



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione dei processi di stampa e/o rivestimento per la produzione di strati elettrodici

M. Montanino, G. Sico, C. Paoletti, M. Moreno

OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI DI STAMPA E/O RIVESTIMENTO PER LA PRODUZIONE DI STRATI ELETTRICI

M. Montanino, G. Sico, C. Paoletti, M. Moreno (ENEA)

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA63 - Produzione di elettrodi per batterie litio-ione realizzati attraverso tecniche di stampa rotocalco 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 FORMULAZIONE E PREPARAZIONE DI INCHIOSTRI FUNZIONALI FINALIZZATI ALLA REALIZZAZIONE DI ELETTRODI PER BATTERIE LITIO- IONE ATTRAVERSO L'USO DELLA STAMPA ROTOCALCO	6
2.2 MATERIALI E METODI	7
2.3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	8
3 CONCLUSIONI.....	10
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	11

Sommario

Le attività di ricerca proposte riguardano la produzione di elettrodi e, in particolare durante questa annualità, di anodi per batterie litio-ione realizzati attraverso tecniche di stampa rotocalco compatibili con tecnologie *roll-to-roll*, adatte alla produzione a basso costo di larghe aree su supporti flessibili. A partire dalle esperienze fatte sulla formulazione di inchiostri per la realizzazione di catodi, prodotti nel periodo precedente, sono stati preparati opportuni inchiostri per la realizzazione di anodi, sono state effettuate ricerche sul processo di stampa producendo strati elettrodici mettendo a punto spessore, omogeneità, e proprietà strutturali e morfologiche per renderli adeguati all'impiego in batterie, senza ricorrere ad ulteriori step di post-produzione. A partire da una opportuna formulazione di inchiostri multi-componenti sono stati realizzati e caratterizzati strati stampati. 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). L'opportuno mass loading degli anodi stampati è stato ottenuto attraverso un approccio multi layer. In questo anno sono state quindi effettuate misure di caratterizzazione elettriche e di spessore degli strati anodici stampati e lo studio delle loro performance in dispositivi in scala laboratorio (coin cell). In particolare, sfruttando le competenze acquisite durante la precedente annualità, soprattutto in ambito di leganti e solventi, è stata effettuata con successo la stampa rotocalco di anodi a base di grafite per batterie litio-ione. La grafite è stata scelta come materiale di riferimento a causa del suo basso costo e della sua larga diffusione e conoscenza, specie nell'ambito delle batterie litio-ione. Le prestazioni ottenute dagli anodi stampati in dispositivo sono molto promettenti e prossime al valore teorico.

1 Introduzione

La stampa è impiegata nella produzione di batterie nell'ambito delle cosiddette "printed batteries". Tali batterie, ovvero batterie stampate, hanno generalmente un volume inferiore ai 10 mm³ e capacità specifiche di 5-10 mAh/cm² e alimentano i piccoli dispositivi elettronici portatili sempre più usati nella vita quotidiana di ognuno di noi. Le batterie stampate guardano l'elettronica portatile, indossabile, anche in ambito medico, ovvero a tutti quei dispositivi che necessitano di essere alimentati da batterie piccole e personalizzabili in modo da risultare perfettamente integrate nei dispositivi stessi. Ad oggi, dal punto di vista industriale, le batterie stampate sono, per lo più di tipo primario, ovvero non ricaricabile, per cui investigare la realizzazione di batterie secondarie, come le Litio-ione, rappresenta un forte elemento di innovazione [1].

La stampa, rispetto alle tecniche di coating generalmente usate, offre il vantaggio di produrre strati di alta qualità e di qualunque forma. Tra le tecniche di stampa industriali, la stampa rotocalco, la più diffusa nel campo di giornali ed imballaggi flessibili, è l'unica in grado di combinare un'alta velocità di stampa (oltre centinaia di metri al minuto) con un'elevata risoluzione (5 μm) ed è compatibile con processi roll-to-roll [2]. Questa tecnica, inoltre, risulta altamente sostenibile poiché consente il minimo spreco di materiali ed energia ed è adatta anche alla produzione di larghe aree. Per tutti questi motivi la stampa rotocalco appare estremamente interessante nella produzione di film funzionali, specialmente nel campo dell'energia.

