

# **Strukturierte Schlitzdüsenbeschichtung von Lithium-Ionen Batterieelektroden**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Ralf Diehm

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2024

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Schabel

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
4.0 International Lizenz (CC BY-NC-SA 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.de>

# Kurzfassung

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts herrscht weltweit ein großer Wettlauf um die besten Technologien zur Speicherung von erneuerbarer Energie für stationäre sowie mobile Anwendungen. Energiespeicher spielen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung von Stromnetzen, insbesondere zur Bewältigung der Schwankungen bei der Einspeisung von Wind- und Solarenergie. Gleichzeitig steigt die Verwendung elektrischer Antriebssysteme in Fahrzeugen, was durch den Klimawandel und internationale Abkommen zur Reduzierung von Treibhausgasemissionen vorangetrieben wird. Deutschland hat das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) verabschiedet, um die Nutzung erneuerbarer Energien zu fördern.

Lithium-Ionen-Batterien bieten im Vergleich zu anderen Stromspeichertechnologien viele Vorteile, darunter hohe Energiedichte, geringe Selbstentladung, keine Memory-Effekte, wartungsärmeren Betrieb und hohe Zyklusstabilität. Dies hat sie zu einer bevorzugten Wahl für stationäre und elektrische Fahrzeugspeicher gemacht, wobei Konkurrenztechnologien wie Ni-Metall-Hydrid, Ni-Cadmium und Blei-Säurebatterien in den relevanten Eigenschaften weit übertroffen werden. Im Vergleich zu Wasserstoffbrennstoffzellen und Power-to-Gas-Kraftstoffen weisen batteriebetriebene Fahrzeuge aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades bei der Stromnutzung deutliche Vorteile hinsichtlich der Treibhausgasemissionen über die gesamte Lebensdauer des Fahrzeugs auf.

Der Markt für Lithium-Ionen-Batterien ist in den letzten 20 Jahren stark gewachsen, von 2 GWh im Jahr 2000 auf etwa 200 GWh im Jahr 2020. Prognosen des Fraunhofer ISI und BloombergNEF deuten auf einen zukünftigen Bedarf von über 1000 bis zu 2000 GWh jährlicher Produktionskapazität bis zum Jahr 2030 hin. Die Nachfrage nach Batterien für Elektrofahrzeuge und stationäre Speicher treibt den Ausbau der

Produktionskapazitäten voran und erfordert kostengünstige und hochwertige Batterien.

Im Fokus dieser Arbeit stehen Verbesserungen des Herstellungsprozesses und der Eigenschaften von Batterieelektroden durch fortgeschrittene Beschichtungstechnologien. Dabei wurden die drei Themen Primer-Schicht, simultane Mehrlagenbeschichtung und intermittierende Beschichtung behandelt, welche großes Potential zur Verbesserung der Elektrodeneigenschaften besitzen, jedoch für die industrielle Umsetzung noch nicht hinreichend erforscht sind. Der Ansatz zur Verbesserung der Prozesse besteht in der Modellierung der Prozessfenster und der darauf aufbauenden Optimierung der Beschichtungswerkzeuge und Prozessbedingungen.

### **Primer Schichten**

Zwischen der Elektrodenbeschichtung und der Ableiterfolie können mit Hilfe von Primer-Schichten die Eigenschaften der Kontaktflächen verändert werden. Aus Kostengründen, insbesondere da ein zusätzlicher Prozessschritt benötigt wird, sollten diese mit sehr hohen Prozessgeschwindigkeiten von mehreren hundert Meter pro Minute hergestellt werden. Durch die dünne Nassfilmdicke von wenigen Mikrometer und den Trockenfilmdicken von einigen hundert Nanometer kann die Trocknung sehr schnell erfolgen. Für die Stabilitätsfenster von einlagiger Schlitzdüsenbeschichtung wurden die Grenzen im Prozessfenster hergeleitet. Bei sehr hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten wurde für ein in der Literatur beschriebenes erweitertes Beschichtungsfenster eine Modellbeschreibung aufgestellt und die Anwendbarkeit bei den hier verwendeten Primer-Schichten überprüft.

Für die experimentelle Untersuchung wurde zunächst ein Versuchsaufbau realisiert, bei dem die Schlitzdüse auf einer Seite mit einer Vakuumkammer verbunden ist und somit ein sehr definierter Unterdruck erzeugt werden kann. Für die Beschichtung ohne Vakuumkammer wurde Air Entrainment als dominanter Fehlermechanismus identifiziert. Bei den gegebenen Prozessbedingungen und Materialeigenschaften entspricht die minimale

Nassfilmdicke bei industrierelevanten Beschichtungsgeschwindigkeiten für Primer-Schichten über  $100 \text{ m min}^{-1}$  der halben Spaltweite. Durch die Unterdruckerzeugung im Beschichtungsspalt konnten dünnere Schichten bei sonst gleichen Prozesseinstellungen erreicht werden. Nach einem Anstieg der Beschichtungsgrenze bis  $100 \text{ m min}^{-1}$  wurde sogar eine abfallende minimale Nassfilmdicke beobachtet. Diese sank bei einer Geschwindigkeit von  $550 \text{ m min}^{-1}$  auf  $20 \text{ }\mu\text{m}$ . Es konnte somit gezeigt werden, dass die Menisken der Beschichtung bei hohen Geschwindigkeiten stabilisiert werden konnten. Die sinkende minimale Nassfilmdicke konnte mit dem entwickelten Modell mit einem konstanten Anpassungsparameter für alle Materialeigenschaften und Prozessbedingungen vorhergesagt werden.

Basierend auf der Herstellungsmethode wurden Primer-Schichten mit  $0,3 \text{ g m}^{-2}$  Flächengewicht mit dem Ziel der Minimierung des Additivanteils hergestellt und charakterisiert. Als Elektrode diente eine speziell auf minimalen Bindergehalt optimierte Graphitanodenformulierung mit 97 Gew.-% Aktivmaterial, welche sowohl mit als auch ohne Primer hergestellt und mit einer Referenzelektrode mit höherem Additivgehalt verglichen wurde. Die Kapazität der Elektrode mit geringem Additivgehalt war dabei signifikant höher als die der Referenzelektrode. Durch den geringen Additivanteil bei den Elektroden ohne Primer zeigte sich hingegen wie zu erwarten eine sehr geringe Haftung des Aktivmaterials auf der Ableiterfolie. Durch Verwendung der Primer-Schicht konnten beide Vorteile kombiniert und Elektroden mit hoher Leistungsfähigkeit bei gleichzeitig guter Haftkraft hergestellt werden. Durch die Möglichkeit der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von sehr dünnen Nassfilmen ist eine wirtschaftliche Umsetzung des Primer-Ansatzes darstellbar.

### **Simultane Mehrlagenbeschichtung**

Durch Nutzung von simultaner Mehrlagenbeschichtung wurde das Konzept der gradierten Elektroden zur Verbesserung der Eigenschaften insbesondere bei hochkapazitiven Elektroden untersucht. Dadurch lassen sich gezielt Eigenschaftsgradienten in der Elektrode erzeugen, wie zum Beispiel

vergrößerte Lithium-Diffusionspfade hin zur Gegenelektrode oder Kombinationen aus mehreren Aktivmaterialien und Additivkonzentrationen. Aus Prozesssicht ist die simultane Mehrlagenbeschichtung vorteilhaft, da sie ohne weiteren Prozessschritt implementiert werden kann. Im Vergleich zur einlagigen Beschichtung stellt die ungewollte Durchmischung der Lagen während der Beschichtung ein weiteres Fehlerbild dar, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Dabei wurde ein neuer Versuchsaufbau entwickelt, welcher die inline Beobachtung des Flüssigkeitsauftrages mit Hilfe einer Mikroskop Kamera und die Unterscheidung der beiden Lagen durch Dotierung mit UV-Marker ermöglicht.

Damit konnten die Versagenskriterien der Beschichtung im Prozessfensters eindeutig identifiziert werden. Bei geringen Nassfilmdicken und hohen Spaltweiten wurde Air Entrainment, also ein Lufteintrag beim benetzenden Meniskus als dominantes Versagenskriterium identifiziert. Dies führt dazu, dass das Prozessfenster im Vergleich zur einlagigen Beschichtung deutlich kleiner ist, was die minimale Nassfilmdicke der Beschichtung sowie die Gefahr von Defekten in der Beschichtung erhöht. Die modellhafte Beschreibung der Prozessgrenzen wurde mit experimentelle Messdaten verglichen und die Gültigkeit der Berechnung bestätigt.

Zur Validierung des Konzeptes der gradierten Elektroden wurden Elektroden mit unterschiedlich gradierten Binder bei ansonsten gleicher Zusammensetzung hergestellt. Es konnte damit gezeigt werden, dass durch eine maximale Gradierung des Binders im Beschichtungsschritt vor der Trocknung die besten Elektrodeneigenschaften erzielt werden können. Die Kapazität der gradierten Elektrode ließ sich insbesondere bei hohen Entladeströmen von 3C um 11 % im Vergleich zu einer nicht-gradierten Referenzelektrode mit in Summe gleicher Zusammensetzung steigern.

### **Intermittierende Beschichtung**

Bei der intermittierenden Beschichtung muss der Prozess im Gegensatz zur kontinuierlichen Beschichtung regelmäßig in Beschichtungsrichtung im

Abstand von wenigen hundert Millimetern bis wenigen Metern unterbrochen werden. Der Bedarf an den so erzeugten Beschichtungsmustern wird durch die Anforderungen in der Zellassemblierung definiert, insbesondere bei Rundzellen und Kaltverfahren. Zum anderen werden häufig intermittierende Beschichtungen bei hoher Verdichtung für den nachfolgenden Kalandrierprozess verwendet, da hierbei das Problem der Faltenbildung an den Längskanten prozessbedingt vermieden werden kann. Die Beschichtungsgeschwindigkeit ist bei der intermittierenden Beschichtung beim derzeitigen Stand der Technik auf weniger wirtschaftliche 30 bis 40 m min<sup>-1</sup> Bahngeschwindigkeit begrenzt.

Zur Beschreibung des instationären Mechanismus zur Ausbildung der Start- und Stoppkanten wurde ein Modell aufgestellt und überprüft. Dabei wurden die wichtigsten Mechanismen identifiziert und darauf aufbauend Zusammenhänge zwischen Prozessparameter und Kantenprofile ermittelt. Die Startkante hat sich dabei als prozessbedingt bevorzugte Kante erweisen, welche bei der Anbringung von Stromableitern in der Zellassemblierung zu bevorzugen sind. Die Ausbildung der Stoppkante wird hingegen durch die Entleerung des Beschichtungsspalt zwischen Schlitzdüsenausgang und Substrat bestimmt, und ist stärker von den jeweiligen Prozess- und Materialparameter abhängig. Auf Basis des Modellverständnisses wurde ein komplett neuartiger Schlitzdüsenaufbau mit optimierter Innengeometrie entwickelt und eingesetzt, welche eine intermittierende Beschichtung mit Bahngeschwindigkeiten über 70 m min<sup>-1</sup> ermöglicht, bei im Vergleich zu industriellen Beschichtungen höherer Kantenqualität. Für dieses Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Schutzrechte angemeldet.

# Abstract

At the beginning of the 21st century, there is a great race worldwide to find the best technologies for storing renewable energy for stationary as well as mobile applications. Energy storage systems play an important role in stabilizing power grids, especially in coping with fluctuations from wind and solar energy. The use of electric drive systems in vehicles is increasing, driven by climate change and international agreements to reduce greenhouse gas emissions. Germany has passed the Renewable Energy Sources Act (EEG) to promote the use of renewable energies.

Lithium-ion batteries offer many advantages over other power storage technologies, including high energy density, low self-discharge, no memory effects, low maintenance operation, and high cycle stability. This has made them a preferred choice for stationary and electric vehicle storage, far surpassing competing technologies such as Ni-metal hydride, Ni-cadmium, and lead-acid batteries in relevant characteristics. Compared to hydrogen fuel cells and power-to-gas fuels, battery-powered vehicles have significant advantages in terms of greenhouse gas emissions over their lifetime because of their high efficiency in electricity use.

The market for lithium-ion batteries has grown rapidly over the past 20 years, from 2 GWh in 2000 to about 200 GWh in 2020, and forecasts by Fraunhofer ISI and BloombergNEF show a future demand of over 1000 up to 2000 GWh of annual production capacity by 2030. The demand for batteries for electric vehicles and stationery storage is driving the expansion of production capacity and requires low-cost, high-quality batteries.

This work focuses on improvements in the manufacturing process and properties of battery electrodes through advanced coating technologies. The three topics of primer coating, simultaneous multilayer coating and intermittent coating were addressed, which have great potential for improving electrode properties and are not yet sufficiently researched for industrial



implementation. The approach to improving the processes comprises modeling the process windows and optimizing the coating tools and process conditions based on this.

Through the systematic investigation, the potentials for further improvement of the battery properties are shown based on the three topics selected in this work: primer coatings, simultaneous multilayer coating and intermittent coating. The process required for this is investigated and the process limits are shown.

### **Primer Layer**

Between the electrode coating and the current collector, primer layers can change the properties of the contact surfaces. For cost reasons, especially due to the need for an additional process step, the electrodes should be produced at very high process speeds of several hundred meters per minute. Because of the thin wet film thickness of a few micrometers and the dry film thicknesses of several hundred nanometers, the drying process can be conducted quickly. Limits in the process window were derived for the stability windows of single-layer slot die coating. At very high coating speeds, a model description was established for an extended coating window described in the literature and its applicability was verified for the primer coatings used here.

For the experimental investigation, a test setup was realized in which the slot die is connected to a vacuum chamber on one side and thus a very defined negative pressure can be generated. For the coating without vacuum chamber, air entrainment was identified as the dominant defect mechanism. Under the process conditions and material properties, the minimum wet film thickness at industry-relevant coating speeds for primer coatings above  $100 \text{ m min}^{-1}$  corresponds to half the gap width of, in this case,  $55 \text{ }\mu\text{m}$ . By generating a vacuum in the coating gap through the vacuum chamber, thinner films could be achieved with otherwise identical process settings. After an increase in the coating limit up to  $100 \text{ m min}^{-1}$ , a decreasing minimum wet film thickness was observed, dropping to  $20 \text{ }\mu\text{m}$  at a speed of  $550 \text{ m min}^{-1}$ . Therefore, it was

demonstrated that the menisci of the coating could be stabilized at high speeds and the decreasing minimum wet film thickness could be predicted by the developed model with a constant fitting parameter for all material properties and process conditions.

Based on the manufacturing method, primer layers with an area weight of  $0.3 \text{ g m}^{-2}$  were prepared and characterized to minimize the additive content. A graphite anode formulation specially optimized for minimal binder content with 97 wt.% active material served as the electrode, which was prepared both with and without primer and compared with a reference electrode with a higher additive content. The capacitance of the electrode with low additive content was significantly higher than the reference. However, as expected, the low additive content resulted in very low adhesion of the active material to the collector foil. By using the primer layer, both advantages could be combined and electrodes with high performance and good adhesion could be produced. The possibility of high-speed coating of very thin wet films enables to implement the primer approach economically.

### **Simultaneous Multilayer**

By using simultaneous multilayer coating, the concept of graded electrodes was investigated to improve properties, especially for high-capacitance electrodes. This allows specific property gradients to be generated in the electrode, such as enlarged lithium diffusion paths towards the counter electrode or combinations of multiple active materials and additive concentrations. From a process perspective, simultaneous multilayer coating exhibits significant advantages because it can be implemented without an additional process step. Compared to single-layer coating, the occurrence of undesired layer mixing during coating represents another defect pattern, which was investigated in this work. A new experimental setup was developed, which allows the inline observation of the liquid application with the help of a microscope camera and the differentiation of the two layers by doping with UV markers.

Therefore, the failure criteria of the coating in the process window could be described. At low wet film thicknesses and high gap widths, air entrainment was identified as the dominant failure criterion in the wetting meniscus. This leads to a significantly smaller process window compared to single layer coating, which increases the minimum wet film thickness of the coating as well as the risk of defects in the coating. The model description of the process limits was compared with experimental measurement data and the validity of the calculation was confirmed.

To validate the concept of graded electrodes, electrodes with differently graded binders were produced with otherwise the same composition. It was thus shown that maximum grading of the binder in the coating step before drying can achieve the best electrode properties. The capacity of the graded electrode could be increased by 11 %, particularly at high discharge currents of 3C, compared to a non-graded reference electrode with the same composition overall.

## **Intermittent Coating**

With intermittent coating, in contrast to continuous coating, the process must be interrupted regularly in the coating direction at intervals of a few hundred millimeters to a few meters. The need for the coating patterns produced in this way is defined by the requirements in cell assembly, especially for round cells and folding processes. Moreover, intermittent coatings at high densification are often used for the subsequent calendering process, as this process offers a solution to mitigate the issue of wrinkling at the longitudinal edges. In the current state of the art, the coating speed for intermittent coating is limited to less than 30 to 40 m min<sup>-1</sup> web speed, what negatively affects the economic efficiency of the process.

To describe the transient mechanism for the formation of the starting and stopping edges a model was established and verified. The identification of the most crucial mechanism enables to determine the relationship between process parameters and edge profiles. The starting edge was found to be the preferred

edge associated with the process, which is to be preferred when attaching current conductors in cell assembly. On the contrary, the formation of the stop edge, is determined by the emptying of the coating gap between the slot die exit and the substrate, and primarily governed by the respective process and material parameters. Based on the insights derived from the model, a novel slot-die design with optimized internal geometry was developed and implemented, which enables intermittent coating at web speeds above  $70 \text{ m min}^{-1}$ , while ensuring higher edge quality compared to conventional industrial coatings. Two industrial property rights were registered for this process as part of this work.

# Vorwort

Sehr geehrte Leserinnen und Leser,

ich freue mich sehr, Ihnen meine Promotionsarbeit mit dem Titel „Strukturierte Schlitzdüsenbeschichtung von Lithium-Ionen Batterieelektroden“ präsentieren zu dürfen. Diese Arbeit stellt das Ergebnis meiner intensiven Forschungstätigkeit dar, die ich im Rahmen meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von 2014 bis 2020 am Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) in der Gruppe Thin Film Technologie (TFT) durchgeführt habe.

In dieser Arbeit habe ich mich mit ausgesuchten Aspekten bei der Schlitzdüsenbeschichtung zur Herstellung von Lithium-Ionen Batterieelektroden auseinandergesetzt. Dabei lag für mich der Schwerpunkt zum einen im Aufbau eines besseren Prozessverständnisses, aber auch darin dieses Prozessverständnis in der Praxis einfach anwendbar zu machen. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen sind nicht nur für die wissenschaftliche Gemeinschaft von Interesse, sondern wurden schon in industriellen Produktionslinien von Batterieelektroden umgesetzt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich während meiner Promotionsarbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel sowie Dr.-Ing. Philip Scharfer, die mich mit wertvollen Ratschlägen, konstruktiver Kritik und fachlichem Know-how unterstützt haben. Ich schätze besonders ihr Vertrauen und habe die Möglichkeit genossen, selbstständig zu arbeiten, eigene Ideen umzusetzen und meine Arbeit auf mehreren Tagungen und Konferenzen zu präsentieren.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen bedanken, die mich während meiner Forschungsarbeit unterstützt haben. Ich danke meinen ehemaligen Kollegen ganz herzlich für die schöne Zeit, die gute

Zusammenarbeit und die tollen Momente, die mir immer in guter Erinnerung bleiben werden.

Ich danke auch den Studenten Manuel Schuster, Jonas Seitz, Joel Bauer, Christopher Dörrer, Nico Kern, Florian Karg, Andreas Albrecht, David Burger, Jaroslav Knack, Christian Wachsmann, Cedric Großblindemann, Oliver Döbler, Johannes Fladerer, Maximilian Schaumann und Jella Kramer, die ich in der Zeit am Institut betreuen durfte und die wertvolle Beiträge in diesem Forschungsbereich geleistet haben.

Ein besonderer Dank gebührt auch den Personen, die an der Erstellung dieser Arbeit mitgewirkt haben. In erster Linie natürlich Margit Morvay, die mich tatkräftig und zielsicher durch den administrativen Dschungel des KIT geführt hat. Aus der mechanischen und elektrischen Werkstatt der TVT: Michael Wachter, Andreas Roth, Stefan Böttle, Steffen Haury und Max Renaud für die Unterstützung beim Aufbau zahlreicher experimenteller Anlagen.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch meinen Freunden und meiner Familie, die mich stets ermutigt und motiviert haben. Ihr Verständnis, ihre Unterstützung und ihre aufmunternden Worte haben mir geholfen, auch in schwierigen Zeiten durchzuhalten.

Ich hoffe, dass diese Promotionsarbeit einen wertvollen Beitrag zur weiteren Entwicklung und Erforschung der Schlitzdüsenbeschichtung sowie der industriellen Herstellung von Lithium-Ionen Batterien leisten wird. Ich wünsche Ihnen viel Freude bei der Lektüre und hoffe, dass Sie interessante Erkenntnisse aus meiner Arbeit gewinnen können.

Karlsruhe, im Juli 2023

Ralf Diehm

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>viii</b>
<b>Vorwort .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>xv</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>xix</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>xxvii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>xxix</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	1
1.2 Herstellungsprozess und derzeitiger Stand der Technik .....	2
1.3 Herausforderungen bei der Kostensenkung der Elektrodenbeschichtung .....	4
1.4 Ziel dieser Arbeit .....	10
<b>2 Experimentelle Methoden .....</b>	<b>13</b>
2.1 Materialien und Zusammensetzung .....	13
2.2 Viskosität und Oberflächenspannung .....	17
2.3 Schlitzdüsen .....	24
2.4 Development Coater (Hochgeschwindigkeitsbeschichtung auf Einzelwalze) .....	26
2.5 Pilotanlage - Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Betrieb .....	29
2.6 Optische Analyse der Beschichtungsströmung an der Pilotanlage ..	30
2.7 Batch Coater – Beschichtung im Einzelblattverfahren .....	32
2.8 Messung der Haftkraft .....	32
2.9 Messung der elektrischen Leitfähigkeit .....	33
2.10 Messung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit .....	33
<b>3 Primer Schicht .....</b>	<b>35</b>
3.1 Anforderungen / Motivation .....	35
3.2 Stand des Wissens .....	36

3.3	Versuchsaufbau mit Unterdruckkammer .....	37
3.4	Stabilität und Prozessfenster .....	39
3.5	Experimentelle Validierung der Prozessfenster .....	48
3.6	Einflussfaktoren Beschichtungsfenster .....	53
3.7	Schicht- und Zelleigenschaften .....	57
<b>4</b>	<b>Simultane Mehrlagenbeschichtung .....</b>	<b>64</b>
4.1	Motivation und Anforderungen .....	64
4.2	Stand des Wissens .....	66
4.3	Stack-Aufbau und Materialien .....	67
4.4	Experimenteller Aufbau .....	70
4.4.1	Bestimmung des Prozessfensters .....	70
4.4.2	Elektrodenherstellung und Charakterisierung .....	70
4.4.3	Design Zweilagenschlitzdüse .....	71
4.5	Ergebnisse und Diskussion .....	73
4.5.1	Modellierung des Beschichtungsfenster für simultane Zweilagenschicht .....	74
4.5.2	Experimentelle Überprüfung der Berechnung der Beschichtungsfenster .....	81
4.5.3	Schichtdickenverhältnis $M$ .....	86
4.5.4	Schichtdurchmischung .....	89
4.5.5	Viskositätsgradient bei simultaner Mehrlagenbeschichtung .....	90
4.5.6	Schicht- und Zelleigenschaften .....	91
<b>5</b>	<b>Intermittierende Beschichtung .....</b>	<b>98</b>
5.1	Motivation und Anforderungen .....	98
5.2	Stand des Wissens .....	103
5.3	Methoden zur Intermittierenden Beschichtung .....	104
5.4	Ergebnisse und Diskussion .....	107
5.4.1	Modellbildung Start- und Stoppkante .....	107
5.5	Einfluss von Prozessparametern .....	115
5.5.1	Umschaltdauer .....	116
5.5.2	Beschichtungsgeschwindigkeit .....	119
5.5.3	Nassfilmdicke .....	121
5.5.4	Dimensionsloser Spalt .....	123
5.6	Einfluss von Materialparametern .....	125



5.7	Vergleich der Ergebnisse mit kommerziellen Elektroden .....	127
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>130</b>
6.1	Primer-Schicht .....	130
6.2	Simultane Mehrlagenbeschichtung.....	132
6.3	Intermittierende Beschichtung .....	133
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>147</b>
7.1	Mischprozeduren .....	147
7.2	Power-Law Parameter .....	149
7.3	Hochgeschwindigkeitsbeschichtung .....	150
7.4	Simultane Mehrlagenbeschichtung.....	151
7.5	Intermittierende Beschichtung .....	152
	<b>Publikationsverzeichnis .....</b>	<b>154</b>
	<b>Patente und Patenanträge.....</b>	<b>157</b>
	<b>Konferenzbeiträge .....</b>	<b>158</b>
	<b>Betreute studentische Arbeiten .....</b>	<b>164</b>



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Schematischer Aufbau einer Batteriezelle.....	2
Abbildung 1.2:	Schematische Darstellung der gesamten Prozesskette. ....	3
Abbildung 1.3:	Kostenstruktur der Batteriezellproduktion. ....	5
Abbildung 1.4:	Kostenreduktion bei hochenergetischen Batterieelektroden durch Einsparung inaktiver Bestandteile. Komponentenkosten basieren auf dem Kostenmodell nach Schünemann und Petri. <sup>20,21</sup> .....	7
Abbildung 1.5:	Kostenanteile der einzelnen Produktionsschritte in der Batteriezellproduktion. <sup>4</sup> .....	7
Abbildung 1.6:	Finanzielle Betrachtung: Preis für die fertige Elektrode abhängig von Materialkosten und Prozessgeschwindigkeit. 8	
Abbildung 2.1:	Rheologisches Verhalten der Primer-Pasten. ....	20
Abbildung 2.2:	Rheologisches Verhalten der verschiedenen Anodenpasten der Mehrlagenbeschichtung in Abhängigkeit von der Scherrate.....	21
Abbildung 2.3:	Rheologisches Verhalten der Pastenreihen IA, FS und CMC für die intermittierende Beschichtung. ....	24
Abbildung 2.4:	Schlitzdüsen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. 24	
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung des inneren Aufbaus der verwendeten Schlitzdüsen. ....	25
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung des Development Coaters. <sup>29</sup> ....	27
Abbildung 2.7:	Fördermodul mit zwei Spritzenpumpmodulen. ....	28
Abbildung 2.8:	Verwendete Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage. <sup>30</sup> .....	30
Abbildung 2.9:	Beschichtungsaufbau zur Untersuchung der Beschichtungsstabilität und zur Charakterisierung des Beschichtungsfensters mit einer 2-lagigen Schlitzdüse und zwei CMOS-Sensoren und UV-Lichtquellen zur Filminspektion. <sup>31</sup> .....	31

Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung der Primerschicht. <sup>40</sup> .....	36
Abbildung 3.2:	Aufbau der Vakuumbbox mit Zweikammer-System. ....	38
Abbildung 3.3:	Schematische Darstellung der Testumgebung (links) und Bild der montierten Vakuumbbox (rechts). <sup>40</sup> .....	39
Abbildung 3.4:	Stabilitätsgrenzen. <sup>40</sup> .....	40
Abbildung 3.5:	Beschichtungsbild bei fehlerfreier Beschichtung (a), Lufteintrag durch Air Entrainment (b) sowie Längsstreifen, hervorgerufen durch Unterschreiten des Low-Flow Limits (c). .....	41
Abbildung 3.6:	Schematische Darstellung eines Schnittes des Beschichtungsspalt mit allen für die Berechnung der Stabilität relevanten Parametern.....	42
Abbildung 3.7:	Experimentelle Validierung der berechneten minimalen Nassfilmdicke für die Beschichtung ohne Vakuumbbox (A) und mit Vakuumbbox (B) mit Primer-Pasten.....	50
Abbildung 3.8:	Minimale Nassfilmdicke verschiedener Materialien bei hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten. ....	52
Abbildung 3.9:	Beschichtungsspalteinfluss auf die Stabilität bei den Versagenskriterien Air Entrainment und Low-Flow für unterschiedliche Spaltabstände G.....	54
Abbildung 3.10:	Einfluss des Viskositätsverhaltens mit Power-Law Ansatz auf die Stabilität bei den Versagenskriterien Air Entrainment und Low-Flow. ....	56
Abbildung 3.11:	(a) Draufsicht der Primer.Schicht mit kleinen und großen Partikeln. (b) Querschnitt aus Kupferfolie, Primer-Schicht und Graphit Anode. (c) Detailansicht der Primer-Schicht am Interface zwischen Kupferfolie und Graphit Partikel. .	58
Abbildung 3.12:	Adhäsionskraft (a) und Leitfähigkeit (b) der Referenzelektrode mit hohem Binderanteil (PA1), der optimierten Elektrode mit geringem Binderanteil (PA2) und der optimierten Elektrode mit geringem Binderanteil und Primer (PR+PA2). .....	59

Abbildung 3.13:	Lade- und Entladekurven der Elektroden PA1 (Referenzanode, 93 % AM), PA2 (Anode mit hohem Aktivmaterialanteil, 97 % AM) und PR + PA 2 (Primer-Schicht mit Anode mit hohem Aktivmaterialanteil).....	61
Abbildung 4.1:	Beispiel einer simultanen Zweilagenschichtung mit unterer Schicht (Dunkelgrau) und oberer Schicht (Hellgrau). .....	65
Abbildung 4.2:	Verbesserung der Elektrodeneigenschaften durch Kombination von zwei Schichten unterschiedlicher Eigenschaften. Beide Schichten können unterschiedliche Zusammensetzungen von aktivem Material, Bindemittel und/oder Zusätzen zur Abstimmung der Elektrodeneigenschaften aufweisen. ....	68
Abbildung 4.3:	Schematischer Querschnitt der Zweilagenelektroden. Die Zahlen geben den unterschiedlichen Gehalt an SBR-Bindemittel in Gew.-% an. Konfiguration A + A ist die Referenzelektrode mit der gleichen Menge an SBR-Bindemittel in der oberen und unteren Schicht. In der Konfiguration B1 + B2 befinden sich 2/3 des SBR-Bindemittels in der unteren und nur 1/3 in der oberen Schicht. In der Konfiguration C1 + C2 befindet sich das SBR-Bindemittel während der Beschichtung nur in der unteren Schicht. ....	69
Abbildung 4.4:	Mehrlagenschlitzdüse mit Trennblech und verbessertem Trennkeil. ....	71
Abbildung 4.5:	Aufbau der Zweilagendüse nach Düsendesign 1 und 2 mit Trennkeil. Die Materialzuläufe und Verteilkavitäten befinden sich in Platte 1 und Platte 2. Die Schlitzweite zum Beschichtungsspalt wird über Abstandsfolien eingestellt. ....	73
Abbildung 4.6:	Schematische Darstellung sowie Beispielbilder der Bead-Ansicht und der Top-Ansicht der Beschichtungszustände einer simultanen Zweilagenschicht. ....	76

Abbildung 4.7:	Schematische Darstellung der simultanen Zweilagenschichtung mit allen relevanten Parametern für die Beschichtungsstabilität. ....	76
Abbildung 4.8:	Schematische Darstellung der Strömungen bei der simultanen Zweilagenschichtung. ....	79
Abbildung 4.9:	Beschichtungsfenster für Düsendesign 1 und 2 mit 127 $\mu\text{m}$ Spalt und Filmdickenverhältnis $M = 1$ für eine Flächenkapazität von 2,0 $\text{mAh cm}^{-2}$ . ....	83
Abbildung 4.10:	Beschichtungsfenster für Düsendesign 1 und 2 mit 200 $\mu\text{m}$ Spalt und Filmdickenverhältnis $M = 1$ für eine Flächenkapazität von 3,8 $\text{mAh cm}^{-2}$ . ....	84
Abbildung 4.11:	Beschichtungsfenster für Düsendesign 1 und 2 mit 420 $\mu\text{m}$ Spalt und Filmdickenverhältnis $M = 1$ für eine Flächenkapazität von 8,0 $\text{mAh cm}^{-2}$ . ....	85
Abbildung 4.12:	Schematische Darstellung der Strömungsprofile am Limit zu Air Entrainment für Einzellagen (links) und simultaner Zweilagenschichtung (rechts). <sup>31</sup> .....	86
Abbildung 4.13:	Berechnete Beschichtungsfenster für Zweilagenschichtung bei einer Spaltweite von 127 $\mu\text{m}$ für Schichtdickenverhältnisse von $M = 0,1 / M = 1 / M = 10$ . ....	88
Abbildung 4.14:	Beschichtungsfenster mit Punkten, bei denen eine Durchmischung beider Layer beobachtet wird. Als Kurven sind die simulierten Limits für die minimale Nassfilmdicke (MinWFT) und die maximale Nassfilmdicke (MaxWFT) eingezeichnet. ....	89
Abbildung 4.15:	Beispiel für eine Filmdurchmischung bei simultaner Beschichtung mit deutlich unterschiedlicher Viskosität bei einem Schichtdickenverhältnis $M = 1$ . ....	91
Abbildung 4.16:	Haftkraft zwischen aktiver Materialschicht und Kupferfolie für die verschiedenen Schichtkonfigurationen bei mittlerer Kapazität von $2,05 \pm 0,08 \text{ mAh cm}^{-2}$ und hoher Kapazität von $7,96 \pm 0,16 \text{ mAh cm}^{-2}$ . Zum Vergleich wurden auch	

	Einschichtelektroden mit mittlerer Kapazität und dem der unteren Schicht entsprechenden Bindergehalt hergestellt. Die Einzellagenschicht zeigt eine ähnliche Haftkraft wie die Multilagen-Konfigurationen, jedoch enthalten die Multilagen insgesamt weniger SBR-Bindemittel. Die Haftkraft steigt mit mehr SBR-Bindemittelgehalt in der Stromkollektorschicht. ....	93
Abbildung 4.17:	Spezifische Entladekapazität der Vollzellen bei Schichtkonfiguration A + A, B1 + B2 und C1 + C2 für eine normale Kapazität von $2,05 \pm 0,08 \text{ mAh cm}^{-2}$ . ....	95
Abbildung 4.18:	Langzeitstabilität der Zweilagenelektroden. Die Zellen wurden zwischen Zyklus 100 und 1200 mit 2C geladen und 3C entladen. Nach jeweils 100 Zyklen wurden mehrere 1C/1C Stufen als Referenz gemessen. Die Zellen C1 + C2 mit dem höchsten Bindergradienten bei der Beschichtung zeigen auch die höchsten nutzbaren Entladekapazitäten. ...	97
Abbildung 5.1:	Zellaufbau von Rundzellen (oben) und Herstellung durch intermittierende Beschichtung (unten). Die Länge der intermittierten Beschichtung entspricht der Länge der gewickelten Elektrode. Unbeschichtete Bereiche sind am Anfang oder Ende der Beschichtung angebracht. ....	99
Abbildung 5.2:	Helix-Verfahren als neues Zellbaukonzept. <sup>74</sup> .....	100
Abbildung 5.3:	Faltenbildung bei starker Kalandrierung von kontinuierlicher Beschichtung. <sup>28</sup> .....	101
Abbildung 5.6:	Querschnitt einer Intermittierenden Beschichtung mit den relevanten Parametern. ....	102
Abbildung 5.4:	Links: Nachlaufende Kanten durch unzureichende intermittierende Beschichtung. Rechts: Scharfe Kanten ohne nachfolgende Benetzung im nicht beschichteten Bereich. ....	102
Abbildung 5.5:	Unterschiedliche Verfahren zur Herstellung intermittierender Beschichtungen mittels Schlitzdüse. 1.	

	Vergrößerung des Beschichtungsspalt. 2. Optimiertes Bypass Ventil. 3. Düsenintegriertes Speicherventil. ....	105
Abbildung 5.6:	Schematische Darstellung des Startvorgangs. (A) Unterbrechung der Beschichtung. (B) Start des Volumenstroms. Die Paste berührt die Folie und die Startkante wird geformt. (C) Stationärer Zustand wie bei kontinuierlicher Beschichtung.....	108
Abbildung 5.7:	Spaltaufnahmen mit Hochgeschwindigkeitskamera bei Startvorgang. (A) Unterbrechung der Beschichtung. (B) Start des Volumenstroms. Die Paste berührt die Folie und die Startkante wird geformt. (C) Stationärer Zustand wie bei kontinuierlicher Beschichtung. Beschichtungsgeschwindigkeit: 20 m min <sup>-1</sup> .....	109
Abbildung 5.8:	Nassfilmprofil (A) und Druckprofil (B) der Startkante bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten. ....	111
Abbildung 5.9:	Schematische Darstellung des Stoppvorgangs. (A) Stationärer Zustand der Beschichtung. (B) Abnehmender Volumenstrom und rücklaufende Benetzungslinie durch nicht ideal schaltendes Absperrventil. (C) Volumenstrom ist gestoppt, der Beschichtungsspalt wird entleert. (D) Abriss der Flüssigkeitsbrücke.....	112
Abbildung 5.10:	Spaltaufnahmen mit Hochgeschwindigkeitskamera beim Stoppvorgang. (A) Stationärer Zustand der Beschichtung. (B) Abnehmender Volumenstrom und rücklaufende Benetzungslinie durch nicht ideal schaltendes Absperrventil. (C) Volumenstrom ist gestoppt, der Beschichtungsspalt wird entleert. (D) Abriss der Flüssigkeitsbrücke.....	113
Abbildung 5.11:	Nassfilmprofil (A) und Druckprofil (B) der Stoppkante bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten. ....	114
Abbildung 5.12:	Abhängigkeit von benötigter Zeit und Beschichtungsgeschwindigkeit für zurückgelegte Strecken von 1 mm (grün), 4 mm (blau) und 10 mm (rot).....	116



Abbildung 5.13: Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten in Abhängigkeit der Umschaltdauer des Intermittierungsventils. ....	118
Abbildung 5.14: Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit.....	120
Abbildung 5.15: Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten in Abhängigkeit der Nassfilmdicke.....	122
Abbildung 5.16: Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten in Abhängigkeit des dimensionslosen Spaltes bei konstanter Nassfilmdicke und konstanter Beschichtungsgeschwindigkeit von 50 m min <sup>-1</sup> .....	124
Abbildung 5.17: Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten in Abhängigkeit des CMC-Gehaltes im Feststoff.....	126
Abbildung 5.18: Verlauf der Beschichtungskanten von optimierter Beschichtung im Vergleich zu zwei kommerziell hergestellten Elektroden. Optimierte Qualität: 30 m min <sup>-1</sup> / 150 µm / G* 1,6. ....	128
Abbildung 5.19: Intermittierend beschichtete Anode im Rolle-zu-Rolle Verfahren mit 150 mm Beschichtungsbreite.....	129
Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Mischprozedur 1 und 2 und Bild des Dispergierer.....	148
Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Mischprozedur 3 und Bild des Knetmischer.....	149
Abbildung 7.3: Lade- und Entladekurven der Elektroden PA1 (Referenzanode, 93 % AM), PA2 (Anode mit hohem Aktivanteil, 97 % AM) und PR + PA 2 (Primerschicht mit Anode mit hohem Aktivanteil).....	151
Abbildung 7.4: FEM-Analyse des Mittelkeils für unterschiedliche Öffnungswinkel. Gezeigt ist die maximale Verschiebung Y bei Druckbelastung.....	152



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Zusammensetzung der Primer-Schicht PR und der Anodenpasten PA1 und PA2 in Massenanteilen in der Trockenmasse für die Elektroden mit Primer-Schicht in Kapitel 3.14	
Tabelle 2.2.	Zusammensetzung der Anodenpaste in Massenanteilen in der Trockenmasse für die gradierten Mehrlagenelektroden in Kapitel 4. ....	16
Tabelle 2.3:	Zusammensetzung der Anodenpaste in Massenanteilen in der Trockenmasse für die intermittiert beschichteten Elektroden in Kapitel 5. ....	17
Tabelle 2.4:	Übersicht der verwendeten Schlitzdüsen. ....	25
Tabelle 2.3:	Übersicht der Elektroden: Nassschichtdicke, Trockenschichtdicke und Flächengewicht. ....	69
Tabelle 4.1:	Übersicht über die in Simulation und Experiment verwendeten Pasteneigenschaften. ....	81
Tabelle 7.1.	Power-Law Parameter mit Konsistenzfaktor $\kappa$ und Fließindex $n$ für die intermittierende Beschichtung .....	149
Tabelle 7.2:	Anforderungen für jeden Zellbautyp. ICD – Intermittierende Beschichtung, CCD - Streifige Beschichtung .....	153



# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
AE	Air Entrainment
Ca	Kapillarzahl
Crit	Kritische
G	Spalt
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Li	Lithium
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
Max	Maximal
Min	Minimal
NMC	Lithium Nickel-Mangan-Kobald-Oxid
S	Schlitz
TFT	Thin Film Technology
TVT	Institut für Thermische Verfahrenstechnik
VCM	Viskokapilar-Model
Vol	Volumetrisch
WFT	Nassfilmdicke
mWFT	Minimale Nassfilmdicke

## Symbole

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
d	Durchmesser	mm
h	Höhe	mm
l	Länge	mm
$l_{\text{down}}$	Länge der Downstream Lippe	mm
$l_{\text{mid}}$	Länge der Midstream Lippe	mm
$l_{\text{up}}$	Länge der Upstream Lippe	mm

$l_{\text{Startkante}}$	Länge der Startkante	mm
$l_{\text{Stoppkante}}$	Länge der Stoppkante	mm
$l_{\text{Seitenkante}}$	Länge der Seitenkante	mm
$d_{\text{shim}}$	Schlitzweite	mm
$l_{\text{slot}}$	Schlitzlänge	mm
$p$	Druck	mbar
$q$	Spezifischer Volumenstrom	$\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$
$r$	Radius	$\mu\text{m}$
$t_s$	Umschaltdauer	ms
$u$	Geschwindigkeit	$\text{m min}^{-1}$
$w$	Breite	mm
$h_{\text{gap}}$	Spaltweite	$\mu\text{m}$
$h_{\text{wet}}$	Nassfilmdicke	$\mu\text{m}$
$h_{\text{min}}$	Minimale Nassfilmdicke	$\mu\text{m}$
$h_{\text{min,low-flow}}$	Minimale Nassfilmdicke für Low-Flow Limit	$\mu\text{m}$
$h_{\text{min,ecw}}$	Minimale Nassfilmdicke für erweitertes Beschichtungsfenster	$\mu\text{m}$

### Griechische Zeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	$\text{s}^{-1}$
$\kappa$	Konsistenz Faktor	$\text{Pa s}^n$
$n$	Power-Law Index	-
$\eta$	Viskosität	$\text{Pa s}$
$\lambda$	Haftkraftsparameter	-
$\theta$	Statischer Kontaktwinkel	$^\circ$
$\sigma$	Oberflächenspannung	$\text{N m}^{-1}$
$\kappa_{\text{ecw}}$	Faktor für erweitertes Beschichtungsfenster	$\text{m}^{3/2} \text{s}^{-1/2}$

## **Dimensionslose Kennzahlen**

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
G*	Dimensionsloser Spalt	-
M	Filmdickenverhältnis	-





# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts herrscht weltweit ein großer Wettlauf um die besten Technologien zur Speicherung von erneuerbarer Energie für stationäre sowie mobile Anwendungen. Ein Beispiel dafür sind Energiespeicher zur Stabilisierung der starken Einspeisefluktuation von Strom aus Wind und Solar in Stromnetzen.<sup>1,2</sup> Daneben gibt es weltweit eine stark steigende Nutzung rein elektrischer oder kombinierter hybrid-elektrischer Antriebssysteme für Fahrzeuge.<sup>3,4</sup> Getrieben wird dieser Wettlauf durch den Klimawandel, welcher zu verschiedenen internationalen Abkommen wie dem Kyoto Protokoll oder dem Pariser Abkommen führte, durch welche im Rahmen nationaler Gesetze die Emission von Treibhausgasen reduziert werden soll.<sup>5,6</sup> In Deutschland wurde dies insbesondere durch das Gesetz zur Nutzung von erneuerbarer Energie (Erneuerbare-Energien-Gesetz, EEG) umgesetzt.<sup>7-10</sup>

Lithium-Ionen Batterien bieten im Vergleich zu anderen Stromspeichertechnologien deutliche Vorteile wie hohe Energiedichte, niedrige Selbstentladung, kaum vorhandener Memory Effekt, wartungsarmer Betrieb sowie sehr hohe Zyklenstabilitäten, wodurch andere Konkurrenztechnologien wie Ni-Metall-Hydride, Ni-Cadmium und Blei-Säurebatterien für kurzfristige stationäre Speicher sowie Speicher für Elektroautomobile übertroffen werden.<sup>11-13</sup> Im Vergleich zu anderen Speichertechnologien für mobile Antriebe, wie Wasserstoffbrennstoffzellen oder Power-to-Gas Kraftstoffe, zeigen batteriebetriebene Fahrzeuge aufgrund ihres hohen Strom-zu-Strom Wirkungsgrades deutliche Vorteile bei den Treibhausgasemissionen über die gesamte Fahrzeuglebensdauer.<sup>14</sup>

Der Markt für Lithium-Ionen Batterien ist in den letzten 20 Jahren von 2 GWh im Jahr 2000 auf 200 GWh im Jahr 2020 angestiegen.<sup>15</sup> Für die Zukunft prognostiziert das Fraunhofer ISI in der Energiespeicher-Roadmap im Jahr 2030 einen Bedarf an Produktionskapazität von über 1000 GWh pro Jahr, Studien von BloombergNEF gehen von bis zu 2000 GWh pro Jahr aus.<sup>16,17</sup> Dabei sind der Bedarf an Batterien

für elektrische Fahrzeuge sowie bei stationären Speichern die Treiber für den Ausbau der Produktionskapazitäten und verlangen nach günstigen und hochwertigen Batterien.<sup>18,19</sup>

## 1.2 Herstellungsprozess und derzeitiger Stand der Technik

Der Aufbau der herzustellenden Lithium-Ionen Batteriezelle besteht aus einer galvanischen Zelle, welche auf einer Redoxreaktion beruht. Die Zelle ist dabei so aufgebaut, dass Oxidation und Reduktion in getrennten Halbzellen ablaufen. Beide Halbzellen werden über einen Elektronenleiter und einen Ionenleiter verbunden und der Stromkreis wird geschlossen. Der Aufbau der Batteriezelle ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt. Die Anode ist bei Lithium-Ionen-Batterien negativ geladen und besteht aus einem Material, welches  $\text{Li}^+$ -Ionen mit möglichst geringem elektrochemischen Potential aufnehmen kann. Verwendet wird typischerweise Graphit, welches für eine höhere Energiedichte mit wenigen Prozent Silizium versehen sein kann. Andere mögliche Anodenmaterialien sind Hard Carbon oder Lithium-Titanat (LTO).

