo a base di grafite ottenendo ottime performance in dispositivo. S'è osservato che il ball-milling ha effetti diversi sui materiali anodici e catodici utilizzati: i catodi a base di LFP risentono dell'impiego del ball-milling nella preparativa, mentre gli anodi a base di grafite ne giovano. In generale, questi ulteriori studi hanno offerto la possibilità di investigare le correlazioni tra le proprietà micro-strutturali degli starti stampati e le performance in dispositivo, acquisendo un bagaglio di conoscenze sul ruolo giocato dai parametri di processo sulle caratteristiche dello strato finale, che fornisce una più profonda comprensione dei fenomeni coinvolti, facilitando e incoraggiando la ricerca in questo ambito, anche in prospettiva di un possibile futuro sviluppo industriale.

3 Riferimenti bibliografici

1. 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.
2. Huang, Y Zhu, "Printing conductive nanomaterials for flerxible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications", Advanced Materials Technologies, (2019), pp. 1800546-41.
3. S. S. Hwang, C. G. Cho, K. S. Park, "Stabilizing LiCoO2 electrode with an overlayer of LiNi0.5Mn1.5O4 by using a Gravure printing method", Electrochem. Commun. 13 (2011), pp. 279–283.
4. 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.
5. M. Montanino, G. Sico, A. De Girolamo Del Mauro, M. Moreno, "LFP-based gravure printed cathodes for Lithium-ion printed batteries", Membranes, 9 (2019), pp.1-7.