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

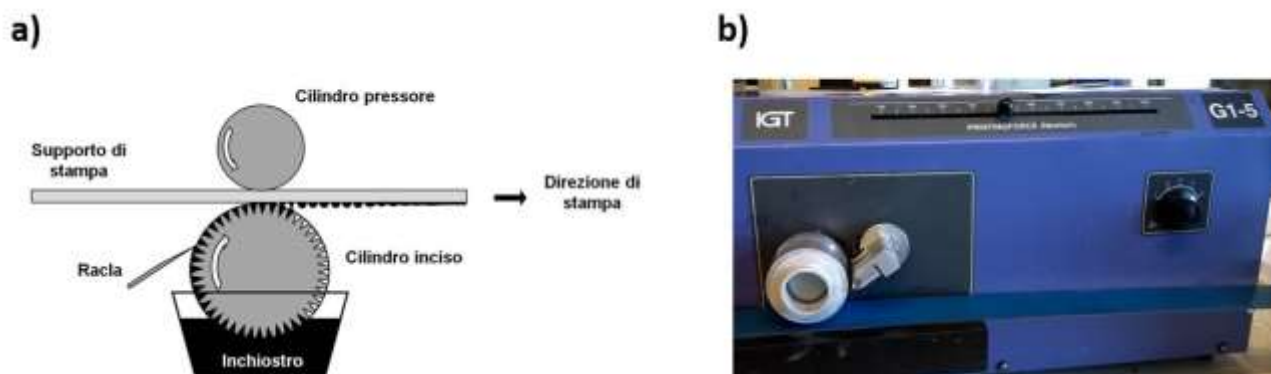


Figura 1. a) Schema di funzionamento della stampa rotocalco; b) Stampante IGT G1-5 in dotazione ai laboratori del C.R. Portici

Nonostante sembri un processo relativamente semplice, la stampa rotocalco ha una natura fisica piuttosto complessa e coinvolge diversi fenomeni fluido-dinamici [3]. Sono, infatti, molteplici i parametri che concorrono a determinare la qualità della stampa prodotta come 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).

A dispetto dei suoi possibili vantaggi, l'uso della stampa rotocalco è poco studiato per la produzione di batterie stampate [4], soprattutto a causa della necessità di formulare adeguati inchiostri a bassa viscosità, cioè molto diluiti, che rendono, quindi, difficile il raggiungimento di certi spessori, ovvero di opportuni mass loading, dello strato stampato, necessari, soprattutto nella produzione degli elettrodi, affinché il dispositivo eroghi le capacità desiderate [5]. 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. Con questo spirito, negli ultimi anni, nei nostri laboratori sono stati stampati con successo materiali organici come polimeri e polimeri conduttivi per l'optoelettronica [6-9]. 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 [10]. 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 [11].

Lo studio effettuato durante la precedente annualità ha dimostrato la possibilità di usare la stampa rotocalco per la produzione di catodi per le batterie litio-ione, producendo strati di mass loading opportuno con buone performance in dispositivo. Ad ogni modo, ogni volta che si usano materiali differenti è necessario formulare un nuovo inchiostro e determinare gli opportuni parametri di processo al fine di realizzare uno strato che mostri le funzionalità desiderate [12].

Durante questo anno, grazie alle conoscenze ed alle competenze acquisite sui catodi, è stata verificata la possibilità di usare la stampa rotocalco nella produzione di anodi a base di grafite. La grafite è un materiale molto economico e ampiamente studiato come materiale attivo negli anodi per batterie litio-ione, e per questo è stato scelto come caso studio per dimostrare la fattibilità del processo di stampa rotocalco. Per la realizzazione degli anodi si è scelto un legante solubile in acqua in modo da poter usare l'acqua come solvente principale del processo di produzione, ottemperando alle più attuali richieste sulla sostenibilità dei processi di produzione anche dal punto di vista ambientale. La produzione di anodi attraverso la stampa rotocalco si è dimostrata altamente sostenibile ed economica.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Di seguito sono descritte le attività sperimentali a partire dalla formulazione degli inchiostri fino alla realizzazione degli strati anodici ed al loro test in dispositivo.