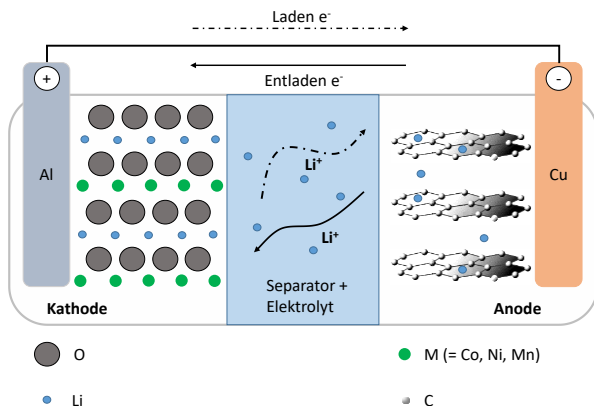


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Batteriezelle bestehend aus Kathode, Separator, Elektrolyt und Anode.<sup>20</sup>

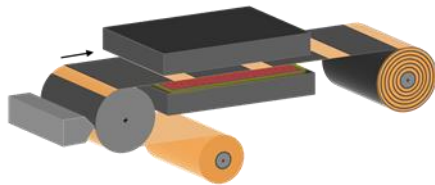
Für die Kathode, welche positiv geladen ist, wird ein Material verwendet, welches ein möglichst hohes elektrochemisches Potential besitzt. Das sind typischerweise Lithium-Metall-Oxide, bei denen das Metall häufig aus Kobalt (Co), Nickel (Ni) und Mangan (Mn) besteht. Es werden aber auch Lithium-Metall-Phosphate wie das Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) oder Lithium-Mangan-Eisen-Phosphat (LMFP) eingesetzt.

Die Prozesskette zur Herstellung einer Lithium-Ionen-Batteriezelle besteht aus vielen einzelnen Fertigungsschritten. In Abbildung 1.2 sind die wichtigsten Schritte ausgehend von den Rohmaterialien hin zur fertigen Zelle aufgezeigt. Die einzelnen Produktionsprozesse sind wichtig in der Batteriezellfertigung, da diese neben den reinen Materialeigenschaften maßgeblich die Eigenschaften der Batteriezellen wie Energiedichte, Leistungsfähigkeit, Lebensdauer und insbesondere die Produktionskosten bestimmen. Benötigt werden robuste, reproduzierbare und skalierbare Prozesse mit geringen Produktionsausschüssen.

## 1. Mischen der Paste



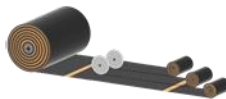
## 2. Beschichten und Trocknen



## 3. Kalandrieren



## 4. Zuschneiden



## 6. Wickeln/Stapeln der Zelle



Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Prozesskette von 1. Mischen bis 6. Wickeln/Stapeln der Zelle.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Beschichtungsschritt, also dem Auftragen der pastösen Ausgangsmaterialmischungen auf die metallischen Trägerfolien. Eine wichtige Schnittstelle besteht zu dem vorgelagerten Mischprozess, da hierbei die Eigenschaften der zu beschichtenden Paste maßgeblich bestimmt werden. Es besteht eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Beschichtungsschritt und dem nachfolgenden Trocknungsprozess der Elektrodenbahn, da diese beiden Prozesse direkt über das bewegte Substrat verkettet sind und mit gleicher Bahngeschwindigkeit als Taktgeber ablaufen müssen. Die nachfolgenden Prozessschritte wie Kalandrieren und Stapeln bzw. Wickeln erfordern bestimmte Eigenschaften der gefertigten Elektrode hinsichtlich der Form der Beschichtung sowie der Adhäsionskraft zwischen Beschichtung und Ableiterfolie.

### **1.3 Herausforderungen bei der Kostensenkung der Elektrodenbeschichtung**

Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien müssen industriell mit höchsten Anforderungen an die Fertigungstoleranzen bei gleichzeitig günstigen Produktionskosten hergestellt werden. Dem Beschichtungsschritt kommt dabei große Bedeutung zu, da die hierbei erzeugten Zwischenprodukte in Form von Elektrodenbahnen anschließend nicht mehr nachgearbeitet werden können. Fehler führen direkt zum Ausschuss großer Materialmengen. Die Kostenstruktur einer typischen Zellproduktion ist in Abbildung 1.6 dargestellt.

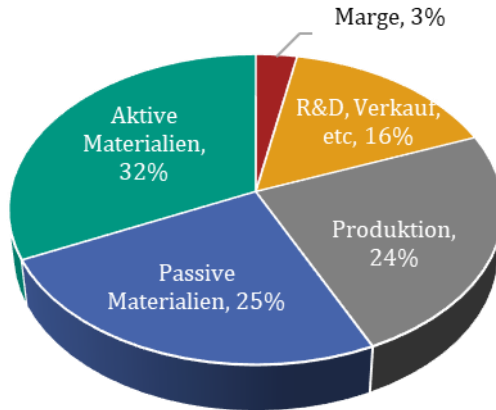


Abbildung 1.3: Kostenstruktur der Batteriezellproduktion basierend auf industrienahen Untersuchungen aus den Jahren 2017 und 2018.<sup>i</sup>

Ein Großteil der Zellkosten entfällt auf die Aktivmaterialien der Kathode und Anode, bei denen insbesondere das Kathodenmaterial einen großen Posten einnimmt. Der zweitgrößte Posten sind passive Materialien, zu denen die metallischen Ableiterfolien, die Binder und Leitadditive, der Separator, der Elektrolyt und die Zellgehäuse zählen. Diese dienen nicht direkt der Energiespeicherung, sondern sorgen für die Funktionsfähigkeit der Zelle.

Ansätze zur Kostensenkung in der Zellfertigung zielen darauf ab, den Anteil von passiven Bestandteilen wie Binder zu reduzieren. Dabei muss dennoch eine ausreichende Adhäsionskraft zwischen Aktivmaterial und Ableiterfolie bestehen, insbesondere bei engen Wickelradien in den Batteriezellen. Ein vorheriges Auftragen einer Primer-Schicht auf die Folie mit anschließender Überbeschichtung mit Elektrodenmaterial kann diese Haftung deutlich erhöhen. Die fehlerfreie Beschichtung von sehr dünnen Nassfilmen mit einer Dicke von

---

<sup>i</sup> Basierend auf den Kostenanalysen von Avicenne Energy (2017, Frankreich) und Industrial Economics & Knowledge Center (2018, IEK, ITRI, Taiwan) großtechnischer Batteriezellproduktionen.

wenigen Mikrometern stellt eine hohe Herausforderung an die Beschichtungstechnik dar. Im nachfolgenden Kapitel 3.1 werden diese detaillierter dargestellt.

Passive Bestandteile wie Ableiterfolie und Separator können über die Herstellung von hochkapazitiven Elektroden reduziert werden. Wie in Abbildung 1.4 dargestellt, können bei einer Steigerung der Flächenkapazität von  $3 \text{ mAh cm}^{-2}$  auf  $8 \text{ mAh cm}^{-2}$  etwa 12 % der Kosten nur durch Reduzierung der inaktiven Bestandteile eingespart werden.

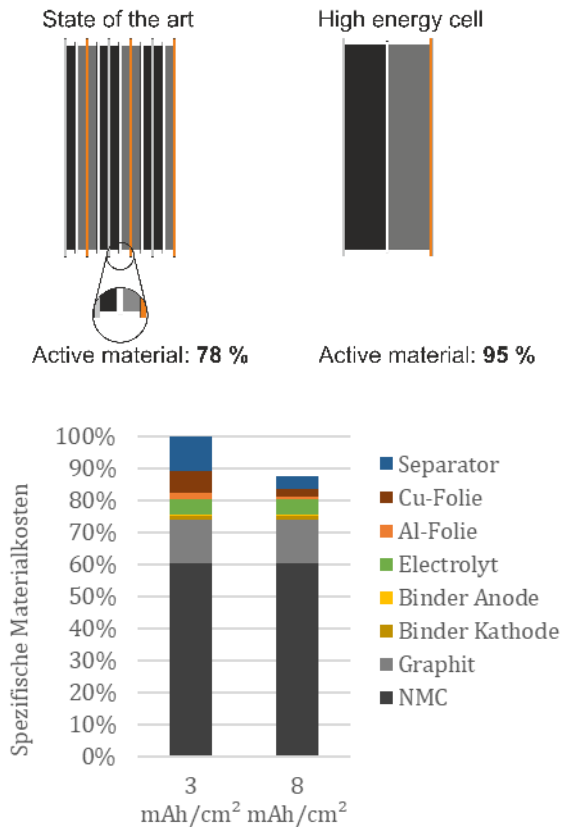


Abbildung 1.4: Kostenreduktion bei hochenergetischen Batterieelektroden durch Einsparung inaktiver Bestandteile bei einer Flächenkapazitätsänderung von 3 auf 8 mAh cm<sup>-2</sup> um etwa 12 %. Die Komponentenkosten basieren auf dem Kostenmodell nach Schünemann und Petri.<sup>21,22</sup>

Die Erhöhung der Flächenkapazität hin zu dicken Elektroden führt dabei zu höheren Ionen-Transportwiderständen und damit zu weniger leistungsfähigen Zellen. Elektroden mit Eigenschaftsgradienten, die zu einer Verringerung der Transportwiderstände führen, sind eine vielversprechende Lösung für dieses Problem und Gegenstand von Untersuchungen dieser Arbeit.

Die Produktion selbst ist für etwa ein Viertel der Kosten verantwortlich (siehe Abbildung 1.3). Die Kosten können in die einzelnen Produktionsschritte aufgeschlüsselt werden. Wie in Abbildung 1.5 basierend auf einer Analyse der Boston Consulting Group aus dem Jahr 2018 dargestellt, ist der Beschichtungs- und Trocknungsschritt bei der Elektrodenproduktion mit mehr als die Hälfte der mit Abstand größte Kostenfaktor.<sup>4</sup> Andere Studien kommen zu vergleichbaren Ergebnissen.

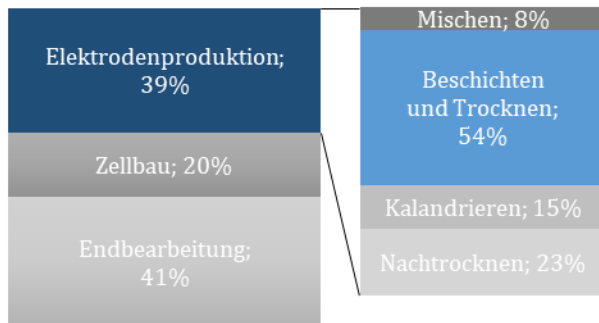


Abbildung 1.5: Kostenanteile der einzelnen Produktionsschritte in der Batteriezellproduktion aus einer Analyse der Boston Consulting Group (2018).<sup>4</sup>

Bei der Beschichtung und Trocknung ist die Beschichtungsgeschwindigkeit ein wichtiger Faktor für die Produktionskosten. Durch höhere Produktionsdurchsätze

wird der Anteil der festen Kosten wie Anlagenabschreibung, Betriebsfläche und Personal an den gesamten Produktionskosten geringer. Das in Abbildung 1.6 gezeigte Kostenmodell zeigt die kombinierten Kosten aus Material und Herstellung bei der Produktion von Batterieelektrode für verschiedene Materialkosten und Beschichtungsgeschwindigkeiten.

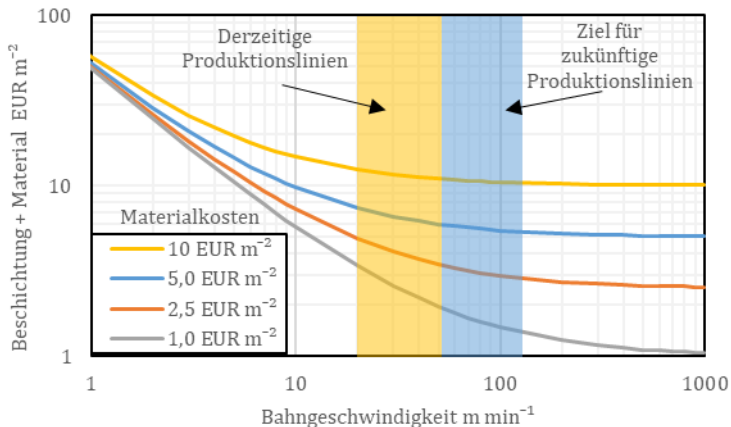


Abbildung 1.6: Finanzielle Betrachtung: Preis für die fertige Elektrode abhängig von Materialkosten und Prozessgeschwindigkeit<sup>ii</sup>

Bei niedrigen Geschwindigkeiten dominieren die Produktionskosten, welche nur auf eine geringe Anzahl produzierter Elektroden verteilt werden können. Bei sehr hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten nähern sich Gesamtkosten den reinen Materialkosten an, so dass eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit in dieser Betrachtung zu keiner signifikanten Kostensenkung mehr führt. Derzeitige Beschichtungsanlagen haben Geschwindigkeiten von 20 bis 40 m min<sup>-1</sup> bei intermittierender und 30 bis 60 m min<sup>-1</sup> bei kontinuierlicher Beschichtung. Eine deutliche Kostensenkung ist dabei - in dem bei Lithium-Ionen-Batterien relevanten Materialkostenbereich zwischen 2,5 und 5 EUR pro Quadratmeter beschichteter

<sup>ii</sup> Kostenmodell ermittelt in Zusammenarbeit mit Dr. Peter Schweizer (Polytype AG, jetzt Schweizer Consulting) mit den geschätzten und tatsächlichen Kosten industrieller Beschichtungsanlagen.



Elektrodenfolie - bei einer Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit bis auf  $120 \text{ m min}^{-1}$  zu erwarten.

Die maximale Beschichtungsgeschwindigkeit einer Anlage ist in erster Linie durch die vorhandene Trocknerkapazität und -länge wie auch durch die aus Qualitätsanforderungen bestimmten und limitierenden Trocknungsbedingungen und daraus ergebenden minimalen Trocknungszeiten begrenzt. Bei intermittierender Beschichtung liegt die Geschwindigkeit durch höhere Anforderungen an diese extrem instationäre Beschichtung durch die schnellen und nur sehr kurzen Unterbrechungen hingegen deutlich darunter, hier wird die Geschwindigkeit – Stand der Technik heute - durch den intermittierenden Beschichtungsschritt begrenzt.

Bei einer dennoch häufig erforderlichen intermittierenden Beschichtung sind insbesondere die Qualität der Start- und Stoppkante von hoher Bedeutung. Die Anforderungen daran sind derzeit nur bei geringeren Beschichtungsgeschwindigkeiten zu erfüllen. Ziel von derzeitiger weltweiter Prozessforschung ist es, die Geschwindigkeit bei intermittierender Beschichtung hin zu aktueller kontinuierlicher Beschichtung zu erhöhen. Die Herausforderungen der intermittierenden Beschichtung und die Beschreibung der daraus hervorgehenden Prozess-Material-Eigenschaftsbedingungen sind Gegenstand dieser Arbeit und Schwerpunkt des Kapitels 5.1.

Drei wichtige Herausforderungen für eine Kostensenkung bei der Zellproduktion, welche in dieser Arbeit wissenschaftlich untersucht und mit jeweils neuen Ansätzen verbessert werden sind:

- Die Minimierung von inaktiven Bestandteilen und Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit durch eine effiziente Herstellung von sog. „Primer Schichten“.
- Die Herstellung von hochkapazitiven Elektroden mit Eigenschaftsgradient durch eine simultane Mehrlagenbeschichtung und deren Prozessgrenzen.
- Intermittierende Beschichtung mit der erforderlichen Start- und Stoppkantenqualität hin zu höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten.

## 1.4 Ziel dieser Arbeit

Aufbauend auf den in Kapitel 1.3 genannten Herausforderungen soll diese Arbeit einen deutlichen Erkenntnisfortschritt zum Stand des Wissens liefern. Dazu wurden von mir für diese Arbeit drei Themengebiete und Richtungen eingeschlagen, die aus meiner Sicht ein sehr großes Potential für kommende leistungsfähige Elektrodenfertigungslinien haben:

- Primer-Schichten durch Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von sehr dünnen Schichten durch Stabilisierung der Beschichtungsmeniskens durch Unterdruckapplikation.
- Simultane Zweilagenschichtung mit Eigenschaftsgradienten in Batterieelektroden.
- Intermittierende Beschichtung mit hoher Kantenqualität hin zu sehr hohen Geschwindigkeiten

Der erste Ansatz ist die Verwendung von dünnen „Primer-Schichten“ bestehend aus einer wässrigen Formulierung aus Bindern und elektrisch leitfähigem Material (siehe Tabelle 2.1) zur Verbesserung der Adhäsion und Erhaltung der elektrischen Kontaktierung zur Ableiterfolie. Diese soll durch die Erhöhung der Adhäsionskraft die Herstellung von Elektroden mit einem geringeren Additivanteil ermöglichen und dadurch die Leistungsfähigkeit der Batterieelektrode verbessern. Die Herstellung einer Primerschicht erfordert einen weiteren Prozessschritt, welcher in einem wirtschaftlichen Prozess bei der Rolle-zu-Rolle Fertigung vorteilhafter mit hoher Geschwindigkeit von mehreren hundert Metern pro Minute durchgeführt werden könnte. Die Verwendung von Schlitzdüsen mit geringem Abstand zum Substrat mit gleichzeitig hohen Geschwindigkeiten von mehreren hundert Meter pro Minute und kleinen Nassfilmdicken von wenigen zehn Mikrometern sind nach dem derzeitigen Stand der Technik nicht bekannt.

Die erste Hypothese im Rahmen dieser Arbeit ist, dass sich Primer-Schichten mit geringen Nassfilmdicken bei Verwendung einer speziell angebrachten Vakuumkammer durch ein Öffnen des Beschichtungsfensters auch bei sehr hohen Produktionsgeschwindigkeiten herstellen lassen. Dabei soll diese wichtige Prozessgrenze durch einen neuen Modellansatz beschrieben werden. Anschließend

---

werden durch dieses Verfahren mit einer Primer-Schicht hergestellte Anoden hinsichtlich der mechanischen und der elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

Zur direkten Verbesserung der Elektrodenstruktur wurde die simultane zweilagige Schlitzdüsenbeschichtung identifiziert. Durch diesen Prozess soll ohne Erhöhung der Anzahl der benötigten Prozessschritte eine Vorgradierung der Additive in die nasse Elektrodenbeschichtung eingebacht werden. Es wird die Hypothese aufgestellt und überprüft, dass sich eine solche Beschichtung stabil ohne Beschichtungsfehler in industriell relevanten Prozessgeschwindigkeiten herstellen lassen. Ein somit hergestellter Bindergradient in der Elektrode ausgehend vom Stromableiter zum Separator soll zum einen die Leistungsfähigkeit der Elektrode bei hohen C-Raten verbessern, wie auch der bei der Trocknung auftretenden Bindermigration entgegenwirken.

Die intermittierende Beschichtung ist eine industriell häufig verwendete Methode zur Beschichtung von Batterieelektroden. Die vorhandene Limitierung bei der Prozessgeschwindigkeit und der Qualität birgt großes Potential für künftige Prozessverbesserungen. In dieser Arbeit wird die Hypothese aufgestellt und bestätigt, dass für die intermittierende Beschichtung ein schnelles und auch präzises Umschalten der Beschichtungsflüssigkeit – neben anderen wichtigen Faktoren – entscheidend für hohe Prozessgeschwindigkeiten ist. Mit dieser Annahme wird auch untersucht, wie insbesondere das Umschaltverhalten der Intermittierung für die Qualität der Startkante verantwortlich ist. Während bei der Stoppkante bei hohen Umschaltgeschwindigkeiten zusätzlich das Volumen des Beschichtungsspalt und die rheologischen Eigenschaften der Beschichtungspaste untere Grenze für die Mindestlänge der Beschichtungskanten setzt. Gegenstand der Arbeit ist es, die Mechanismen zur Ausbildung der Start- und Stoppkante theoretisch zu beschreiben, die Auswirkungen auf die Kantenqualität experimentell darzustellen und somit diese Hypothesen zu überprüfen.

Die Ergebnisse dieser wissenschaftlichen Arbeit zur Untersuchung der Grenzen des Machbaren können dabei helfen, den Produktionsdurchsatz von Beschichtungslinien für Lithium-Ionen-Batterieelektroden bei hoher

Fertigungsqualität zu erhöhen und damit einen deutlichen Beitrag zur Kostensenkung der Batteriezellen leisten.

## 2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien, Verfahren, Maschinen und Analysemethoden beschrieben. Für die Versuche wurde auf Materialien zurückgegriffen, die dem aktuellen Stand der Technik zum Zeitpunkt der Erstellung der Arbeit entsprechen und kommerziell hergestellt sind. Für das Anoden-System wurde für diese Arbeit eine Standardzusammensetzung festgelegt, welche in den einzelnen Kapiteln spezifisch für die jeweiligen Fragestellungen angepasst wurde. Die verwendeten Anlagen und Apparaturen basieren im Wesentlichen auf für diese Arbeit modifizierte Anlagen sowie Eigenbauten, die in ihren spezifischen Eigenschaften teilweise über den Stand der Technik hinaus gehen und damit mögliche künftige Industrieprozesse abbilden zu können. Die grundsätzlichen Methoden und Verfahren sind sehr gut skalierbar und ermöglichen aus meiner Sicht eine vergleichsweise einfache Übertragbarkeit der Aussagen in die industrielle Elektrodenproduktion auch für andere Produktionsanlagen und neuere Materialsysteme.

### 2.1 Materialien und Zusammensetzung

In dieser Arbeit werden vorwiegend Materialien verwendet, welche derzeit großtechnisch in der industriellen Batterieproduktion eingesetzt werden. Die Ergebnisse und Erkenntnisse in dieser Arbeit sollen dadurch eine schnelle Umsetzung im industriellen Maßstab ermöglichen. Es wurden insbesondere moderne wasserbasierte Rezepturen für die Anodenseite verwendet.

Graphit ist seit vielen Jahren der Stand der Technik für das Aktivmaterial auf der Anodenseite.<sup>23,24</sup> Bei dem verwendeten Graphit SMG-A von Hitachi Chemical/Japan handelt es sich um einen synthetisch hergestellten, flakeförmigen Graphit. Der mittlere Partikeldurchmesser  $D_{50}$  beträgt 18,4  $\mu\text{m}$ . Die Entladekapazität nach dem ersten Ladezyklus beträgt 360 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Für die

Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wird Leitrauß als Leitadditiv hinzugefügt. Die Primärpartikelgröße des verwendeten C-ENERGY Super C65 (Imerys Graphite & Carbon, Schweiz) beträgt 60 nm, wobei typischerweise mehrere Partikel zusammen als Agglomerat mit einem Durchmesser von mehreren hundert Nanometern vorliegen.

Als Binder wird ein wässriges System aus Carboxymethylcellulose (CMC, MAC500LC, Nippon Paper Industries, Japan) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, BM-4, Zeon, Japan) verwendet. Das CMC dient dabei sowohl als Dispergiermittel zur Stabilisierung der Graphitpartikel als auch als Verdickungsmittel zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Beschichtungspaste.<sup>23,25,26</sup> Für die Untersuchung der einzelnen Themenbereiche wurden jeweils abgestimmte Variationen der Zusammensetzung verwendet. In dieser Arbeit wurden zum einen ein Dissolver (VMA Gezmann, Dispermat CN10) im Labormaßstab und zum anderen ein Kneter (Inoue Ifg, Tri-Mix TX-15) der Arbeitsgruppe von Prof. Nirschl am Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik für die Herstellung von Material im größeren Maßstab von 5-10 kg pro Ansatz eingesetzt. Details zu den Mischprozessen mit Dissolver und Kneter sind im Anhang in Kapitel 7.1 beschrieben.

### **Primer-Schicht**

In Tabelle 2.1 sind die Zusammensetzungen für die Primer-Schicht PR und die verwendeten Anodenpasten mit höherem Bindergehalt PA1 und niedrigerem Bindergehalt PA2 gezeigt. Zur Bestimmung der Beschichtungsfenster bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung wurden Ersatzsysteme entwickelt und angepasst - hier PLV1 und PLV2 – die eine geringere Viskosität durch die Zugabe von Tensid bzw. ein wasserlösliches Polymer besitzen.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung der Primer-Schicht PR und der Anodenpasten PA1 und PA2 sowie der Ersatzsysteme PLV1 und PLV2 in Massenanteil (wt-%) der Trockenmasse für die Elektroden mit Primer-Schicht (siehe Untersuchungen in Kapitel 3).

wt-%	PR	PA1	PA2	PLV1	PLV2
Graphit	0,0	93,0	97,0	0,0	0,0
CB	33,2	1,4	1,0	0,0	0,0
CMC	33,5	1,9	1,0	0,0	0,0
SBR	33,3	3,7	1,0	0,0	0,0
Tensid	0,0	0,0	0,0	100	4,0
PVA	0,0	0,0	0,0	0,0	96,0
Feststoffgehalt in Paste	2,5 %	43 %	50 %	0,1	2,5
Mischprozedur		Dissolver			

Die Primer-Schicht PR besteht jeweils zu ca. einem Drittel aus CB, CMC und SBR. Die Ausgangsmaterialien werden mit Wasser als Lösungsmittel bei einem Feststoffgehalt von 2,5 wt-% zu einer Beschichtungspaste verarbeitet. Als Elektrodenschicht darüber wird eine Anode PA1 mit einem höheren Bindergehalt von CMC und SBR von zusammen 5,6 wt-% verwendet, welche als Referenz dient und zu guten mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode führt. Die ebenfalls dazu untersuchte Anodenpaste PA2 hingegen besitzt eine auf einen hohen Anteil von Aktivmaterial ausgelegte Rezeptur mit einem im Vergleich zur Referenz um 62,5 wt-% reduzierten Bindergehalt von nur 2,0 wt-%.

Das Ersatzsystem PLV1 besteht aus einer Mischung bestehend aus deionisiertem Wasser und einem Tensid (Octoxinol 9, Dow Triton X-100) zur Reduzierung der Oberflächenspannung. Die Paste PLV2 besteht wie PLV1 aus deionisiertem Wasser und einem Tensid, bei dem die Viskosität durch Zugabe von wasserlöslichem Polyvinylacetat (PVA Mowiol 4-88, Sigma-Aldrich) erhöht wurde.

## Simultane Mehrlagenbeschichtung

Für die gradierten Mehrlagenelektroden wurden die in Tabelle 3 gelisteten Rezepturen verwendet. Die Zusammensetzungen sind so gewählt, dass in Summe immer die gleichen Anteile der Materialien in der Mehrlagenelektrode verwendet wurden. Variiert wurde der SBR-Gehalt der Schichten von 0 % bis 7,5 %.

Tabelle 2.2: Zusammensetzung der Anodenpaste in Massenanteilen in der Trockenmasse für die gradierten Mehrlagenelektroden in Kapitel 4 und der Feststoffgehalt der wässrigen Paste

wt-%	MC2	MB2	MA	MB1	MC1
Graphit	96,5	94,2	93,0	91,8	89,4
CB	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3
CMC	2,0	1,9	1,9	1,9	1,8
SBR	0	2,5	3,7	5,0	7,5
Feststoffgehalt in Paste	44	43	43	43	42
Mischprozedur:			Knetter		

## Intermittierende Beschichtung

Bei der für die intermittierende Beschichtung in Kapitel 5 verwendeten Standardpaste IA handelt es sich um eine Anodenpaste, welche von der Zusammensetzung den Pasten PA1 in Tabelle 2.1 und MA Tabelle 2.2 gleicht. Diese wurde vollständig im Knetprozess mit der in Tabelle 2.3 gezeigten Zusammensetzung hergestellt. Die Pasten, die bei der Variation des Feststoffgehaltes in Kapitel 5.6 verwendet wurden, basieren auf der gleichen Zusammensetzung der Materialien, welche zuerst im Knetprozess mit 55 % Feststoffgehalt hergestellt wurden und anschließend im Dissolver auf 49 % und 43 % verdünnt wurden. Für die Anpassung der Viskosität bei gleichem



Feststoffgehalt wurden die Pasten CMC 1.0 bis CMC 2.5 hergestellt und dabei das Verhältnis aus CB:CMC:SBR konstant gehalten.

Tabelle 2.3: Zusammensetzung der Anodenpaste in Massenanteilen in der Trockenmasse für die intermittiert beschichteten Elektroden in Kapitel 5.

wt-%	IA	FS43	FS49	FS55	CMC 1.0	CMC 1.4	CMC 1.9	CMC 2.5
Graphit	93,0				96,0	95,0	93,0	91,0
CB	1,4	1,4	1,4	1,4	0,75	1,1	1,4	1,9
CMC	1,9	1,9	1,9	1,9	1,0	1,4	1,9	2,5
SBR	3,7	3,7	3,7	3,7	2,0	2,9	3,7	5,0
Feststoffgehalt in Paste	43	43	49	55	43	43	43	43
Mischprozedur:	Kneter	Kneter und Dissolver			Dissolver			

Der Mischprozess hat dabei einen maßgeblichen Einfluss auf die Größe und Verteilung des Leitrußes und damit auf die Eigenschaften der hergestellten Paste.<sup>27</sup>

## 2.2 Viskosität und Oberflächenspannung

Die Viskosität wurde mittels eines Platte-Platte-Rheometers (Anton Paar MCR 101) mit 25 mm Plattendurchmesser und 0,5 mm Plattenabstand bei Schergeschwindigkeiten von 0,01 bis 1.000 bzw. 5.000 s<sup>-1</sup> bestimmt. Die Pasten besitzen ein scherverdünnendes Verhalten mit nicht-linearem Zusammenhang aus Schergeschwindigkeit und Schubspannung. Zur Beschreibung für die Berechnung der Beschichtungsfenster wird der

Potenzansatz nach Ostwald und de Waele (auch Power-Law Ansatz genannt) verwendet.<sup>28</sup>

Die mit dem Platte-Platte Rheometer gemessene Schubspannung  $\tau$  ist für newtonische Flüssigkeiten gleich dem Produkt aus der Viskosität  $\eta$  und der angelegten Scherrate  $\dot{\gamma}$ :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Das scherverdünnende Verhalten wird im Potenzansatz mit dem Konsistenzfaktor  $\kappa$  und dem Fließindex  $n$  beschrieben:

$$\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

Durch Kombination der beiden Formeln (2.1) und (2.2) ergibt sich die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate und der Potenzparameter nach folgender Gleichung:

$$\eta = \kappa \cdot \dot{\gamma}^{1-n} \quad (2.3)$$

Die Oberflächenspannung wurde mit der Pendant Drop Methode bestimmt (Krüss, EasyDrop DSA20). Dabei wird die Kontur eines Tropfens mit einer Mikroskop Kamera aufgenommen und daraus das Tropfenvolumen berechnet. Aus der Dichtedifferenz zwischen Tropfen und Umgebung wird die Oberflächenspannung bestimmt.<sup>29</sup>

### **Primer-Schicht**

Die rheologischen Daten für die in Kapitel 3 untersuchten Materialsysteme sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Messbereich wird durch die Grenzen des verwendeten Messgerätes vorgegeben und beträgt 1 bis 50.000 s<sup>-1</sup> für niederviskose Materialien und 1 bis 1.000 s<sup>-1</sup> für hochviskose Materialien.

Die Materialien PR, PLV2 und PA1 zeigen ein scherverdünnendes Verhalten, während die Paste PA2 mit hohem Aktivmaterialanteil und wenig Additiven bei Scherraten von 10 bis 100 s<sup>-1</sup> einen leichten Anstieg der Viskosität zeigt.

Der für die Untersuchung relevante Scherratenbereich liegt zwischen  $1.515$  und  $75.758 \text{ s}^{-1}$ , welche bei der Schlitzdüsenbeschichtung den untersuchten Bereich mit Geschwindigkeiten von ca.  $10$  bis  $500 \text{ m min}^{-1}$  entspricht. Für die Beschreibung der Messdaten wurde ein Power-Law Ansatz für den Bereich von  $1.000$  bis  $100.000 \text{ s}^{-1}$  verwendet. Die „Power-Law“ Parameter für den in Formel 2.3 gezeigten Ansatz betragen für die Primer-Schicht  $\text{PR K} = 2,890 \text{ Pa s}$  und  $n = 0,462$ . Die Oberflächenspannung wurde mit  $69,38 \text{ mN m}^{-1}$  bestimmt.

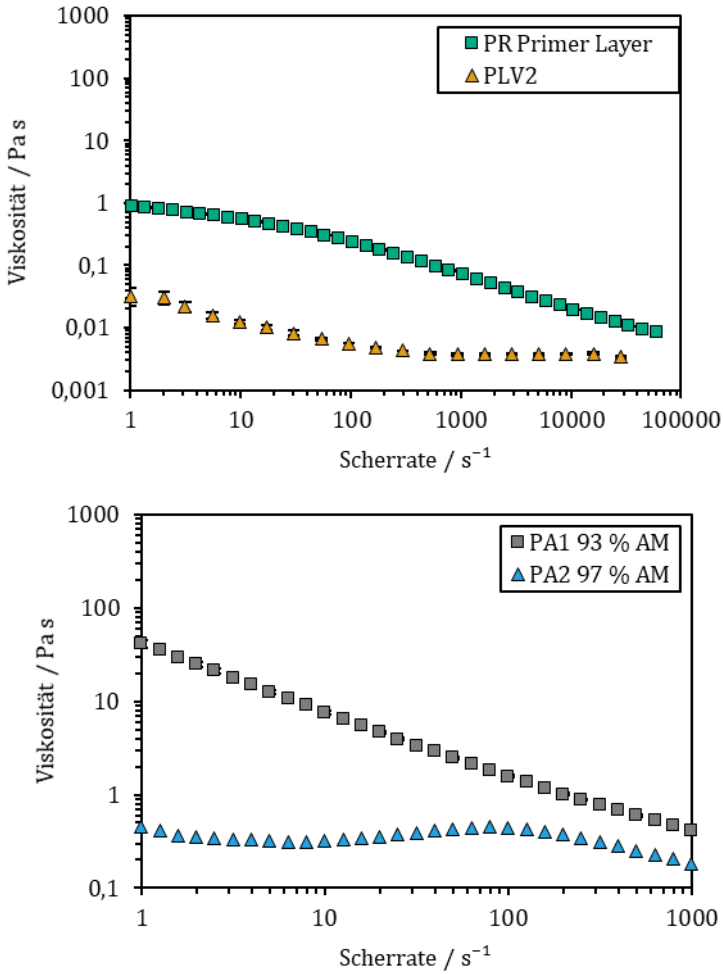


Abbildung 2.1: Rheologisches Verhalten der verschiedenen Primer-Pasten aus Tabelle 2.1 mit 93 wt-% (PA1) bzw. 97 wt-% (PA2) Aktivmaterialanteil im Feststoff.

## Simultane Mehrlagenbeschichtung

Die Pasten für die Mehrlagenbeschichtung unterscheiden sich durch unterschiedliche Anteile des SBR-Binders. Durch die Zugabe von SBR-Bindemitteldispersion im letzten Schritt bei gleicher Grundpaste wird diese unterschiedlich stark verdünnt, mit dem höchsten Feststoffgehalt bei niedrigstem SBR-Anteil. Die Viskositäten der Mehrlagenpasten sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

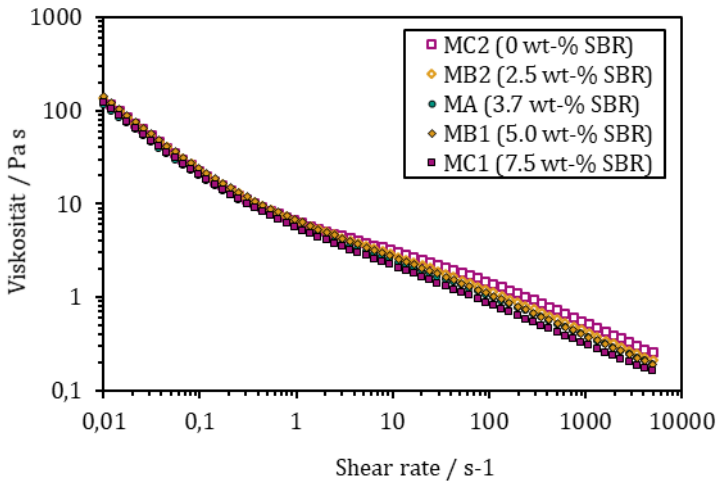


Abbildung 2.2: Rheologisches Verhalten der verschiedenen Anodenpasten der Mehrlagenbeschichtung in Abhängigkeit von der Scherrate.

Die einzelnen Pasten zeigen ein ähnliches scherverdünnendes Verhalten mit hoher Viskosität bei niedriger Scherrate. Bei der höchsten gemessenen Scherrate von 5.000 s-1 hat die Paste ohne SBR-Bindemittel (MC0) mit 0,26 Pa s die höchste Viskosität, die Paste mit dem höchsten SBR-Bindergehalt (MC1) mit 0,16 Pa s die geringste Viskosität. Dies ist auf die Verdünnung der Paste durch die mit etwa 30 wt-% Feststoffgehalt vorliegende SBR-Bindemitteldispersion und die Zugabe des im Latexbindemittel

enthaltenen Dispergiermittel zur Stabilisierung der Dispersion zurückzuführen. Die verwendeten Pasten zeigen ein gelartiges Verhalten und unterscheiden sich in ihrem Verhalten vom flüssigen Verhalten durch die sehr hohe Null-Scherviskosität. Die Oberflächenspannung wurde mittels Tropfenkontur gemessen und beträgt bei allen Pasten  $66 \text{ mN m}^{-1}$  und liegt trotz hohem Feststoffanteil nur leicht unterhalb dem Wert vom reinen Lösemittel Wasser.

### **Intermittierende Beschichtung**

Das rheologische Verhalten der Pasten, die für die intermittierende Beschichtung verwendet wurden, ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Als Referenzpaste dient die Paste IA. Die Pasten FS 43, FS 49 und FS 55 unterscheiden sich in der Viskosität bei kleinen Scherraten um jeweils eine Zehnerpotenz.

Die Pasten IA und FS 43 bestehen aus der gleichen Zusammensetzung und gleichem Feststoffgehalt und unterscheiden sich nur durch das Mischverfahren (siehe Tabelle 2.3) Die Paste IA, welche mittels eines Knetprozesses hergestellt wurde, zeigt eine deutlich höhere Viskosität als die Paste FS 43, welche zuerst mit 55 % Feststoffgehalt ebenfalls in einem Knetprozess hergestellt und anschließend auf 43% Feststoffgehalt in einem Dispergierschritt verdünnt wurde. Dies kann auf den unterschiedlichen Aufschluss des Leitrußes sowie abgescherte Schichten der Graphitpartikel zurückzuführen sein, welche die Partikelgrößenverteilung verändert und die Viskosität beeinflusst. Die Werte für Konsistenzfaktor und Fließindex des Potenzansatzes zur Beschreibung des rheologischen Verlaufs sind im Anhang in Tabelle 7.1 aufgeführt.

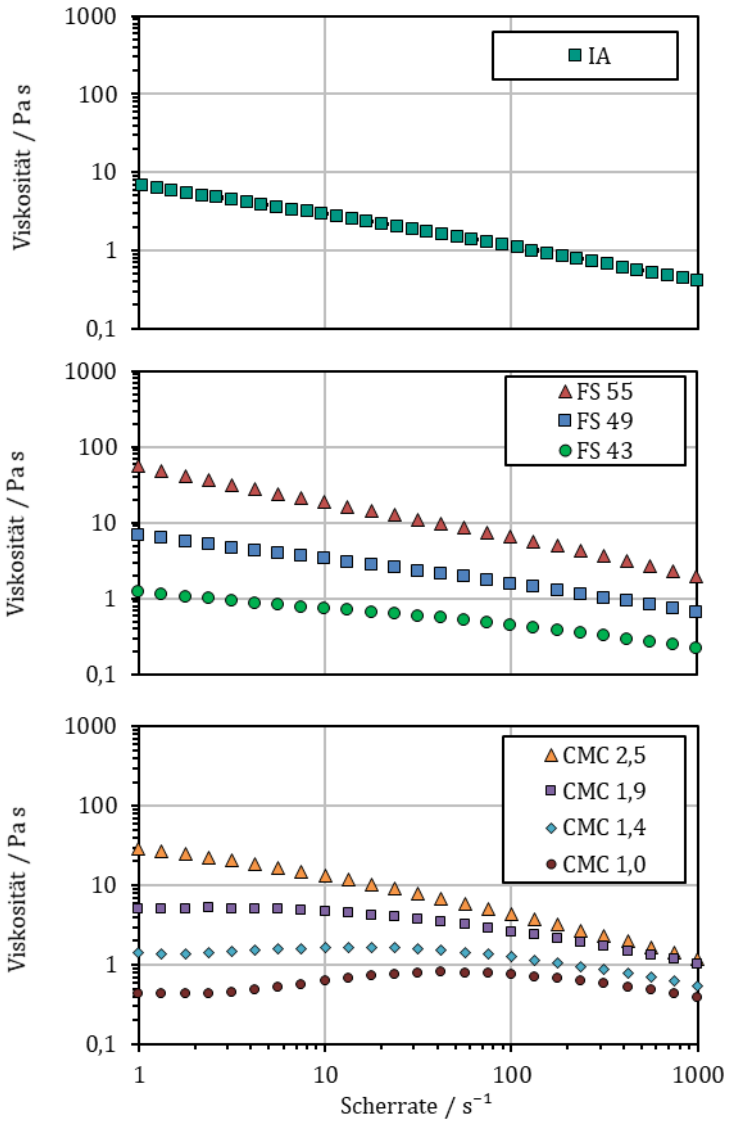


Abbildung 2.3: Rheologisches Verhalten der Pastenreihen IA, FS und CMC (siehe Tabelle 2.3). Ausgehend von der Standardzusammensetzung IA mit 43 wt-% Feststoff und 1,9 wt-% CMC wurde der Feststoff zwischen 43 und 55 wt-% variiert und der CMC-Gehalt zwischen 1,0 und 2,5 wt-%.

## 2.3 Schlitzdüsen

Die Aufgabe der Schlitzdüse besteht darin, eine Strömung im Rohr aus der Zuleitung von einer Pumpe in eine gleichmäßig verteilte homogene Strömung im Spalt zu überführen. Dazu sind innerhalb der Düse Verteilkammern, so genannte Verteilkavitäten angelegt, welche die Verteilung quer zur Beschichtungsrichtung mit möglichst geringem Druckverlust gewährleisten sollen. Den Verteilkavitäten nachgeschaltet sind enge Spalte quer zur Beschichtungsrichtung, welche dann mit einem höheren Druckverlust eine möglichst gleichmäßige Verteilung den Anforderungen entsprechend gewährleisten sollen. Die verwendeten Schlitzdüsen sind in Abbildung 2.4 gezeigt. Sie wurden von mir speziell für diese vorliegende Arbeit entworfen, strömungsmechanisch ausgelegt und wurden mit hoher Präzision gefertigt.



Abbildung 2.4: Schlitzdüsen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.