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

La preparazione degli anodi parte dalla formulazione di inchiostri multicomponenti adatti alla tecnica di stampa proposta. Gli inchiostri sono costituiti da diversi materiali dei quali almeno: il materiale attivo, un conduttore elettrico, un legante generalmente polimerico ed uno o più solventi. Tali materiali devono essere combinati nelle opportune proporzioni in un inchiostro che si adatti alla tecnica per la produzione dello strato funzionale. Può essere, inoltre, necessario valutare la possibilità di utilizzare 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 attività sperimentali hanno riguardato diversi materiali, solubili sia in solventi organici che in acqua e, di conseguenza, l'uso di diversi solventi; le formulazioni di inchiostri variano al variare dei componenti e non solo dei loro rapporti così come gli strati elettrodici prodotti. Il processo di stampa viene

effettuato 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.

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. 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 (0.05-15 μm) di diversi materiali funzionali [13]. La geometria e la forma desiderata della stampa si ottengono incidendola sul cilindro di stampa.

Durante il precedente anno di ricerca, 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, infatti, utilizzata con successo per stampare catodi a base di litio-ferro-fosfato, LiFePO_4 (LFP), scelto come materiale di riferimento a causa della sua larga diffusione. Per produrre i catodi con stampa rotocalco è stato usato un approccio multistrato, che prevede la stampa successiva di strati di inchiostro a concentrazione decrescente, che concorrono alla produzione dello strato finale, ed è funzionale al raggiungimento dello spessore nonché del *mass loading* di materiale attivo desiderato.

Durante questo anno, sfruttando le competenze acquisite durante il precedente, soprattutto in ambito di leganti e solventi, è stata effettuata con successo la stampa rotocalco di anodi a base di grafite per batterie litio-ione. La grafite è stata scelta come materiale di riferimento a causa del suo basso costo e della sua larga diffusione e conoscenza, specie nell'ambito delle batterie litio-ione. 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. Anche per la realizzazione degli anodi è stato necessario ricorrere ad un approccio multi layer per raggiungere il mass loading desiderato e per valutare l'influenza di questo approccio sulle performance degli strati prodotti, ma, in questo caso, è stata studiata la sovrapposizione di strati di inchiostro ad una unica concentrazione per semplificare il processo. Per la miscelazione delle polveri si è reso utile l'impiego del ball milling che ha anche una azione disaggregante.

2.2 Materiali e metodi

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); 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; caratterizzazioni preliminari hanno reso possibile individuare la potenza ottimale del trattamento Corona, in combinazione con l'inchiostro scelto, di 40W. Allo stesso modo test preliminari di stampa hanno consentito di individuare la migliore concentrazione di inchiostro in combinazione con tutti i parametri di processo coinvolti. In particolare, il contenuto di secco all'interno della formulazione è stato fatto variare in un intervallo, dal 15% al 30%, consentendo di individuare quello

contenete il 25% di contenuto secco come il migliore in termini di qualità di stampa. I componenti secchi, ovvero le polveri, sono state miscelate tra loro e con l'acqua, in seguito, sono state sottoposte a miscelazione con ball-milling per tre ore per ridurre ed omogeneizzare le dimensioni delle particelle dei materiali iniziali. Per aumentare la sostenibilità del processo, anche nell'ottica di una sua possibile industrializzazione, utilizzando un solo inchiostro ad una unica concentrazione, sono stati sovrapposti 5 o 10 strati (5L e 10L) di inchiostro al 25%. Per la stampa è stata utilizzata una stampante commerciale IGT modello G1-5, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici (Figura 1), con la quale, utilizzando inchiostri con viscosità 1- 100 cP, è possibile stampare su substrati flessibili (con spessori di 10-150 μm) film di spessore di 0,05 – 15 μm aventi area massima di 4 x 4 cm^2 . La stampa è stata fatta con un cilindro con una densità lineare di celle di 40 linee/cm, angolo di 120°, profondità di celle di 72 μm , e screen angle di 53°. Per realizzare la struttura multistrato, l'asciugatura di ciascuno strato è stata fatta con azoto mentre sull'anodo finale è stata effettuata una asciugatura in stufa a 100°C per una ora. Sullo strato anodico stampato non è stato effettuato nessun processo di calandratura. Test preliminari hanno consentito di individuare le migliori condizioni di stampa, pressione 500N e velocità di stampa di 36 m/min, che sono state mantenute costanti durante tutto il processo in modo da semplificarlo ulteriormente. Gli anodi sono stati tagliati in dischi da 14 mm di diametro e testati in celle contro dischi di Litio di 12 mm di diametro. Il separatore usato è 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 a C-rate crescente.