Der innere Aufbau der Schlitzdüsen mit den Verteilkavitäten und den Schlitzen ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Schlitzdüse 1 für Kapitel 3 und Schlitzdüse 3 für Kapitel 5 besitzen wie dargestellt eine primäre und eine sekundäre Verteilkavität. Die Mehrlagen-Schlitzdüse 2, welche in Kapitel 4.4.3 genauer dargestellt wird, ist mit einer einzelnen Verteilkavität je Lage ausgestattet. Die inneren Abmessungen der verwendeten Düsen sind Tabelle 2.4 zu entnehmen und wurden so in den Berechnungen der Stabilitätsfenster verwendet. Schlitzdüse 3 ist mit einer internen Membran ausgestattet, welche eine schnelle Umschaltung der Beschichtungszustände für die intermittierende Beschichtung ermöglicht. Für diese Anordnung wurde im Rahmen dieser Arbeit zwei Schutzrechte angemeldet.<sup>30,31</sup>

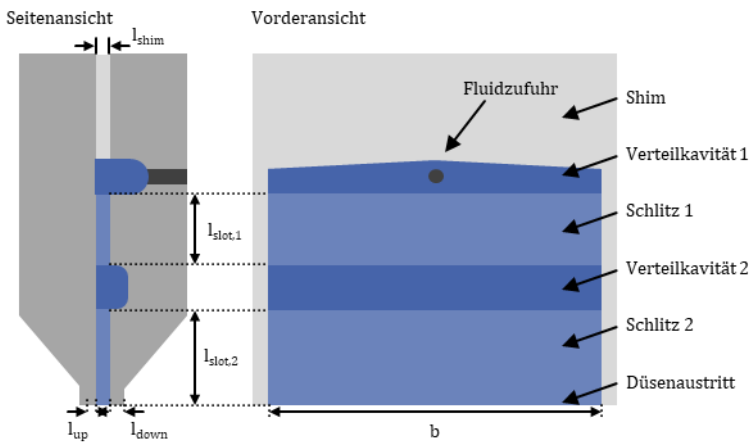


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des inneren Aufbaus der verwendeten Schlitzdüsen.

Tabelle 2.4: Übersicht der verwendeten Schlitzdüsen.

	Schlitzdüse 1	Schlitzdüse 2	Schlitzdüse 3
Lagen	Einlagig	Zweilagig	Einlagig

Besonderheit			Vakuumbbox	-	Intermittent
Schichtbreite	mm		150	60	60
<i>Innere Geometrie</i>					
Schlitz 1 Länge	mm	$l_{slot,1}$	29	25	20
Schlitz 2 Länge	mm	$l_{slot,2}$	18	-	20
Schlitzweite	mm	$l_{shim}$	0,1	0,5	0,5
<i>Lippengeometrie</i>					
Downstream	mm	$l_{down}$	0,6	1,0	0,4
Mitte	mm	$l_{mid}$	-	0,5	-
Upstream	mm	$l_{up}$	0,6	1,0	1,0

## 2.4 Development Coater (Hochgeschwindigkeitsbeschichtung auf Einzelwalze)

Die Verifizierung der Beschichtungsfenster erfolgt auf einem sog. Development Coater (DC), der ursprünglich von der Firma TSE Troller AG gebaut und für die Forschung und Entwicklung regelmäßig modifiziert und erweitert wurde. Die Schlitzdüse wird in diesem Aufbau tangential auf eine Hochpräzisions-Edelstahlwalze mit 350 mm Durchmesser ausgerichtet. Der Winkel, mit dem die Düse angebracht ist, beträgt  $30^\circ$  zur Horizontalen durch die Drehachse der Beschichtungswalze, der so genannten 8-Uhr Position. Diese Position bewirkt eine selbstständige Entlüftung des Schlitzgießers bei erstmaliger Befüllung und vermeidet eine Akkumulation von eventuell im Beschichtungsmaterial vorhandenen Luftblasen im Beschichtungssystem. Die Düse ist auf einem beweglichen Schlitten montiert und kann bis auf die geforderte Spaltweite präzise an die Walze herangefahren werden. Die Beschichtung erfolgt direkt auf die verchromte Oberfläche der Edelstahlwalze (siehe Abbildung 2.6).

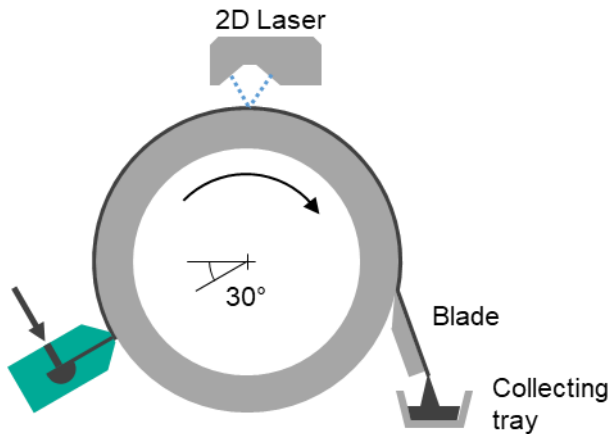


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Development Coaters. Die Beschichtung erfolgt dabei direkt auf eine rotierende Beschichtungswalze, ohne Verwendung einer Folie. Nach der Analyse mit einem 2D Laser wird die Schicht mit einer Rakel von der Walze entfernt.<sup>32</sup>

Die Beschichtungswalze wurde für die Versuche in dieser Arbeit erneuert und mit neuen Lagern ausgestattet. Die Rundlaufgenauigkeit der neu eingebauten speziellen „Hochpräzisionswalze“ mit 600 mm Durchmesser betrug nach Einbau auf der Antriebsseite  $\pm 2,5 \mu\text{m}$  und auf der gegenüber liegenden Seite  $\pm 1,5 \mu\text{m}$ . Es sind somit entsprechend kleine Spaltvariationen für die anstehenden Versuche gewährleistet.

Die applizierten Filme werden inline mittels zwei 2D-Triangulationslasern (Keyence LJ-V7060) vermessen, welche die jeweiligen Beschichtungsänder als dreidimensionale Topographie aufnehmen. Der Profilverlauf der Schicht in Beschichtungsrichtung mittig der Schlitzdüse wird punktförmig mit einem hochpräzisen, optischen, chromatisch-konfokalen Sensor (Precitec CHRcodile 2SE) erfasst. Die Erfassungsrate bei allen Sensoren beträgt 4.000 Hz, was eine Profilerfassung alle 0,025 mm (bei  $6 \text{ m min}^{-1}$ ) bis alle 0,417 mm (bei  $100 \text{ m min}^{-1}$ ) ermöglicht.

Nach der Inlinevermessung werden die Filme mit einem Rakelmesser von der Walze entfernt. Durch diese Vorgehensweise wird kein Substrathandling benötigt und es sind keine Limitierungen durch die Trocknerstrecke vorhanden. In dieser Arbeit wurden Beschichtungsgeschwindigkeiten von 6 bis 550 m/min untersucht, was den derzeitigen Stand der Technik abdeckt aber auch deutlich darüber hinaus geht. Die Zufuhr der Beschichtungspaste erfolgt mit einem eigens entwickelten Aufbau mit Kolbenspritzenpumpe, welche in Abbildung 2.7 dargestellt ist.

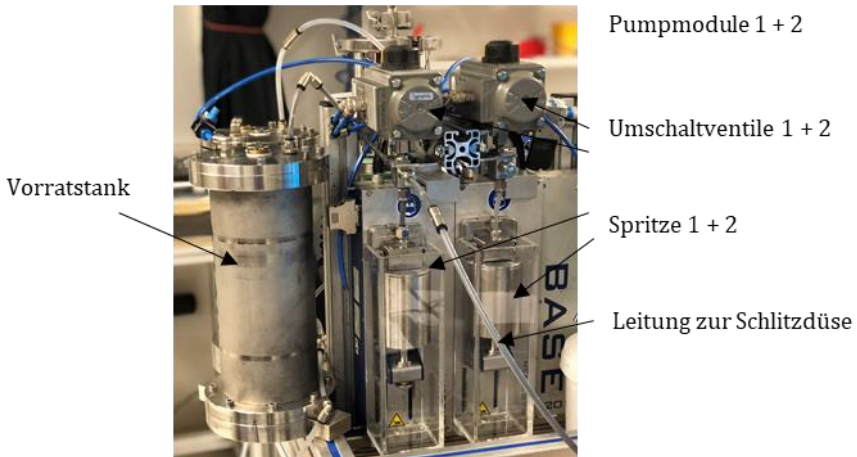


Abbildung 2.7: Fördermodul mit zwei Spritzenpumpmodulen.

Die beiden Pumpmodule können unabhängig voneinander oder kombiniert zur kontinuierlichen Förderung betrieben werden. Die Edelstahlspritzen werden aus einem oder zwei Vorratstanks automatisch befüllt. Für die Umschaltung zwischen Befüllung und Beschichtung werden die beiden pneumatisch betriebenen Umschaltventile verwendet. Durch den speziellen Aufbau der Spritzen und den Servoantrieb kann eine pulsationsfreie Förderung mit einem

vorab definierten Volumenstrom zwischen  $0,5$  und  $800 \text{ ml min}^{-1}$  pro Spritze gewährleistet werden.

Diese Förderstation wurde auch für die Beschichtung in der nachfolgend beschriebenen Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage sowie im Batch Coater verwendet. Für die Beschichtung von niederviskosen Materialien bei hohen Durchsätzen wurde der in Abbildung 2.7 gezeigte Vorratstank als Drucktank in Verbindung mit einem Coriolis-Durchflussmesser (Bronkhorst mini CORIFLOW M12) verwendet. Damit können Volumenströme bis  $3000 \text{ ml min}^{-1}$  erreicht werden.

## **2.5 Pilotanlage - Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Betrieb**

Zur Beschichtung von Substrat mit Elektrodenpaste wurde eine in der Arbeitsgruppe aufgebaute und speziell modifizierte Pilotanlage für die Rolle-zu-Rolle Beschichtung vom Typ Coatema BC43 verwendet. Die Anlage ist modular aufgebaut und besteht aus Abwickler, Substratreinigung und Substratvorbehandlung, Beschichtungsstation, zwei Trocknerzonen mit jeweils  $1 \text{ m}$  Länge, einem freien Bereich für individuelle Beschichtungs- und Messaufbauten sowie einem Aufwickler am Ende der Substratbahn. Im Rahmen dieser Arbeit wurden damit Beschichtungsgeschwindigkeiten zwischen  $0,5 \text{ m min}^{-1}$  und  $20 \text{ m min}^{-1}$  verwendet, was der maximalen mechanischen Bahngeschwindigkeit der Anlage entspricht.



Abbildung 2.8: Verwendete Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage. Die Beschichtungsanlage mit den einzelnen Modulen werden in der Arbeit von Wengeler im Detail dargestellt und beschrieben.<sup>33</sup>

## 2.6 Optische Analyse der Beschichtungsströmung an der Pilotanlage

Für die optische Analyse der Beschichtungsströmung zwischen Schlitzdüse und Substrat wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Versuchsstand aufgebaut und in der Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage (Abbildung 2.8) integriert. Dieser Aufbau ermöglicht die optische Bestimmung und Speicherung der Benetzungslinien während des Beschichtungsvorganges im Beschichtungsspalt. Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, befindet sich die Schlitzdüse in dieser Versuchsanordnung senkrecht von oben in 12-Uhr-Position auf eine plane Glasplatte ausgerichtet. Gegenüber wird von unten hinter einer dicken Glasscheibe der Beschichtungsspalt mit einer CMOS-Kamera mit Makroobjektiv (Nikon D5600) aufgenommen. Das Substrat selbst (d.h. die umlaufende Folie) muss hierbei optisch transparent sein, damit hindurch der Beschichtungsspalt beobachtet werden kann. Es wurde dafür eine

PET Folie (Polyethylenterephthalat) als Substrat mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  (Mitsubishi Hostaphan PET) ausgewählt. Zur Aufnahme der Draufsicht wird eine weitere CMOS-Kamera nach der Schlitzdüse angebracht. Zur optischen Unterscheidung der einzelnen Schichten bei mehrlagigen Beschichtungen ist eine der Schichten mit dem UV-aktiven Farbstoff DSBB (Disodium 4,4'-Bis(2-sulfonatostyryl)biphenyl, TCI Chemicals) als Marker versehen, welcher durch Aktivierung mit UV-Licht in blauem Farbton leuchtet. Der Aufbau ist Schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt.

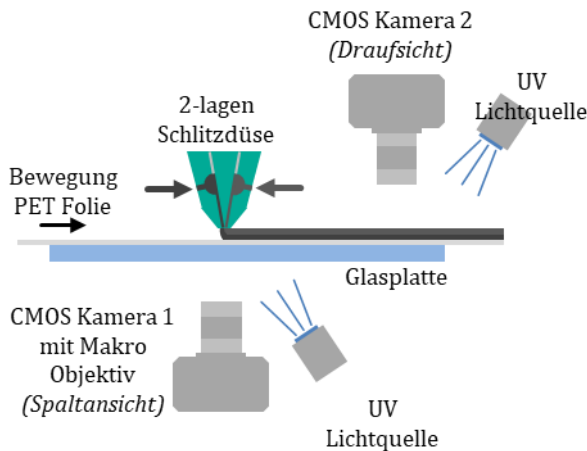


Abbildung 2.9: Beschichtungsaufbau zur Untersuchung der Beschichtungsstabilität und zur Charakterisierung des Beschichtungsfensters mit einer 2-lagigen Schlitzdüse und zwei CMOS-Sensoren und UV-Lichtquellen zur Filminspektion. Der Aufbau und die Ergebnisse sind von Diehm et.al. (2020) publiziert. <sup>34</sup>

Die Bahnführung für diesen Messaufbau erfolgt durch die Pilotanlage (siehe Abbildung 2.5) in einem Geschwindigkeitsbereich von 0,5 bis 20  $\text{m min}^{-1}$ . Für die Bestimmung der Prozessgrenzen im Beschichtungsfenster wird die Nassfilmdicke bei konstanter Geschwindigkeit erhöht, bis ein stabiler und fehlerfreier Film beobachtet wird.

## 2.7 Batch Coater – Beschichtung im Einzelblattverfahren

Für die Herstellung von Probeschichten wurde ein in Vorgängerarbeiten entwickelter so genannter „Batch Coater“ verwendet, bei dem die Beschichtung mittels Rakel oder Schlitzdüse auf eine flach liegende Folie mit etwa 90 cm Länge erfolgt. Die Folie wird über eine Vakuumnut auf einer Temperierplatte fixiert, die sich wiederum auf einer Linearführung befindet. Bei Verwendung einer Schlitzdüse wird diese senkrecht von oben in 12-Uhr-Position in einem Düsen Schlitten montiert. Für die Beschichtung wird die Temperierplatte mit der zu beschichtenden Folie mit Hilfe der Linearführung unter der Düse hinweg und anschließend in einen Trockner mit Schlitzdüsenfeld bewegt. Der in Vorgängerarbeiten sehr detailliert charakterisierte Trockner bietet genau bekannte, definierte und industriell relevante Trocknungsrandbedingungen durch eine genaue Regelung der Luftvolumenströme, des Wärmeübergangskoeffizienten, der Lufttemperatur und der daraus folgenden Trocknungsrate. Für eine gleichmäßige Trocknung wird das beheizte Substrat mit periodischen Bewegungen und einer Amplitude von mehreren Düsenabständen unter einem Schlitzdüsenfeld unter industriellen vergleichbaren Randbedingungen hin und her bewegt. Mit dem Aufbau wird eine isotherme Trocknung realisiert. Der genaue Aufbau der Anlage ist in den Arbeiten von Baunach (2016) und Jaiser (2016) im Detail erläutert und publiziert <sup>35–37</sup>

## 2.8 Messung der Haftkraft

Die Haftkraft von Beschichtung auf der Metallfolie ist sowohl für die Bestimmung der Verarbeitbarkeit der hergestellten Elektrode als auch der Vorgänge innerhalb der Batteriezelle von Interesse. Dadurch können die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Elektrodenstrukturen bestimmt und miteinander verglichen werden. Die Bestimmung der Adhäsionskraft zwischen Elektrode und Ableiterfolie wurde mit einem 90°-



Abzugstest durchgeführt. Dazu werden Streifen der Elektrode mit einer Breite von 30 mm mittels Klebefolie auf einer Metallgrundfläche befestigt. Mit einer Universalprüfmaschine (Ametek, TH50) wird die Ableiterfolie anschließend unter konstantem 90° Winkel abgezogen. Aus der gemessenen Kraft und der Probenbreite wird die zum Ablösen der Schicht benötigte Linienkraft bestimmt.

## **2.9 Messung der elektrischen Leitfähigkeit**

Die Leitfähigkeit wurde mit einer Durchgangsmessung bestimmt. Eine Probe wird zwischen zwei kreisförmige Kupferstempel mit 40 mm Durchmesser eingespannt und mit einer Kraft von 17,8 N verpresst. Die Probe wird zur Messung mit konstantem Strom beaufschlagt (E3633A, Agilent Technologies) und der Spannungsabfall über der Probe durch eine 4-Punkt-Messung (Multimeter 2700, Keyence) bestimmt und zur Leitfähigkeit umgerechnet. Die Leitfähigkeit beinhaltet dabei sowohl den Durchgangswiderstand als auch die Kontaktwiderstände zwischen Stempel und Probe.

## **2.10 Messung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit**

Die Messung elektrochemische Leistungsfähigkeit in Form von Zelltests gibt Aufschluss über die Auswirkungen der Elektrodenstruktur auf die Eigenschaften der späteren Batteriezelle. Durch die Ergebnisse soll in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich Parametervariationen und Hypothesen aus dieser Arbeit zur Verbesserung der Beschichtung positiv oder zumindest nicht negativ auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode auswirken. Für diese Analysen wurden die hergestellten Elektroden zu Vollzellen im Pouch-Format mit einer Größe von ca. 50 mm x 50 mm verbaut. Als Separator wurde ein keramik-beschichteter Non-Woven Separator (Separion S240P30) gewählt. Der verwendete Elektrolyt besteht aus einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (EC:DMC 1:1) zu gleichen Anteilen mit 1-molarem

Anteil Leitsalz Lithium-hexafluorophosphat (LiPF<sub>4</sub>) und 3 % Venylencarbonat (VC).

Zur Formierung wurden zwei Zyklen mit 0,05C durchgeführt. Die Zyklisierung erfolgte zwischen 3 V und 4,2 V mit einer C-Rate zwischen 0,5C und 3C mit symmetrischen Lade- und Entladegeschwindigkeiten und konstantem Strom (CC) im Leistungstest. Für die Langzeitstabilität wurden die Zellen mit einer Laderate von 2C und anschließender konstanter Spannung (CCCV) bei 4,2 V bis zu einem Absinken des Ladestroms auf 0,05C geladen. Anschließend wurden die Zellen mit 3C entladen. Jeder hundertste Zyklus erfolgte mit reduzierter Lade- und Entladegeschwindigkeit von 1C für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Leistungstests. Die verwendeten Kathodenzusammensetzungen und Flächenbelastungen sind bei den entsprechenden Ergebnissen in den Kapiteln 3 und 4 genannt.

## 3 Primer Schicht

In diesem Kapitel steht die Überprüfung der Hypothese im Vordergrund, dass die Batterieelektroden durch Vorbehandlung der Ableiterfolien durch Beschichtung einer Primer Schicht verbessert werden können. Dazu wurde das Schlitzdüsenverfahren für die Beschichtung nur weniger hundert Nanometer dicker Trockenschichten hin zu sehr hohen Geschwindigkeiten von mehreren hundert Meter pro Minute untersucht. Nach dem Stand der Technik und Stand des Wissen stellt dies eine sehr große Herausforderung dar. Die in dieser Arbeit erfolgreich realisierten und untersuchten hohen Geschwindigkeiten bei gleichzeitigen hohen Kapillarzahlen wurden bislang noch nicht in der Literatur gezeigt. Dafür wurde eine spezielle Apparatur zur Stabilisierung der Schlitzdüsenbeschichtung entwickelt und anhand der Ergebnisse das Modell zur Beschreibung der Grenzen weiterentwickelt.

Die mit den Primerschichten hergestellten fertigen Elektroden werden hinsichtlich der mechanischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht und mit Elektroden ohne Primer Schicht verglichen.

### 3.1 Anforderungen / Motivation

Viele Forschungsaktivitäten im Bereich Lithium-Ionen-Batterieelektroden zielen darauf ab, hohe Leistungsdichten mit geringen Produktionskosten zu kombinieren. Ein Mittel dies zu erreichen ist es, das Verhältnis von aktiven zu inaktiven Bestandteilen zu erhöhen. Eine Reduzierung der inaktiven Bestandteile wie z. B. Bindemittel oder Leitadditive ist nicht ohne weiteres möglich, da dies oft mit einer unzulässigen Verschlechterung der Elektrodeneigenschaften einhergeht. Insbesondere die Adhäsionskräfte der Aktivmaterialien an der Metallfolie, sowie die ionische und die elektrische Leitfähigkeit werden von der Zusammensetzung stark beeinflusst.<sup>23,38–42</sup> Bei graphitbasierten Anoden ist die elektrische Leitfähigkeit oft nicht limitierend. Zur Lösung des Problems der unzureichenden Adhäsionskraft bei stark

reduziertem Bindergehalt wird in diesem Kapitel ein Mehrlagen-Konzept mit einer sehr dünnen Primer-Schicht untersucht. Dafür wird diese als Funktionsschicht mit einer Dicke von wenigen hundert Nanometern auf die Metallfolie aufgebracht, um an der Grenzfläche für eine bessere mechanische Haftung zu sorgen (siehe Abbildung 3.1).

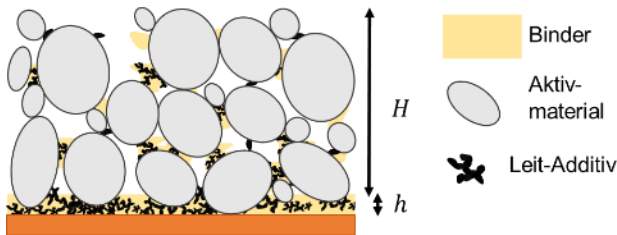


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung mit dem Verhältnis der dünnen Primerschicht der Dicke  $h$  und der Elektrode der Dicke  $H$ . Die Ergebnisse wurden in Diehm et. al. 2020 veröffentlicht.<sup>43</sup>

## 3.2 Stand des Wissens

Einige wenige Arbeiten haben sich bereits mit den Eigenschaften von Primer-Schichten für Batterieelektroden beschäftigt. Doberdo et. al konnten zeigen, dass ein Primer bei wässriger NMC-Kathodenbeschichtung als Schutzschicht für die Aluminiumfolie dienen und diese vor Korrosion schützen kann.<sup>44</sup> Ebenfalls auf Kathodenseite wurde von Li et al. eine kohlenstoffhaltige Primer-Schicht bei Lithium-Schwefel-Batterien verwendet. Es zeigten sich Verbesserungen der Haftkraft und der elektrischen Leitfähigkeit, welche in besseren Zelleistungen resultierten.<sup>45</sup> Bei einer weiteren Arbeit wurde im Fall von LiFEPO<sub>4</sub>-Kathoden mit Primer auf Aluminiumfolie eine Reduzierung der Additive in der aktiven Schicht erreicht.<sup>46</sup> Auf Anodenseite wurde eine Graphen-Polyvinylidenfluorid Primer-Schicht in Verbindung mit

Graphitanoden verwendet, welche die Adhäsion, elektrische Leitfähigkeit und die Zelleistung verbesserte.<sup>47</sup>

In dieser Arbeit soll eine Primer-Beschichtung auf Basis von kostengünstigen und weit verbreiteten Materialien wie Leitruß und Leitgraphit in Verbindung mit einem wässrigen Latex-Bindersystem entwickelt und verwendet werden.

### 3.3 Versuchsaufbau mit Unterdruckkammer

Die experimentelle Validierung erfolgt auf dem in Kapitel 2.4 dargestellten Development Coater, welcher im Rahmen dieser Arbeit mit einer speziellen Kammer erweitert wurde, mit der ein Unterdruck auf einer Seite des Beschichtungsspalt es erzeugt werden kann. Diese Unterdruckkammer, im Englischen auch als Vakuumbox bezeichnet, befindet sich auf der Upstream-Seite der Schlitzdüse, auf welcher das unbeschichtete Substrat zugeführt wird. Die Vorrichtung dient dazu, einen über die Beschichtungsbreite konstant anliegenden Unterdruck an dem Luft-verdrängenden Meniskus zu erzeugen und diesen somit zu stabilisieren. Die genaue Funktionsweise ist nachfolgend in Kapitel 3.4 und Abbildung 3.4 dargestellt und erläutert. Die Unterdruckkammer wurde für eine stabilere Druckverteilung als Zweikammersystem ausgelegt. Die hintere Kammer wirkt direkt auf den Beschichtungsmeniskus und soll einen konstanten Unterdruck gewährleisten. Die Unterdruckkammer ist mit einem Seitenkanalverdichter verbunden, durch welchen die Luft absaugt wird. Die Messung des Unterdruckes in der Unterdruckkammer erfolgt durch einen Drucksensor mit Messbereich  $\pm 70$  mbar mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 0,05$  %FS (Omega PX409). Der Unterdruck wird durch ein Reduktionsventil in der Absaugleitung vor dem Seitenkanalverdichter eingestellt. Die an die Schlitzdüse montierte Unterdruckkammer ist in Abbildung 3.2 dargestellt.



Abbildung 3.2: Aufbau der Unterdruckkammer mit einem Zweikammer-Unterdruck-System.

Der komplette Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Beschichtung erfolgt auf die rotierende Beschichtungswalze (1). Für die Fluidförderung wird ein unter Druck stehender Tank mit einem Coriolis Durchflussmesser (Bronkhorst Cori-Flow M15, Niederlande) verbunden. Die Schlitzdüse (3) mit montierter Unterdruckkammer (4) ist auf die Beschichtungswalze in 8-Uhr-Position ausgerichtet. Der Nassfilm wird mittels Profilsensor (5) vermessen und anschließend durch ein Rakelmesser (6) wieder von der Beschichtungswalze entfernt.

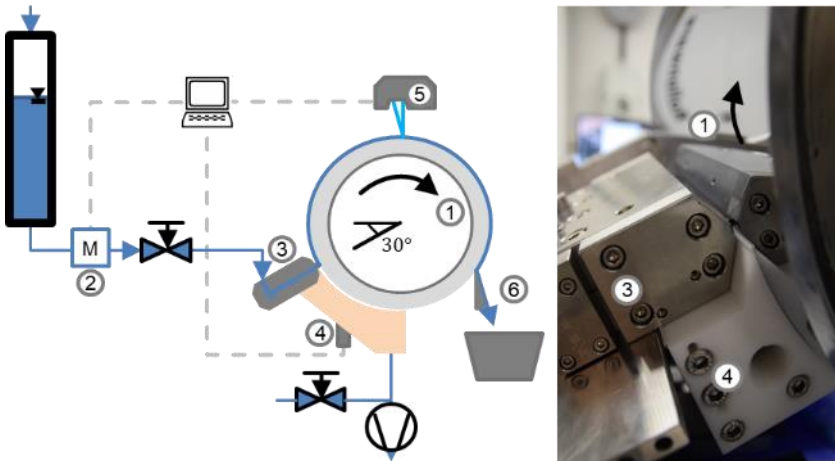


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Testumgebung (links) und Bild der montierten Unterdruckkammer (rechts).<sup>43</sup>

### 3.4 Stabilität und Prozessfenster

Eine dünne Primer-Schicht sollte, um diesen zusätzlichen Prozessschritt wirtschaftlich zu machen, durch hohe Durchsätze mit niedrigen spezifischen Kosten hergestellt werden. Wie bei anderen Beschichtungs- und Druckverfahren müssen die Prozessparameter für eine präzise und fehlerfreie Schlitzdüsenbeschichtung genau kontrolliert werden, damit Beschichtungsfehler wie Luftblasen, regelmäßige Längsstreifen und Querstreifen verhindert werden.<sup>48,49</sup> Die Berechnung und Vorhersage der Beschichtungsstabilität in Form eines Prozessfensters ist ein geeignetes Werkzeug dafür. Hin zu dünnen Beschichtungen treten die zwei wichtigsten Fehlerkriterien auf, welche unabhängig voneinander betrachtet werden müssen:<sup>50,51</sup>

Dies ist zum einen das so genannte *Air Entrainment*, ein Eintrag von Luft in die Beschichtung in Form von Blasen oder Streifen, welcher durch eine Instabilität der dynamischen Kontaktlinie von Beschichtungspaste und

Substrat hervorgerufen wird (siehe Abbildung 3.4, links). Zur Stabilisierung der dynamischen Kontaktlinie kann an die Upstream-Lippe ein Unterdruck angelegt werden.<sup>49,52</sup> Durch den Unterdruck wird die benetzende Beschichtungspaste entgegen der Beschichtungsrichtung unter die Upstream-Lippe gezogen, was einen Lufteintrag verhindert.

Zum anderen wird das Prozessfenster durch das **Low-Flow Limit** begrenzt, bei dem Instabilitäten des filmgebenden Meniskus zu regelmäßigen Streifen längs der Beschichtung führen (siehe Abbildung 3.4, rechts). Die Grenzen des Prozessfensters können mit Hilfe des so genannten Viskokapillar-Modells durch einfacher ermittelbare Prozess- und Materialkennzahlen beschrieben werden.

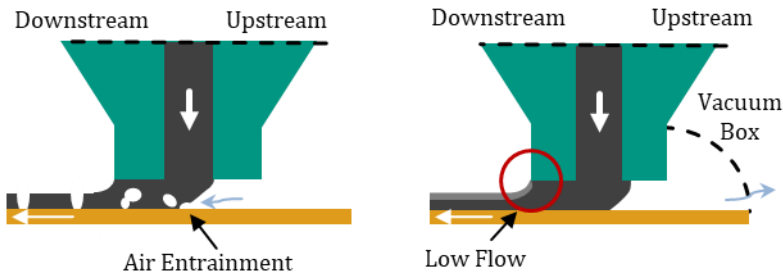


Abbildung 3.4: Stabilitätsgrenzen bei der Schlitzdüsenbeschichtung mit Air-Entrainment und Swelling aus Diehm et. al 2020.<sup>43</sup>

Beispiele für das Beschichtungsbild von fehlerfreier und fehlerbehafteter Beschichtung sind in Abbildung 3.5 gezeigt.



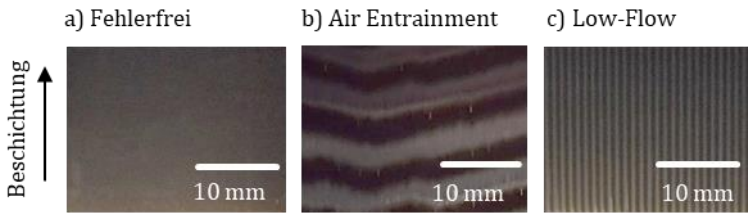


Abbildung 3.5: Beschichtungsbild bei fehlerfreier Beschichtung (a), Lufteintrag durch Air Entrainment mit Querstreifen (b) sowie Längsstreifen, hervorgerufen durch Unterschreiten des Low-Flow Limits (c).

In den folgenden Unterkapiteln werden die Berechnungsgrundlagen für die Prozessgrenzen der einzelnen Fehlerkriterien hergeleitet und beschrieben.

### Air Entrainment

Die Strömung zwischen Düsenlippen und Substrat wird vereinfacht eindimensional betrachtet und durch Bilanzierung der einzelnen Druckdifferenzen unterhalb der Schlitzdüse zwischen  $P_D$  und  $P_U$  aufgestellt.<sup>29,50,53-55</sup> Die relevanten Parameter sind schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt.

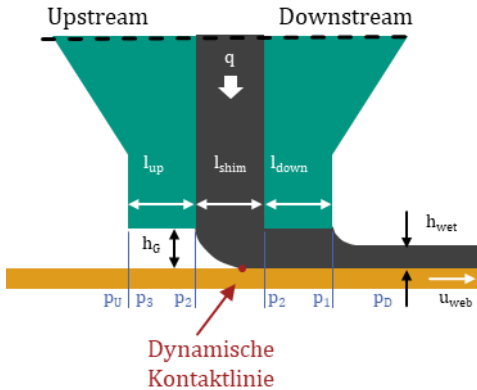


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Schnittes des Beschichtungspaltes mit allen für die Berechnung der Stabilität relevanten Parametern.

Bei dem Viskokapillar-Modell werden die viskosen Kräfte (d.h. die Druckverluste) und die kapillaren Kräfte im Rahmen einer Druckbilanz im Beschichtungspalt betrachtet. Die Druckdifferenz  $\Delta p_{bead}$  zwischen Upstream- und Downstream-Seite der Schlitzdüse ist die Summe der Druckdifferenzen der Einzelabschnitte (siehe Gleichung (3.1)).

$$\begin{aligned}
 \Delta p_{bead} &= p_D - p_U \\
 &= (p_D - p_1) + (p_1 - p_2) + (p_2 - p_3) \\
 &\quad + (p_3 - p_U)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Der Druckverlust am filmgebenden Meniskus lässt sich aufbauend auf den Arbeiten von Ruschak sowie Landau und Levich als Funktion von Schichtdicke, Beschichtungsgeschwindigkeit und Pasteneigenschaften nach Gleichung (3.2) beschreiben.<sup>53,56</sup> Die Kapillarzahl  $Ca$  (Gl. (3.3) Abbildung 3.3) gibt das Verhältnis der viskosen Spannungen aus Viskosität  $\eta$  und Bandgeschwindigkeit  $u_{web}$  zu der Oberflächenspannung  $\sigma$  an.

$$p_D - p_1 = 1,34 Ca^{\frac{2}{3}} \frac{\sigma}{h_{wet}} \quad (3.2)$$

$$Ca = \frac{\eta \cdot u_{web}}{\sigma} \quad (3.3)$$

Unterhalb der Düsenlippen bildet sich eine Strömung aus, welche zusammengesetzt ist aus einer Couette-Strömung sowie einer Poiseuille-Strömung. Die Couette-Strömung wird durch die Scherung des Spaltes zwischen dem bewegten Substrat auf der einen Seite und den fest stehenden Düsenlippen auf der anderen Seite hervorgerufen. Der Poiseuille-Anteil der Strömung ist druckdifferenzgetrieben, wenn der Flüssigkeitszufluss durch die Schlitzdüse größer oder kleiner als die ausgebildete Couette-Strömung ist und wird. Die gesamte Gleichung für scherverdünnende Medien mit Verwendung des Potenzgesetzes wurde mit Hilfe von numerischen Integrationsverfahren von Lee et. al. hergeleitet.<sup>57</sup>

Der Druckverlust auf der Downstream-Seite wird beschrieben durch:

$$p_1 - p_2 = l_{down} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \cdot \frac{(2 \cdot h_{wet} - h_{gap})^n}{h_{gap}^{(2n+1)}} \cdot u_{web}^n \quad (3.4)$$

Für die Upstream-Seite gilt:

$$p_2 - p_3 = l_{up} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \cdot \frac{1}{h_{gap}^{(n+1)}} \cdot u_{web}^n \quad (3.5)$$

Für den Druckverlust am Upstream-Meniskus wird vereinfacht das Verhältnis der Oberflächenspannung  $\sigma$  zum Radius des Gas-Flüssigkeits-Interfaces  $h_{gap}/2$  beschrieben: <sup>53,55</sup>

$$p_3 - p_U = \pm \frac{2\sigma}{h_{gap}} \quad (3.6)$$

Das Vorzeichen wird durch die Form des Meniskus (konvex oder konkav) bestimmt. <sup>29,55</sup>

Als Kombination der Gleichungen (3.1) bis (3.6) lässt sich der Druckverlust im Beschichtungsspalt nach den folgenden beiden Fallunterscheidungen für das Verhältnis aus dem Spaltabstand  $h_{gap}$  und der Nassfilmdicke  $h_{wet}$  in den beiden Gleichungen darstellen:

Fall 1:  $2 \cdot h_{wet} < h_{gap}$ :

$$\begin{aligned} \Delta p_{bead} = 1.34 \cdot & \left( \frac{\kappa \cdot u_{web}^n}{\sigma \cdot h_{gap}^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\sigma}{h_{wet}} \\ & + l_{down} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \\ & \cdot \frac{(h_{gap} - 2 \cdot h_{wet})^n}{h_{gap}^{(2n+1)}} \cdot u_{web}^n \\ & - \frac{2 \cdot \sigma}{h_{gap}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Fall 2:  $2 \cdot h_{wet} > h_{gap}$ :

$$\begin{aligned}
\Delta p_{bead} = 1.34 \cdot & \left( \frac{\kappa \cdot u_{web}^n}{\sigma \cdot h_{gap}^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\sigma}{h_{wet}} - l_{down} \cdot \kappa \\
& \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \cdot \frac{(2 \cdot h_{wet} - h_{gap})^n}{h_{gap}^{(2n+1)}} \\
& \cdot u_{web}^n \\
& - \frac{2 \cdot \sigma}{h_{gap}}
\end{aligned} \quad (3.8)$$

Wenn keine Unterdruckkammer verwendet wird, liegen auf beiden Seiten der Schlitzdüse Umgebungsbedingungen an. Die Druckdifferenz im Beschichtungsspalt muss daher Null sein und es gilt die Schließbedingung:

$$\Delta p_{bead} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.9)$$

Die minimale Nassfilmdicke lässt sich aus den Gleichungen(3.6) bis (3.9) iterativ für gegebene Material- und Prozessparameter bestimmen. Für den Fall  $u_{web} \rightarrow \infty$  wird der Druckverlust im Downstream-Spalt nach Gleichung (3.4) dominant. Vereinfacht wird der damit beschriebene Druckverlust im Beschichtungsspalt mit der Bedingung (3.9) gleichgesetzt und diese ist erfüllt für:

$$h_{gap} - 2 \cdot h_{wet} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.10)$$

Die Berechnung der minimalen Nassfilmdicke für Air Entrainment ohne Unterdruckkammer ist somit für den Fall  $h_{wet} = \frac{1}{2} h_{gap}$  erfüllt. Die minimale Nassfilmdicke bei hohen Geschwindigkeiten ohne Unterdruckkammer nähert sich daher der halben Spaltweite an.

Durch Absaugung der Luft auf der Upstream-Seite durch eine Unterdruckkammer wird ein Unterdruck erzeugt, welcher zu einem Benetzen der Upstreamlippe mit Beschichtungspaste entgegen der Beschichtungsrichtung führt. Dadurch wird ein Lufteintrag in den Film verhindert und niedrigere minimale Nassfilmdicken werden ermöglicht. Die erzeugte Druckdifferenz  $\Delta p_{bead}$  (Gl. (3.9)) liegt typischerweise zwischen 1 und 100 mbar.

### Low-Flow

Das Low-Flow Limit beschreibt Instabilitäten des Downstream-Meniskus, welche zu regelmäßigen Längsstreifen in der Beschichtung führen (Siehe Beispiel in Abbildung 3.5, rechts). Dieses Limit wird ebenfalls über das Viskokapillar-Modell beschrieben.<sup>50,53,58</sup> Diese Berechnung ist allerdings nur gültig für niedrige Kapillarzahlen. Der minimale Volumenstrom und somit die minimale Nassfilmdicke werden durch den maximal möglichen Druckgradienten am Downstream-Meniskus bestimmt. Der Druckverlust am Radius wird näherungsweise als Verhältnis von Oberflächenspannung des Fluids zum Radius der Gas-Flüssig-Phasengrenze beschrieben.

$$p_D - p_1 = \frac{2 \cdot \sigma}{R} \quad (3.11)$$

Diese Druckdifferenz, welche durch den Meniskus hervorgerufen wird, ist bei dem kleinsten möglichen Radius am größten. Der kleinste Radius tritt auf bei einem kreisförmigen Meniskus, welcher im Beschichtungsspalt den Abstand zwischen Nassfilmdicke  $h_{wet}$  und der Spaltweite  $h_{gap}$  in einem Halbkreis überbrückt. Der Radius dieses Meniskus ist somit gegeben durch:

$$R = \frac{h_{gap} - h_{wet}}{2} \quad (3.12)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (3.11) und (3.12) für den maximalen Druckverlust mit der Gleichung (3.2), welche den Druckverlust abhängig von

Kapillarzahl, Oberflächenspannung und Nassfilmdicke beschreibt, ergibt sich als Gleichung für das Low-Flow Limit:

$$Ca_{LFL} = 0,65 \left( \frac{2}{G^* - 1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.13)$$

mit dem dimensionslosen Spalt, welcher gegeben ist durch:

$$G^* = \frac{h_{gap}}{h_{wet}} \quad (3.14)$$

### Erweitertes Beschichtungsfenster - Extended Coating Window

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung eines bislang in der Literatur noch nicht ausreichend beachteter Bereich zur Erzeugung eines weiteren stabilen Beschichtungsbereichs bei sehr hohen Prozessgeschwindigkeiten. Der als erweitertes Beschichtungsfenster (Eng.: „Extended Coating Window“) bezeichnete Bereich soll die Stabilitätsgrenzen von Beschichtungen bei hohen Kapillarzahlen beschreiben, welche bei hohen Geschwindigkeiten zu einem zusätzlichen stabilen Beschichtungsbereich führt. Die Stabilität kann nicht durch die Betrachtung des Viskokapillarmodells beschrieben oder vorhergesagt werden. Diese obere Prozessgrenze wurde von Carvalho und Khesghi (2000) bei newtonschen Modellstoffsystemen mit Viskositäten zwischen 13 und 75 mPa s beschrieben und durch folgenden Zusammenhang beschrieben: <sup>58</sup>

$$\frac{h_{gap}}{h_{wet,min}} \sim u_{web}^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

In der vorliegenden Arbeit wird diese Stabilitätsgrenze in einem dafür neu formulierten Modell für ein erweitertes Beschichtungsfenster Modell beschrieben. Dabei wird die minimale Nassfilmdicke  $h_{wet\_ecw}$ , bei welcher ein

stabiler Prozessbereich erwartet wird, in diesem neuen Modell als Produkt aus einem konstanten Parameter  $\kappa_{ecw}$  und der invertierten Wurzel der Beschichtungsgeschwindigkeit  $u_{web}^{-\frac{1}{2}}$  eingeführt:

$$h_{wet,min} = \kappa_{ecw} \cdot u_{web}^{-\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

Hierbei wird auch die These aufgestellt und formuliert, dass es sich bei dem Parameter  $\kappa_{ecw}$  um einen zunächst konstanten Faktor handelt, der unabhängig von der Spaltweite ist (vgl. Gl. (3.15) und auch für alle in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsmaterialien und Prozessparameter gilt. Diese These konnte mit umfangreichen experimentellen Daten validiert werden, die Ergebnisse werden im nachfolgenden Kapitel 3.5 im Detail beschrieben.

Das komplette resultierende Prozessfenster für eine Beschichtung der hier untersuchten niedrigviskosen Primer-Schichten, besteht aus einer Kombination der oben genannten Stabilitätsgrenzen. Für eine gegebene Beschichtungsgeschwindigkeit ist im Prozessfenster daher jeweils der Versagensmechanismus relevant, welcher bei der höherer Schichtdicke auftritt.

## 3.5 Experimentelle Validierung der Prozessfenster

Zur Validierung des Prozessfensters und der Annahmen im Modell wurde dieses mit experimentellen Werten überprüft. Dafür wurde der in Kapitel 3.3 beschriebene Versuchsaufbau verwendet. Die Zusammensetzungen der verwendeten Beschichtungspasten sind in Kapitel 2.1 ersichtlich. Die bei der experimentellen Validierung beobachteten Beschichtungsfehler für den defektbehafteten Bereich sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Das Fehlerbild der Beschichtungsdefekte bei Air Entrainment zeigt breitere Streifen quer zur Beschichtungsrichtung, während bei Erreichen des Low-Flow Limits sehr



schmale Streifen mit gleichem Abstand längs der Beschichtungsrichtung auftreten.

Die Einordnung der experimentellen Prozessfenster in einen stabilen Bereich ohne Defekte sowie einen instabilen Bereich mit Defekten erfolgt durch optische Analyse des Beschichtungsbildes. Die Grenze entspricht dem Prozesspunkt mit der geringsten Nassfilmdicke, welcher keine Beschichtungsfehler aufweist.

Die in Abbildung 3.7 dargestellten experimentellen Grenzen werden bei der Beschichtung ohne Unterdruckkammer (A) mit der Berechnung der Grenze für „Air Entrainment“ (AE Modell) und bei Beschichtung mit Unterdruckkammer (B) mit den Berechnungen der Grenzen für das „Low-Flow Limit“ (LF Modell) sowie dem hier erstellten und verwendeten „Extended Coating Window“ (ECW Modell) verglichen. Die Grenze des Beschichtungsfenster ergibt sich aus der resultierenden Linie der beiden Fehlermechanismen, ausgehend von hoher zu niedriger Nassfilmdicke mit dem Auftreten des ersten Fehlers eines der beiden Kriterien.

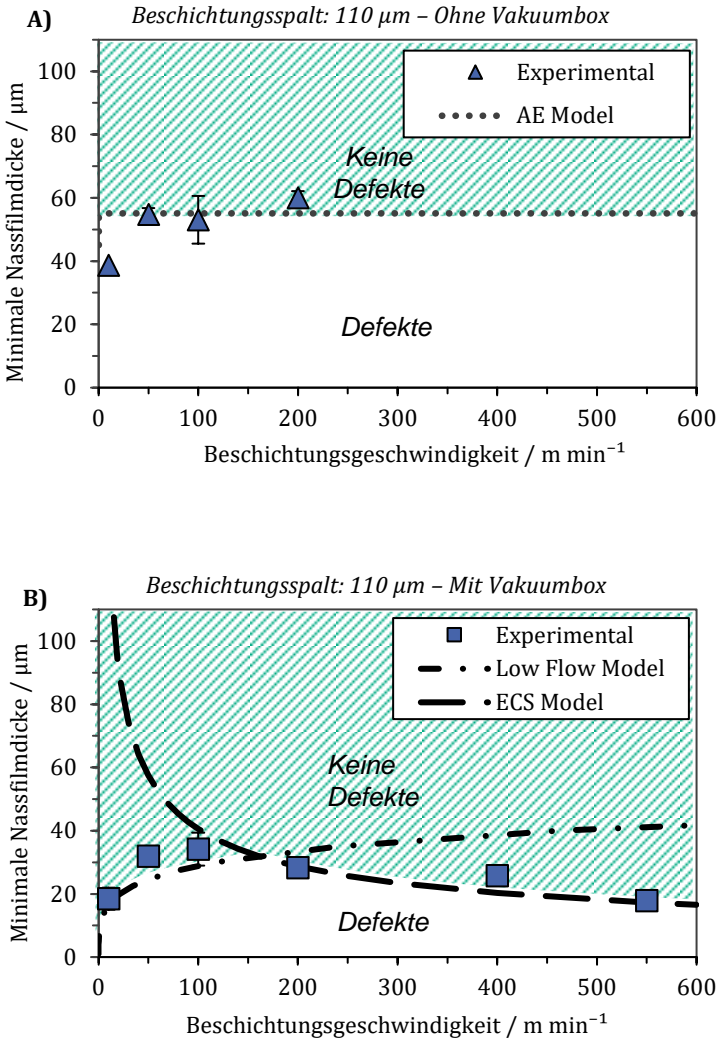


Abbildung 3.7: Experimentelle Validierung und berechneten minimalen Nassfilmdicke nach dem AE (Air Entrainment) Modell dem LF (Low Flow) Modell und dem neuen ECS (Extended Coating Window) Modell für die Beschichtung ohne Unterdruckkammer (A) und mit Unterdruckkammer (B). Als Materialsystem wurde das Primer System PR aus Kapitel 2.1 verwendet.

Bei der Beschichtung ohne Unterdruckkammer in Abbildung 3.7 A steigt die berechnete minimale Nassfilmdicke sehr steil an und erreicht das in Kapitel 3.4 vorhergesagte Plateau mit  $55,1 \mu\text{m}$ . Dies entspricht damit fast genau der halben Spaltweite ( $110 \mu\text{m}$ ), welche vereinfacht aus Formel (3.7) bzw. (3.8) durch Vernachlässigung der Kapillarkräfte am Downstream-Spalt prognostiziert werden kann. Diese Annahme, dass die Kapillarkräfte im Vergleich zu den hohen viskosen Kräfte vernachlässigt werden kann, kann durch die nur geringe Abweichung in diesem Anwendungsfall bestätigt werden. Die Messwerte für die minimale Nassfilmdicke liegen mit geringen Abweichungen auf der Höhe der berechneten Werte.

Bei der Erzeugung eines Unterdruckes in der Unterdruckkammer werden die in Abbildung 3.7 B gezeigten Versagenslimits LF (Low-Flow) und ECW (Extended Coating Window) dominant. Bei Beschichtungsgeschwindigkeiten bis  $150 \text{ m min}^{-1}$  ist die Grenze nach dem Low-Flow-Modell dominant, aber darüber hinaus verringert sich die minimale Nassfilmdicke wieder und das hier gezeigte „Extended Coating Window“ wird dominant. Die experimentellen Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals bei Geschwindigkeiten auch über  $100 \text{ m/min}$  durchgeführt wurden, geben das Verhalten hin zu hohen Geschwindigkeiten wider. Diese zeigen sowohl den vorhergesagten Anstieg der minimalen Nassfilmdicke bei kleinen Geschwindigkeiten, aber auch die Verringerung hin zu sehr hohen Geschwindigkeiten. Diese Erkenntnis öffnet ein neues und erweitertes Prozessfenster, welche zur Herstellung von dünnen Filmen und gleichzeitig hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten verwendet werden kann. Ein Parameterfit an die in dieser Arbeit ermittelten Messdaten ergibt einen konstanten Wert im Modell von  $\kappa_{ecw} = 50 \mu\text{m} * (\text{m min}^{-1})^{-1/2}$ , der im betrachteten Bereich unabhängig von der Spaltweite ist und die zunächst gemachte Annahme und Hypothese bestätigt. Im Vergleich zur Beschichtung ohne Unterdruckkammer liegen die minimalen Nassfilmdicken deutlich niedriger, was dünnere Nassfilme ermöglicht. Während die minimale Nassfilmdicke bei hohen Geschwindigkeiten nach den gängigen Vorstellungen für eine fehlerfreie Beschichtung nicht unter  $55 \mu\text{m}$  (bei  $110 \mu\text{m}$  Spalt) sein dürften, konnte die minimale Nassfilmdicke in dieser Arbeit bei Verwendung

einer Unterdruckkammer in einem Betriebspunkt des erweiterten Beschichtungsfenster auf 20  $\mu\text{m}$  bei bis zu 550  $\text{m min}^{-1}$  verringert werden.

In der nachfolgenden Untersuchung in Abbildung 3.8 wird die Grenze des „Extendend Coating Windows“ auch für andere Materialsysteme mit unterschiedlichem rheologischen Verhalten gezeigt. Als simulierte Grenze des Beschichtungsfensters wird die resultierende minimale Nassfilmdicke aus den Modellen für LF (Low Flow) und ECW (Extended Coating Window) eingezeichnet.

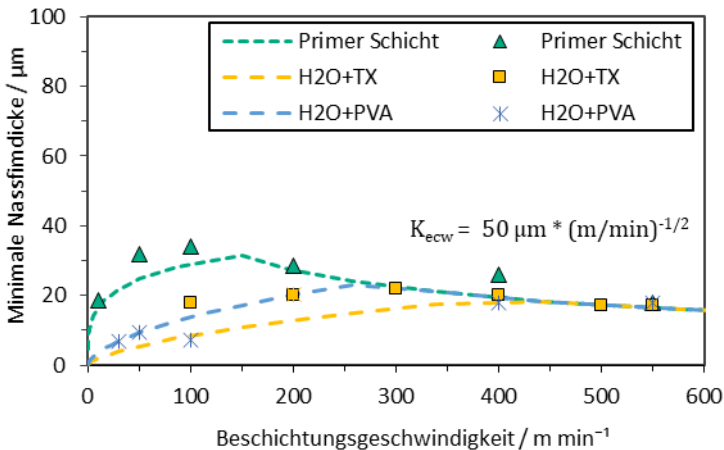


Abbildung 3.8: Experimentelle Untersuchungen zur minimalen Nassfilmdicke mit Modellvorhersagen (Low Flow und ECW Modell) im Vergleich für zwei verschiedene und rheologisch unterschiedliche Materialien bei Beschichtungsgeschwindigkeiten von 20 bis 550  $\text{m/min}$ .

Bei hohen Geschwindigkeiten liegen die Punkte für alle drei verschiedenen Materialsysteme: Primer-Schicht, Wasser mit Tensid und Wasser mit PVA auf einer Kurve mit dem demselben konstanten Parameter  $\kappa_{ecw} = 50 \mu\text{m} * (\text{m min}^{-1})^{-1/2}$ . Es konnte damit auch gezeigt werden, dass die zweite Annahme

und These eines konstanten Vorparameter für verschiedene Materialsysteme stimmen. Abweichungen zwischen experimentellen Werten und simulierten Grenzen sind nur im Bereich bei niedrigen Geschwindigkeiten mit dem LF (Low-Flow) Modell zu beobachten.

Die Ergebnisse zeigen erstmals, dass auch dünne Beschichtungen bei hohen Geschwindigkeiten mit dem Schlitzdüsenverfahren fehlerfrei hergestellt werden können, wenn man einen Betriebspunkt im „Extended Coating Window“ verwendet und schnell genug beschichtet, da es nach dem Wendepunkt entgegen dem „Low-Flow“ Modell keine Erhöhung sondern die Verringerung der minimalen Nassfilmdicke beschreibt. Das in dieser Arbeit aufgestellte Modell mit einem konstanten Parameter von  $\kappa_{ecw} = 50 \mu m * (m \min^{-1})^{-1/2}$  beschreibt die experimentell ermittelte Grenze des Prozessfensters für die drei untersuchten Beschichtungslösungen sehr gut und genau und wird als ein neues Modell für die Vorhersage der Prozessgrenzen hier auf Basis dieser Befunde vorgeschlagen.

## 3.6 Einflussfaktoren Beschichtungsfenster

Im vorherigen Kapitel ist das Berechnungsverfahren für das Beschichtungsfenster hergeleitet und anhand von ausgewählten Experimenten validiert worden. In diesem Kapitel soll der Einfluss weiterer, ausgewählter und in der industriellen Produktion wichtiger Prozess- und Materialparameter auf die Grenzen des Prozessfensters dargestellt werden.

### Beschichtungsspalt

Der Beschichtungsspalt ist ein Prozessparameter, der bei der Schlitzdüsenbeschichtung durch technische Vorkehrungen an der Beschichtungsstation leicht im Prozess verändert werden kann. Aufgrund der Stabilitätsgrenzen muss dieser passend zur vorgesehenen Nassfilmdicke und der Beschichtungsgeschwindigkeit eingestellt werden. In Abbildung 3.9 sind die relevanten Limits beispielhaft für die Primer-Paste und Spaltweiten von 55 bis 220  $\mu m$  eingezeichnet. Die relevanten Limits für Air Entrainment, welche

insbesondere bei Beschichtung ohne Unterdruckkammer die Grenze darstellen, sind in Grün eingezeichnet. Bei der Verwendung der Unterdruckkammer und Anpassung des Druckverlusts im Spalt sind die in Schwarz eingezeichneten Limits aus Low-Flow (LF) und Extended- Coating-Window (ECW) dominant.

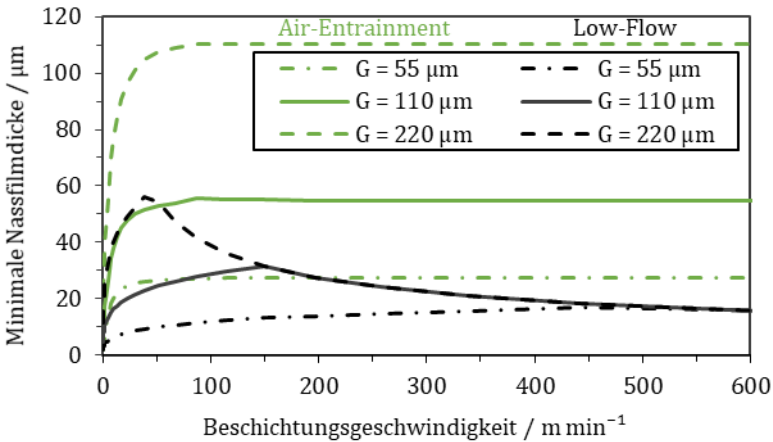


Abbildung 3.9: Einfluss des Beschichtungsspalt (G, Gap) auf die Stabilität und die minimale Nassfilmdicke bei den Versagenskriterien Air Entrainment (AE) und Low-Flow (LF) für unterschiedliche Spaltabstände G und Beschichtungsgeschwindigkeiten bei Verwendung einer Unterdruckkammer.

Bei allen Spaltweiten nähert sich die minimale Nassfilmdicke der halben Spaltweite an. Dies stellt ein Limit der Nassfilmdicke (ohne Unterdruckkammer) dar, welches für eine fehlerfreie Schicht nicht unterschritten werden kann. Bei Verwendung der Unterdruckkammer zeigen die Berechnungen für alle Spaltweiten zunächst einen Anstieg der minimalen Nassfilmdicken bei ansteigender Beschichtungsgeschwindigkeit, welche bei Erreichen des Extended Coating Windows wieder abfallen und auf einer Kurve zusammenlaufen.

### Viskosität mit Power-Law Ansatz

Das rheologische Verhalten der verwendeten Beschichtungspasten kann in dem für die Beschichtung relevanten Scherratenbereich mit einem Power-Law Ansatz beschrieben werden. Der Einfluss der beiden Power-Law Parameter  $\kappa$  und  $n$  ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

Dabei hat der Power-Law Faktor  $\kappa$ , welcher die Viskosität bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  beschreibt, direkten Einfluss auf die minimale Nassfilmdicke. Mit steigendem Power-Law Faktor verschieben sich die Kurven bei niedrigen Geschwindigkeiten zu höheren minimalen Nassfilmdicken und ohne Unterdruckkammer wird das begrenzende Plateau früher erreicht. Bei hohen Geschwindigkeiten laufen (mit Unterdruckkammer) alle Kurven auf die Grenze des Extended Coating Windows zu.

Der Power-Law Index  $n$  beschreibt die Scherverdünnung bei höheren Scherraten. Materialsysteme mit niedrigem Power-Law Index haben mit steigender Scherrate einen stärkeren Abfall der Viskosität zur Folge. Bei Materialien mit kleinem Index von z. B.  $n = 0,3$  können auch bei sehr hohen Geschwindigkeiten noch niedrige Nassfilmdicken ohne Unterdruckkammer erreicht werden. Beim Grenzfall  $n = 1$ , d.h. keine Scherratenabhängigkeit welches den Grenzfall für newtonsches Verhalten beschreibt, wird das Low-Flow Limit schon bei kleinen Geschwindigkeiten dominant, was zu großen minimalen Nassfilmdicken führt.

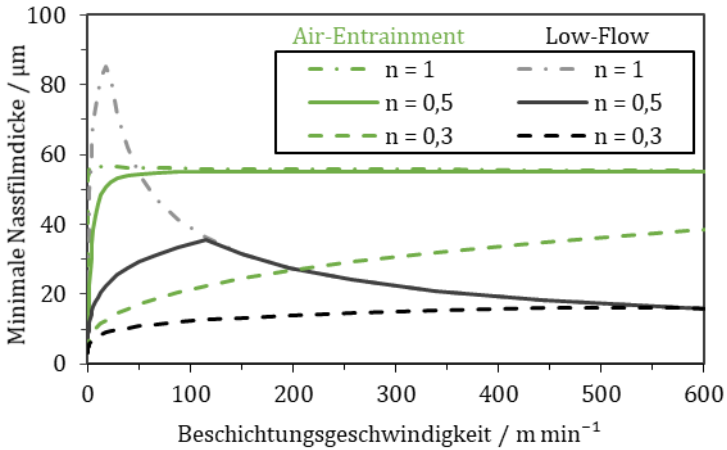
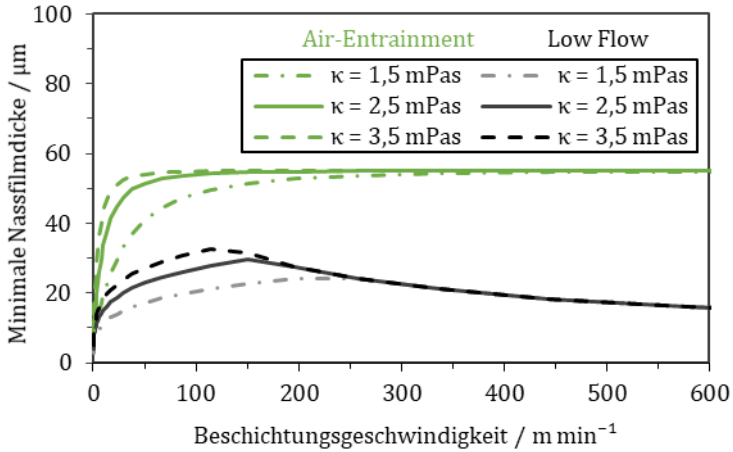


Abbildung 3.10: Einfluss des Viskositätsverhaltens mit Power-Law Ansatz auf die Stabilität bei den Versagenskriterien Air Entrainment und Low-Flow mit konstanten Index  $n$  (oben) und konstanten Faktor  $k$  (unten).



Für ein vergrößertes Stabilitätsfenster ist daher ein Materialsystem mit niedriger Viskosität und mit scherverdünnendem Verhalten vorteilhaft. Andere Anforderungen, wie eine homogene Gleichverteilung der Beschichtungsflüssigkeit in der Schlitzdüse vor dem Auftrag, stehen dem allerdings entgegen und müssen dabei ggfs. separat betrachtet und optimiert werden.

## 3.7 Schicht- und Zelleigenschaften

Nachdem die wichtigen Prozessfenster für die industrielle Produktion vorgestellt und diskutiert wurden, sollen im folgenden Kapitel die Eigenschaften der mit diesem Prozess hergestellten Primer- und Elektrodenschichten untersucht werden. Wichtige Eigenschaften der Schichten sind die Mikrostruktur des Partikel-Additiv-Netzwerkes, die Adhäsion des Netzwerkes auf der Kupferfolie, die elektrische Leitfähigkeit sowie die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektroden in Vollzellen. Anhand dieser Eigenschaften lassen sich die Auswirkungen der Primer-Schicht auf die spätere Batteriezelle untersuchen.

### **Mikrostruktur**

Die Mikrostruktur der Primer-Schicht ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Schicht nicht vollständig homogen zwischen Kupferfolie und Graphit Anode ausgebildet ist, sondern aus kleinen und großen Primer-Partikel-Agglomeraten besteht. Primer-Partikel befinden sich insbesondere in den Lücken zwischen Folie und Graphitpartikeln. Dadurch scheinen größere Kontaktflächen gebildet zu werden, welche bei Schichten ohne Primer nicht vorhanden sind. Die Auswirkungen dieser Kontaktflächen auf die wichtigen Eigenschaften der Adhäsionskraft, der elektrischen Leitfähigkeit sowie auf die Zelleigenschaften werden nachfolgend genauer untersucht.

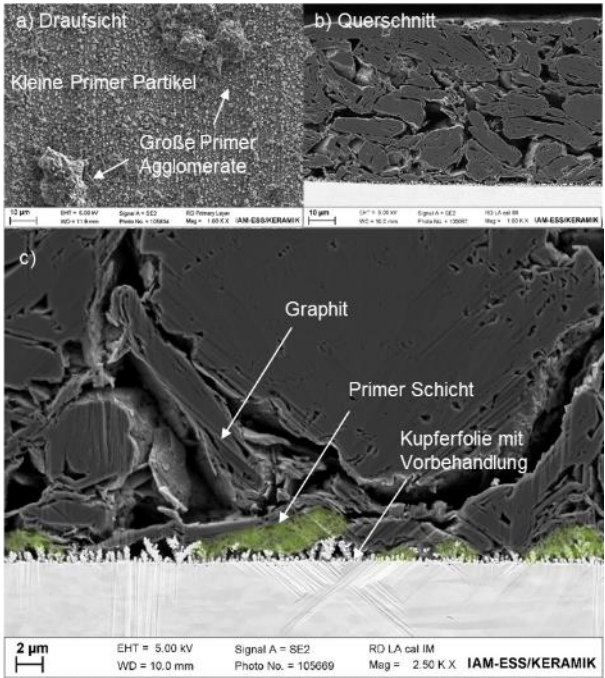


Abbildung 3.11: (a) Draufsicht der Primer-Schicht mit kleinen und großen Partikeln. (b) Querschnitt aus Kupferfolie, Primer-Schicht und Graphit-Anode. (c) Detailansicht der Primer-Schicht am Interface zwischen Kupferfolie und Graphit Partikel. Die REM Untersuchungen wurde in Zusammenarbeit mit dem IAM-ESS am KIT durchgeführt.

Die Adhäsionskraft beschreibt die Haftkraft zwischen dem Partikelnetzwerk und der Ableiterfolie und ist ein wichtiges Maß für die mechanische Belastbarkeit der Elektrodenfolie. Diese Eigenschaft wird direkt beeinflusst durch die Kontaktfläche zwischen beiden Materialien. Die Materialien dürfen während der Zellaussammlung und der Zyklisierung während der Laufzeit nicht delaminieren. Die benötigte Haftkraft hängt dabei sehr stark von der nachfolgend gewählten Zellaussammlung und der individuellen Zellgeometrie ab. Für die hier gewählte Handfertigung von Pouchzellen wird für eine Handhabung ohne häufiges Abplatzen der Beschichtung eine

Mindesthaftkraft des 90°-Peeltest von  $6 \text{ N m}^{-1}$  nach der Trocknung und vor dem Kalandrierschritt benötigt. Die Ergebnisse der Adhäsionskraftmessung sind in Abbildung 3.12 a dargestellt.

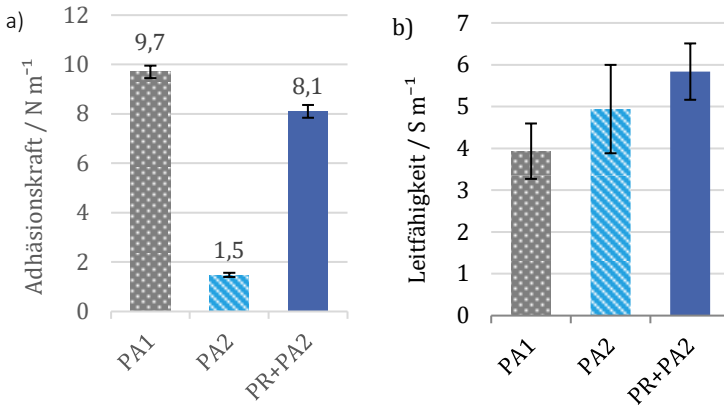


Abbildung 3.12: Adhäsionskraft (a) und Leitfähigkeit (b) der Referenzelektrode mit hohem Binderanteil (PA1), der optimierten Elektrode mit geringem Binderanteil (PA2) und der optimierten Elektrode mit geringem Binderanteil und Primer (PR+PA2). Die Zusammensetzungen sind aus Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Die Referenzzusammensetzung PA1 zeigt bei einem hohen Bindergehalt mit einer Haftkraft von  $9,7 \text{ N m}^{-1}$  eine in der Praxis gute Verarbeitbarkeit. Durch die Reduktion des Gesamtbinderanteils in Zusammensetzung PA2 sinkt die Haftkraft um ca. einen Faktor 6,5 auf  $1,5 \text{ N m}^{-1}$ . Bei dieser geringeren Haftkraft, kann es schon zu einem Versagen der Verbindungsstelle bei der Zellemblierung kommen. Zusammen mit einer dünnen Primerschicht dagegen steigt die Haftung der Elektrode (PR+PA2) wieder auf einen Wert von auf  $8,1 \text{ N m}^{-1}$  und damit fast auf das Niveau der Referenzzusammensetzung, trotz geringerem Gesamtbindergehalt. Der Anteil des Aktivmaterials sinkt bei Berücksichtigung der Primer Schicht leicht auf 96,5 % der gesamten

Beschichtung. Der Verlust daraus in der Energiedichte ist allerdings nur gering im Vergleich zur Steigerung der Haftkraft. Bei allen drei untersuchten Elektroden erfolgt der Bruch hauptsächlich als Adhäsionsbruch zwischen dem Partikelnetzwerk bzw. der Primer-Schicht und der Ableiterfolie. Ein Kohäsionsbruch im Partikelnetzwerk oder zwischen Partikelnetzwerk und Primer-Schicht bei welchem eine Restpartikelschicht auf den abgezogenen Ableiterfolien verbleibt, wurde nicht beobachtet.

Neben der Adhäsionskraft ist die elektrische Leitfähigkeit an der Grenzfläche zwischen Partikelnetzwerk und Ableiterfolie wichtig für die Leistungsfähigkeit der damit hergestellten Batteriezelle. Die Referenzzusammensetzung PA1 zeigt in den Ergebnissen in Abbildung 3.12 b eine Leitfähigkeit von  $3,9 \text{ S m}^{-1}$ . Durch die Reduzierung der Bindermenge reduziert sich auch die Kontaktfläche zwischen Partikeln und Ableiterfolie, welche dann weniger isolierende Binderphasen aufweisen. Die Messung zeigt eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Probe PA2 auf  $4,9 \text{ S m}^{-1}$ . Die höchste Leitfähigkeit wird mit  $5,8 \text{ S m}^{-1}$  bei der Elektrode mit Primer gemessen. Im Vergleich der beiden Elektroden mit geringem Bindergehalt, scheint die Verwendung der Primer-Schicht zu einer Verbesserung des elektrischen Kontaktes durch die dadurch erzeugte hohe Anzahl von Leitrüßpfaden zwischen Partikelnetzwerk und Ableiterfolie zu führen.

### **Elektrochemische Eigenschaften**

Die Messung der elektrochemischen Eigenschaften bei Verwendung von Vollzellen ist eine der wichtigsten Messungen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der hergestellten Elektrodenfolien. Dazu wurden Pouch-Zellen mit NMC622 mit einer Flächenkapazität von  $2,0 \text{ mAh cm}^{-2}$  als Kathodenmaterial wie in Kapitel 2.10 beschrieben hergestellt und anschließend zyklert. Die Ergebnisse der Ratentests und der Zyklientests sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

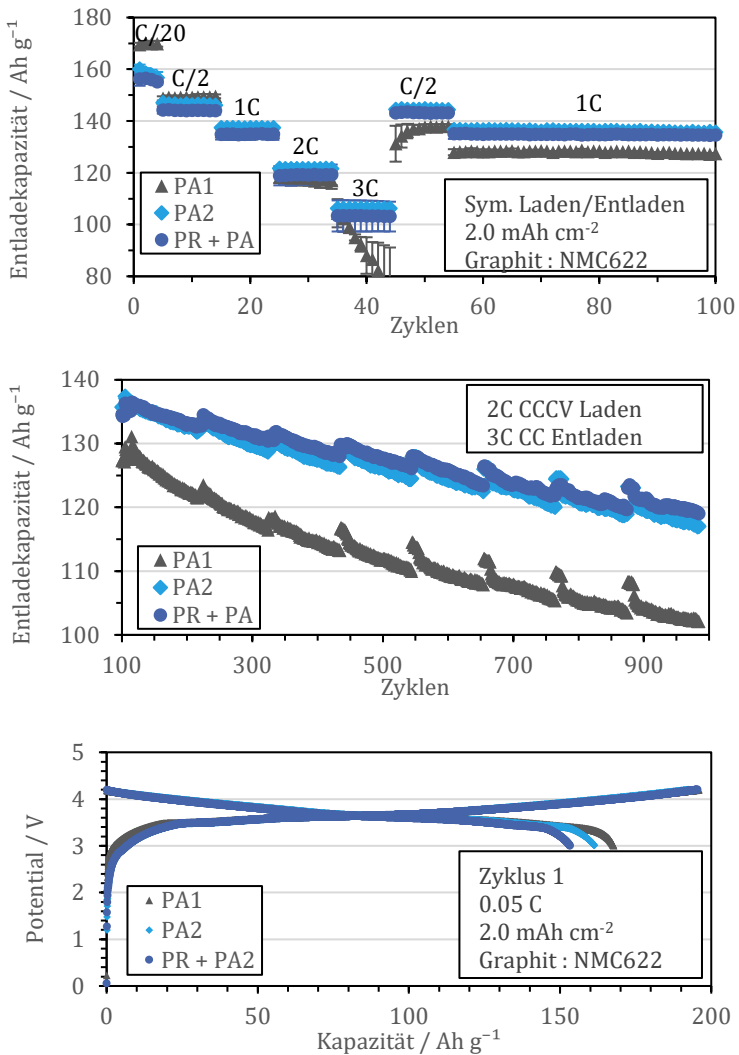


Abbildung 3.13: Lade- und Entladekurven der Elektroden PA1 (Referenzanode, 93 % AM), PA2 (Anode mit hohem Aktivmaterialanteil, 97 % AM) und PR + PA 2 (Primer-Schicht mit Anode mit hohem Aktivmaterialanteil)..Die Untersuchungen zur Zyklierung wurden in Zusammenarbeit mit dem IAM-ESS durchgeführt.

Die Zyklisierung erfolgt bei dem Ratentest mit symmetrischer Lade- und Entladegeschwindigkeit mit konstantem Strom (eng. CC) von 3,0 V bis zur Ladeschlussspannung von 4,2 V. Als Referenz dienen die Elektroden PA1 mit hohem Bindergehalt. Nach der Formierung bei 0,05C beträgt die Entladekapazität 169 mAh g<sup>-1</sup>. Die Elektroden mit geringerem Binderanteil PA2 zeigen in den ersten Zyklen eine geringere Entladekapazität von 158 mAh g<sup>-1</sup> ohne Primer Schicht PA2 und 157 mAh g<sup>-1</sup> mit Primer-Schicht PR+PA2. Dieser Unterschied kann darauf zurückzuführen sein, dass bei der Verwendung von weniger Binder eine größere Oberfläche im Partikelnetzwerk nicht mit Binder bedeckt ist, welche bei der Formierung durch Bildung einer SEI-Schicht (Engl. für Solid-Electrolyte Interphase) Lithium von der Kathode verbraucht. Die dazugehörigen Lade- und Entladekurven sind in Abbildung 3.13 c dargestellt. Bei kleinen C-Raten ist die Li<sup>+</sup>-Diffusion durch die verfügbare freie Aktivmaterialoberfläche der Aktivpartikel nicht limitierend. Dies zeigt sich in einer höheren Kapazität der Schicht mit hohem Binderanteil, welche weniger Lithiumverlust durch die SEI-Bildung aufweist. Bis zu einer Entladerate von 1C besitzen die beiden Konfigurationen mit geringem Binderanteil in etwa die gleiche Entladerate wie die Referenzzellen mit hohem Binderanteil. Bei höheren C-Raten von 2C und 3C zeigen die Schichten mit geringem Bindergehalt hingegen deutlich höhere Entladekapazitäten. Die Vorteile der geringeren, mit Binder belegten Oberfläche sind größer als der höhere Verlust von Lithium bei der Formierung. Die Zellen ohne Primer-Schicht zeigen dabei leicht höhere Entladekapazitäten im Vergleich zu den Zellen mit Primer.

Bei 3C wird eine Verringerung der Kapazität der Referenzelektrode mit hohem Binderanteil beobachtet, welcher bei dem darauffolgenden 0,5C-Zyklus wieder regeneriert. Durch einen höheren Widerstand der Li<sup>+</sup>-Diffusion in den Poren durch mit Binder eingeschränkte Diffusionspfade, könnte metallisches Lithium an der Oberfläche der Poren abgeschieden werden und Lithium-Plating verursachen. Aus diesem Grund wurde die Ladegeschwindigkeit im Alterungstest auf 2C limitiert. Dabei wird mit konstantem Strom und

anschließend konstanter Spannung in einem CCCV<sup>a</sup> Schritt geladen und mit 3C entladen. Die Degradation der Kapazität ist bei den Elektroden mit geringem Bindergehalt signifikant niedriger im Vergleich zur Referenzelektrode. Bei 500 Zyklen sind bei der Elektrode mit niedrigem Bindergehalt noch 126 mAh g<sup>-1</sup> nutzbar, während die Referenzelektrode mit hohem Bindergehalt nur noch 111 mAh g<sup>-1</sup> Entladekapazität zeigt. Im Vergleich der Elektroden mit Primer zu der ohne, zeigen die Elektroden mit Primer ab Zyklus 120 eine höhere Entladekapazität. Dies kann möglicherweise auf die bessere Haftkraft des Aktivmaterials auf der Ableiterfolie zurückzuführen sein, welche ein Ablösen des Speichermaterials durch die Volumenausdehnung während der Zyklierung verhindert.

Die Verwendung einer Primer-Schicht kann somit zu einer Reduzierung der inaktiven Bestandteile der Elektrode bei gleichzeitigem Erhalt der hohen Adhäsionskraft führen. Damit sind höhere Kapazitäten, insbesondere bei hohen C-Raten von 2C und 3C möglich, bei gleichzeitig verminderter Alterung der Zellen.

Als Voraussetzung dafür konnte in Kapitel 3.5 erstmals gezeigt werden, dass eine Vorbeschichtung einer dünnen Primer-Schicht wirtschaftlich auch bei sehr hohen Bandgeschwindigkeiten möglich ist. Erreicht wird dies durch die Wahl von Prozessparameter mit dünnen Nassfilmen und hohen Geschwindigkeiten, welche sich hinter einem Wendepunkt im Prozessfenster befindet und durch bisherige Beschreibungen nicht vorhergesagt werden konnte.

---

<sup>a</sup> CCCV (Constant Current, Constant Voltage): Lade-prozedur von Lithium-Ionen Batteriezellen, bei welchem die Zellen zuerst mit einem konstanten Strom bis zu einer vorgegebenen Ladeschlussspannung und anschließend bei konstanter Ladespannung bis zum Absenken des Ladestroms unter einen definierten Wert geladen werden.

## 4 Simultane Mehrlagenbeschichtung

Die simultane Mehrlagenbeschichtung ist ein immer wichtigeres Beschichtungsverfahren, bei welchem simultan zwei oder mehrere Lagen aus verschiedenen Materialien übereinander auf das Substrat beschichtet werden. Dieses Verfahren bietet allgemein ein sehr hohes Potential zur Verbesserung von Produkteigenschaften durch gezielte Multilagenarchitekturen und wurde im Rahmen dieser Arbeit im Zusammenhang mit Batterieeigenschaften sowie zur Optimierung der Produktionsprozesse untersucht. Hierbei wurde gezielt versucht, die Elektrodenstruktur und damit die Eigenschaften der Batterieelektroden durch den Prozessschritt zu verbessern.

### 4.1 Motivation und Anforderungen

Ein sehr erfolgsversprechendes Konzept zur Reduzierung der Batteriekosten ist die Herstellung von sehr dicken Elektroden mit hoher Flächenkapazität. Durch die höhere Kapazität der Einzelelektroden können die Anzahl der Elektroden und damit auch die verbundenen inaktiven Bestandteile der Zelle wie Stromsammelfolie und Separator reduziert werden. Gleichzeitig kann die Energiedichte durch Wegfall dieser inaktiven Bestandteile erhöht werden.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die reine Erhöhung der Beschichtungsdicke zu einer Reduktion der nutzbaren Kapazität, insbesondere bei höheren Lade- und Entladeraten, führt.<sup>59</sup> Gründe dafür sind zum einen die höheren Stromdichten an den Elektrodenoberflächen sowie die längeren Diffusionswege in die Elektrodenstruktur. Ein weiteres Problem stellt die Migration des Binders während der Trocknung an die Elektrodenoberfläche dar, was zum einen die Haftkraft der Elektrodenstruktur auf der Ableiterfolie reduziert und zum anderen  $\text{Li}^+$ -Diffusionspfade limitiert.<sup>35,37,40,42,60–62</sup>



Ein Lösungsvorschlag der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist die Idee der Gradierung der Elektrode während des Beschichtungsschrittes selbst. Die Untersuchungen dazu sind im Rahmen des BMBF-geförderten ProZell HighEnergy Verbundprojektes durchgeführt worden. Dadurch soll der Bindermigration zur Oberfläche während der Trocknung entgegengewirkt werden, indem mehr Binder durch die Beschichtung in die untere Lage verteilt wird. Es könnten mit einem solchen Prozess aber auch gezielt Porengradienten in der Elektrodenstruktur erzeugt werden, welche zu höherer Leistungsfähigkeit der Elektrode durch größere  $\text{Li}^+$ -Diffusionspfade in Separatornähe führen könnten. Die simultane Mehrlagenbeschichtung stellt dabei eine vielversprechende Prozessmethode zur Erzeugung solcher Eigenschaftsgradienten dar, da die Beschichtung von zwei unterschiedlichen Lagen in einem einzigen Prozessschritt erfolgen kann. Ein Beispiel für eine simultane Zweilagendüse wie sie im Rahmen dieser Arbeit konzipiert wurde ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

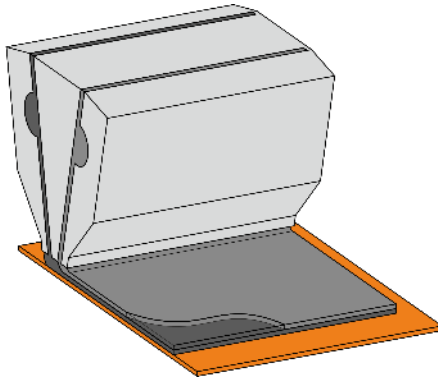


Abbildung 4.1: Beispiel einer simultanen Zweilagendüse mit einer unterer Schicht (Dunkelgrau) und einer oberer Schicht (Hellgrau).

In diesem Kapitel wird die die Übertragung der Stabilitätskriterien aus der einlagigen Beschichtung aus Kapitel 3.4 auf die simultane

Zweilagenschichtung hergeleitet und anschließend experimentell überprüft. Ziel ist die aus der einlagigen Beschichtung bekannten Vorhersagen der stabilen Prozessfenster unter Berücksichtigung der zusätzlichen Einflussfaktoren des zweiten Zulaufschlitzes in der Düse zu übertragen und auch eine mögliche Vermischung der beiden Schichten beachten.

Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Versuchsaufbau konzipiert, dessen detaillierte Beschreibung im Experimentalteil in Kapitel 2.6 zu finden ist. Die hergestellten Elektroden wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht, um die Vorteile des simultanen Zweischichtbeschichtungsverfahrens für diese Anwendung aufzuzeigen. Die Anodenpaste wurde zunächst in einer Charge nur mit dem Binder CMC, jedoch ohne den Binder SBR, der für die Haftung am Ableiter ausschlaggebend ist, hergestellt. Der Binder SBR wurde dann in darauffolgenden Untersuchungen in einzelnen Chargen hinzugemischt. Dadurch konnten Mehrschichtelektroden mit unterschiedlichen Bindergradienten hergestellt und untersucht werden.

## 4.2 Stand des Wissens

Das Schlitzdüsenverfahren kann für eine Lage aber auch für die simultane Beschichtung von zwei Lagen verwendet werden.<sup>49,63</sup> Dafür werden zwei Schlitzlöcher mit separater Flüssigkeitszuführung in einer Düse vereint. Die simultane Mehrlagenbeschichtung mittels Schlitzdüsenverfahren ist bekannt und ist in verschiedenen Bereichen in der Anwendung. Beispiele sind Papierbeschichtungen, die Fotofilmherstellung oder die Herstellung von Oberflächenschutzbeschichtungen. Für die Anwendung im Bereich Lithium-Ionen-Batterien befindet sich dieser Prozess allerdings noch im Forschungsstatus und wurde wissenschaftlich noch wenig untersucht. Einschlägige erste Forschungsarbeiten gibt es dazu von der Arbeitsgruppe TFT am KIT bereits im Bereich der Elektrodenherstellung von Marcel Schmitt und im Bereich der organischen Elektronik von Sebastian Raupp.<sup>64-66</sup>

Die Mechanismen des Flüssigkeitsauftrages auf das zu beschichtende Substrat entsprechen dabei der einlagigen Beschichtung, mit der Erweiterung einer zweiten Flüssigkeit.<sup>29</sup> Neben den in Kapitel 3.4 gezeigten Beschichtungsgrenzen des Air Entrainments und Low-Flow Limits kann es bei der simultanen Mehrlagenbeschichtung zu einer ungewollten Durchmischung der Lagen im Beschichtungsspalt kommen.<sup>67</sup>

Bei der Beschichtung von Batterieelektroden gibt es bisher nur wenige Arbeiten, die sich mit der simultanen Mehrlagenbeschichtung beschäftigen. Die Herstellung von Kathoden aus mehreren Schichten kann zum Beispiel die Sicherheit der Zelle erhöhen oder auch die Leistungsfähigkeit bei höheren C-Raten verbessern.<sup>68,69</sup> Ebenfalls für Kathoden wurde schon gezeigt, dass durch die Aufbringung eines Gradienten des Binderanteils und eines Leitrußanteils eine Verbesserung der Elektrodeneigenschaften erreicht werden kann.<sup>70,71</sup> In einer weiteren Arbeit konnten bei Verwendung einer sequenziellen Mehrlagenbeschichtung von Kathodenmaterialien mit Zwischentrocknung ebenfalls Verbesserungen der Eigenschaften der Elektrode beobachtet werden. Die Autoren weisen aber auf mögliche negative Effekte bei den Grenzflächen der beiden Elektrodenschichten hin.<sup>72</sup> Auf Anodenseite wurden unterschiedliche Aktivmaterialpartikel verwendet und es wurde die Durchmischung untersucht.<sup>29</sup> Soweit mir bekannt, werden simultane Mehrlagenbeschichtungen bei Batterieelektroden bisher noch nicht in kommerziellen Elektroden umgesetzt und sind Gegenstand hier aktueller Forschung und Entwicklung.

## 4.3 Stack-Aufbau und Materialien

Die verwendeten Materialien basieren auf den in Kapitel 2.1 gezeigten Standardrezepturen dieser Arbeit. Für die Untersuchung wurde gezielt der Gehalt des SBR-Bindemittels von zwei nass-in-nass übereinander beschichteten Pasten zur Erzeugung eines Bindergradienten variiert. Alle Elektroden bestehen aus einer unteren Schicht mit 50 % Schichtdicke am Stromkollektor und einer oberen Schicht mit 50 % Schichtdicke in der Nähe

des Separators, wie in Abbildung 1 dargestellt. Durch die Verwendung des gleichen Aktivmaterialsystems sind das Flächengewicht und die Porosität beider Schichten annähernd gleich groß.

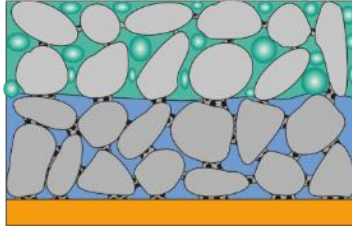


Abbildung 4.2: Schematische Abbildung einer 2 lagigen Elektrodenschicht. Verbesserung der Elektrodeneigenschaften durch Kombination von zwei Schichten unterschiedlicher Eigenschaften. Beide Schichten können unterschiedliche Zusammensetzungen von aktivem Material, Bindemittel und/oder Zusätzen zur Abstimmung der Elektrodeneigenschaften aufweisen.

In dieser Arbeit werden drei simultane Zweischichtkonfigurationen (A + A, B1 + B2 und C1 + C2) mit unterschiedlichen Bindemittelgradienten miteinander verglichen. Ausgehend von einer Referenzzusammensetzung mit 3,7 Gew.-% SBR-Binder wurde dieser so aufgeteilt, dass in der dem Ableiter näherliegenden Schicht eine höhere Binderkonzentration von 5,0 Gew.-% bzw. 7,5 Gew.-% vorliegt. In der darüber liegenden Schicht zum Separator wurde der Binder entsprechend auf 2,5 Gew.-% bzw. 0,0 Gew.-% verringert, sodass sich in der gesamten Elektrode ein konstanter mittlerer Bindergehalt von weiterhin 3,7 Gew.-% ergibt. Diese genaue Trennung der Schichten hat nur bis kurz nach der Beschichtung bestand und dient als Ausgangspunkt für die Morphologieentwicklung während der Trocknung. Es wurden zusätzlich Einschichtelektroden mit den jeweiligen binderreichen Formulierungen hergestellt (A, B1 und C1). Ein schematischer Querschnitt der hergestellten Anoden ist in Abbildung 2 dargestellt.

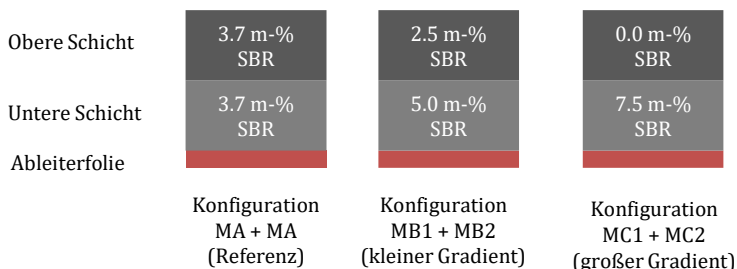


Abbildung 4.3: Schematischer Querschnitt der Zweilagenelektroden. Die Zahlen geben den unterschiedlichen Gehalt an SBR-Bindemittel in Gew.-% an. Konfiguration A + A ist die Referenzelektrode mit der gleichen Menge an SBR-Bindemittel in der oberen und unteren Schicht. In der Konfiguration B1 + B2 befinden sich 2/3 des SBR-Bindemittels in der unteren und nur 1/3 in der oberen Schicht. In der Konfiguration C1 + C2 befindet sich das SBR-Bindemittel während der Beschichtung nur in der unteren Schicht.

Für die Bestimmung des Beschichtungsfensters sind das rheologische Verhalten sowie die Oberflächenspannung der Pasten Grundlage für die Berechnung. Für zwei Flächengewichte wurden Elektroden mit den unterschiedlichen Konfigurationen A + A, B1 + B2 und C1 + C2 hergestellt. Zum einen mit einer Kapazität von ca. 2,05 mAh cm<sup>-2</sup> und zum anderen mit einer hohen Kapazität von ca. 7,96 mAh cm<sup>-2</sup>. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Dicken und Flächengewichte der getesteten Elektroden.

Tabelle 4.1: Übersicht der Elektroden: Nassschichtdicke, Trockenschichtdicke und Flächengewicht.

Electrode configuration	Capacity	Wet film thickness (adjusted) µm	Dry film thickness (non-calendered) µm	Area weight g m <sup>-2</sup>	Area capacity (th.) mAh cm <sup>-2</sup>
A + A	Medium	116	65.8 ± 1.1	59.9 ± 1.3	2,0
B1 + B2	Medium	116	66.2 ± 0.5	59.1 ± 1.3	2,0

C1 + C2	Medium	116	69.3 ± 0.1	64.1 ± 0.4	2,1
A + A	High	426	223.3 ± 1.1	237.0 ± 0.8	7,9
B1 + B2	High	426	228.6 ± 6.5	238.7 ± 6.7	8,0
C1 + C2	High	426	227.2 ± 2.4	233.7 ± 3.3	7,8

## 4.4 Experimenteller Aufbau

### 4.4.1 Bestimmung des Prozessfensters

Für die Bestimmung des Prozessfensters wurde der in Kapitel 2.6 gezeigte Versuchsaufbau im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut. Für die Bestimmung der Prozessgrenzen wird der Volumenstrom langsam erhöht, bis die Beschichtung fehlerfrei aufgetragen wird (Unteres Limit). Anschließend wird der Volumenstrom noch weiter erhöht, bis das stabile Beschichtungsfenster durchlaufen ist und ein „Swelling“ auftritt (Oberes Limit). Die Grenzen werden für Geschwindigkeiten von 0,5 bis 20 m min<sup>-1</sup> bestimmt, was die maximal mögliche Geschwindigkeit der bestehenden Versuchsanlage am Institut darstellt.