2.3 Risultati e discussione

La stampa rotocalco è un processo complesso che coinvolge diversi stadi ciascuno dei quali dipende da specifici parametri chimico-fisici sia dell'inchiostro che del substrato. Tali parametri assieme a quelli di processo determinano la qualità di stampa dello strato finale. Gli inchiostri adatti alla stampa rotocalco hanno bassa viscosità (1-100 cP) e sono molto diluiti per cui è richiesto un largo uso di solvente [14]. Per aumentare ulteriormente la sostenibilità del processo l'acqua è stata scelta come solvente principale, grazie all'utilizzo, nella formulazione dell'inchiostro, del CMC solubile in acqua come legante. Per migliorare la stampabilità degli inchiostri il 2-propanolo (23mN/m) è stato usato come co-solvente poiché è in grado di diminuire la tensione superficiale dell'inchiostro dovuta all'utilizzo dell'acqua (72mN/m), favorendo la bagnabilità sia del cilindro (43mN/m) che del substrato. Grazie ai test preliminari e tenendo conto di tutti i fattori coinvolti è stata trovata l'opportuna combinazione di parametri per stampare con successo lo strato anodico su un substrato di rame usato come porta corrente. Inoltre, a differenza di quanto fatto con i catodi in cui sono stati stampati strati di inchiostri a concentrazione via via decrescente per migliorare la distribuzione finale dei materiali [7], nel caso degli anodi si è usata una unica concentrazione di inchiostro in modo da ottenere un'ulteriore semplificazione del processo globale. Grazie ad un approccio multistrato, sovrapponendo 5 e 10 strati dello stesso inchiostro, al 25% di contenuto secco, sono stati raggiunti i mass loading desiderati. La tabella 1 riporta le caratteristiche degli anodi prodotti.

Tabella 1. Caratteristiche degli anodi stampati rotocalco.

Strati sovrapposti	Ink contenuto secco %	Materiale attivo gcm^{-2} $\pm 20\%$	Spessore (substrato incluso) μm
5	25	$1 \cdot 10^{-3}$	19 ± 2
10	25	$1.3 \cdot 10^{-3}$	23.5 ± 2

L'approccio multistrato, funzionale al raggiungimento del mass loading desiderato non incide la funzionalità dello strato stampato come mostrato in Figura 2, sebbene abbia ricadute sulle performance.

I profili galvanostatici appaiono senza picchi e presentano il tipico andamento della grafite, mostrando una buona ciclabilità stabile durante il tempo con buone prestazioni in termini di capacità e quindi con una buona efficienza.

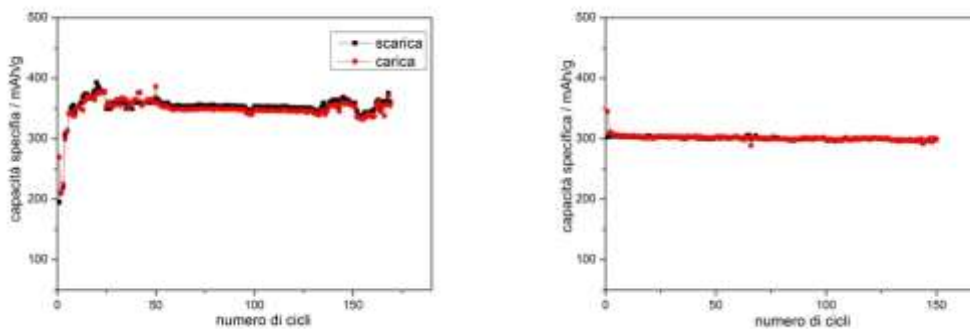


Figura 2. Capacità specifica in carica e scarica vs il numero di cicli degli anodi stampati rotocalco 5L e 10L.