### 4.4.2 Elektrodenherstellung und Charakterisierung

Für die weitere Untersuchung der Elektroden Eigenschaften wurden Elektroden mit der Schlitzdüse auf einem Batch Coater wie in Kapitel 2.7 beschrieben, hergestellt. Die Kupferfolie als Substrat (Nippon Mfg, 10 µm Foliendicke) wird dabei auf einer sich bewegenden Platte befestigt und nach dem Beschichtungsschritt in den Trockner gefahren. Die Länge der Beschichtungen beträgt dabei etwa 60 cm. Durch Einstellung des Luftvolumenstroms wird ein konstanter mittlerer Wärmeübergangskoeffizient von 35 W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup> genutzt. Die Trocknungsrate ist dabei konstant bei 1,5 g m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> bei einer

Trocknungstemperatur die einer Filmbeharrungstemperatur von 38°C entspricht. Der Taupunkt der Luft am Düsenaustritt des Trockners beträgt 3,1°C. Die getrocknete Elektrode wird anschließend mit einem auf 50°C beheizten Kalandrier (Saueressig GKL 200) auf eine Porosität von 45 % verdichtet. Die Charakterisierung erfolgt in dieser Arbeit einheitlich mit den in den Kapiteln 2.8 bis 2.10 beschriebenen Methoden.

### 4.4.3 Design Zweilagenschlitzdüse

Für den simultanen Mehrlagenauftrag muss die Schlitzdüse mit mehreren getrennten Materialeingängen und internen Verteilkammern ausgestattet sein, wofür es auch unterschiedliche Ansätze gibt.<sup>49</sup> In Rahmen dieser Arbeit wurden die in Abbildung 4.4 dargestellten Düsendesigns 1 und 2 untersucht.

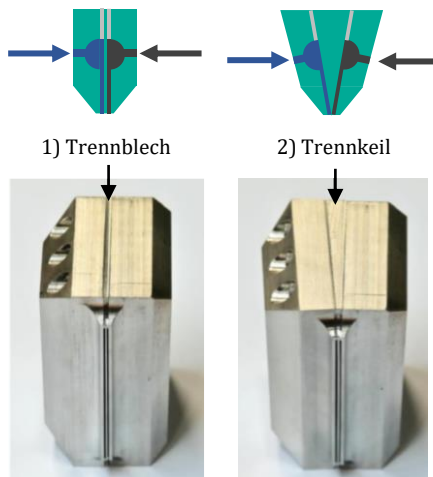


Abbildung 4.4: Mehrlagenschlitzdüse mit Trennblech (1) und Trennkeil (2).

Düsendesign 1 stellt die einfachste Form einer Zweilagendüse dar, bei dem beide Kammern durch ein Trennblech voneinander abgetrennt sind. Die Stärke

des Bleches ist begrenzt, da die beiden Fluide möglichst nahe nebeneinander auf das Substrat aufgetragen werden sollen. Dieser Aufbau ist geeignet, wenn auf beiden Seiten des dünnen Bleches der gleiche Druckverlauf herrscht. Dies ist der Fall, wenn beide Pasten die gleichen rheologischen Eigenschaften besitzen und die Schichtdicken gleich groß sind. Bei unterschiedlichen Eigenschaften oder Schichtdicken erzeugt die Druckdifferenz auf beiden Seiten des Trennbleches eine Verschiebung, welche das Blech zu einer Seite verbiegen kann. Die dadurch erzeugte Ungleichmäßigkeit im Verteilschlitz führt zu einer ungleichmäßigen Schichtdicke der beiden Lagen quer zur Beschichtungsrichtung. Eine Möglichkeit die Stabilität des Trennblechs zu erhöhen besteht darin, die Abtrennung als Keil mit zum Austrittsspalt hin abnehmender Materialstärke auszuführen. Die Auslegung des Trennkeilwinkels mittels FEM-Analyse wird im Anhang in Kapitel 7.4 gezeigt. Die in dieser Arbeit mit Trennkeil ausgelegte Schlitzdüse ist in Abbildung 4.5 dargestellt.



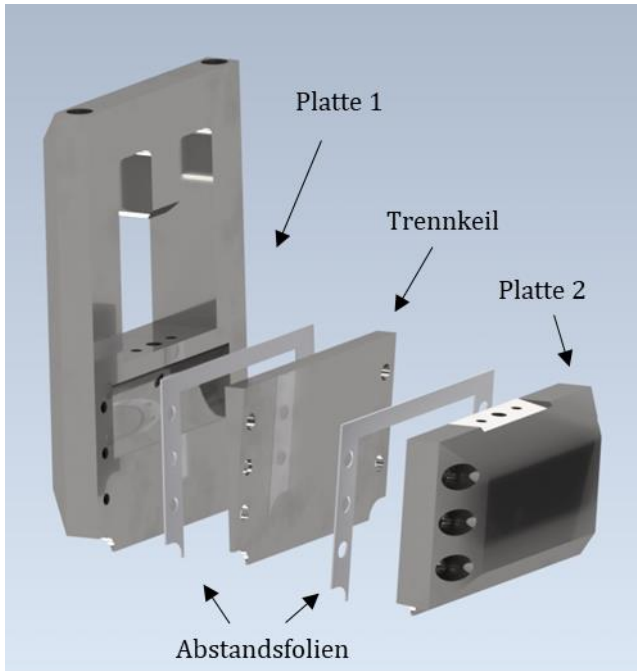


Abbildung 4.5: Aufbau der Zweilagendüse nach dem Düsendesign mit Trennkeil. Die Materialzuläufe und Verteilkavitäten befinden sich in Platte 1 und Platte 2. Die Schlitzweite zum Beschichtungspalt wird über Abstandsfolien eingestellt.

## 4.5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen zur simulativen Bestimmung des Beschichtungsfensters für einlagige und zweilagige Beschichtungen vorgestellt und mit experimentellen Daten verglichen.

### 4.5.1 Modellierung des Beschichtungsfensters für simultane Zweilagenschichtung

Die Modellierung und Vorhersage des Beschichtungsfensters hilft dabei, stabile Prozessbedingungen von vorneherein einzustellen sowie den Betrieb in instabilen Bereichen mit Beschichtungsfehlern zu verhindern. Im vorangegangenen Kapitel 3.4 wurden die Berechnungen der Prozessgrenzen für einlagige Beschichtungen hergeleitet. Für die Stabilität der simultanen Zweilagenschichtung müssen diese Gleichungen (3.1) bis (3.8) um den zweiten Düsenaustritt sowie die mittlere Lippe erweitert werden. Diese Berechnung basiert auf einer Vorgängerarbeit von Schmitt<sup>29</sup> und werden hier kurz zusammengefasst, während die Betrachtung der Durchmischung in dieser Arbeit neu betrachtet wurde. Bei der Beschichtung von hochviskosen Schichten gelten die folgenden drei Fehlerkriterien, welche in Abbildung 4.6 dargestellt sind.

- I. *Air Entrainment* („Lufteintrag“), welches das untere Limit des Stabilitätsfensters darstellt. Dabei werden Luftblasen durch die bewegte Kontaktlinie in den beschichteten Film eingetragen.
- II. *Swelling* („Anschwellen“), welches das obere Limit des Stabilitätsfensters darstellt. Hier kommt es zu einem Ausfluss von Beschichtungsflüssigkeit entgegen der Beschichtungsrichtung aus dem Beschichtungsspalt.
- III. Durchmischung beider Schichten im Beschichtungsspalt.

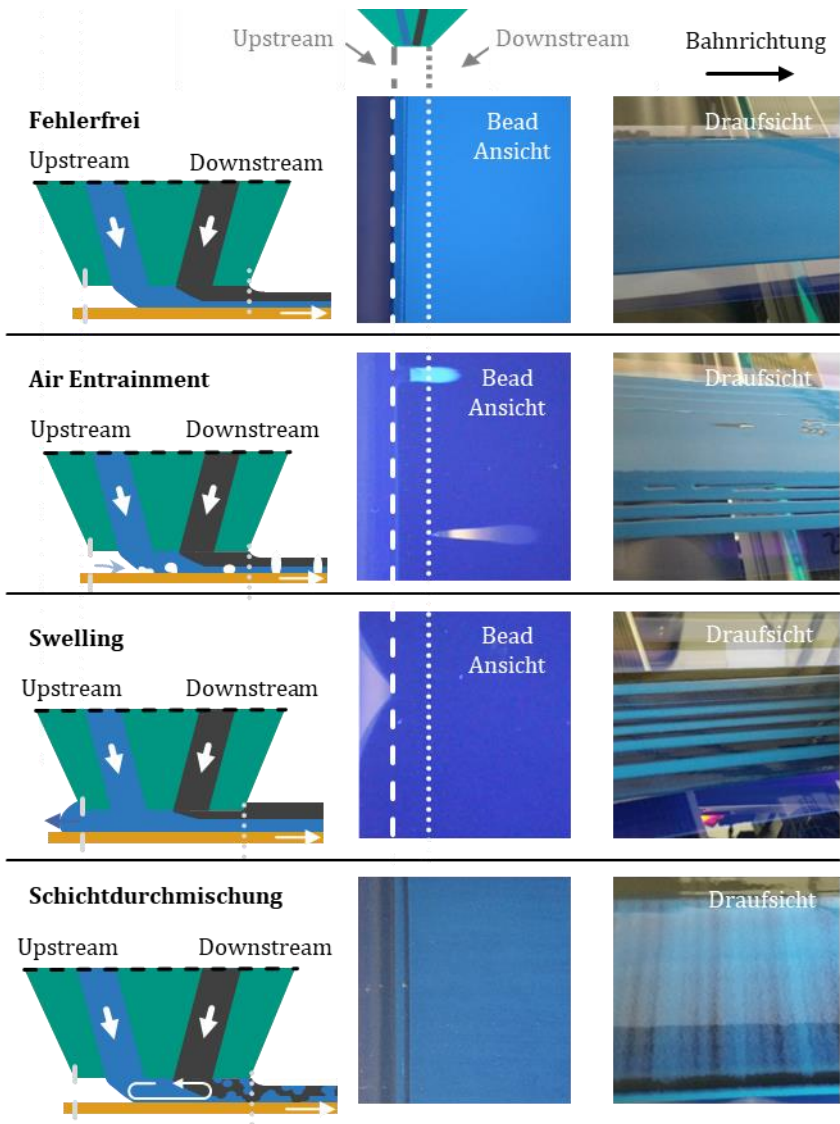


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Fehlertypen und Kriterien I-III sowie Beispielbilder in Seitenansicht (links), Unteransicht (Bead-Ansicht) (Mitte) und der Drauf (Top-)Ansicht (rechts) der Beschichtungszustände einer simultanen Zweilagenschicht.

Die wichtigen geometrischen Parameter für die Berechnung sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Daneben werden noch die Parameter Power-Law Konsistenzfaktor  $\kappa$ , Power-Law Index  $n$  und Oberflächenspannung  $\sigma$  verwendet, welche die Eigenschaften der Beschichtungsflüssigkeit beschreiben. Die Berechnung ist gültig für gleiche Flüssigkeitseigenschaften von Bottom Layer und Top Layer.

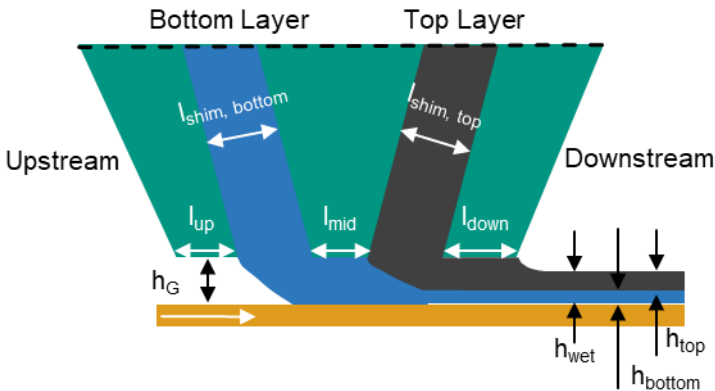


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der simultanen Zweilagenschicht mit allen relevanten und charakteristischen Abmessungen der Düse und den Parametern für die Beschichtungsstabilität.

Die Berechnung basiert auf einer Druckbilanz im Beschichtungsspalt („Coating Bead“). Zur Vereinfachung der Formeln wurde nach Schmitt (2015) ein Faktor  $M$  eingeführt, welcher das Verhältnis aus oberer Schicht („Top Layer“) zu unterer Schicht („Bottom Layer“) darstellt.

$$M = \frac{h_{top}}{h_{bottom}} \quad (4.1)$$

Die Druckdifferenz vor und hinter der Düse ist Null, da ohne Unterdruckkammer auf beiden Seiten der Schlitzdüsenlippen Umgebungsbedingungen herrschen.

$$\Delta p_{bead} = p_U - p_D = 0 \quad (4.2)$$

### Unteres Limit: Air Entrainment (AE) Limit (Typ I)

Die untere Prozessgrenze wird ebenfalls nach der in Kapitel 3.4 hergeleiteten Druckbilanz berechnet. Zusätzlich wird diese durch einen Term zur Beschreibung des Druckverlustes unter der Mittellippe erweitert. Diese Vorgehensweise wurde bei Verwendung von scherverdünnenden Medien mit Beschreibung über Power-Law Parameter auch in der Arbeit von Schmitt (2015) verwendet.<sup>29</sup>

$$\begin{aligned} \Delta p_{bead} = & 1.34 \cdot \left( \frac{\kappa \cdot u_{web}^n}{\sigma \cdot h_G^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\sigma}{h_{wet}} \\ & + l_{down} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \cdot \frac{(h_G - 2 \cdot h_{wet})^n}{h_G^{(2n+1)}} \\ & \cdot u_{web}^n \\ & + l_{mid} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \cdot \frac{\left( h_G - \frac{2 \cdot h_{wet}}{(1+M)} \right)^n}{h_G^{(2n+1)}} \\ & \cdot u_{web}^n \\ & - \frac{2 \cdot \sigma}{h_G} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die Druckdifferenz im Beschichtungsspalt beträgt im Fall der Beschichtung ohne Unterdruckkammer:

$$\Delta p_{bead} = 0 \quad (4.4)$$

### Oberes Limit: Swelling Limit (Typ II)

Die obere Prozessgrenze wird durch das Swelling beschrieben, ab dem die Beschichtungsflüssigkeit entgegen der Bahnrichtung aus dem Beschichtungsspalt ausfließt. Diese Grenze wird bei der simultanen Zweilagenschichtung nach Formel (4.5) berechnet.

$$\begin{aligned} \Delta p_{bead} = 1.34 \cdot & \left( \frac{\kappa \cdot u_{web}^n}{\sigma \cdot h_G^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\sigma}{h_{wet}} + l_{down} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \\ & \cdot \frac{(2 \cdot h_{wet} - h_G)^n}{h_G^{(2n+1)}} \cdot u_{web}^n + l_{mid} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \\ & \cdot \frac{\left( h_G - \frac{2 \cdot h_{wet}}{(1+M)} \right)^n}{h_G^{(2n+1)}} \cdot u_{web}^n + l_{up} \cdot \kappa \cdot \left( \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \\ & \cdot \frac{1}{h_G^{(n+1)}} \cdot u_{web}^n + \frac{2 \cdot \sigma}{h_G} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Bei der Simulation wird das jeweilige Limit durch iterative Lösung der Gleichungen unter Veränderung der Nassfilmdicke  $h_{wet}$  berechnet.

### Low-Flow (LF) Limit (Typ III)

Das Low-Flow Limit unterscheidet sich bei der simultanen Zweilagenschichtung nicht von der in Kapitel 3.4 behandelten Einlagenschichtung, da es sich um ein Versagen des Downstream-Meniskus am Düsenrand nach der Beschichtung handelt, welcher unabhängig von der Anzahl der Lagen ist.

$$h_{wft,low-flow} = h_G \cdot \left( 2 \cdot \left( \frac{\kappa \cdot u_{web}^n}{0.65 \cdot \sigma \cdot h_g^{n-1}} \right)^{\frac{2}{3}} + 1 \right)^{-1} \quad (4.6)$$

### Schichtdurchmischungslimit / Layer Intermixing (LI) Limit (Typ IV)

Die Durchmischung der beiden simultan applizierten Lagen während der Beschichtung im Beschichtungsspalt stellt ein wesentliches Versagenskriterium dar. Ein Grund für die Durchmischung der Schichten mit gleicher oder ähnlicher Viskosität bei der Schlitzdüsenbeschichtung sind strömungsgetriebene Rückflüsse und dadurch erzwungene Wirbelzellen.<sup>67</sup> In Abbildung 4.8 sind die Strömungsverhältnisse dargestellt, welche zu einer stabilen Beschichtung sowie einer Beschichtung mit Rückmischung führen.

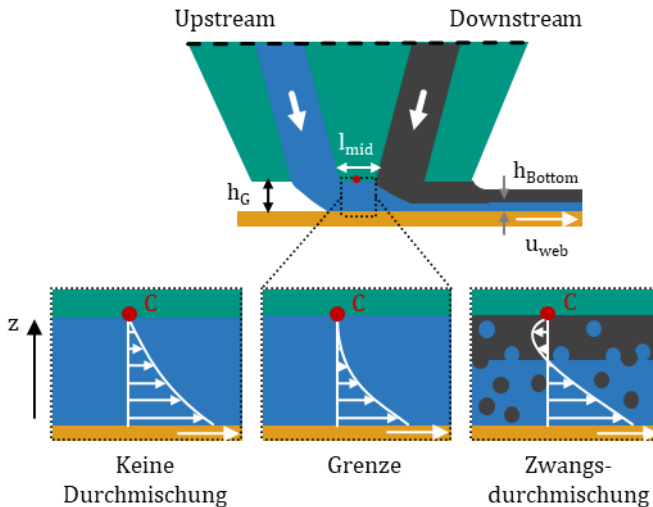


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Strömungen im Spalt bei der simultanen Zweilagenschichtung und schematisch dargestellten Grenzfälle unterhalb der mittleren Schlitzdüsenlippe am Punkt C.

Eine Filmdurchmischung (Layer Intermixing) wird erzeugt, wenn z.B. ein Wirbel durch erzwungene Rückströmungen im Spalt entsteht. Die Grenze für ein „Layer Intermixing Limit“, bei der eine Rückströmung auftreten kann ist erreicht, wenn alle Geschwindigkeitsvektoren der Strömung unterhalb der mittleren Schlitzdüsenlippe (Abbildung 4.8, Punkt C) positiv sind und alle

Strömungsvektoren in Beschichtungsrichtungen laufen. Die Steigung (bei Haftbedingung) an der Schlitzdüsenlippe im Punkt C ist dabei  $du/dz > 0$ . Somit sind alle Strömungen in gleicher Richtung wie das bewegte Substrat und es kommt zu keiner Rückströmung welche einen Wirbel und Durchmischung verursachen würde. Bildet sich hingegen an der mittleren Schlitzdüsenlippe an einer Stelle eine Strömung entgegen der Bahnrichtung aus, d.h.  $du/dz < 0$ , führt dies zu einer Rückströmung und damit einer Durchmischung der beiden Lagen. Zur Herleitung dieses Grenzfalls für die Filmdurchmischung durch Rückströmung wird eine Bilanz des Volumenstroms im Beschichtungsspalt aufgestellt.<sup>49,55,67,73</sup> Die Strömung innerhalb des Spaltes wird in dieser Betrachtung aus einer Überlagerung einer Druck und Schleppströmung, also mit Poiseuille- und Couette-Anteilen zusammengesetzt. Der spezifische Volumenstrom  $q_{Bottom}$  besteht aus dem Anteil der Poiseuille-Strömung, welche vom Druckverlust  $\left(\frac{\Delta p}{l_{mid}}\right)$  abhängt, und der Couette-Strömung, die von der Bandgeschwindigkeit beeinflusst wird, und muss durch die Massenerhaltung gleich der Nassfilmdicke der unteren Schicht  $h_{Bottom}$  multipliziert mit der Bahngeschwindigkeit  $u_{web}$  sein (siehe Gleichung (4.7)). Der Druckverlust im Grenzfall lässt sich durch Gleichung (4.8) beschreiben.

$$q_{Bottom} = \int_0^{h_G} u(y) \cdot dy = -\frac{1}{12 \cdot \eta_{Bottom}} \cdot \left(\frac{\Delta p}{l_{mid}}\right)_C \cdot h_G^3 + \frac{1}{2} \cdot h_G \cdot u_{web} = h_{Bottom} \cdot u_{web} \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{l_{mid}}\right)_C = \frac{2 \cdot \eta \cdot u_{web}}{h_G^2} \quad (4.8)$$

Aus der Kombination der Gleichung (4.7) und (4.8) und umgestellt auf den dimensionslosen Spalt der unteren Lage  $G_{Bottom}^*$  ergibt sich Gleichung (4.9).



$$G_{Bottom}^* = \frac{h_G}{h_{Bottom}} = \left( -\frac{h_G^2}{12 \cdot \mu \cdot u_{web}} \cdot \left( \frac{\Delta p}{l_{mid}} \right)_C + \frac{1}{2} \right)^{-1} = 3 \quad (4.9)$$

Der Grenzfall für Typ IV dem „Layer Intermixing (LI) Limit“ ist gegeben, wenn der dimensionslose Spalt der unteren Lage gleich 3 ist, diese also einem Drittel der Spaltweite entspricht. Ist die untere Lage größer, ist die simultane Zweilagenschichtung stabil. Ist die untere Lage hingegen kleiner, erfolgt eine Zwangsdurchmischung durch den entstehenden Flüssigkeitswirbel im Beschichtungsspalt.

## 4.5.2 Experimentelle Überprüfung der Berechnung der Beschichtungsfenster

Die Vorhersage der Beschichtungsgrenzen mit den in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Gleichungen wurde für die simultane Zweilagenschicht experimentell für Geschwindigkeiten von  $0,5 \text{ m min}^{-1}$  bis  $20 \text{ m min}^{-1}$  validiert. Die maximale Geschwindigkeit ist durch den in Kapitel 2.5 beschriebenen Rolle zu Rolle Pilotanlage und dem darin integrierten Versuchsaufbau zur Visualisierung der Beschichtungsmenissen gegeben. Das Beschichtungsfenster wird jeweils für einen fest eingestellten Spalt bis  $60 \text{ m min}^{-1}$  berechnet. Die Eigenschaften der verwendeten Beschichtungsflüssigkeiten für beide Spalte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Zahlenwerte und Übersicht über die verwendeten rheologischen Pasteneigenschaften, die für die Simulationsrechnungen und Gleichungen verwendet wurden .

Symbol	Bezeichnung	Einheit	Wert
$\kappa$	Power-Law Fließindex	Pa s <sup>n</sup>	38,98
$n$	Power-Law Exponent	-	0,462
$\sigma$	Oberflächenspannung	N m <sup>-1</sup>	0,066

Die Berechnung und Validierung wurde für Düsendesign 1 und 2 dabei analog Konfiguration A+A durchgeführt, also mit dem gleichen SBR-Bindergehalt in beiden Schichten sowie einem Schichtdickenverhältnis  $M = 1$ . Untersucht wurden drei Spaltweiten, mit denen ein großer Bereich der Schlitzdüsenbeschichtung abgedeckt werden kann. Der kleinste hier untersuchte Spalt ist  $127 \mu\text{m}$  weit, welcher für die Auftragung von mittleren Flächenkapazitäten von etwa  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$  verwendet wird. Für dickere Beschichtungen wird eine Spaltweite von  $200 \mu\text{m}$  untersucht, welche Flächenkapazitäten im Bereich von  $3,8 \text{ mAh cm}^{-2}$  ermöglicht. Für hochkapazitive Elektroden von etwa  $8 \text{ mAh cm}^{-2}$  wird ein Spalt von  $420 \mu\text{m}$  gewählt. Die Angabe der Flächenkapazität dient als Orientierung und ist abhängig von Material, Formulierung, Feststoffgehalt und tatsächlich beschichtetem Flächengewicht. In den gezeigten Beschichtungsfenstern sind jeweils die simulierten Werte für das obere Limit, das untere Limit sowie das untere Limit einer Einzellagenbeschichtung als Vergleich aufgetragen.

Die Berechnung für einen Spalt von  $127 \mu\text{m}$  ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Diese zeigt ein steiles Ansteigen der minimalen Nassfilmdicke bei sehr geringen Beschichtungsgeschwindigkeiten unterhalb von  $0,5 \text{ m min}^{-1}$ . Die minimale Nassfilmdicke nähert sich für die Mehrlagen anschließend einem konstanten Wert von  $87 \mu\text{m}$  an, was einem dimensionslosen Spalt  $G$  von 1,46 entspricht. Das untere Limit ist dabei bis  $60 \text{ m min}^{-1}$  durch das Air Entrainment gegeben. Dies liegt im niedrigen Geschwindigkeitsbereich deutlich oberhalb der Grenze für eine Einzellagenbeschichtung mit einer minimalen Nassfilmdicke von  $64 \mu\text{m}$  bei einem dimensionslosen Spalt  $G$  von 2. Ab einer Geschwindigkeit von  $7 \text{ m min}^{-1}$  erfolgt ein Anstieg der minimalen Nassfilmdicke durch das Low-Flow Limit. Anschließend ist das Low-Flow Limit auch bei der Multilage mit kleiner Spaltweite der dominante Mechanismus und bestimmt die minimale Nassfilmdicke.

Die maximale Nassfilmdicke für die Mehrlage nimmt bei sehr geringen Geschwindigkeiten zu und nähert sich einem konstanten Wert von  $127 \mu\text{m}$  an, welcher dem eingestellten Abstand zwischen Schlitzdüse und Substrat entspricht. Bei höheren Nassfilmdicken wird ein Herauslaufen der

Beschichtungsflüssigkeit entgegen der Beschichtungsrichtung („Swelling“) beobachtet.

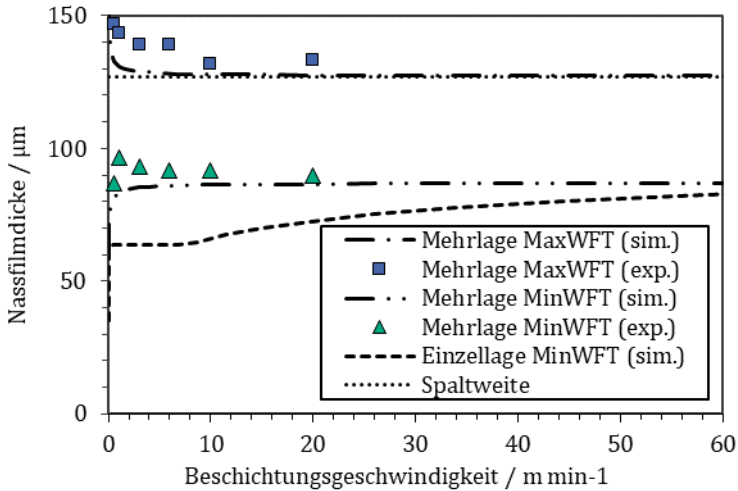


Abbildung 4.9: Beschichtungsfenster für Düsendesign 1 und 2 (Abbildung 4.4) mit  $127\ \mu\text{m}$  Spaltweite, einem Filmdickenverhältnis  $M = 1$  und eine Flächenkapazität von  $2,0\ \text{mAh cm}^{-2}$ .

Die experimentell ermittelten Limits zeigen dabei eine gute Übereinstimmung mit der Simulation. Die Ergebnisse liegen im Rahmen der Messgenauigkeit mit  $90\ \mu\text{m}$  bei  $20\ \text{m min}^{-1}$  für die minimale Nassfilmdicke und  $133\ \mu\text{m}$  für die maximale Nassfilmdicke auf der simulierten Grenze.

Bei der Vergrößerung des Spaltes auf  $200\ \mu\text{m}$  sowie auf  $420\ \mu\text{m}$  verschieben sich die Grenzen des stabilen Prozessfensters nach oben (siehe Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11). Das untere Limit für die Mehrlage liegt rechnerisch bei  $138\ \mu\text{m}$ , was einem dimensionslosen Spalt von 1,45 entspricht. Das obere Limit liegt mit  $201\ \mu\text{m}$  bei einem dimensionslosen Spalt von 1. Eine Einzellage kann bei dieser Spaltweite mit einem minimalen dimensionslosen Spalt von 2 beschichtet werden, was einer Nassfilmdicke von  $101\ \mu\text{m}$

entspricht. Ab einer Geschwindigkeit von  $5 \text{ m min}^{-1}$  wird das Low-Flow Limit dominant und die minimale Nassfilmdicke steigt an. Ab einer Geschwindigkeit von  $60 \text{ m min}^{-1}$  ist das Low-Flow Limit auch bei der Mehrlage das Fehlerkriterium und grenzt den stabilen Bereich weiter ein.

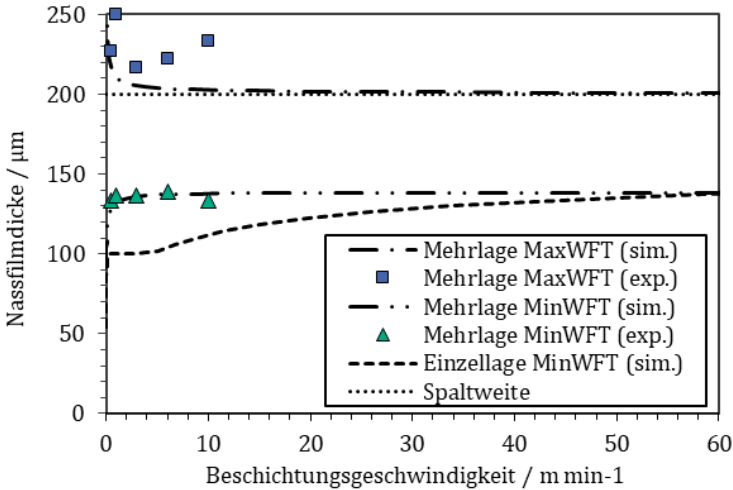


Abbildung 4.10: Beschichtungsfenster für Düsendesign 1 und 2 mit  $200 \mu\text{m}$  Spalt und Filmdickenverhältnis  $M = 1$  für eine Flächenkapazität von  $3,8 \text{ mAh cm}^{-2}$ .

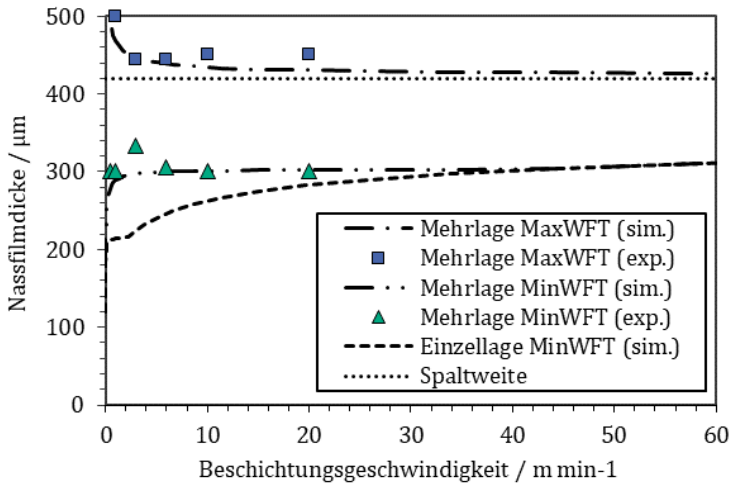


Abbildung 4.11: Beschichtungsfenster für Düsendesign 1 und 2 mit  $420\ \mu\text{m}$  Spalt und Filmdickenverhältnis  $M = 1$  für eine Flächenkapazität von  $8,0\ \text{mAh cm}^{-2}$ .

Dieser Trend setzt sich bei höherer Spaltweite von  $420\ \mu\text{m}$  fort. Auch hier können die berechneten Grenzen durch die experimentellen Werte bestätigt werden. Die Grenzen liegen bei  $300\ \mu\text{m}$  für das untere Limit und  $425\ \mu\text{m}$  für das obere Limit. Innerhalb der stabilen Grenzen können die Prozessparameter variiert werden, ohne dass Beschichtungsfehler von Typ I-III durch Air Entrainment, Low-Flow Limit oder Swelling Limit zu erwarten sind.

Es lässt sich zusammenfassen, dass das Beschichtungsfenster für simultan zweilagige Beschichtungen kleiner ist als für vergleichbare einlagige Beschichtungen. Die Ergebnisse zeigen, dass dies auf die Strömungsverhältnisse im Beschichtungsspalt zurückzuführen ist. In Abbildung 4.12 sind die Grenzfälle zur Instabilität für die Einzellagen und die simultane Zweilagigenbeschichtung zur Anschauung schematisch gezeigt.

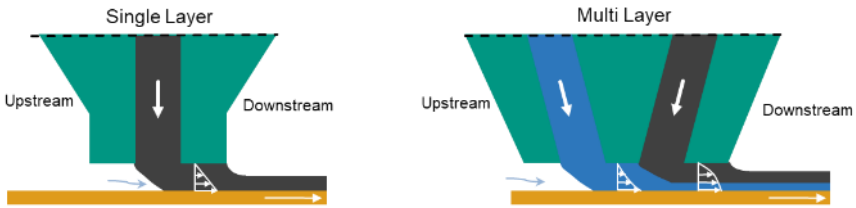


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Strömungsprofile am Limit zu Air Entrainment für Einzellagen (links) und simultaner Zweilagenschichtung (rechts).<sup>34</sup>

Die Druckbilanz aus der Simulation ist näherungsweise ausgeglichen, wenn unterhalb des dem Schlitzaustritt nachgeschalteten Spalts für die obere Lage (TopLayer, TL) eine reine Couette-Strömung ohne Überlagerung einer Poiseuille-Strömung vorliegt. Der relevante Spalt ist für die Einzellagenbeschichtung die Downstream-Lippe und eine Couette-Strömung liegt dann vor, wenn die Nassfilmdicke genau der Hälfte der eingestellten Spaltweite entspricht. Bei der Mehrlagenbeschichtung ist dagegen die Strömung aus dem ersten Schlitz entscheidend, also die untere Lage (Bottom Layer, BL) der Mehrlagenbeschichtung. Da es sich bei dieser aber nicht um die gesamte Nassfilmdicke handelt, sondern nur um die untere Lage davon, unterscheiden sich die Stabilitäten von Einzellagen- und Mehrlagenbeschichtung an der Stelle. Bei der Mehrlagenbeschichtung tritt durch den zweiten Spalt (TL) und die dort herrschenden Druckverhältnisse immer eine Überlagerung von Couette- und Poiseuille-Strömung auf, was eine höhere gesamte minimale Nassfilmdicke zur Folge hat.

### 4.5.3 Schichtdickenverhältnis $M$

In den bisher vorgestellten Untersuchungen war das Schichtdickenverhältnis  $M$ , welches das Verhältnis der oberen Schichtdicke zur unteren Schichtdicke beschreibt, gleich 1 und beide Schichten sind folglich gleich dick. Durch die Veränderung des Verhältnisses verschieben sich auch die Stabilitätsgrenzen der Beschichtung. In Abbildung 4.13 sind die Grenzen verschiedener

Schichtdickenverhältnisse dargestellt. Die minimale Nassfilmdicke resultiert aus einer Überlagerung der Grenzen von Air Entrainment und Low-Flow Limit.

Bei dem Verhältnis  $M = 10$  ist die untere Schicht dünner als die obere Schicht. Das Stabilitätsfenster verschiebt sich bei konstantem Spaltabstand hin zu höheren Schichtdicken und wird ebenfalls kleiner. Da der Widerstand gegen Air Entrainment insbesondere durch die vordere Lage definiert wird, steigt die minimale Nassfilmdicke der Gesamtschicht stark an.

Für das Verhältnis  $M = 0,1$ , bei dem die untere Schicht, welche als erstes auf das Substrat aufgetragen wird dicker ist, verschiebt sich das stabile Fenster hin zu kleineren Nassfilmdicken. Insbesondere das obere Limit ist deutlich niedriger, was zu erhöhtem Swelling führt. Dies ist dadurch zu erklären, dass im Vergleich zur einlagigen Beschichtung der Druckverlust auf der Downstream-Seite durch die größere Spatlänge aus mittlerer Lippe und Downstream-Lippe größer ist. Bei hohen Geschwindigkeiten schließt sich das Beschichtungsfenster und eine weitere Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit ist nicht mehr möglich.

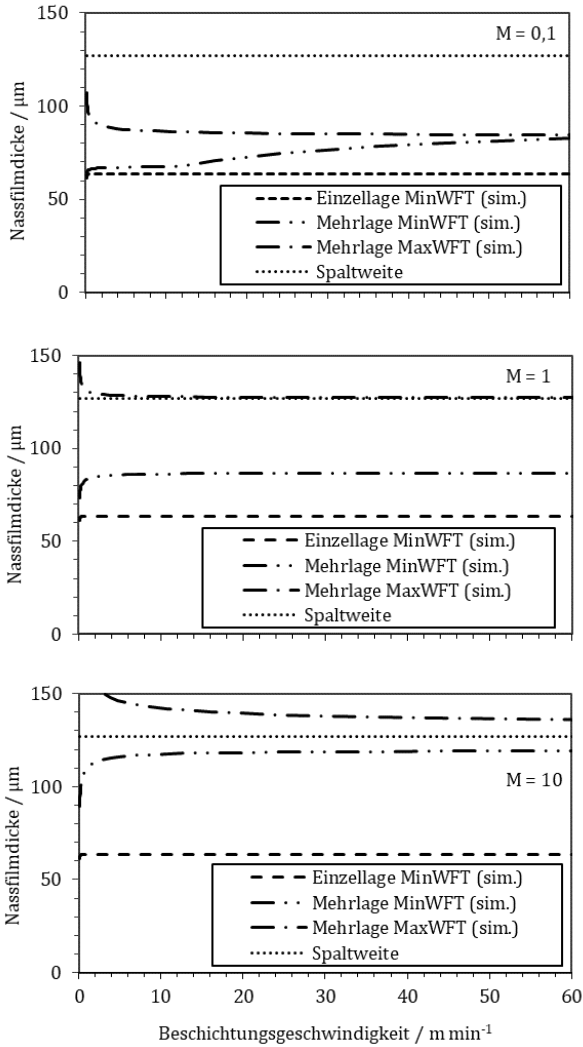


Abbildung 4.13: Berechnete Beschichtungsfenster für Zweilagenschichtung bei einer Spaltweite von  $127 \mu\text{m}$  für Schichtdickenverhältnisse von  $M = 0,1 / M = 1 / M = 10$ .



#### 4.5.4 Schichtdurchmischung

Die Schichtdurchmischung („Layer Intermixing“ LI) ist, wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben, bei dimensionslosen Spaltweiten bezogen auf die untere Lage von größer 3 zu erwarten. In dem untersuchten Fall mit der Spaltweite  $127\ \mu\text{m}$  und einem Verhältnis der beiden Lagen von  $M=1$  entspricht dies einer Nassfilmdicke der Gesamtschicht von  $84\ \mu\text{m}$  und weniger. In Kapitel 4.5.2 wurde die minimale Nassfilmdicke bei hohen Geschwindigkeiten und einer Spaltweite von  $127\ \mu\text{m}$  mit  $90\ \mu\text{m}$  bestimmt. Filmdurchmischung wird daher nur bei sehr kleinen Nassfilmdicken erwartet, bei denen es auch unterhalb der minimalen Nassfilmdicke des Air Entrainments zu keinen Beschichtungsfehlern kommt. In Abbildung 4.14 sind die experimentellen Datenpunkte, bei denen eine Durchmischung beider Layer Defekt (LI Typ IV) zu beobachten ist, eingetragen.

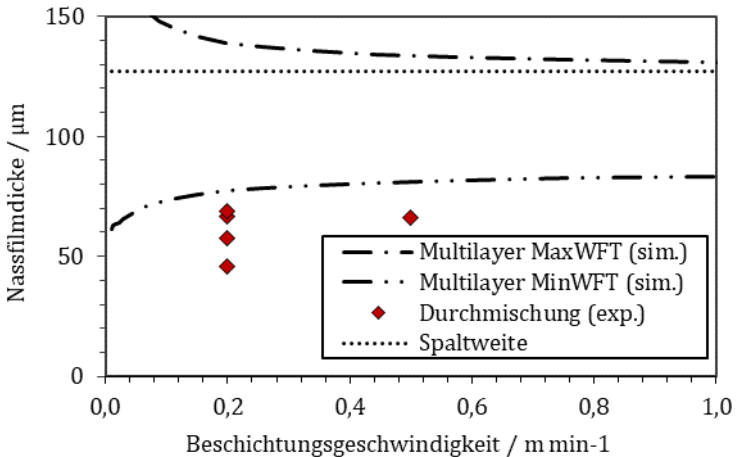


Abbildung 4.14: Beschichtungsfenster mit Punkten, bei denen eine Durchmischung (Layer Intermixing) LI beider Lagen beobachtet wird. Als Kurven sind die simulierten Limits für die minimale Nassfilmdicke (MinWFT) und die maximale Nassfilmdicke (MaxWFT) eingezeichnet.

Die experimentell bestimmten Prozessgrenzen mit Filmdurchmischung befinden sich alle unterhalb der berechneten minimalen Nassfilmdicke. Neben der Durchmischung der beiden Schichten entstehen gleichzeitig Beschichtungsfehler aufgrund von Luftpneinschlüssen. Dieses Fehlerkriterium kann nur bei sehr geringen Geschwindigkeiten von 0,2 bis 0,5 m min<sup>-1</sup> beobachtet werden. Über 1 m min<sup>-1</sup> konnte bei den dort möglichen Prozessbedingungen keine Durchmischung beobachtet werden.

Für die simultane Zweilagenschichtung mit Beschichtungsgeschwindigkeiten von 10 bis 60 m min<sup>-1</sup> und einem Schichtdickenverhältnis von  $M = 1$ , bei gleicher Viskosität beider Pasten ist aus diesen Ergebnissen die Filmdurchmischung (Layer Intermixing Limit) daher kein hier zu erwartendes dominantes Fehlerkriterium.

### **4.5.5 Viskositätsgradient bei simultaner Mehrlagenbeschichtung**

Bei der Beschichtung von Pasten mit unterschiedlicher Viskosität kann es zu Instabilitäten an der Phasengrenzfläche zwischen den beiden Lagen im Beschichtungsspalt kommen, was dann zu Beschichtungsfehlern führen kann.<sup>65,74</sup> Während das höherviskose Fluid einen großen Widerstand gegen Bewegung durch Scherkräfte aufweist, füllt das niederviskosere Fluid die auftretenden Lücken auf. Ein Beispiel für das Beschichtungsbild bei der simultanen Beschichtung von Pasten mit stark unterschiedlicher Viskosität (ca. Faktor 300 bei niedrigen Scherraten) ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

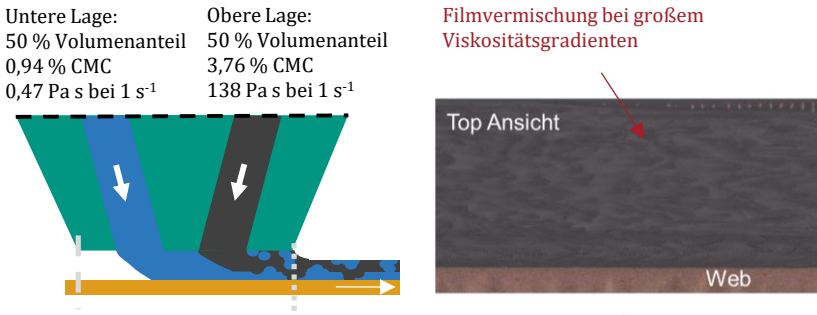


Abbildung 4.15: Beispiel für eine Filmdurchmischung bei simultaner Beschichtung mit deutlich unterschiedlicher Viskosität (hier Faktor 300 bei niedrigen Scherraten) bei einem Schichtdickenverhältnis  $M = 1$ .

Die Paste für die obere Schicht ist mit einer Viskosität von  $0,472 \text{ Pa s}$  bei  $1 \text{ s}^{-1}$  um mehrere Potenzen (ca. Faktor 300) niederviskoser als die untere Schicht mit einer Viskosität von  $138 \text{ Pa s}$  ebenfalls bei einer Scherrate gemessen bei  $1 \text{ s}^{-1}$ . Deutlich zu erkennen in den Aufnahmen (Draufsicht) sind die Durchmischungsspuren in der Schichtoberfläche. Um diese Durchmischung zu vermeiden, müssen die Viskositäten der beiden Pasten (bei der im Beschichtungsspalt herrschenden Scherrate) stärker angeglichen werden. Dies kann durch die Dosierung von viskositätsbestimmenden Additiven wie CMC oder Leitruß erfolgen, oder durch die Anpassung des Feststoffgehaltes. Für die in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenschichten wurden die Viskositäten durch Veränderung des Feststoffgehaltes dahingehend verändert und angepasst.

#### 4.5.6 Schicht- und Zelleigenschaften

Neben den Eigenschaften des aufgetragenen Nassfilms spielen insbesondere die Eigenschaften der hergestellten Elektrode eine entscheidende Rolle für die Bewertung des Prozessverfahrens. Die Herstellung der Zellen ist im experimentellen Teil in Kapitel 2.10 beschrieben. Für die Analyse der

Elektrodeneigenschaften wurden zwei Beladungen gewählt. Zunächst eine Flächenkapazität von  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$ , was einer mittleren, durchschnittlichen Kapazität einer Zelle nach dem Stand der Technik darstellt. Daneben wurde eine 4-fach dickere Elektrode mit einer Flächenkapazität von etwa  $8 \text{ mAh cm}^{-2}$  untersucht. Die theoretisch voraussagbaren Trocknungsgeschwindigkeit an der Versuchsanlage wurde bei allen Elektroden über die Trocknungszeit konstant bei  $1,5 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  eingestellt und gehalten. Unter Annahme einer linearen Trocknungskinetik führt dies zu einer Trocknungszeit von etwa 54 s für die Elektroden mit mittlerer Kapazität und 216 s für die Elektroden mit hoher Kapazität.

### **Haftkraft**

Die Messung der Haftkraft soll einen Wert für den Widerstand des Films gegen Ablösen von der Folie geben. Darüber hinaus stellt diese ein indirektes Maß für die Bindermigration zur Filmoberfläche während der Trocknung dar<sup>37,60,75</sup>. Die mit dem  $90^\circ$  Peel Test ermittelten Haftkraftwerte für die verschiedenen Schichtkonfigurationen sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Zum Vergleich wurden auch Einzellagen mit einer der jeweils unteren Schicht entsprechenden Binderkonzentration hergestellt.

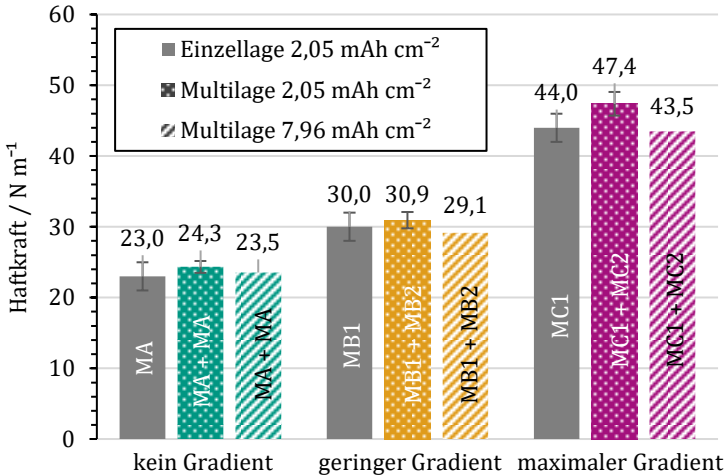


Abbildung 4.16: Haftkraft (Adhäsion) der unteren Lage und dem Ableiter (Kupferfolie) für die verschiedenen Schichtkonfigurationen. Untersucht wurde die drei Fälle: Kein Gradient (Binderunterschied) und ein geringer und hoher Gradient in den beiden Lagen bei zwei verschiedenen Kapazitäten: Eine mittlere Kapazität von  $2,05 (\pm 0,08) \text{ mAh cm}^{-2}$  und eine hohe Kapazität von  $7,96 (\pm 0,16) \text{ mAh cm}^{-2}$ . Zum Vergleich wurden auch die Ergebnisse an Einschichtelektroden (jeweils linker grauer Balken) mit mittlerer Kapazität und dem der unteren Schicht entsprechenden Bindergehalt hergestellt. Allgemein steigt die Haftkraft mit mehr SBR-Bindemittelgehalt in der Elektroden-schicht. Die Einzellagenschichten zeigen eine ähnliche Haftkraft wie die Mutilagen-Konfigurationen, jedoch enthalten die Mutilagen jeweils deutlich weniger SBR-Bindemittel (siehe Zusammensetzungen Tabelle 2.2).

Die Ergebnisse zeigen wie erwartet, dass die Haftkraft und Adhäsion in erster Linie durch den SBR-Gehalt (der unter Lage) bestimmt wird. Es wurde aus den Messungen heraus ein nahezu linearer Zusammenhang beobachtet – d.h. bei einer Verdopplung des Bindergehaltes von 3,7 Gew.-% auf 7,4 Gew.-% SBR erhöht sich die Haftkraft von  $23 \text{ N m}^{-1}$  auf  $44 \text{ N m}^{-1}$  in den Einzellagen. Die Erhöhung der Haftkraft wird in gleichem Maße für die Zweilagenschicht beobachtet, bei welcher der Gesamtbindergehalt durch die Materialkombination deutlich unter dem einer Einzellage mit ähnlich hoher

Haftkraft liegt. Die Erhöhung der Haftkraft beträgt 26,5 % für den mittleren Bindemittelgehalt  $B1 + B2$  ( $29,1 \text{ N m}^{-1}$  gegenüber  $23 \text{ N m}^{-1}$  der Referenz) und 43,5 % für den maximalen Bindergradienten  $C1 + C2$  ( $43,5 \text{ N m}^{-1}$  gegenüber  $23 \text{ N m}^{-1}$  der Referenz)

Aus den Versuchen mit den Mehrlagenelektroden mit unterschiedlichem Binderanteil und den daraus resultierenden unterschiedlich hohen Gradienten lässt sich das eindeutig zeigen. Die These konnte bestätigt werden, dass wie zu erwarten eine stärkere Verlagerung von Binder in die unteren Lage (hoher Gradient), zu einer fast gleichleibenden Adhäsion zwischen Aktivschicht und der Folie führt, jedoch bei deutlich reduziertem Bindereinsatz in der gesamten Elektrode. Mehrschichtelektroden mit einer Binderverteilung und einem Bindergradient der für die Adhäsion verantwortlich ist, können daher zu einer signifikanten Reduzierung des Gesamtbindergehaltes führen.

Bei den hier untersuchten und hergestellten Elektroden mit verschiedenen Kapazitäten und Dicken ist kein signifikanter Einfluss der Schichtdicke auf die Haftkraft zu beobachten. Dickere Elektroden mit hoher Kapazität zeigen mit 3 % ( $A + A$ ), 6 % ( $B1 + B2$ ) und 8 % ( $C1 + C2$ ) nur eine geringfügig geringere Haftkraft im Vergleich zu Elektroden mit mittlerer Kapazität. Dies unterscheidet sich allerdings von Ergebnissen aus der Literatur und auch aus früheren Arbeiten aus der Arbeitsgruppe, wie zum Beispiel bei Kumberg et al.<sup>41</sup>, bei denen mit zunehmender Schichtdicke eine abnehmende Haftkraft beobachtet wird. Dies kann aus meiner Sicht auf unterschiedliche rheologische Eigenschaften der Pasten in den Arbeiten aus der Literatur zurückzuführen sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum Mischen ein Knetrührer verwendet, der zu einer mehr gelartigen Pastenstruktur führt, während in der o.g. Literatur ein sog. „Dissolver“ mit Rührscheibe als Mischapparatur verwendet wurde, was auch die Trocknung und Binderverteilung beeinflusst. Weitere Untersuchungen dazu werden in aktuellen Forschungsarbeiten zur Trocknung in der Arbeitsgruppe weiter untersucht.

## Elektrochemische Eigenschaften und Zyklenstabilität

Die spezifische Entladekapazität ist wichtig für die Beurteilung der Qualität der verschiedenen Elektrodenkonfigurationen. Es werden hierbei die Elektroden mit NMC111 mit einer Flächenkapazität von  $2,05 \text{ mAh cm}^{-2}$  verwendet, da für diese eine geeignete Kathode als Gegenelektrode zur Verfügung steht. Der Einfluss der Schichtkonfiguration auf die spezifische Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

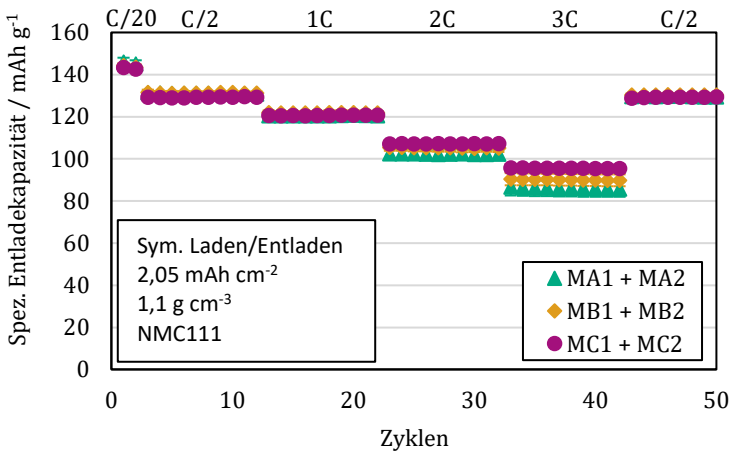


Abbildung 4.17: Spezifische Entladekapazität der Vollzellen bei Schichtkonfiguration MA + MA2, MB1 + MB2 und MC1 + MC2 (siehe Tabelle 2.2) für eine normale Kapazität von  $2,05 \pm 0,08 \text{ mAh cm}^{-2}$ .

Die Zellen wurden symmetrisch mit jeweils gleicher C-Rate geladen und entladen. Die Anfangskapazität beträgt bei allen Zellen bei C/20  $144,1 \pm 1,7 \text{ mAh g}^{-1}$ . Bis zu einer C-Rate von 1C sind die Unterschiede gering. Bei einer C-Rate von 2C sinkt allerdings die Entladekapazität bei den Referenzzellen MA1 + MA2 auf  $102,2 \text{ mAh g}^{-1}$  während die höchste Kapazität bei 2C zeigen die Zellen mit größtem Bindergradienten MC1 + MC2

von  $107,2 \text{ mAh g}^{-1}$ , was eine Verbesserung um ca. 5 % im Vergleich zur Referenz darstellt. Bei einer weiteren Erhöhung der Lade- und Entladegeschwindigkeit auf 3C sinkt die Kapazität der Referenzzellen MA + MA auf  $86,0 \text{ mAh g}^{-1}$  während die Zellen mit dem höchsten Bindergradienten (MC1 + MC2) nur auf  $95,5 \text{ mAh g}^{-1}$  absinken und haben damit eine um mehr als 10 % höhere nutzbare Kapazität im Vergleich zur einlagigen Referenzkonfiguration.

Während bei kleinen Lade- und Entladeströmen unterhalb von 1C keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Konfigurationen festgestellt werden konnten, liegt die nutzbare Kapazität der gradierten Elektroden bei 3C Raten deutlich über den Referenzelektroden. Durch den mehrlagigen Beschichtungsprozesses mit einer Binderverteilung, enthält die die zum Separator gerichtete Elektrodenhälfte weniger SBR-Binder. Dies führt zum einen zu größeren Diffusionsporen, da diese nicht durch einen höheren Anteil an Binder verkleinert sind. Zum anderen könnte weniger Binder auf der Oberfläche der Graphitpartikel liegen, was zu einer geringeren Behinderung der Diffusion der  $\text{Li}^+$ -Ionen in die Graphitpartikel in der Nähe des Separators führt.

Darüber hinaus wurde auch das Alterungsverhalten der Zellen anhand von Zyklentests untersucht. Die in Abbildung 4.18 gezeigten Ergebnisse wurden bei einer Laderate von 2C und eine Entladerate von 3C zyklert, was einer sehr starken Beanspruchung entspricht. Alle 100 Zyklen wurde die Lade- und Entladerate für einige Zyklen auf 1C / 1C reduziert.



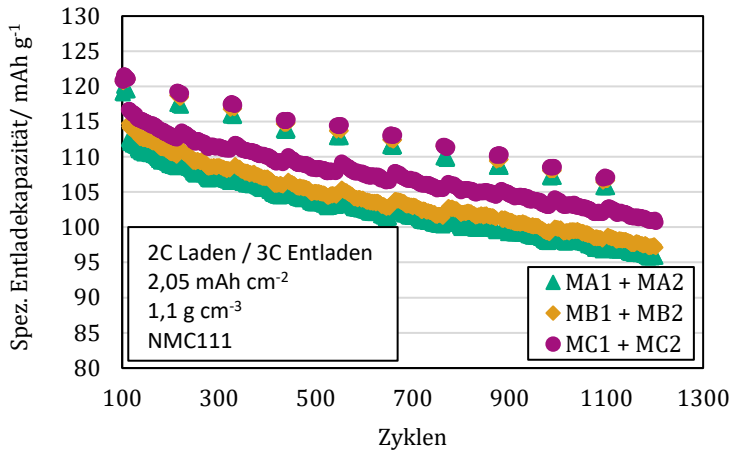


Abbildung 4.18: Langzeitstabilität der Zweilagenelektroden. Die Zellen wurden zwischen Zyklus 100 und 1200 mit 2C geladen und 3C entladen. Nach jeweils 100 Zyklen wurden mehrere 1C/1C Stufen als Referenz gemessen. Die Zellen C1 + C2 mit dem höchsten Bindergradienten bei der Beschichtung zeigen auch die höchsten nutzbaren Entladekapazitäten.

Die mehrlagige Konfiguration MC1 + MC2 zeigt auch im Langzeitverhalten die höchste nutzbare Kapazität von 100 mAh g<sup>-1</sup> (nach 1200 Zyklen) während die Restkapazität der Referenzzellen auf 87,7 % und die der mittlere Konfiguration (MB1 + MB2) auf 87,6 % stärker sinkt. Die Verbesserung in der Langzeitstabilität der am stärksten gradierten Elektrode wird auf die bessere Adhäsion der Mehrlagenelektrode zurückgeführt.

## 5 Intermittierende Beschichtung

In diesem Kapitel sollen die zur intermittierenden Beschichtung aufgestellten Hypothesen und die offenen Fragen zu den Einflüssen zur Ausbildung auf die Start- und Stoppkanten untersucht und überprüft werden. Dazu wird ein Modell zur Ausbildung der Kanten vorgestellt und anhand von neuen Hochgeschwindigkeitsvideoaufnahmen im Rahmen dieser Arbeit vermessen und dargestellt. Für die Untersuchung von sehr hohen Prozessgeschwindigkeiten wurde eine eigens dafür entwickelte Intermittierungsschlitzdüse mit integrierter Speichermöglichkeit entworfen und verwendet. Damit konnte der Einfluss der für die industrielle Umsetzung wichtigsten Prozessparameter auf die Kantenqualitäten gezeigt werden. Es konnten damit schließlich auch erstmals Experimente durchgeführt werden die den derzeitigen Stand der Technik für großtechnische Anlagen übertreffen und eine neue Rekordmarke für industriell mögliche Prozessgeschwindigkeit anhand von experimentellen Untersuchungen im Labortechnikum hier aufgezeigt werden.

### 5.1 Motivation und Anforderungen

Die Anforderungen an die Geometrie der beschichteten Batterieelektrode werden zum einen durch das verwendete Zelldesign sowie die nachfolgenden Prozessschritte bestimmt. Die beschichteten Bereiche dienen als Energiespeicher, während die Kontaktierung der Elektrode über die unbeschichteten (intermittierenden) Bereiche erfolgen muss oder kann.

Der Verfahrensschritt des Zellbaus kann durch die beiden Kategorien kontinuierlich und diskontinuierlich unterschieden werden.<sup>76</sup> Kontinuierliche Prozesse sind zum Beispiel die Wickelverfahren von Rundzellen oder prismatischen Zellen. Bei diesen müssen unbeschichtete Bereiche auf der Materialrolle an der vorgesehenen Stelle bestehen bleiben. Bei Rundzellen müssen die unbeschichteten Stellen quer zur Beschichtungsrichtung und somit

am Anfang und Ende des Wickels zur Kontaktierung der Elektrode angebracht werden (siehe Abbildung 5.1). Eine intermittierende Beschichtung ist für diesen Zelltyp notwendig. Zu den diskontinuierlichen Prozessen zählen das Z-Falten oder das Einzelblattstapeln, bei welchen eine Ausrichtung der einzelnen Elektroden vor der Assemblierung möglich ist. Neuartige Stapelverfahren wie die Helixfaltung (KIT wkb Patent DE102013019071A1)<sup>77</sup> beispielsweise benötigen intermittierend beschichtete Elektroden als Faltkanten, bei denen die kompletten Kanten ohne Zuschnitt in der Zelle verbaut werden und somit direkten Einfluss auf die Qualität der Zelle nehmen (siehe Abbildung 5.2).

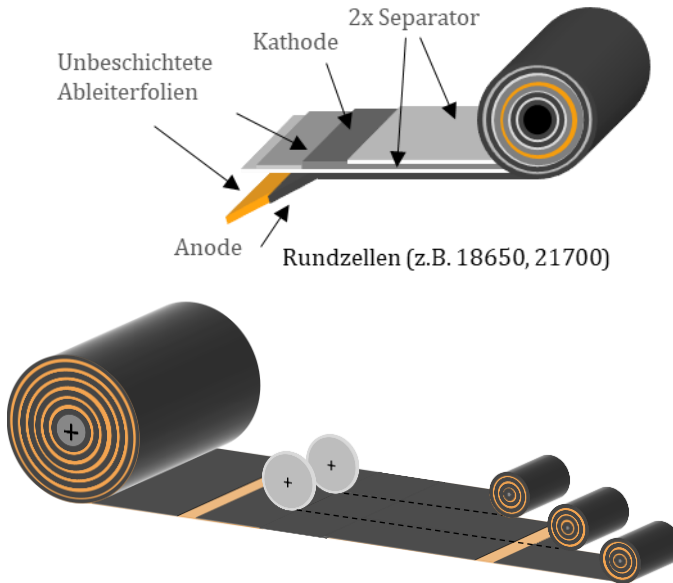


Abbildung 5.1: Zellaufbau von Rundzellen (oben) und Herstellung durch intermittierende Beschichtung (unten). Die Länge der intermittierten Beschichtung entspricht der Länge der gewickelten Elektrode. Unbeschichtete Bereiche sind am Anfang oder Ende der Beschichtung angebracht.

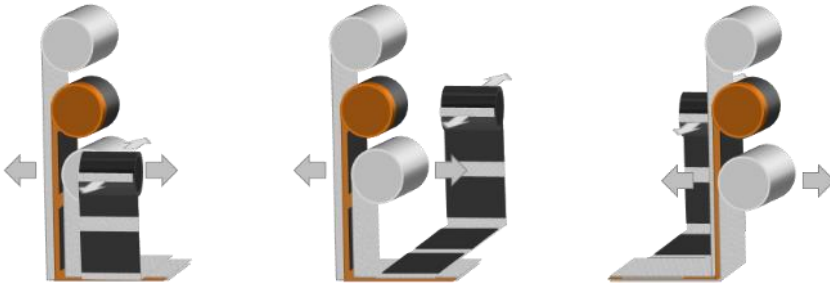


Abbildung 5.2: Helix-Verfahren als neues Zellbaukonzept.<sup>77</sup>

Neben dem Zelldesign ist eine intermittierende Beschichtung auch für den Verdichtungsschritt bei hochintensiver Kalandrierung von Vorteil. Durch die starke Verpressung der Elektroden werden diese auch in Längsrichtung gewalzt, was zu einer Verlängerung der Elektrode führt (siehe Abbildung 5.3). Da die unbeschichteten Bereiche dünner sind als die beschichteten Flächen, wirken die Walzkräfte nicht auf diese und es findet keine Verlängerung statt. Durch die eingebrachte Spannung können Falten und Risse an den Beschichtungskanten entstehen, die eine weitere Verwendung der Elektrode verhindern. Durch eine intermittierende Beschichtung können die Ableiter in den Unterbrechungen platziert und die problematischen Beschichtungsänder vor dem Kalandrierschritt abgeschnitten werden.

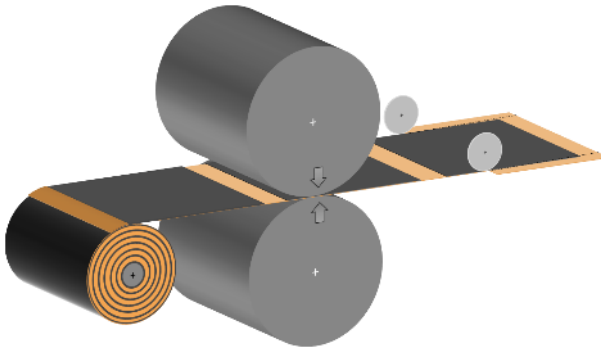
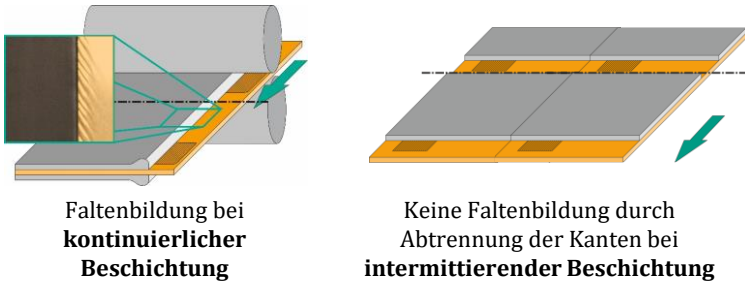


Abbildung 5.3: Darstellungen von kontinuierlichen und intermittierenden Beschichtungen mit einer Faltenbildung bei starker Kalandrierung von kontinuierlicher Beschichtung (oben links).<sup>29</sup>

Für eine intermittierende Beschichtung muss der Beschichtungsvorgang in Beschichtungsrichtung kurz gestoppt und nach einer definierten Länge wieder gestartet werden. Dieser Prozess stellt hohe Anforderungen an die eingesetzte Prozesstechnik, da der Übergang hin zu höheren Bandgeschwindigkeiten in immer kürzerer Zeit erfolgen muss.

Die relevanten Abmessungen zur Beschreibung einer intermittierenden Beschichtung sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Sehr wichtig dabei sind sowohl die Länge als auch die Form der Startkante mit Startüberhöhung, sowie die Länge und Form der Stoppkante.

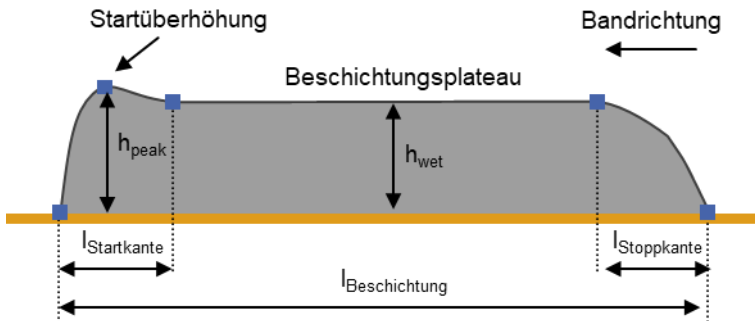


Abbildung 5.4: Querschnitt einer intermittierenden Beschichtung mit den relevanten Parametern zur Beschreibung der Start- und Stoppkanten.

Zusätzlich zu den in den in Kapiteln 3 und 4 vorgestellten Kriterien, gibt es hier weitere Anforderungen an die Beschichtungskanten. Diese müssen als erstes ohne Nachlaufen der Beschichtungspaste abgebrochen werden (siehe Abbildung 5.5, links) und eine Startüberhöhung sollte weitgehend vermieden werden. Ein Ergebnis und Beispiele für eine gewünschte Unterbrechung ohne Nachlaufen der Paste ist in Abbildung 5.5 (rechts) dargestellt.

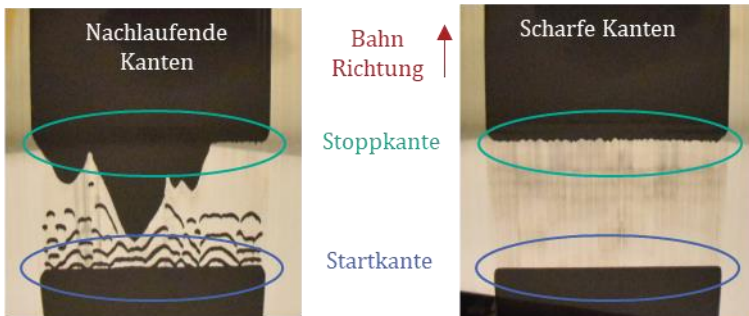


Abbildung 5.5: Links: Nachlaufende Kanten durch unzureichende intermittierende Beschichtung. Rechts: Scharfe Kanten ohne nachfolgende Benetzung im nicht beschichteten Bereich.

Beschichtungsfehler und unzureichend ausgebildete Start- und Stoppränder mit Randüberhöhungen haben einen wichtigen und limitierenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Batteriezelle.<sup>78,79</sup> Eine Überhöhung der Beschichtung führt z.B. zu einer verstärkten Verdichtung im nachfolgenden Kalandrierschritt und somit zu einer lokal verminderten Ionenleitfähigkeit. Die lokal verringerte Ionenleitfähigkeit erhöht die Gefahr der Ablagerung von metallischem Lithium (Eng. Lithium plating). Unsaubere Kanten erschweren auch die Kontaktierung der Elektroden und können zu einer lokal fehlerhaften Balancierung der Zelle führen.

## 5.2 Stand des Wissens

Die intermittierende Beschichtung ist derzeit schon Stand der Technik und wird großtechnisch bereits bei der Elektrodenherstellung eingesetzt.<sup>80,81</sup> Insbesondere bei der Herstellung von Rundzellen sowie bei Zellen mit sehr hoher Energiedichte.<sup>82,83</sup> Die typischen Produktionsgeschwindigkeiten für intermittierende Beschichtung<sup>b</sup> liegen dabei zwischen 20 und 40 m min<sup>-1</sup>.

In wissenschaftlichen Arbeiten wurde das Thema zur intermittierenden Beschichtung bislang kaum behandelt. In einer der wenigen Arbeiten dazu von Yang et.al (2004) wurde zwar die Stabilität der intermittierenden Beschichtung untersucht und es wurde auch schon gezeigt, dass das Beschichtungsfenster für die kontinuierliche Beschichtung auch für den Beschichtungsschritt der intermittierenden Beschichtung gültig ist.<sup>84</sup> Für den Startprozess der Schlitzdüsenbeschichtung wurden von Chang et al. (2009) relevante Parameter ermittelt.<sup>85</sup> Es wurde auch das rheologische Verhalten der Beschichtungspaste als wichtig für die Qualität der Kanten identifiziert.<sup>86</sup> In der Vorgängerarbeit am Institut von Schmitt et al. (2015) wurde die Beziehung zwischen der beschichteten Nassfilmdicke und der Druckverteilung in Schlitzdüse und

---

<sup>b</sup> Angabe basierend auf Erfahrungswerten, Informationen von führenden Zellherstellern sowie Datenblättern von Beschichtungsanlagenherstellern.

Bypassleitung bereits untersucht. Eine fein abgestimmte Druckverteilung wurde dabei als maßgeblich für die Gleichmäßigkeit der Beschichtung in Bahnrichtung identifiziert.<sup>29,87</sup> Für die Stoppkante wurde der Einfluss verschiedener Lippengeometrien und deren Benetzungsverhaltens von Maza et. al (2017) untersucht.<sup>88</sup> Insbesondere bei niederviskosen Beschichtungsflüssigkeiten spielt der Flüssigkeitsabriss zwischen Düsenlippen und Substrat eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Stoppkante, wie die Arbeit von de Vries et al. zeigt.<sup>89</sup> Die bisherigen mir bekannten Untersuchungen zur intermittierenden Beschichtung beschränken sich allerdings auf Beschichtungsgeschwindigkeiten unter  $20 \text{ m min}^{-1}$ , was auch dem unteren Ende der industriell realisierten Geschwindigkeiten entspricht. Ziel dieser Arbeit war es diese Grenzen wissenschaftlich zu untersuchen und die limitierenden Mechanismen und Grenzen der verschiedenen Methoden zu verstehen. Das wird im nächsten Kapitel behandelt.

### 5.3 Methoden zur Intermittierenden Beschichtung

Bei der intermittierenden Beschichtung muss die kontinuierliche Zuführung der Batteriepaste gestoppt und der Nassfilmauftrag unterbrochen werden. Für diese Aufgabe wurden in Vergangenheit in der Industrie verschiedene technische Lösungen entwickelt und u.a. durch Patente geschützt. Die grundsätzlichen Verfahren können mit den drei in Abbildung 5.6 dargestellten Prinzipien erklärt werden.

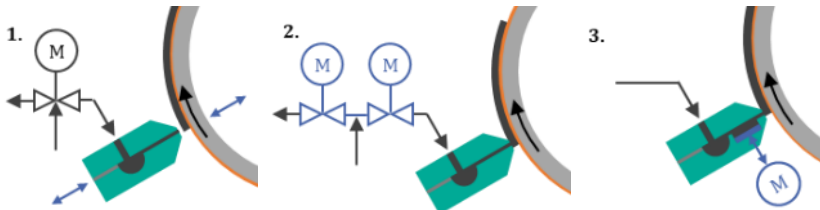




Abbildung 5.6: Drei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung intermittierender Beschichtungen mittels Schlitzdüse. 1. Vergrößerung des Beschichtungsspalt. 2. Optimiertes Bypass Ventil. 3. Düsenintegriertes Speicherventil.

Bei dem ersten Verfahren (Abbildung 5.6, 1.) wird die Zufuhr der Batteriepaste mit einem Ventil gestoppt und es wird der Spalt zwischen Schlitzdüse und Substrat verändert. Dies kann durch die Bewegung der Schlitzdüse, durch die Bewegung der Beschichtungswalze sowie durch Anheben der Substratfolie geschehen. Durch die Unterbrechung der Flüssigkeitszufuhr bei zeitgleicher Vergrößerung des Beschichtungsspalt wird die Flüssigkeitsbrücke zwischen Schlitzdüse und Substrat zwangsweise getrennt und die Beschichtung wird gestoppt. Dadurch ist das Verfahren auch für Beschichtungsflüssigkeiten mit niedriger Viskosität geeignet. Durch das Aufbrechen der Flüssigkeit oder durch Nachlaufen der Flüssigkeit durch schlechtes Timing beim Schalten des Ventils kann sich ein Flüssigkeitsreservoir auf den Schlitzdüsenlippen bilden, welches zu einer Startüberhöhung der nachfolgenden Beschichtung führen kann. Ein großer Nachteil des Verfahrens liegt in den hohen zu bewegenden Massen von Schlitzdüse oder Beschichtungswalze, was die mögliche Beschichtungsgeschwindigkeit sehr stark limitiert und zu unerwünschten Vibrationen in der Beschichtungsanlage führen kann.<sup>90-92</sup>

Andere Verfahren nutzen ein optimiertes Ventil (Abbildung 5.6, 2.), welches die Pastenzufuhr zwischen Schlitzdüse und Bypass schaltet.<sup>93-96</sup> Die Optimierung besteht im Stoppen der Beschichtung durch das Zurückziehen eines kleinen Teils der Beschichtungspaste aus der Schlitzdüse zurück in das Ventil. Dadurch wird das Aufbrechen der Flüssigkeitsbrücke zwischen Schlitzdüse und Substrat unterstützt und ein unerwünschtes Nachlaufen der Paste verhindert. Entgegengesetzt wird beim Start der Beschichtung ein kleiner Teil der Beschichtungspaste schneller zur Schlitzdüse befördert, um damit die Ausbildung der Startkante zu unterstützen. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Einfachheit, da das kontinuierliche Beschichtungssystem um eine abgeschlossene Ventileinheit ergänzt wird und nur geringe Massen im Ventil

bewegt werden. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt in den wenigen Einstellmöglichkeiten zur Veränderung der Start- und Stoppkanten.<sup>93-96</sup>

Ein drittes Verfahren basiert auf einer Zwischenspeicherung der Beschichtungspaste während der Beschichtungsunterbrechung in einem flexiblen Volumen. Dieses flexible Volumen wird vorwiegend in der Schlitzdüse eingebracht. Dabei wird häufig auf ein Absperrventil vor der Schlitzdüse verzichtet; die Beschichtungspaste wird somit kontinuierlich in die Düse befördert. Vorteilhaft sind die sehr kleinen bewegten Massen sowie der kurze Weg zwischen Zwischenspeicher und Düsenlippen. Die während der Unterbrechung zwischengespeicherte Batteriepaste muss während der Beschichtung wieder abgegeben werden. Nachteilig bei diesem Verfahren sind der komplexere Schlitzdüsenaufbau sowie der höhere Steuerungs- und Regelungsaufwand zur definierten und konstanten Steuerung der Volumenbewegung.<sup>97-100</sup>

Im Rahmen der Arbeit wurde die letzte Methode der integrierten Speicherung verwendet. Die in Kapitel 2.3 gezeigte Schlitzdüse 3 wurde dazu mit einer integrierten Membran versehen, welche die Volumenarbeit ohne bewegte Dichtflächen und mit geringer bewegten Masse übertragen kann. Der Aufbau der Schlitzdüse wurde durch die Patente DE102014112977A1 und DE102014118524A1 sowie in weiteren Ländern geschützt. Die dazu eigens von mir entwickelten Steuerungssoftware ermöglicht eine genaue Vorgabe der Prozessparameter mit der Möglichkeit alle Parameter entsprechend zu verändern. Mit dieser Methode kann auch das Umschaltverhalten von Stand-der-Technik Ventilen anhand des Volumenstrom- bzw. Druckverlauf simuliert und die Auswirkungen auf die Prozesskanten untersucht werden. Durch die schnelle Umschaltung sind auch deutlich höhere Prozessgeschwindigkeiten im Vergleich zu derzeitigen Stand-der-Technik Methoden erreichbar, welche in den folgenden Kapiteln gezeigt werden.

## 5.4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Mechanismen und Zusammenhänge bei der Ausbildung der Beschichtungskanten bei der intermittierenden Beschichtung aufgeklärt werden. Schwerpunkt der Untersuchungen stellt die einseitige, einlagige Beschichtung mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Anodensystem dar. Die Ergebnisse sind im Rahmen der Einflussfaktoren der Materialeigenschaften auf ähnliche Zusammensetzungen von Anoden- und Kathodenbeschichtungen übertragbar.

### 5.4.1 Modellbildung Start- und Stoppkante

Neben den allgemeinen Anforderungen an die Beschichtung von Batterieelektroden, wie einem fehlerfreien Auftrag des Beschichtungsmaterials mit konstantem Flächengewicht, sind bei der intermittierenden Beschichtung insbesondere die Ausbildung der Start- und Stoppkante von großer Bedeutung für die Qualität der Beschichtung. Dabei bestehen Abhängigkeiten der Form und Länge der Kanten von den Prozessparametern. Daneben gilt es auch die Materialparameter zu beachten. Dafür wird die Hypothese überprüft, nach welcher die Form der Kanten insbesondere durch das Starten und Stoppen der Beschichtungspaste im Schlitzgießer bestimmt wird. Der Schichtdickenverlauf folgt somit dem erzeugten Überdruckverlauf in der Schlitzdüse, aufgrund dessen das Material aus der Düse auf das Substrat gefördert wird. Daneben wird als weiterer Mechanismus das Entleeren der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt identifiziert. Die relevanten Parameter sind die Geometrie der Lippen der Schlitzdüse auch die Rheologie der Beschichtungspaste. Im Folgenden werden die Modelle zur Ausbildung der Start- und Stoppkante genauer erklärt und mit experimentellen Messdaten verglichen.

#### Startkante

Der Mechanismus zur Ausbildung der Startkante umfasst zum einen den Start der Beschichtungsflüssigkeit und zum anderen die initiale Füllung des

Beschichtungsspalt sowie die Benetzung des Substrates mit der Beschichtungspaste. Eine schematische Abbildung zur Ausbildung der Startkante ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

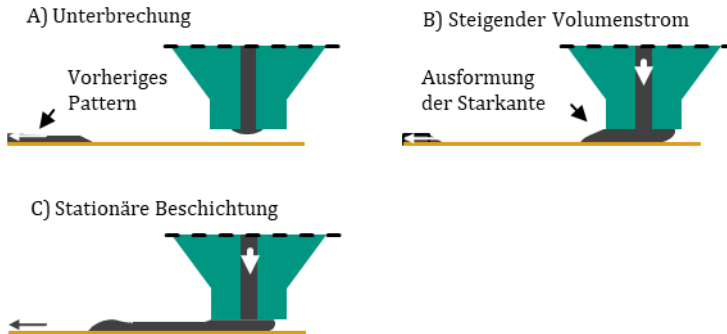


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Startvorgangs. (A) Unterbrechung der Beschichtung. (B) Start des Volumenstroms. Die Paste berührt die Folie und die Startkante wird geformt. (C) Stationärer Zustand wie bei kontinuierlicher Beschichtung.

Zu Beginn des Startvorgangs befindet sich die Paste in der Schlitzdüse im Ruhezustand und das Substrat wird nicht benetzt (Abbildung 5.7, A). Beim Umschalten des Ventils steigt der Volumenstrom aus Richtung der Düse auf das Substrat an (Abbildung 5.7, B). Der Startverlauf des Volumenstromes ist dabei abhängig von der Methode der Intermittierung (siehe Kapitel 5.3). Wird der Start der Beschichtung durch ein optimiertes Ventil mit einem höheren initialen Volumenstrom unterstützt oder befindet sich bei einer bewegten Düse bzw. bei bewegter Beschichtungswalze noch Beschichtungspaste an den Düsenlippen, kann sich eine Startüberhöhung ausbilden. Nach der Ausbildung der Startkante geht die Beschichtung in den stationären Fall über (Abbildung 5.7, C).

Die Überprüfung der Hypothese, nach welcher der Start des Volumenstroms aus der Schlitzdüse für die Ausbildung der Startkante dominant ist, erfolgt mit

Aufnahmen des Beschichtungsspaltes aus einer Hochgeschwindigkeitskamera von unten. Die in Abbildung 5.8 dargestellten Aufnahmen entsprechen den vorgestellten Zuständen A, B und C.

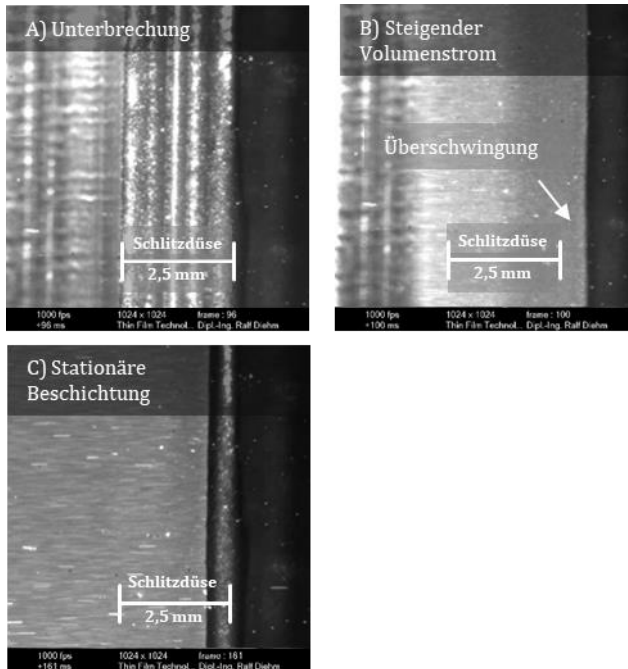


Abbildung 5.8: Spaltaufnahmen mit Hochgeschwindigkeitskamera bei Startvorgang. (A) Unterbrechung der Beschichtung. (B) Start des Volumenstroms. Die Paste berührt die Folie und die Startkante wird geformt. (C) Stationärer Zustand wie bei kontinuierlicher Beschichtung. Beschichtungsgeschwindigkeit:  $20 \text{ m min}^{-1}$ .

Im ersten Bild (Abbildung 5.8, A) ist der Zustand bei Unterbrechung der Beschichtung gezeigt. Die Düsenlippen sind leicht mit Beschichtungspaste benetzt und die Paste befindet sich im Ruhezustand in der Schlitzdüse. Im zweiten Bild (Abbildung 5.8, B) ist der Volumenstrom der Beschichtungspaste gestartet und das Substrat ist benetzt. Es ist deutlich ein leichtes

Überschwingen des Volumenstroms durch eine Benetzung des Substrates entgegen der Bandrichtung zu erkennen. Im letzten Bild (Abbildung 5.8, C) ist der stationäre Zustand dargestellt. Die anfängliche Benetzung entgegen der Bandrichtung hat sich zurückgebildet und der benetzende Meniskus befindet sich innerhalb der Schlitzdüsenlippen.

Die Nassfilmverläufe und die dazugehörigen Druckverläufe in der Schlitzdüse sind in Abbildung 5.9 für verschiedene Geschwindigkeiten dargestellt. Zu einem vordefinierten Zeitpunkt wird die Beschichtung gestartet, was zu einem ansteigenden Druck in der Schlitzdüse führt. Je höher die Beschichtungsgeschwindigkeit ist, desto mehr Strecke wird während des Druckaufbaus vom Substrat zurückgelegt. Der beschichtete Nassfilm folgt dabei dem Druckverlauf. Überhöhungen im Druckverlauf in der Schlitzdüse führen ebenfalls zu einer Überhöhung an der Startkante. Bei höheren Geschwindigkeiten sind die gemessenen Startkanten kürzer als aus dem Druckverlauf zu erwarten. Dies kann auf das stark scherverdünnende Verhalten der Beschichtungspasten mit hoher Nullviskosität zurückgeführt werden. Ein Teil des Druckanstiegs wird dabei nicht direkt in eine Bewegung des Fluids umgesetzt, da zunächst ein gewisser Druck zur Überwindung der Fließgrenze der Paste im dünnen Schlitz aufgebaut werden muss.

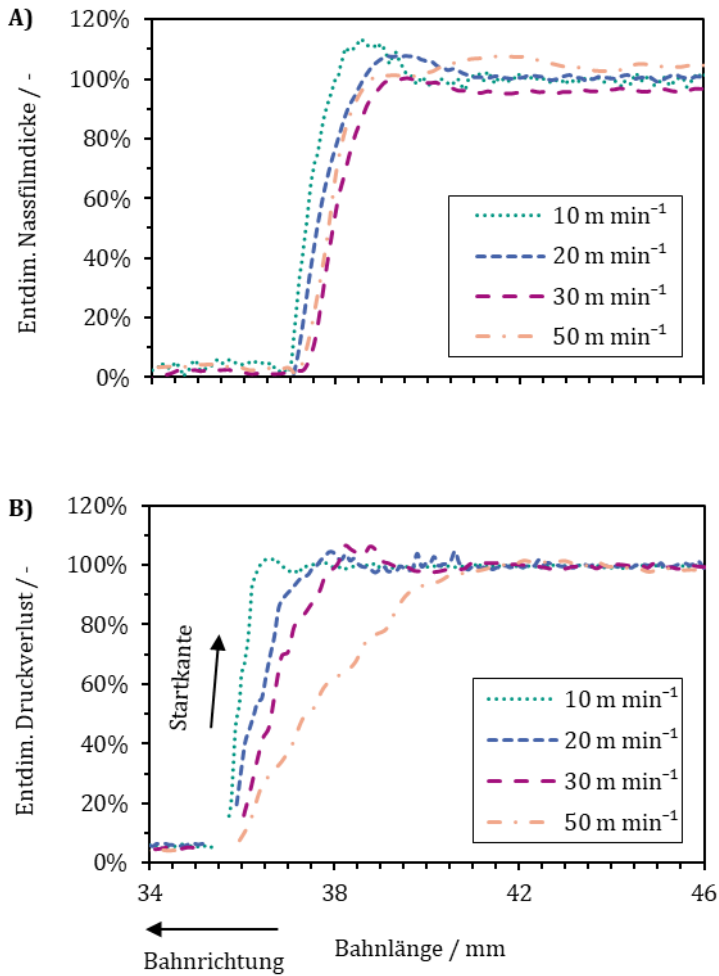


Abbildung 5.9: Nassfilmprofil (A) und Druckprofil (B) der Startkante bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten.

## Stoppkante

Für die Ausbildung der Stoppkante ist der Mechanismus in Abbildung 5.10 dargestellt. Ausgehend von einem stationären Beschichtungszustand A wird der Volumenstrom in der Schlitzdüse zum Substrat gestoppt.

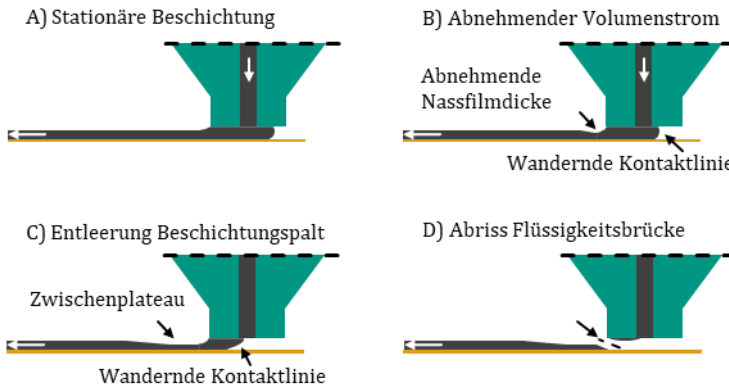


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des Stoppvorgangs. (A) Stationärer Zustand der Beschichtung. (B) Abnehmender Volumenstrom und rücklaufende Benetzungslinie durch nicht ideal schaltendes Absperrventil. (C) Volumenstrom ist gestoppt, der Beschichtungspalt wird entleert. (D) Abriss der Flüssigkeitsbrücke.