Il campione 5L mostra un valore di capacità specifica vicino al teorico (370mAh/g), con una efficienza coulombica molto alta e stabile nel tempo grazie alla buona qualità di stampa realizzata. Lo stesso comportamento può essere osservato nel campione 10L ma i valori sono circa 50mAh/g più bassi, con una conseguente riduzione dell'efficienza di circa il 14%. Appare evidente che la distribuzione di materiale del multistrato 10L è peggiore di quella del 5L, probabilmente poiché aumentando il numero di strati sovrapposti peggiora la deposizione del materiale sullo strato precedente, forse a causa dell'alta concentrazione dell'inchiostro che è al limite di quella di un inchiostro tipicamente utilizzato per la stampa rotocalco ($<20\%$). Probabilmente, quando il numero di strati aumenta si rende necessario l'impiego di un inchiostro a concentrazione minore che garantisca una migliore distribuzione del materiale via via che si sovrappongono gli strati concorrendo ad una maggiore omogeneità dello strato stampato finale. In entrambi i casi i valori di capacità restano stabili per oltre 150 cicli mostrando una long life cyclability. Poiché non è stata effettuata nessuna calandratura sugli anodi stampati rotocalco, i test positivi in batterie suggeriscono che usare la stampa rotocalco può far in modo da evitare questo post-processo, con una semplificazione del processo di produzione globale. Le capacità in carica e scarica contro il numero di cicli a correnti specifiche crescenti per le celle contenenti l'anodo 5L è riportato in Figura 3.

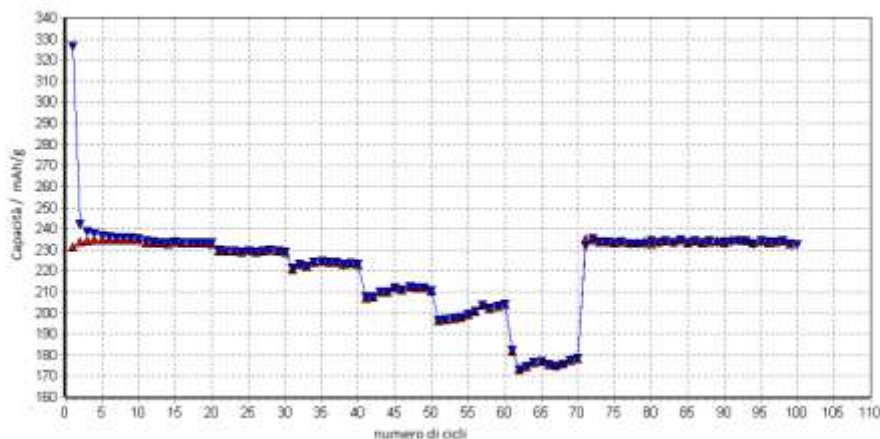


Figura 3. Capacità specifica in carica e scarica vs il numero di cicli dell’anodo 5L a C-rate crescente.

La figura mostra una buona stabilità delle celle a *rate* variabile e valori simili in carica e scarica di capacità specifica anche a 2C. Come ipotizzato in base ai risultati della scorsa annualità l’utilizzo del ball-milling riesce ad omogeneizzare i materiali di partenza consentendo l’utilizzo di inchiostri più concentrati e quindi l’ottenimento di un mass loading adatto ad utilizzi pratici. Inoltre, anche il pretrattamento del substrato, con una scarica per effetto corona, come ipotizzato in precedenza, migliora la distribuzione dei solidi sul substrato e l’omogeneità dell’elettrodo stampato, migliorando ulteriormente le sue performance. Inoltre, l’utilizzo di un materiale attivo più performante della grafite 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 anche per la produzione di anodi, aprendo ulteriormente 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”.

3 Conclusioni

Grazie ad un approccio multistrato, la tecnica di stampa rotocalco ha portato alla formazione di strati funzionali composti che possono funzionare da anodi per batterie al litio, ottenendo buone performance. Le esperienze dell’annualità precedente hanno suggerito l’utilizzo del ball milling e dell’effetto Corona che hanno consentito l’impiego di inchiostri a maggiore concentrazione. La sovrapposizione di strati con un unico inchiostro a concentrazione costante rappresenta un ulteriore vantaggio nel processo di produzione degli anodi. Mantenendo molti parametri di processo costanti e evitando la calandratura si semplifica ulteriormente il processo di produzione rendendo ancora più facile il suo possibile scale-up industriale. Nella prossima annualità, sulla base dei risultati ottenuti nelle prime due annualità, si procederà all’ottimizzazione degli inchiostri e dei parametri di stampa nella prospettiva di realizzare una batteria che contenga sia l’anodo che il catodo stampati rotocalco.

4 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 flexible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications", *Advanced Materials Technologies*, (2019), pp. 1800546-41.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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. [CrossRef]
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.