Durch das nicht ideale Schaltverhalten des Ventils, mit Umschaltzeiten im Millisekundenbereich, ist dieser Umschaltvorgang durch einen abnehmenden Volumenstrom in einer kurzen Zeitspanne gekennzeichnet. Die Nassfilmdicke nimmt dabei ab und die Kontaktlinie beginnt zu wandern. Dieser Zustand geht fließend in Zustand C über, bei dem der Volumenstrom vollständig gestoppt ist und die Flüssigkeitsbrücke zwischen Schlitzdüse und Substrat aufbricht. Dabei kann sich ein charakteristisches Zwischenplateau ausbilden. Die Entleerung wird mit einem Abriss der Flüssigkeitsbrücke in Zustand D abgeschlossen. Dabei wird die charakteristische Kantenform der Stoppkante ausgeformt.



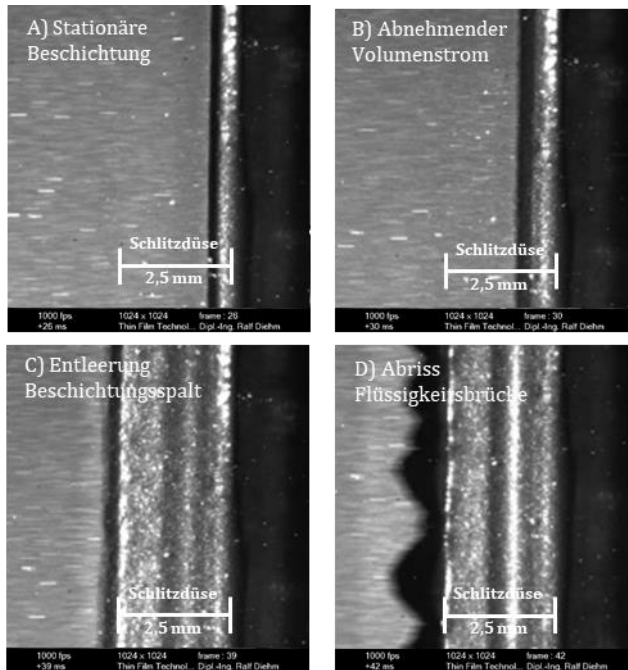


Abbildung 5.11: Spaltaufnahmen mit Hochgeschwindigkeitskamera beim Stoppvorgang. (A) Stationärer Zustand der Beschichtung. (B) Abnehmender Volumenstrom und rücklaufende Benetzungslinie durch nicht ideal schaltendes Absperrventil. (C) Volumenstrom ist gestoppt, der Beschichtungsspalt wird entleert. (D) Abriss der Flüssigkeitsbrücke.

Die experimentelle Überprüfung dieser Modellvorstellung in dieser Arbeit erfolgt wie bei der Startkante anhand von Spaltaufnahmen von unten mittels Hochgeschwindigkeitskamera und Mikroskop Objektiv. In Abbildung 5.11 ist im ersten Bild der stationäre Zustand A gezeigt. Im Zustand B ist die nach links in Bahnrichtung wandernde Kontaktlinie nach Schalten des Ventils zu erkennen. Die anschließende Entleerung des Beschichtungsspalt ist durch die weiter wandernde Kontaktlinie im Zustand C fast abgeschlossen. Die letzte Flüssigkeitsbrücke reißt im Zustand D ab und bildet in diesem Fall eine leicht wellige Stoppkante aus. Der resultierende Verlauf der Stoppkante sowie der

dazugehörige Druckverlauf in der Schlitzdüse sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

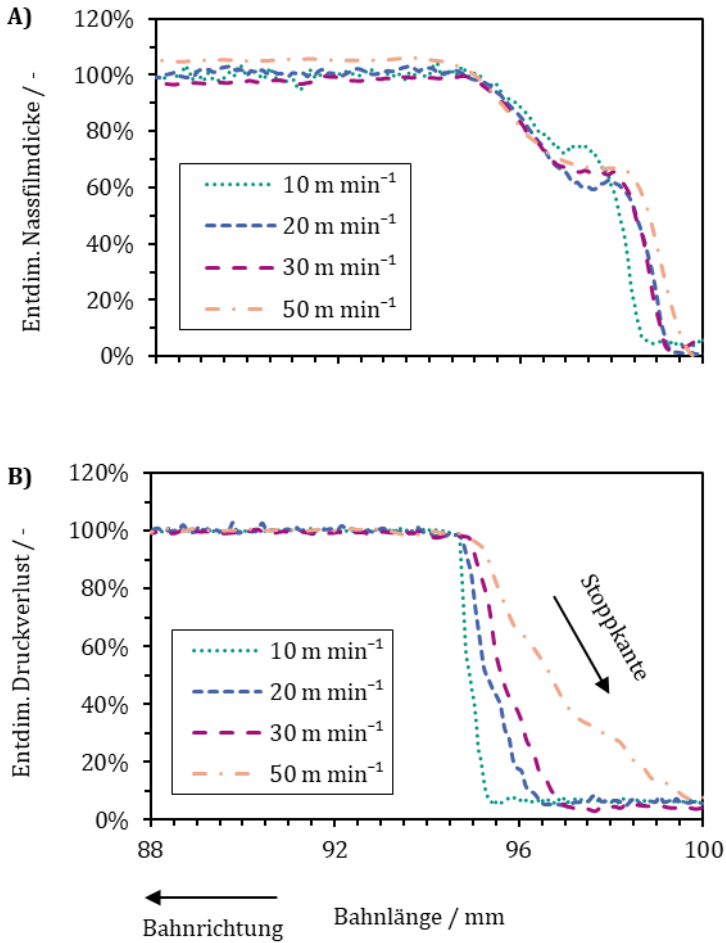


Abbildung 5.12: Nassfilmprofil (A) und Druckprofil (B) der Stoppkante bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten.

Die Stoppkante zeigt dabei einen charakteristischen Verlauf. Die Höhe des Nassfilms verringert sich ausgehend vom stationären Zustand. Es wird dabei ein Zwischenplateau ausgebildet, welches eine Höhe bei 60 – 70% der Nassfilmdicke aufweist. Anschließend fällt die Nassfilmdicke sehr stark ab. Das Volumen, welches im Beschichtungsspalt während der Beschichtung gespeichert ist, ist vom Spaltabstand und der Länge der Schlitzdüsenlippen bei der gegebenen Schlitzweite abhängig.

In der Literatur wird teilweise auch eine Überhöhung der Stoppkante beobachtet.<sup>88</sup> Dies wird durch einen Abschlusswinkel der Schlitzdüsenlippen von weniger als 90° begründet, da die seitliche Düsenlippe während der Beschichtung benetzt wird und anschließend als Überhöhung abreißt. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Schlitzdüse mit 90° Abschlusswinkel werden keine Überhöhungen der Stoppkante beobachtet.

Die aufgestellte Hypothese, nach welchem das Startverhalten der Paste aus der Schlitzdüse für die Ausbildung der Startkante dominant ist, hat sich durch den Vergleich von Nassfilmverlauf und Druckverlauf innerhalb der Düse bestätigt. Bei der Stoppkante ist hingegen die Entleerung der Flüssigkeitsbrücke zwischen Schlitzdüse und Substrat für die Ausbildung der Kante sehr wichtig, wodurch auch eine Mindeststoppkantenlänge hervorgerufen wird welche von den Pasteneigenschaften selbst abhängt und weniger durch den Volumenstromverlauf beeinflusst werden kann.

## 5.5 Einfluss von Prozessparametern

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Prozessparameter dargestellt. Dazu wird der Einfluss der Umschaltdauer, der Beschichtungsgeschwindigkeit, der Nassfilmdicke und des Spaltabstandes betrachtet. Als Basisprozessparameter dienen eine Beschichtungsgeschwindigkeit von  $30 \text{ m min}^{-1}$  und ein Beschichtungsspalt von  $163 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Nassfilmdicke des Basiswertes beträgt  $146 \text{ }\mu\text{m}$ , was einem Auftragsgewicht des Nassfilms von  $200 \text{ g m}^{-2}$  entspricht.

Das ergibt im Fall der hier untersuchten Elektroden eine theoretische Flächenkapazität der Elektrode von  $3,4 \text{ mAh cm}^{-2}$ .

### 5.5.1 Umschaltdauer

Die Umschaltdauer des Ventils stellt einen wichtigen Prozessparameter bei der intermittierenden Beschichtung dar, da diese einen direkten Einfluss auf die Länge der Start- und Stoppkanten nehmen kann. Die Dauer des Schaltvorgangs ist dabei abhängig von der technischen Umsetzung des Ventils und liegt in einem Bereich von wenigen Millisekunden bis über einhundert Millisekunden. Während der Zeit, die für die Umschaltung benötigt wird, legt die Elektrodenbahn eine von der Beschichtungsgeschwindigkeit reziprok abhängige Strecke zurück. In Abbildung 5.13 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

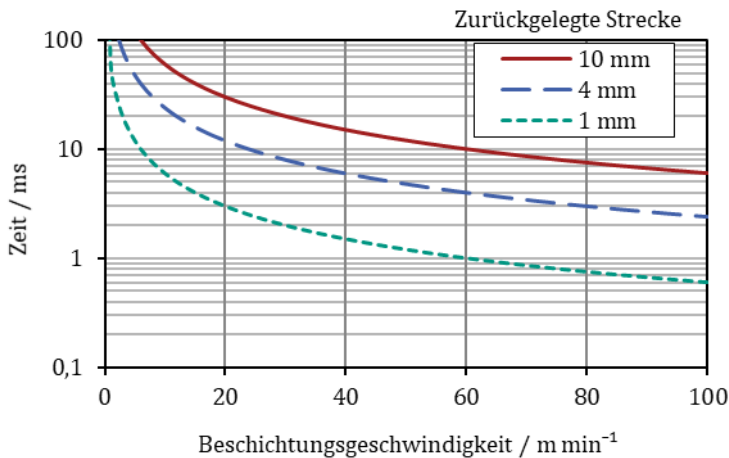


Abbildung 5.13: Zusammenhang zwischen benötigter Zeit und Beschichtungsgeschwindigkeit für zurückgelegte Strecken von 1 mm (grün), 4 mm (blau) und 10 mm (rot).

Bei einer Bahngeschwindigkeit von  $30 \text{ m min}^{-1}$  wird zum Beispiel innerhalb von 20 ms eine Strecke von 10 mm zurückgelegt. Bei  $100 \text{ m min}^{-1}$  ist diese Strecke nach nur 6 ms zurückgelegt. Wie in Kapitel 5.4.1 beschrieben, wird die Länge der Start- und Stoppkanten nicht nur durch die Umschaltdauer des Ventils definiert, sondern auch durch die Ausbildung der Flüssigkeitsbrücke von Schlitzdüse zu Substrat. Daher ist zu erwarten, dass die Länge der Start- und Stoppkanten größer ist als die während der Umschaltdauer zurückgelegte Distanz. Die Variation der Umschaltdauer wurde von mir durch eine Anpassung der Umschaltparameter innerhalb der Steuerungssoftware umgesetzt. Die experimentell gemessenen Längen der Kanten sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Werte für die Umschaltdauer wurde aus dem Drucksignal in der Schlitzdüse für die Startkante und Stoppkante einzeln bestimmt und beträgt zwischen 4,8 und 13,6 ms. Die Ergebnisse sind von der verwendeten Technologie abhängig, die Ergebnisse können aber auch aus meiner Sicht auf andere technische Umsetzungen der Intermittierung übertragen werden, welche die Umschaltung zu gleichen Zeiten mit gleichem Volumenstromverlauf ermöglichen.

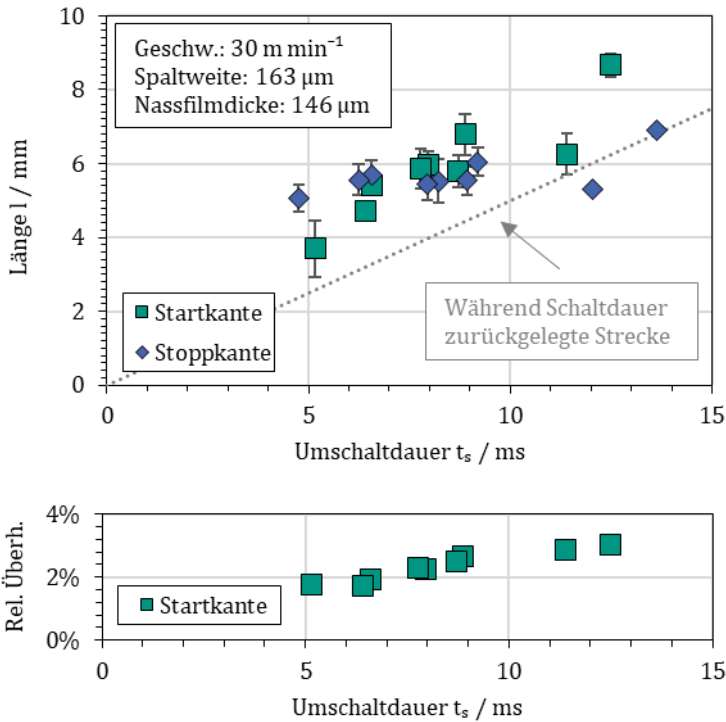


Abbildung 5.14: Einfluss der Umschaltdauer zwischen 5 und 14 ms auf die Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten (Anodenpaste IA).

Die Start- und Stoppkanten sind mit steigender Umschaltdauer länger. Bei der Startkante steigt diese von 3,7 mm bei 5,2 ms bis auf 8,7 mm bei 12,5 ms linear an und liegt dabei bei allen Parametern innerhalb der Grenze von 10 mm, welche in dieser Arbeit als Qualitätsgrenze festgelegt wurde. Die Differenz zu der in der jeweiligen Zeit zurückgelegten Strecke bleibt bei allen Umschaltzeiten näherungsweise konstant und beträgt etwa 2 mm. Die auf die Beschichtungsdicke bezogene relative Überhöhung steigt ebenfalls mit steigender Umschaltdauer von 1,8 % auf 3,0 % an. Die Länge der Stoppkante hingegen steigt mit steigender Umschaltdauer mit deutlich geringerer Steigung

an. Bei der kürzesten Umschaltzeit beträgt die Länge der Stoppkante 5,1 mm und bei der höchsten 6,9 mm.

Die Messungen zeigen auch eindeutig, wie die Länge der Startkante viel schneller mit der Umschaltdauer steigt als die Länge der Stoppkante. Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf die unterschiedlichen Mechanismen zur Bildung der Start- und Stoppkante zurückzuführen, wie es in Kapitel 5.4.1 erklärt und gezeigt wurde. Bei der Startkante ist die Startdauer des Pastenstroms bei mittleren Geschwindigkeiten von  $30 \text{ m min}^{-1}$  dominant und somit steigt die Länge der Startkante linear mit der Umschaltdauer an. Bei der Stoppkante hingegen ist bei mittlerer Bahngeschwindigkeit das Entleeren der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt zwischen Schlitzdüse und Substrat dominant; dieser Vorgang wird nur in kleinerem Maße vom Schaltverhalten des Ventils beeinflusst.

## 5.5.2 Beschichtungsgeschwindigkeit

Die Beschichtungsgeschwindigkeit ist neben der Umschaltdauer ein weiterer Prozessparameter mit direktem Einfluss auf die Qualität der Kanten. Der Einfluss der Geschwindigkeit auf die Beschichtungskanten ist von entscheidender Bedeutung für die Durchsatzsteigerung durch Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit, da die maximale Geschwindigkeit durch die Qualitätsanforderungen limitiert ist. Bei den Versuchen wird die schnellste Umschaltdauer von 5 ms verwendet, welche durch die verwendete Beschichtungsdüse möglich ist (Vgl. Kapitel 5.5.1).

Während im Labormaßstab Geschwindigkeiten von weniger als  $10 \text{ m min}^{-1}$  üblich sind, wird die intermittierende Beschichtung in der Industrie bereits bei  $20\text{-}40 \text{ m min}^{-1}$  realisiert und großtechnisch bei der Elektrodenherstellung verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Beschichtungsgeschwindigkeit bis hin zu  $70 \text{ m min}^{-1}$  wissenschaftlich untersucht werden, was einen wichtigen Bereich abdeckt und bereits deutlich über den Stand der Technik hinausgeht. In Abbildung 5.15 sind die Längen sowie die relativen Überhöhungen der Beschichtungskanten dargestellt.

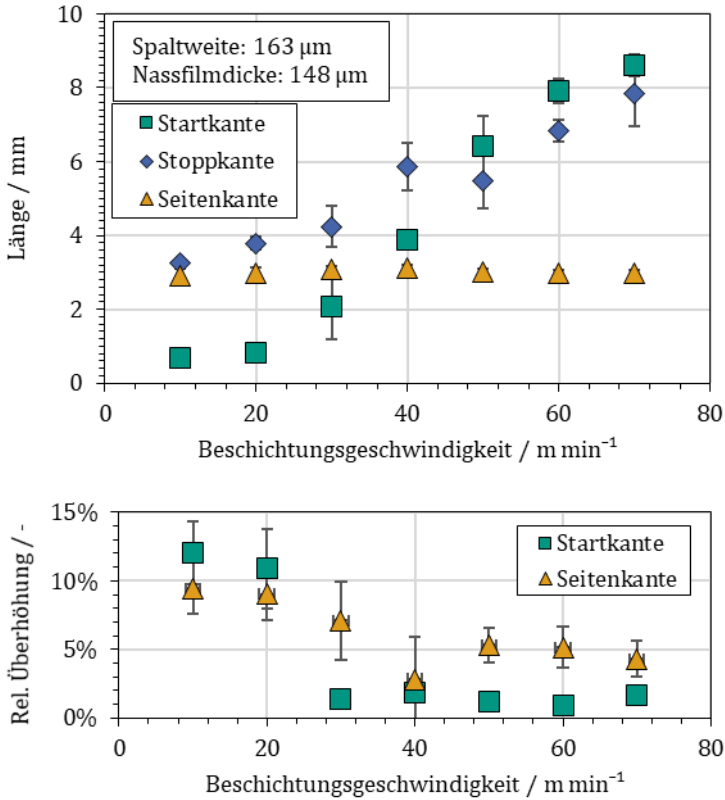


Abbildung 5.15: Einfluss der Beschichtungsgeschwindigkeit auf Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten (Anodenpaste IA).

Die Startkante ist bei der kleinsten untersuchten Geschwindigkeit mit 0,7 mm Länge sehr kurz. Die Länge steigt anschließend mit einer Steigung von 1,7 mm pro 10 m min<sup>-1</sup> an und erreicht bei der höchsten Geschwindigkeit von 70 m min<sup>-1</sup> eine Länge von 8,6 mm. Bei kleinen Beschichtungsgeschwindigkeiten von 10 und 20 m min<sup>-1</sup> werden Überhöhungen der Startkante von 12 % und 11 % beobachtet. Diese liegen oberhalb der in dieser Arbeit vorgegebenen Grenze von 10 %, was die kurzen



Längen der Kanten relativiert. Bei den höheren Geschwindigkeiten fällt die Überhöhung auf weniger als 2 % und liegt somit weit unterhalb der Grenze. Dies kann auf einen Druckstoß der Beschichtungspaste beim Start der Beschichtung zurückgeführt werden, das Verhalten tritt somit abhängig vom Intermittierungsventil bei allen niedrigen Geschwindigkeiten auf (siehe Kapitel 5.4.1).

Bei Geschwindigkeiten bis  $30 \text{ m min}^{-1}$  ist die Stoppkantenlänge mit 3,3 mm deutlich länger als die Startkantenlänge, der Anstieg aber mit  $0,5 \text{ mm pro } 10 \text{ m min}^{-1}$  flacher. Bei Geschwindigkeiten von über  $50 \text{ m min}^{-1}$  beträgt der Anstieg  $1,2 \text{ mm pro } 10 \text{ m min}^{-1}$  bis auf 7,8 mm bei der höchsten Geschwindigkeit. Dies kann wiederum auf den Mechanismus zur Bildung der Stoppkante zurückgeführt werden, bei dem die Entleerung der Flüssigkeitsbrücke zwischen Schlitzdüse und Substrat bei kleineren Geschwindigkeiten dominant ist und erst bei größeren Geschwindigkeiten durch die zurückgelegte Strecke bei der Ventilumschaltung verlängert wird (Vgl. Kapitel 5.4.1)

Für die Auswahl der optimalen Kante für die Ableiterfolien beim Zellbau müssen sowohl die Länge der Kanten als auch die Überhöhung berücksichtigt werden. In diesem Fall bietet sich die Stoppkante an, da bei dieser auch bei kleinen Geschwindigkeiten keine Überhöhungen auftreten und die Veränderung der Kantenlänge mit höherer Geschwindigkeit deutlich geringer ist.

### 5.5.3 Nassfilmdicke

Neben der Beschichtungsgeschwindigkeit ist die Nassfilmdicke ein entscheidender Einflussparameter auf die Schichtqualität und Beschichtungskanten, welcher von der gewünschten Flächenkapazität vorgegeben wird. Der Einfluss der Nassfilmdicke wurde im Rahmen dieser Arbeit von  $65 \mu\text{m}$  bis  $568 \mu\text{m}$  untersucht. Dies entspricht einer Flächenkapazität von  $1,4 \text{ mAh cm}^{-2}$  bis  $12,3 \text{ mAh cm}^{-2}$ , und deckt damit den derzeit technisch relevanten Bereich, welcher bis ca.  $250 \mu\text{m}$  reicht, ab.

Elektroden mit höheren Flächenkapazitäten durch höhere Nassfilmdicken befinden sich derzeit in der Entwicklung<sup>c</sup>. In Abbildung 5.16 sind die Kantenlängen und die relativen Überhöhungen in Abhängigkeit der Nassfilmdicke aufgetragen.

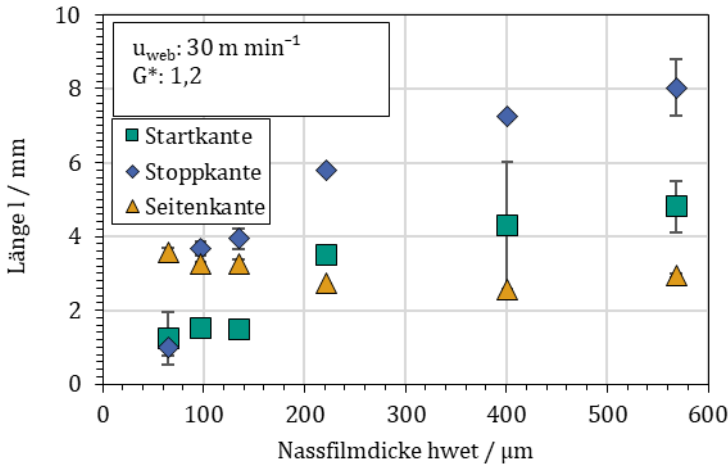


Abbildung 5.16: Einfluss der der Nassfilmdicke auf die Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten (Anodenpaste IA).

Das Verhältnis von Beschichtungsspalt zu Nassfilmdicke ist dabei konstant mit einem Wert von 1,2. Die minimale Startkantenlänge wird bei der geringsten Nassfilmdicke von 65  $\mu\text{m}$  erreicht und beträgt 1,2 mm. Anschließend steigt diese mit einer Steigung von 0,08 mm pro 10  $\mu\text{m}$  Nassfilmdicke bis auf 4,8 mm bei der höchsten Nassfilmdicke an. Die Überhöhungen der Startkanten liegen alle unterhalb der Spezifikation von 10 %.

<sup>c</sup> Elektroden mit höherer Flächenkapazität werden zum Beispiel in den BMBF-geförderten Projekten ProZell HighEnergy und HighStructures untersucht.

Die Länge der Stoppkanten beginnt abgesehen von einem Ausreißer bei der geringsten Nassfilmdicke bei 3,7 mm. Die Stoppkanten steigen mit steigender Nassfilmdicke mit einer Steigung von 0,12 mm pro 10  $\mu\text{m}$  bis auf 8,0 mm bei der höchsten untersuchten Nassfilmdicke an.

Die Verlängerung der Startkanten mit steigender Nassfilmdicke lässt sich mit der benötigten Zeit zur Ausbildung des stationären Volumenstroms erklären. Bei höheren Nassfilmdicken dauert es länger, bis die höheren spezifischen Volumenströme aufgebaut sind und dies resultiert in längeren Kanten. Bei den Stoppkanten wird dies mit dem größeren Volumen von Beschichtungspaste im Beschichtungsspalt überlagert, welches beim Stoppvorgang entleert werden muss und längere Stoppkanten verursacht.

#### **5.5.4 Dimensionsloser Spalt**

Der dimensionslose Spalt ist bei der Schlitzdüsenbeschichtung ein wichtiger Parameter zur Beeinflussung der Beschichtungsqualität (siehe Kapitel 3.4), da die Parameter Beschichtungsgeschwindigkeit und Nassfilmdicke in der Regel durch das Produkt vorgegeben sind und kaum beeinflusst werden können. Der Einfluss des dimensionslosen Spaltes auf die Qualität der Beschichtungskanten der intermittierenden Beschichtung ist in Abbildung 5.17 gezeigt. Dabei wurde als Zielnassfilmdicke 148  $\mu\text{m}$  bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 50  $\text{m min}^{-1}$  festgelegt und der dimensionslose Spalt variiert von 0,83 (bei einer Spaltweite von 133  $\mu\text{m}$ ) bis 1,74 (bei einer Spaltweite von 252  $\mu\text{m}$ ). Die maximale Spaltweite ist durch das Beschichtungsfenster limitiert, da höhere Spaltweiten zu Lufteinschlüssen (eng. „Air Entrainment“) im Film führen.

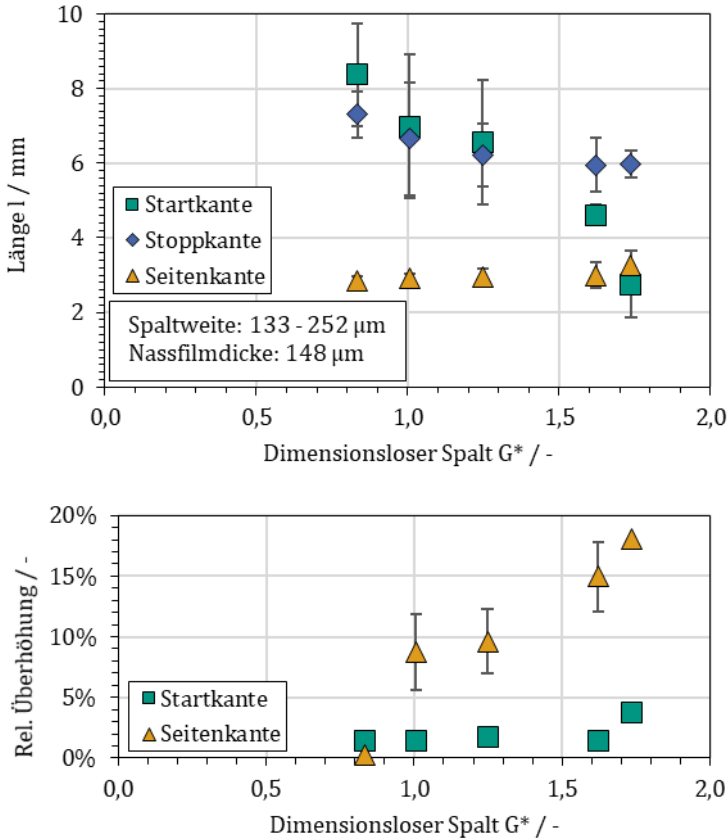


Abbildung 5.17: Einfluss des dimensionslosen Spaltes auf die Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten bei konstanter Nassfilmdicke und konstanter Beschichtungsgeschwindigkeit von  $50 \text{ m min}^{-1}$  (Anodenpaste IA).

Die Startkantenlänge ist bei der geringsten dimensionslosen Spaltweite mit 8,4 mm am längsten und nimmt mit ansteigendem dimensionslosen Spalt ab. Die geringste Länge von 2,8 mm wird bei der maximalen stabilen dimensionslosen Spaltweite von 1,74 erzielt. Die Startkantenüberhöhung bleibt konstant auf einem niedrigen Wert von weniger als 2 % der

Nassfilmdicke und erhöht sich leicht bei der höchsten Spaltweite auf 3,7 %. Die Stoppkante zeigt einen fallenden Verlauf der Kantenlänge mit steigendem dimensionslosem Spaltabstand und erreicht ein Plateau mit einer Länge von 6 mm. Dieses Verhalten kann durch die in Kapitel 5.4.1 hergeleiteten Mechanismen erklärt werden. Die Länge der Seitenkanten steigt mit höherer Spaltweite von 2,8 mm bis auf 3,3 mm leicht an. Die Kantenüberhöhung nimmt dagegen stark mit zunehmendem dimensionslosen Spalt zu. Bei dimensionslosen Spaltweiten von weniger als 1 wird keine Überhöhung beobachtet, während bei den größten dimensionslosen Spaltweiten eine Überhöhung von bis zu 18 % der Nassfilmdicke gemessen wird. Das Verhalten der steigenden Seitenkantenüberhöhung mit höherem dimensionslosen Spalt wurde ebenfalls von Schmitt et. al beschrieben.<sup>101</sup>

Die Erkenntnisse aus diesen Ergebnissen zeigen, dass für möglichst kurze Start- und Stoppkanten ein höherer dimensionsloser Spalt verwendet werden sollte. Dieser ist durch die Stabilität der Beschichtung, insbesondere durch Air-Entrainment begrenzt. Als optimaler Wert hat sich bei diesen Untersuchungen ein dimensionsloser Spalt von 1,6 herausgestellt.

## 5.6 Einfluss von Materialparametern

In diesem Teil der Arbeit wurde abschließend der Einfluss von verschiedenen Materialparameter auf die Qualität der Beschichtungskanten untersucht. Ein relevanter Materialparameter bei Pasten für Lithium-Ionen-Batterieelektroden ist dabei die Viskosität der Beschichtungspaste. Dies wird am Beispiel des Binderanteils von Carboxymethylcellulose (CMC) gezeigt, welches die Rheologie sehr stark beeinflusst.

Für die Veränderung der Viskosität wurde der Anteil des auch als Dispergieradditiv verwendeten Carboxymethylcellulose (CMC) von 1,0 bis 2,4 % verändert. Dies entspricht dem typischerweise verwendeten Anteil für graphitbasierte Anoden. Die Viskosität der Beschichtungspaste verändert sich dabei um mehr als eine Größenordnung (siehe Abbildung 2.3). Der Einfluss

des CMC-Gehaltes, angegeben als Massenanteil an der gesamten Feststoffmasse in der Beschichtungspaste, auf die Qualität der Beschichtungskanten ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

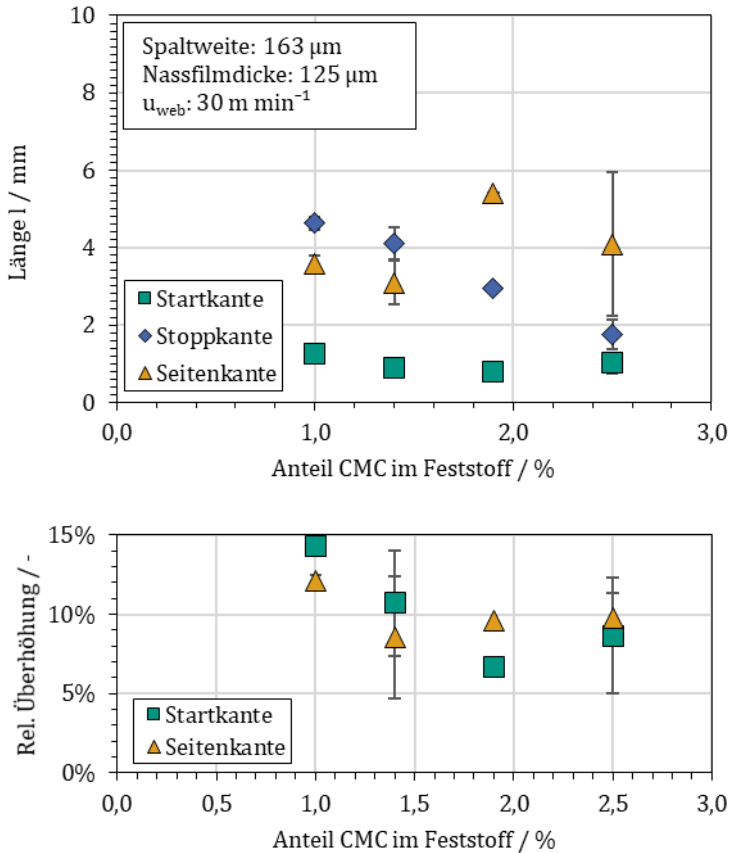


Abbildung 5.18: Einfluss des CMC-Gehaltes im Feststoff auf die Länge und relative Überhöhung der Beschichtungskanten. (Anodenpaste CMC 1,0 bis CMC 2,5).

Die Startkanten sind bei allen CMC-Gehalten die kürzesten Kanten mit Längen von 0,8 bis 1,3 mm. Es ist im Rahmen dieser Untersuchungen kein Einfluss der Viskosität in den experimentellen Ergebnissen erkennbar. Die Länge der Stoppkante nimmt bei zunehmendem CMC-Gehalt hingegen von 4,6 mm bei 1,0 % auf 1,8 mm bei 2,5 % deutlich ab. Ein höherer CMC Gehalt und eine höhere Viskosität wirkt sich positiv auf den Aufbruch der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt und damit auf die Stoppkantenlänge aus.

## 5.7 Vergleich der Ergebnisse mit kommerziellen Elektroden

Zum Vergleich der in dieser Arbeit intermittierend hergestellten Elektroden mit dem Stand der Technik wurden zwei kommerziell hergestellte Elektroden untersucht. Bei der Elektrode „Kommerziell 1“ handelt es sich um eine Graphit-Anode aus asiatischer Fertigung mit industrieller Volumenproduktion und bei „Kommerziell 2“ um eine aus Europa stammende, qualitativ hochwertige NMC622-Kathodenbeschichtung. Die gemessenen Kantenverläufe der beiden kommerziellen Elektroden sind mit den Verläufen einer in dieser Arbeit hergestellten intermittierenden Beschichtung in Abbildung 5.19 dargestellt. Die eigene Beschichtung besteht aus der in Kapitel 2.1 vorgestellten Standard-Anodenpaste IA. Diese wurde mit  $30 \text{ m min}^{-1}$  und einer Schichtdicke von  $150 \mu\text{m}$  bei einem dimensionslosen Spalt  $G^* = 1,6$  hergestellt, welches in Kapitel 5.5.4 als vorteilhaft identifiziert wurde.

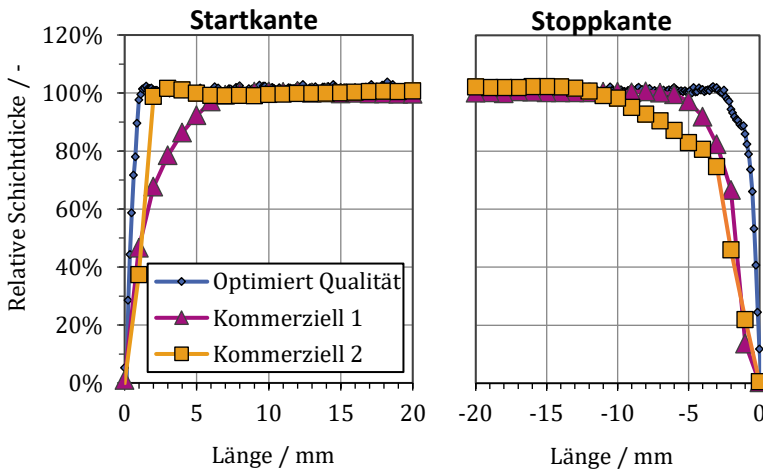


Abbildung 5.19: Vergleich der Beschichtungskanten der zwei kommerziell hergestellten Elektroden „Kommerziell 1“ und „Kommerziell 2“ und einer nach Kapitel 5.5.4 in diese Arbeit mit optimierter Qualität hergestellten Elektrode (Optimierte Qualität:  $30 \text{ m min}^{-1} / 150 \mu\text{m} / \text{G}^* 1,6 / \text{Anodenpaste IA}$ ).

Die Elektrode „Kommerziell 1“ ist gekennzeichnet durch ein flaches Ansteigen der Startkante über eine Länge von 7 mm. Die Stoppkante ist mit 6 mm etwa gleich lang. Dagegen hat die Elektrode Kommerziell 2 mit 3 mm Länge eine sehr kurze Startkante, während die Stoppkante mit 12 mm deutlich länger ist.

Die von mir im Rahmen meiner Untersuchungen hergestellten und optimierten Elektrode zeigt sowohl bei der Startkante mit 0,9 mm als auch bei der Stoppkante mit 2,8 mm die kürzesten Kanten. Dies ermöglicht aus meiner Sicht deutlich höhere Prozessgeschwindigkeiten von über  $70 \text{ m min}^{-1}$ , wie in Kapitel 5.5.2 gezeigt wurde. Daraus ergibt sich in Zukunft das Potential für eine deutliche Kostensenkung, ausgehend von derzeitigen Geschwindigkeiten von  $30 - 40 \text{ m min}^{-1}$  (siehe Abbildung 1.6)



Erste Umsetzungen zur Hochskalierung der verwendeten in der Düse integrierten Schlitzdüsenteknologie in den technischen Maßstab zeigen gute Ergebnisse. Die Umsetzung auf eine größere Beschichtungsbreite von 150 mm und Herstellung von mehreren hundert Metern Elektrode ist beispielhaft in Abbildung 5.20 dargestellt.



Abbildung 5.20: Intermittierend beschichtete Anode im Rolle-zu-Rolle Verfahren mit 150 mm Beschichtungsbreite.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Lithium-Ionen-Batterien spielen eine zentrale Rolle für die Energiespeicherung bei der elektrifizierten Mobilität wie auch bei der Zwischenspeicherung von Strom aus fluktuierender erneuerbarer Stromerzeugung in den Netzen. Die Prozesstechnik zur Herstellung der Batteriezelle ist im Hinblick auf die Kosten und Eigenschaften der Batterien entscheidend. Kostenmodelle zeigen hierbei ein großes Einsparpotential bei einer weiteren Steigerung der Prozessgeschwindigkeit bei der Elektrodenbeschichtung, deren Kosten einen großen Anteil an den gesamten Prozesskosten darstellen.

Im Zentrum dieser Arbeit stehen Verbesserungen des Herstellungsprozesses und der Eigenschaften von Batterieelektroden durch fortgeschrittene Beschichtungstechnologien. Dabei wurden die drei Themen *Primer-Schicht*, *simultane Mehrlagenbeschichtung* und *intermittierende Beschichtung* behandelt, welche großes Potential zur Verbesserung der Elektrodeneigenschaften besitzen und gleichzeitig für die industrielle Umsetzung noch nicht ausreichend erforscht sind. Der Ansatz zur Verbesserung der Prozesse besteht in der Modellierung der Prozessfenster und der darauf aufbauenden Optimierung der Beschichtungswerkzeuge und Prozessbedingungen.

### 6.1 Primer-Schicht

Zwischen der Elektrodenbeschichtung und der Ableiterfolie können mit Hilfe von Primer-Schichten die Eigenschaften der Kontaktflächen verändert werden. Aus Kostengründen insbesondere durch den zusätzlich benötigten Prozessschritt, sollten diese mit sehr hohen Prozessgeschwindigkeiten von mehreren hundert Meter pro Minute hergestellt werden. Durch die dünne Nassfilmdicke von wenigen Mikrometern und den Trockenfilmdicken von einigen hundert Nanometern kann die Trocknung sehr schnell durchgeführt

werden. Für die Stabilitätsfenster von einlagiger Schlitzdüsenbeschichtung wurden die Grenzen im Prozessfenster hergeleitet. Bei sehr hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten wurde für ein in der Literatur beschriebenes erweitertes Beschichtungsfenster eine Modellbeschreibung aufgestellt und die Anwendbarkeit bei den hier verwendeten Primer-Schichten überprüft.

Für die experimentelle Untersuchung wurde zunächst ein Versuchsaufbau realisiert, bei dem die Schlitzdüse auf einer Seite mit einer Vakuumkammer verbunden ist und somit ein sehr definierter Unterdruck erzeugt werden kann. Für die Beschichtung ohne Vakuumkammer wurde Air Entrainment als dominanter Fehlermechanismus identifiziert. Bei den gegebenen Prozessbedingungen und Materialeigenschaften entspricht die minimale Nassfilmdicke bei industrierelevanten Beschichtungsgeschwindigkeiten für Primer-Schichten über  $100 \text{ m min}^{-1}$  der halben Spaltweite von in diesem Fall  $55 \text{ }\mu\text{m}$ . Durch eine Unterdruckerzeugung im Beschichtungsspalt durch die Unterdruckkammer konnten dünnere Schichten bei sonst gleichen Prozesseinstellungen erreicht werden. Nach einem Anstieg der Beschichtungsgrenze bis  $100 \text{ m min}^{-1}$  wurde sogar eine abfallende minimale Nassfilmdicke beobachtet. Diese sank bei einer Geschwindigkeit von  $550 \text{ m min}^{-1}$  auf  $20 \text{ }\mu\text{m}$ . Es konnte somit gezeigt werden, dass die Menisken der Beschichtung bei hohen Geschwindigkeiten stabilisiert werden konnten. Die sinkende minimale Nassfilmdicke konnte mit dem entwickelten Modell mit einem konstanten Anpassungsparameter für alle Materialeigenschaften und Prozessbedingungen vorhergesagt werden.

Basierend auf der Herstellungsmethode wurden Primer-Schichten mit  $0,3 \text{ g m}^{-2}$  Flächengewicht mit dem Ziel der Additivminimierung hergestellt und charakterisiert. Als Elektrode diente eine speziell auf minimalen Bindergehalt optimierte Graphitanodenformulierung mit 97 Gew.-% Aktivmaterial, welche sowohl mit als auch ohne Primer hergestellt und mit einer Referenzelektrode mit höherem Additivgehalt verglichen wurde. Die Kapazität der Elektrode mit geringem Additivgehalt war dabei signifikant höher als die Referenz. Durch den geringen Additivanteil zeigte sich hingegen wie zu erwarten eine sehr geringe Haftung des Aktivmaterials auf der

Ableiterfolie. Durch Verwendung der Primer-Schicht konnten beide Vorteile kombiniert werden und Elektroden mit hoher Leistungsfähigkeit bei gleichzeitig guter Haftkraft hergestellt werden. Durch die Möglichkeit der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von sehr dünnen Nassfilmen ist eine wirtschaftliche Umsetzung des Primer-Ansatzes darstellbar.

## 6.2 Simultane Mehrlagenbeschichtung

Durch Nutzung von simultaner Mehrlagenbeschichtung wurde das Konzept der gradierten Elektroden zur Verbesserung der Eigenschaften insbesondere bei hochkapazitiven Elektroden untersucht. Aus Prozesssicht ist die simultane Mehrlagenbeschichtung vorteilhaft, da sie ohne weiteren Prozessschritt implementiert werden kann. Im Vergleich zur einlagigen Beschichtung stellt die ungewollte Durchmischung der Lagen während der Beschichtung ein weiteres Fehlerbild dar, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

Zur experimentellen Untersuchung wurde eine Schlitzdüse mit speziellem Keil-Layout konstruiert und gefertigt, die eine über die Beschichtungsbreite gleichmäßige Verteilung von zwei Beschichtungslagen ermöglicht. Für die Identifizierung der Fehlermechanismen wurde ein neuer Versuchsaufbau verwendet, welcher die Beobachtung des Beschichtungsspaltens im Beschichtungszustand durch eine Glasscheibe ermöglicht. Die Unterscheidung der beiden Lagen konnte durch Dotierung einer Lage mit einem UV-Marker erreicht werden.

Bei geringer Nassfilmdicke und höheren dimensionslosen Spaltweiten wurde Air Entrainment als dominantes Versagenskriterium identifiziert. Im Vergleich zur einlagigen Beschichtung sind die Grenzen im Prozessfenster deutlich kleiner, insbesondere die minimale Nassfilmdicke ist höher. Dies ist auf die Druckverhältnisse an der zuerst benetzenden (unteren) Schicht zurückzuführen, welche nur ein Teil der Gesamtschichtdicke darstellt und dadurch weniger Widerstand gegen Lufteintrag durch Air Entrainment entwickeln kann. Die berechneten Limits wurden mit experimentellen

Messdaten verglichen und die Gültigkeit der Berechnungen wurde bestätigt. Als Ursache für eine mögliche Filmdurchmischung wurde zum einen die Ausbildung von Wirbeln durch erzwungene Rückströmung bei einer Nassfilmdicke von weniger als  $1/3$  der Spaltweite identifiziert. Dieser Mechanismus ist nur bei sehr kleinen, nicht industrierelevanten Beschichtungsgeschwindigkeiten von weniger als  $1 \text{ m min}^{-1}$  relevant, da darüber Air Entrainment als weitere Fehlerursache dominiert. Zum anderen können große Unterschiede im rheologischen Verhalten der beiden Schichten zur Durchmischung führen, weswegen in dieser Arbeit die Viskositäten beider Beschichtungspasten im relevanten Scherratenbereich angeglichen wurden.

Die Validierung des gradierten Konzepts erfolgte durch Veränderung des SBR-Bindergehaltes bei ansonsten gleicher Zusammensetzung. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Schichtkonfiguration mit maximalem Bindergehalt am Ableiter und minimalem Bindergehalt am Separator die besten Elektroden Eigenschaften erzielt werden können. Die Kapazität ist insbesondere bei hohen Entladeströmen von  $3C$  um  $11 \%$  höher als bei nicht gradierte Referenzelektroden.

## 6.3 Intermittierende Beschichtung

Die intermittierende Beschichtung wird abhängig vom gewählten Zellformat benötigt und ist insbesondere für Zellen mit hoher Energiedichte durch geringe Porosität vorteilhaft. Die Beschichtungsgeschwindigkeit ist durch den nicht kontinuierlichen Prozess bisher begrenzt auf  $30$  bis  $40 \text{ m min}^{-1}$  und damit nur etwa halb so hoch wie bei der kontinuierlichen Beschichtung.

Zur Beschreibung des Mechanismus zur Ausbildung der Start- und Stoppkanten wurde ein Modell aufgestellt und überprüft. Die Umschaltdauer des Intermittierungsventils hat sich dabei als entscheidender Anlagenparameter herausgestellt. Während bei der Startkante der Aufbau des Volumenstroms in der Schlitzdüse für die Ausbildung der Kanten verantwortlich ist, wird die Stoppkante aus einer Kombination aus Stoppen des

Volumenstroms und Entleeren des Beschichtungsspalt zwischen Schlitzdüse und Substrat gebildet. Die Startkante hat sich dabei als kürzere Kante erwiesen und ist bei der Wahl der Kante zur Anbringung der Stromableiter zu bevorzugen. Daneben wird das Profil der Stoppkante auch durch die dimensionslose Spaltweite und das Materialvolumen in der Flüssigkeitsbrücke zwischen Schlitzdüse und Substrat beeinflusst. Ein hoher dimensionsloser Spalt hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, welcher jedoch durch die Stabilität der Nassfilmbeschichtung und dem Auftreten von Beschichtungsfehlern bei zu großen Spaltweiten begrenzt ist.

Es wurden die wichtigen Einflussfaktoren auf die Kantenprofile untersucht. Die Beschichtungsgeschwindigkeit hat einen direkten Einfluss auf die Kantenlängen. Bei der Stoppkante zeigt sich eine langsamer steigende Stoppkantenlänge, welche durch das Entleeren des Beschichtungsspalt hervorgerufen wird und auch bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten nahezu konstant bleibt. Die minimale Stoppkantenlänge wird auch bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten nicht unterschritten. Das rheologische Verhalten der Beschichtungspaste wirkt sich insbesondere auf die Länge der Stoppkante aus. Kürzere Kanten konnten dabei bei höherer Viskosität beobachtet werden, da hierbei der Abbruch der Flüssigkeitsbrücke zwischen Schlitzdüse und Ableiterfolie bei der Beschichtung unterstützt wird. Durch die sehr schnelle Umschaltung zwischen Beschichtung und Unterbrechung durch die Zwischenspeicherung in der Schlitzdüse von nur 5 ms, konnte in dieser Arbeit die Beschichtungsgeschwindigkeit bis auf über  $70 \text{ m min}^{-1}$  bei besserer Qualität als vergleichbare industrielle Beschichtungen erhöht werden.

## **Ausblick**

In künftigen Arbeiten sollten die hier vorgestellten Themen der Primer Schicht, der gradierten Mehrlagenelektroden und der intermittierten Beschichtung weiter verfolgt werden, da auch über diese Arbeit hinaus ein großes Potential vorhanden ist. Primer-Beschichtungen sind zum einen im Bereich der Formulierung zu verbessern, auch wenn mit der hier entwickelten Formulierung bereits sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Das Konzept des

erweiterten Beschichtungsfensters und das in dieser Arbeit vorgestellte Modell müssen erweitert werden, und es muss insbesondere die Frage beantwortet werden, warum die experimentell bestimmten minimalen Nassfilmdicken für alle untersuchten Materialsysteme und Prozessparameter bei hohen Geschwindigkeiten auf der gleichen Grenzlinie liegen.

Das Modell zur Beschreibung der simultanen Mehrlagenbeschichtung sollte zur Berücksichtigung verschiedener Viskositäten weiterentwickelt werden. Insbesondere die physikalischen Zusammenhänge an der Phasengrenze zwischen den Einzellagen im Beschichtungsspalt muss ausreichend genau mathematisch beschrieben werden. Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen die Limitierung der bisherigen Schlitzdüsenkonzepte insbesondere bei der Beschichtung von sehr dünnen Schichten auf dem Substrat mit darauf liegender dicker Beschichtung. Insbesondere in Kombination mit dem Ansatz einer Primer-Schicht ist dies von hohem Interesse. Hier gilt es, neue Düsenkonzepte zu entwickeln, welche eine fehlerfreie Beschichtung ermöglichen.

Kantenprofile sind für Lithium-Ionen-Batterieelektroden sehr wichtig, da diese im Bereich der Kontaktierung nicht vermieden werden können. Die Kanten in Beschichtungsrichtung sollten sowohl bei der einlagigen und insbesondere auch bei simultanen Mehrlagenelektroden genauer untersucht werden. Vor allem Methoden zur Reduktion der Kantenlänge und der Vermeidung von jeglichen Überhöhungen sind zu entwickeln und zu validieren. Darüber hinaus sollte aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit die intermittierende Beschichtung im so genannten Tensioned-Web Verfahren, das heißt der Beschichtung mit Schlitzdüse auf Substrat ohne feste Gegenwalze, untersucht werden. Dieses Verfahren ist im Hinblick auf die simultane Beschichtung beider Substratseiten von großem Interesse, da dies die benötigte Trocknungslänge in der Elektrodenproduktion deutlich reduzieren könnte.

Die hier vorgestellten Beschichtungskonzepte dienen dazu, die Beschichtungsgeschwindigkeit deutlich zu steigern. Dies rückt insbesondere die nachfolgende Trocknung in den Vordergrund. Durch die Entwicklung von

optimierten Trocknern und Prozessen in Verbindung mit den in dieser Arbeit entwickelten Konzepten der gradierten Elektroden und der Primer-Schichten, sollten sich deutliche Verkürzungen der Trocknungszeiten erreichen lassen.



# Literaturverzeichnis

- (1) Kim, T. H.; Park, J. S.; Chang, S. K.; Choi, S.; Ryu, J. H.; Song, H. K. The Current Move of Lithium Ion Batteries towards the next Phase. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2 (7), 860–872. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200028>.
- (2) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- (3) *Global EV Outlook 2020*; 2020. <https://doi.org/10.1787/d394399e-en>.
- (4) Kuhlmann, K.; Wolf, S.; Pieper, C.; Xu, G.; Ahmad, J. The Future of Battery Production for Electric Vehicles. *Bost. Consult. Gr.* **2018**, 1–22.
- (5) Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. *United Nations* **1998**.
- (6) Paris Agreement. *United Nations* **2015**.
- (7) Deutschland, B. Gesetz Für Den Vorrang Erneuerbaren Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG). *Bundesgesetzblatt* **2000**, 13 (13), 305–309.
- (8) Deutschland, B. Gesetz Zur Neuregelung Des Rechts Der Erneuerbaren Energien Im Strombereich. *Bundesgesetzblatt* **2004**, 40 (40), 1918–1930.
- (9) Bundesrepublik Deutschland. Gesetz Zur Neuregelung Des Rechtsrahmens Für Die Förderung Der Stromerzeugung Aus Erneuerbaren Energien. *Bundesgesetzblatt* **2011**, 42 (42), 1634–1678.
- (10) Deutschland, B. Gesetzentwurf Der Bundesregierung Entwurf Eines Gesetzes Zur Grundlegenden Reform Des Erneuerbare-Energien-Gesetzes Und Zur Änderung Weiterer Bestimmungen Des Energiewirtschaftsrechts. *Bundesgesetzblatt* **2014**, 2014 (33), 1066–1132.
- (11) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science (80-. )*. **2011**, 334 (6058), 928–935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>.

- (12) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (November), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (13) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (16), 2930–2946. <https://doi.org/10.1002/anie.200702505>.
- (14) Helms, H.; Fehrenbach, H.; Biemann, D.-I. K.; Kämper, C.; Lambrecht, U.; Jöhrens, J. Klimabilanz von Strombasierten Antrieben Und Kraftstoffen. **2019**.
- (15) Pillot, C. Battery Trends 2020. *Avicenne Energy* **2020**.
- (16) Thielmann, A.; Neef, C.; Tim, H.; Döscher, H.; Wietschel, M.; Tübke, J. Energiespeicher-Roadmap Hochenergie-Batterien 2030+ Und Perspektiven Zukünftiger Batterietechnologien. *Strober* **2017**, 124.
- (17) Grant, C. M. A. I.-N. A. O. N. A. N. S. D. D. M. B. R. F. C. C. J. F. S. M. A. Electric Vehicle Outlook 2020. BloombergNEFs 2020.
- (18) Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (1), A5019–A5025. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>.
- (19) Lebedeva, N.; Di Persio, F.; Boon-Brett, L. Lithium Ion Battery Value Chain and Related Opportunities for Europe. **2017**, 76. <https://doi.org/10.2760/6060>.
- (20) Burger, D. *Forschung Und Entwicklung von Prozesstechnik Zur Herstellung von Dünnen Primerschichten Für Lithium-Ionen-Batterieelektroden*; 2018.
- (21) Schünemann, J.-H. Modell Zur Bewertung Der Herstellungskosten von Lithiumionenbatteriezellen. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53* (9), 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (22) Petri, R.; Giebel, T.; Zhang, B.; Schünemann, J. H.; Herrmann, C. Material Cost Model for Innovative Li-Ion Battery Cells in Electric Vehicle Applications. *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **2015**, *2* (3), 263–268. <https://doi.org/10.1007/s40684-015-0031-x>.
- (23) *Lithium-Ion Batteries*; Yoshio, M., Brodd, R. J., Kozawa, A., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>.

- (24) *Lithium-Ion Battery Materials and Engineering*; Gulbinska, M. K., Ed.; Green Energy and Technology; Springer London: London, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6548-4>.
- (25) *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Korthauer, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2>.
- (26) Lee, J.-H.; Paik, U.; Hackley, V. A.; Choi, Y.-M. Effect of Carboxymethyl Cellulose on Aqueous Processing of Natural Graphite Negative Electrodes and Their Electrochemical Performance for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (9), A1763. <https://doi.org/10.1149/1.1979214>.
- (27) Bockholt, H.; Haselrieder, W.; Kwade, A. Intensive Powder Mixing for Dry Dispersing of Carbon Black and Its Relevance for Lithium-Ion Battery Cathodes. *Powder Technol.* **2016**, *297*, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.04.011>.
- (28) Böhme, G. *Strömungsmechanik Nichtnewtonscher Fluide*; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-80140-1>.
- (29) Schmitt, M. Slot Die Coating of Lithium-Ion Battery Electrodes, 2015. <https://doi.org/10.5445/KSP/000051733>.
- (30) Diehm, R.; Schmitt, M.; Scharfer, P.; Schabel, W. Verfahren Und Vorrichtung Zum Intermittierenden Beschichten. DE 10 2014 112 977 A1, 2014.
- (31) Diehm, R.; Schmitt, M.; Scharfer, P.; Schabel, W. Verfahren Und Vorrichtung Zum Intermittierenden Beschichten. DE 10 2014 118 524 A1, 2015.
- (32) Diehm, R.; Weinmann, H.; Kumberg, J.; Schmitt, M.; Fleischer, J.; Scharfer, P.; Schabel, W. Edge Formation in High-Speed Intermittent Slot-Die Coating of Disruptively Stacked Thick Battery Electrodes. *Energy Technol.* **2019**, *1900137*, 1–8. <https://doi.org/10.1002/ente.201900137>.
- (33) Wengeler, L. *Coating and Drying Processes for Functional Films in Polymer Solar Cells—from Laboratory to Pilot Scale*; 2014. <https://doi.org/10.5445/KSP/1000039966>.
- (34) Diehm, R.; Kumberg, J.; Dörner, C.; Müller, M.; Bauer, W.; Scharfer,

- P.; Schabel, W. In-situ Investigations of Simultaneous Two-Layer Slot Die Coating of Component Graded Anodes for Improved High Energy Li-Ion Batteries. *Energy Technol.* **2020**, ente.201901251. <https://doi.org/10.1002/ente.201901251>.
- (35) Baunach, M.; Jaiser, S.; Schmelzle, S.; Nirschl, H.; Scharfer, P.; Schabel, W. Delamination Behavior of Lithium-Ion Battery Anodes: Influence of Drying Temperature during Electrode Processing. *Dry. Technol.* **2016**, *34* (4), 462–473. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1060497>.
- (36) Baunach, M.; Jaiser, S.; Cavadini, P.; Scharfer, P.; Schabel, W. Local Heat Transfer Characteristics of a Slot Nozzle Array for Batch Drying of Thin Films under Industrial Process Conditions. *J. Coatings Technol. Res.* **2015**, *12* (5), 915–920. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9712-1>.
- (37) Jaiser, S.; Müller, M.; Baunach, M.; Bauer, W.; Scharfer, P.; Schabel, W. Investigation of Film Solidification and Binder Migration during Drying of Li-Ion Battery Anodes. *J. Power Sources* **2016**, *318*, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.018>.
- (38) Bockholt, H.; Indrikova, M.; Netz, A.; Golks, F.; Kwade, A. The Interaction of Consecutive Process Steps in the Manufacturing of Lithium-Ion Battery Electrodes with Regard to Structural and Electrochemical Properties. *J. Power Sources* **2016**, *325*, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.127>.
- (39) Jaiser, S.; Kumberg, J.; Klaver, J.; Urai, J. L.; Schabel, W.; Schmatz, J.; Scharfer, P. Microstructure Formation of Lithium-Ion Battery Electrodes during Drying – An Ex-Situ Study Using Cryogenic Broad Ion Beam Slope-Cutting and Scanning Electron Microscopy (Cryo-BIB-SEM). *J. Power Sources* **2017**, *345*, 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.117>.
- (40) Li, C. C.; Wang, Y. W. Binder Distributions in Water-Based and Organic-Based LiCoO<sub>2</sub> Electrode Sheets and Their Effects on Cell Performance. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (12), 1361–1370. <https://doi.org/10.1149/2.107112jes>.
- (41) Kumberg, J.; Müller, M.; Diehm, R.; Spiegel, S.; Wachsmann, C.; Bauer, W.; Scharfer, P.; Schabel, W. Drying of Lithium-Ion Battery

- Anodes for Use in High Energy Cells – Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion and Crack Formation. *Energy Technol.* **2019**, *1900126* (2), 1–11. <https://doi.org/10.1002/ente.201900722>.
- (42) Lim, S.; Ahn, K. H.; Yamamura, M. Latex Migration in Battery Slurries during Drying. *Langmuir* **2013**, *29* (26), 8233–8244. <https://doi.org/10.1021/la4013685>.
- (43) Diehm, R.; Müller, M.; Burger, D.; Kumberg, J.; Spiegel, S.; Bauer, W.; Scharfer, P.; Schabel, W. High-Speed Coating of Primer Layer for Li-Ion Battery Electrodes by Using Slot-Die Coating. *Energy Technol.* **2020**, *8* (9), 1–8. <https://doi.org/10.1002/ente.202000259>.
- (44) Doberdò, I.; Löffler, N.; Laszczynski, N.; Cericola, D.; Penazzi, N.; Boardo, S.; Kim, G. T.; Passerini, S. Enabling Aqueous Binders for Lithium Battery Cathodes - Carbon Coating of Aluminum Current Collector. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 1000–1006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.039>.
- (45) Li, T.; Bo, H.; Cao, H.; Lai, Y.; Liu, Y. Carbon-Coated Aluminum Foil as Current Collector for Improving the Performance of Lithium Sulfur Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12* (4), 3099–3108. <https://doi.org/10.20964/2017.04.20>.
- (46) Busson, C.; Blin, M. A.; Guichard, P.; Soudan, P.; Crosnier, O.; Guyomard, D.; Lestriez, B. A Primed Current Collector for High Performance Carbon-Coated LiFePO<sub>4</sub> electrodes with No Carbon Additive. *J. Power Sources* **2018**, *406* (September), 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.018>.
- (47) Liang, B.; Liu, Y.; Xu, Y. Silicon-Based Materials as High Capacity Anodes for next Generation Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *267*, 469–490. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.096>.
- (48) Guttoff, E. B.; Cohen, E. D. *Coating and Drying Defects*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470044136>.
- (49) Kistler, S. F.; Schweizer, P. M. *Liquid Film Coating*; Kistler, S. F., Schweizer, P. M., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1997. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-5342-3>.
- (50) Higgins, B. G.; Scriven, L. E. Capillary Pressure and Viscous Pressure

- Drop Set Bounds on Coating Bead Operability. *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35* (3), 673–682. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80018-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80018-2).
- (51) Ding, X.; Liu, J.; Harris, T. A. L. A Review of the Operating Limits in Slot Die Coating Processes. *AIChE J.* **2016**, *62* (7), 2508–2524. <https://doi.org/10.1002/aic.15268>.
- (52) Sartor, L. Slot Coating: Fluid Mechanics and Die Design. **1990**, *1* (March).
- (53) Ruschak, K. J. Limiting Flow in a Pre-Metered Coating Device. *Chem. Eng. Sci.* **1976**, *31*, 1057–1060.
- (54) Weinstein, S. J.; Ruschak, K. J. Coating Flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2004**, *36* (1), 29–53. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.36.050802.122049>.
- (55) Dongari, N.; Sambasivam, R.; Durst, S. F. Slot Coaters Operating in Their Bead Mode. *Coat. Int.* **2007**, *40* (12), 10–15.
- (56) Landau, L. D. ; Levich, B. C. Entrainment of Fluid by the Driven Plate. *Acta Phys Chem* **1942**, *17* (42).
- (57) Lee, S. H.; Koh, H. J.; Ryu, B. K.; Kim, S. J.; Jung, H. W.; Hyun, J. C. Operability Coating Windows and Frequency Response in Slot Coating Flows from a Viscocapillary Model. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66* (21), 4953–4959. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.04.044>.
- (58) Carvalho, M. S.; Khesghi, H. S. Low-Flow Limit in Slot Coating: Theory and Experiments. *AIChE J.* **2000**, *46* (10), 1907–1917. <https://doi.org/10.1002/aic.690461003>.
- (59) Singh, M.; Kaiser, J.; Hahn, H. A Systematic Study of Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *782*, 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.040>.
- (60) Mueller, M.; Pfaffmann, L.; Jaiser, S.; Baunach, M.; Trouillet, V.; Scheiba, F.; Scharfer, P.; Schabel, W.; Bauer, W. Investigation of Binder Distribution in Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2017**, *340*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.051>.
- (61) Jaiser, S.; Friske, A.; Baunach, M.; Scharfer, P.; Schabel, W. Development of a Three-Stage Drying Profile Based on Characteristic Drying Stages for Lithium-Ion Battery Anodes. *Dry. Technol.* **2017**, *35* (10),

- 1266–1275. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1248975>.
- (62) Pfaffmann, L.; Jaiser, S.; Müller, M.; Scharfer, P.; Schabel, W.; Bauer, W.; Scheiba, F.; Ehrenberg, H. New Method for Binder and Carbon Black Detection at Nanometer Scale in Carbon Electrodes for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2017**, *363*, 460–469. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.102>.
- (63) Cohen, E. D.; Gutoff, E. B. *Modern Coating and Drying Technology*; John Wiley & Sons, 1992.
- (64) Schmitt, M.; Raupp, S.; Wagner, D.; Scharfer, P.; Schabel, W. Analytical Determination of Process Windows for Bilayer Slot Die Coating. *J. Coatings Technol. Res.* **2015**, *12* (5), 877–887. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9701-4>.
- (65) Buerkin, C. K.; de Vries, I.; Raupp, S. M.; Scharfer, P.; Schabel, W.; Groen, P. Investigation of Interfacial Instabilities with a Two-Layer Slide Coating Process. *J. Coatings Technol. Res.* **2017**, *14* (5), 991–1001. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-9961-2>.
- (66) Choi, K. J.; Lee, J. Y.; Park, J.; Seo, Y. S. Multilayer Slot-Die Coating of Large-Area Organic Light-Emitting Diodes. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2015**, *26*, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.07.025>.
- (67) Nam, J.; Carvalho, M. S. Mid-Gap Invasion in Two-Layer Slot Coating. *J. Fluid Mech.* **2009**, *631* (2009), 397–417. <https://doi.org/10.1017/S0022112009007022>.
- (68) Imachi, N.; Takano, Y.; Fujimoto, H.; Kida, Y.; Fujitani, S. Layered Cathode for Improving Safety of Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (5), 412–416. <https://doi.org/10.1149/1.2709503>.
- (69) Whitacre, J. F.; Zaghbi, K.; West, W. C.; Ratnakumar, B. V. Dual Active Material Composite Cathode Structures for Li-Ion Batteries &. **2008**, *177*, 528–536. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.076>.
- (70) Chen, L. C.; Liu, D.; Liu, T. J.; Tiu, C.; Yang, C. R.; Chu, W. B.; Wan, C. C. Improvement of Lithium-Ion Battery Performance Using a Two-Layered Cathode by Simultaneous Slot-Die Coating. *J. Energy Storage* **2016**, *5*, 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.12.008>.
- (71) Liu, D.; Chen, L. C.; Liu, T. J.; Chu, W. B.; Tiu, C. Improvement of Lithium-Ion Battery Performance by Two-Layered Slot-Die Coating

- Operation. *Energy Technol.* **2017**, 5 (8), 1235–1241. <https://doi.org/10.1002/ente.201600536>.
- (72) Westhoff, D.; Danner, T.; Hein, S.; Hoffmann, A. Analysis of Microstructural Effects in Multi-Layer Lithium-Ion Battery Cathodes.
- (73) Lin, C. F.; Wang, B. K.; Lo, S. H.; Wong, D. S. H.; Liu, T. J.; Tiu, C. Operating Windows of Stripe Coating. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2014**, 9 (1), 134–145. <https://doi.org/10.1002/apj.1753>.
- (74) Joseph, D. D.; Nguyen, K.; Beavers, G. S. Non-Uniqueness and Stability of the Configuration of Flow of Immiscible Fluids with Different Viscosities. *J. Fluid Mech.* **1984**, 141, 319–345. <https://doi.org/10.1017/S0022112084000872>.
- (75) Chen, L.; Tiu, C. Energy Technology Improvement of Binder Migration in Lithium-Ion Batteries under High Temperature Drying Conditions Improvement of Binder Migration in Lithium-Ion Batteries under High Temperature Drying Conditions.
- (76) Kurfer, J.; Westermeier, M.; Tammer, C.; Reinhart, G. Production of Large-Area Lithium-Ion Cells – Preconditioning, Cell Stacking and Quality Assurance. *CIRP Ann.* **2012**, 61 (1), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2012.03.101>.
- (77) Baumeister, M.; Haag, S.; Fleischer, J. Elektrodenanordnung, Verfahren Zur Ihrer Herstellung Und Elektrochemische Zelle, 2013.
- (78) Mohanty, D.; Dahlberg, K.; King, D. M.; David, L. A.; Sefat, A. S.; Wood, D. L.; Daniel, C.; Dhar, S.; Mahajan, V.; Lee, M.; Albano, F. Modification of Ni-Rich FCG NMC and NCA Cathodes by Atomic Layer Deposition: Preventing Surface Phase Transitions for High-Voltage Lithium-Ion Batteries. **2016**. <https://doi.org/10.1038/srep26532>.
- (79) David, L.; Ruther, R. E.; Mohanty, D.; Meyer, H. M.; Sheng, Y.; Kalnaus, S.; Daniel, C.; Wood, D. L. Identifying Degradation Mechanisms in Lithium-Ion Batteries with Coating Defects at the Cathode ☆. *Appl. Energy* **2018**, 231 (February), 446–455. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.073>.
- (80) Heimes, H.; Kampker, A.; Lienemann, C.; Locke, M.; Offermanns, C.; Michaelis, S.; Rahimzei, E. Lithium-Ion Battery Cell Production Process. **2018**, No. February, ISBN: 978-3-947920-03-7.



- (81) Kwade, A.; Haselrieder, W.; Leithoff, R.; Modlinger, A.; Dietrich, F.; Droeder, K. Current Status and Challenges for Automotive Battery Production Technologies. *Nat. Energy* **2018**, *3* (April). <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0130-3>.
- (82) Modlinger, A. Industrial Production of Li-Ion Cells. *TFT Short Course* **2017**.
- (83) Huth, A. Industrial Experiences in Production of Li-Ion Cells. *TFT Short Course* **2017**.
- (84) Yang, C. K.; H., W. D. S.; J., L. T. An Experimental Study on Discrete Patch Coating. *Coat. Res. Assoc.* **2004**, *5*.
- (85) Chang, Y.-R.; Lin, C.-F.; Liu, T.-J. Start-up of Slot Die Coating. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49* (6), 1158–1167. <https://doi.org/10.1002/pen.21360>.
- (86) Kim, S.; Kim, J. H.; Ahn, K. H.; Lee, S. J. Rheological Perspectives of Industrial Coating Process. *Korea-Australia Rheol. J.* **2009**, *21* (2), 83–89.
- (87) Schmitt, M.; Diehm, R.; Scharfer, P.; Schabel, W. An Experimental and Analytical Study on Intermittent Slot Die Coating of Viscoelastic Battery Slurries. *J. Coatings Technol. Res.* **2015**, *12* (5), 927–938. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9717-9>.
- (88) Maza, D.; Carvalho, M. S. Trailing Edge Formation during Slot Coating of Rectangular Patches. *J. Coatings Technol. Res.* **2017**, *14* (5), 1003–1013. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-9962-1>.
- (89) de Fries, I. Intermittent Slot Die Coating of Low Viscous Solutions. **2014**.
- (90) Kim, G. A.; Eric, M.; Glenn. WEB LIFTER/STABILIZER AND METHOD, 2015.
- (91) de Vries, I. G. Coating System and Coating Method. EP3034182, 2014. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0010853>.
- (92) Szczepaniak, Wolfram; Janssen, Frank; Blum, J. DE102012110305, 2014.
- (93) Imachi, Naoki; Fujimoto, Hiroyuki; Fujitani, S. APPARATUS FOR AND METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODES, AND BATTERY USING THE ELECTRODE MANUFACTURED BY THE METHOD. US 2007/0026312, 2007.

- (94) Thomas M. Milbourn, J. J. B. Method of Applying Discrete Coating Patches on a Moving Web. US Patent 5,360,629, 1994.
- (95) Huth, A. R. S. SWITCHABLE SLOT VALVE FOR A COATING SYSTEM, COATING SYSTEM AND COATING METHOD US 9,713,814, 2013.
- (96) Yoshinaga, H. K. U. N. I. A. H. Duplex Type Coating Apparatus. US Patent 6,174,372, 1998.
- (97) Cholinski, E. J. Apparatus for Patch Coating Printed Circuit Boards. US 5,183,508, 1990. <https://doi.org/10.1117/12.2059573>.
- (98) Masuda, Noboru; Watanabe, M. INTERMITTENT COATING APPARATUS AND INTERMITTENT COATING METHOD. US 7,105,203, 2000. <https://doi.org/10.1197/jamia.M1139>.Adar.
- (99) Sakai, Yoshiyuki; Yoshikawa, Tatsuya; Ide, A. INTERMITTENT COATING SYSTEM AND INTERMITTENT COATING METHOD. US 6,455,105, 1998.
- (100) Janssen, F. DE102010025119, 2010.
- (101) Schmitt, M.; Scharfer, P.; Schabel, W. Slot Die Coating of Lithium-Ion Battery Electrodes: Investigations on Edge Effect Issues for Stripe and Pattern Coatings. *J. Coatings Technol. Res.* **2014**, *11* (1), 57–63. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9498-y>.

## 7 Anhang

In diesem Kapitel werden Zusatzinformationen bereitgestellt, welche die Ergebnisse im Hauptteil dieser Arbeit ergänzen sollen.

### 7.1 Mischprozeduren

#### **Mischprozedur 1 und 2 – Dispergiermischer**

Für die Mischprozeduren 1 und 2 wurde Ansätze von 0,8 kg mit einem Dispergiermischer VMA Gezmann Dispermat CN10 hergestellt. Zuerst wurde CMC in Wasser in einem separaten Schritt gelöst. Für die Mischung wurde zuerst das Aktivmaterial Graphit und der Leitruß C65 in einem Trockenschritt vermischt. Anschließend wurde während dem Mischvorgang sowohl das Wasser/CMC Gemisch zugegeben, als auch zusätzliches Wasser zur Einstellung des Feststoffgehaltes. Im letzten Schritt wurde SBR zugegeben und zur Entgasung eine Vakuumpumpe zugeschaltet. Die Prozedur ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

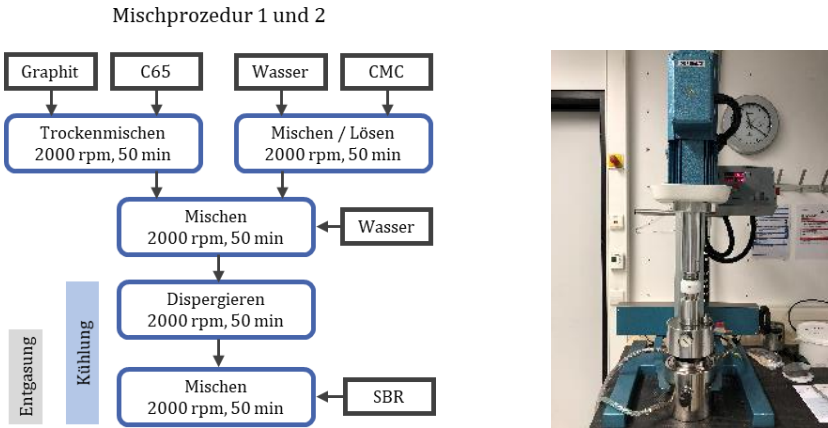


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Mischprozedur 1 und 2 und Bild des Dispergierers

### Mischprozedur 3 - Knetmischer

Bei der Herstellung von Beschichtungspaste mit Mischprozedur 3 mit dem Knetter Inoue Tri-Mix TX-15 wurde ein großer Ansatz von 5,7 L verwendet. Zuerst wurde das CMC in einem separaten Schritt in Wasser aufgelöst. Die Mischung erfolgte zuerst in einem Trockenmischgang mit dem Aktivmaterial Graphit und dem Leitruß C65. Anschließend wurde in drei Verdünnungsstufen die CMC/Wassermischung zugegeben. Die Entgasung erfolgt ab der Verdünnungsstufe 3 durch Zuschaltung der Vakuumpumpe. In der letzten Verdünnungsstufe wurde Wasser zur Paste hinzugefügt, bis auf den gewünschten Feststoffgehalt. Dabei wurde auch das während der Entgasung entweichende Wasser ausgeglichen. Im letzten Schritt wurde bei minimaler Rührstufe der SBR hinzugegeben. Die Misch-

prozedur sowie des verwendeten Knetmischers ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Nach der Herstellung wurde erfolge eine 24 Stunden Ruhephase der Paste.

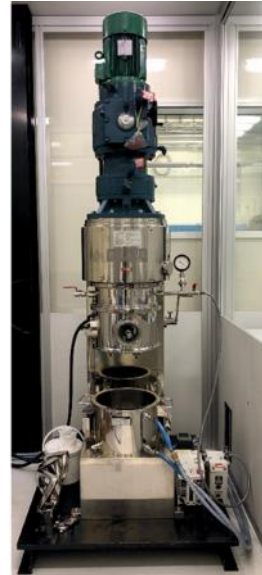
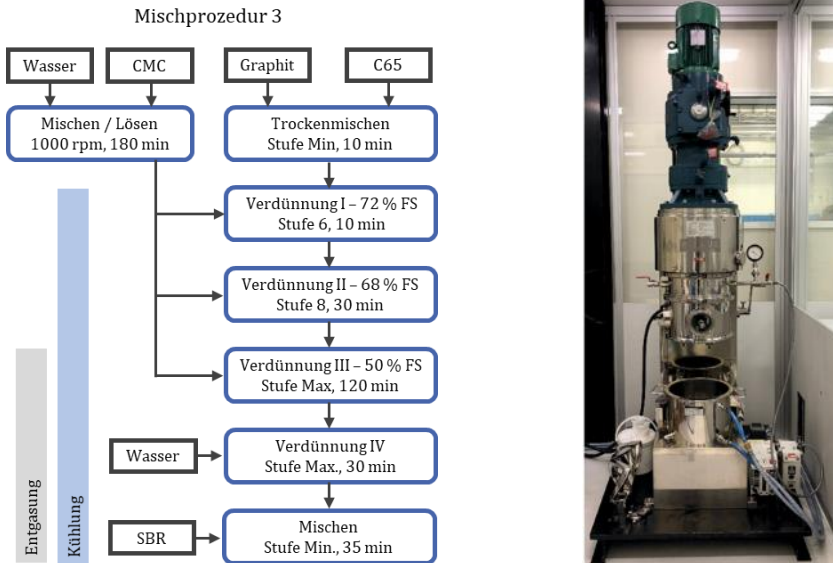


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Mischprozedur 3 und Bild des Knetmischer.

## 7.2 Power-Law Parameter

Tabelle 7.1 zeigt die Power-Law Parameter, welche für die Berechnung der theoretischen Grenzen der Prozessfenster verwendet wurden. Diese sind aus den experimentellen Viskositätsdaten bei Scherraten über  $100 \text{ s}^{-1}$  ermittelt.

Tabelle 7.1: Power-Law Parameter mit Konsistenzfaktor  $\kappa$  und Fließindex  $n$  für die intermittierende Beschichtung

	$\kappa$	$n$
IA	7,9	0,56
FS43	67,7	0,47
FS49	9,6	0,58
FS55	1,4	0,74
CMC 1.0	25,4	0,62
CMC 1.4	7,1	0,75
CMC 1.9	2,0	0,86
CMC 2.5	0,5	0,97

## 7.3 Hochgeschwindigkeitsbeschichtung

### Elektroden- und Zelleigenschaften

In Abbildung 7.3 sind die Lade- und Entladekurven des jeweils ersten Zyklus der in Kapitel 4.5.6 untersuchten Elektroden dargestellt.

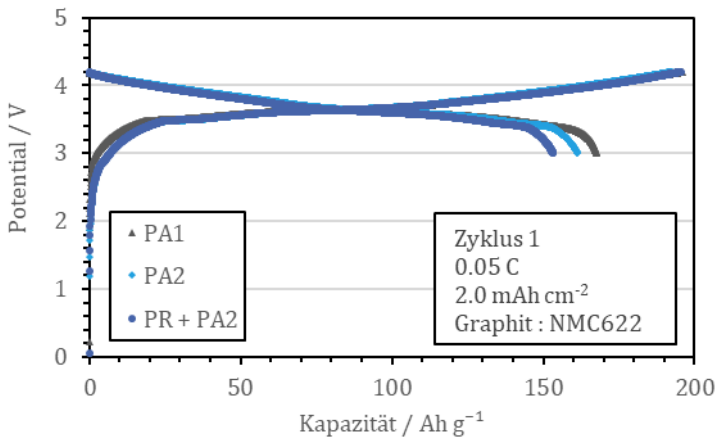


Abbildung 7.3: Lade- und Entladekurven der Elektroden PA1 (Referenzanode, 93 % AM), PA2 (Anode mit hohem Aktivanteil, 97 % AM) und PR + PA 2 (Primerschicht mit Anode mit hohem Aktivanteil).

## 7.4 Simultane Mehrlagenbeschichtung

### Auslegung Trennkeil für simultane Zweilagenschlitzdüse

Die Auslegung des notwendigen Steigungswinkels des Trennkeils wird durch eine FEM-Analyse bestimmt. Dabei wurde die integrierte Belastungsanalyse von Autodesk Inventor verwendet.<sup>1</sup> Die Simulationsergebnisse der Verformung sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Der Austrittsschlitz von 500  $\mu\text{m}$  soll durch die Verformung um maximal 1,5 % verändert werden, was 7,5  $\mu\text{m}$  entspricht. Ein Öffnungswinkel von 0 ° entspricht dabei einem Trennblech aus Düsendesign 1. Die Verformung beträgt dabei bei der angelegten Druckdifferenz von 1 bar 125  $\mu\text{m}$ , was zu deutlichen Abweichungen in der Spaltweite und somit der Schichtdicke führt. Bei einem Öffnungswinkel von größer 6° ist die Verformung unterhalb des festgelegten Maximalwertes. Größere Winkeln führen zu einer noch kleineren Verformung, führen aber durch die größeren Abmessungen zu Einschränkungen bei der Montage in Beschichtungsstationen.

---

<sup>1</sup> Festgelegte Randbedingungen: Maximale Verformung des Trennkeils: 1,5 %, maximale Druckdifferenz zwischen beiden Seiten des Trennkeils: 1 bar, linear abnehmend zum Ausgang mit 10 Druckstufen. Winkel  $\alpha$ : 0°, 1°, 2°, 4°, 6°, 8°

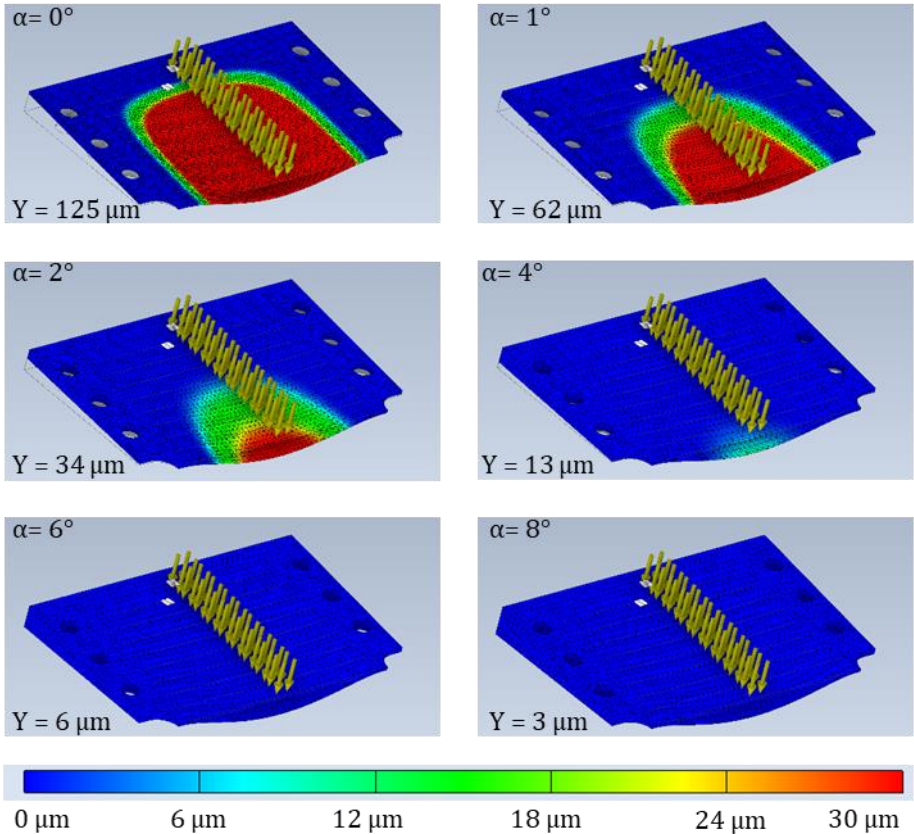


Abbildung 7.4: FEM-Analyse des Mittelkeils für unterschiedliche Öffnungswinkel. Gezeigt ist die maximale Verschiebung  $Y$  bei Druckbelastung.

## 7.5 Intermittierende Beschichtung

Die üblicherweise verwendeten Zellbauverfahren haben unterschiedliche Anforderungen an die Beschaffenheit und Geometrie der Elektrodenfolien. Die Ableiterfolie wird über nichtbeschichtete Bereiche kontaktiert, dabei werden ein oder mehrere Kanten der Beschichtung in der Zelle verbaut. Da diese nicht



abgeschnitten werden können, hat der Verlauf der Kante direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Batteriezellen. Dabei können Abhängig vom Zellformat und Bauweise sowohl intermittierend beschichtete Kanten in Beschichtungsrichtung (In-coating direction, icd) oder eine Seitenkante (Cross-coating direction, ccd) verwendet werden. Eine Übersicht ist in Tabelle 7.2 dargestellt.

Tabelle 7.2: Anforderungen für jeden Zellbautyp. ICD – Intermittierende Beschichtung, CCD - Streifige Beschichtung

	Rundzelle (gewickelt)	Prismatisch (gewickelt)	Pouch- zelle (ge- stapelt / Z- Folding)	Helix
Verfahren	Wickelung	Wickelung	Stapelung	Faltung
Länge (mm)	500 - 1500	50 - 500	50 - 500	50 - 500
Breite (mm)	60 - 70	20 - 200	20 - 200	20 - 200
Dicke (mm)	0,07 – 0,25	0,07 – 0,25	0,07 – 0,25	0,07 – 0,25
Verbaute Kan- ten	1 (icd)	1 (ccd)	1 (icd oder ccd)	2 (icd)
Intermittierung	Zwingend	Optional	Optional	Zwin- gend
Randüberhö- hung	Nicht kri- tisch	Kritisch	Kritisch	Kritisch

# Publikationsverzeichnis

## Erstautor:

- **R. Diehm**, H. Weinmann, J. Kumberg, M. Schmitt, J. Fleischer, P. Scharfer, W. Schabel (2019). *Edge Formation in High-Speed Intermittent Slot-Die Coating of Disruptively Stacked Thick Battery Electrodes*. In Energy Technol. DOI: 10.1002/ente.201900137
- **R. Diehm**, J. Kumberg, C. Dörrer, M. Müller, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel (2020). *In Situ Investigations of Simultaneous Two-Layer Slot Die Coating of Component-Graded Anodes for Improved High-Energy Li-Ion Batteries*. In Energy Technol. DOI: 10.1002/ente.201901251
- **R. Diehm**, M. Müller, D. Burger, J. Kumberg, S. Spiegel, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel (2020). *High-Speed Coating of Primer Layer for Li-Ion Battery Electrodes by Using Slot-Die Coating*. In Energy Technol. DOI: 10.1002/ente.202000259

## Co-Autor:

- L. Wengeler, **R. Diehm**, P. Scharfer, W. Schabel (2013). Dependence of opto-electric properties of (semi-)conducting films in polymer based solar cells on viscous shear during the coating process. In: Organic Electronics. DOI: 10.1016/j.orgel.2013.03.017
- M. Schmitt, **R. Diehm**, P. Scharfer, W. Schabel (2015). *An experimental and analytical study on intermittent slot die coating of viscoelastic battery slurries*. In: J Coat Technol Res 12, 927-938. DOI: 10.1007/s11998-015-9717-9

- S. Raupp, M. Schmitt, A.-L. Walz, **R. Diehm**, H. Hummel, P. Scharfer, W. Schabel (2018). *Slot die stripe coating of low viscous fluids*. In: J Coat Technol Res 15, 899-911. DOI: 10.1007/s11998-017-0039
- J. Kumberg, M. Müller, **R. Diehm**, S. Spiegel, C. Wachsmann, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel (2019). Drying of Lithium-Ion Battery Anodes for Use in High-Energy Cells: Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation. In: Energy Technol. 7, 1900722. DOI: 10.1002/ente.201900722.
- E. Heider, A. Hoffmann, L. Kremer, C. Dreer, C. Pfeifer, **R. Diehm**, J. Kumberg, W. Schabel, M. Wohlfahrt-Mehrens (2019), Key Features in the Manufacturing Process of Ultra-Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries. In: Meet. Abstr. MA2019-01 181. DOI: 10.1149/MA2019-01/2/181
- W. Bauer, A. Müller, A. Gyulai, **R. Diehm**, J. Kumberg, P. Scharfer, W. Schabel (2020). Trends in Electrodes Coating Technology for Lithium-ion Batteries. In: Ceramic forum international (Zeitschriftenaufsatz). ISSN: 0173-9913
- J. Kumberg, W. Bauer, J. Schmatz, **R. Diehm**, M. Tönsmann, M. Müller, K. Ly, P. Scharfer, W. Schabel (2021). *Reduced Drying Time of Anodes for Lithium-Ion Batteries through Simultaneous Multilayer Coating*. In: Energy Technol. DOI: 10.5445/IR/1000135025.
- S. Spiegel, T. Heckmann, A. Altvater, **R. Diehm**, P. Scharfer, W. Schabel (2021). *Investigation of edge formation during the coating process of Li-ion battery electrodes*. In: J Coat Technol Res 19, 121-130. DOI: 10.1007/s11998-021-00521
- J. Amici, P. Asinari, E. Ayerbe, P. Barboux, P. Bayle-Guillemaud, R. Behm, M. Bercibar, E. Berg, A. Bhowmik, S. Bodoardo, I. Castelli, I. Cekic-Laskovic, R. Christensen, S. Clark, **R. Diehm**, R. Dominko,

M. Fichtner, A. Franco, A. Grimaud, N. Guillet, M. Hahlin, S. Hartmann, V. Heiries, K. Hermansson, A. Heuer, S. Jana, L. Jabbour, J. Kallo, A. Latz, H. Lorrmann, O. Løvvik, S. Lyonard, M. Meeus, E. Paillard, S. Perraud, T. Placke, C. Punckt, O. Raccurt, J. Ruhland, E. Sheridan, H. Stein, J.-M. Tarascon, V. Trapp, T. Vegge, M. Weil, W. Wenzel, M. Winter, A. Wolf, K. Edström. *A Roadmap for Transforming Research to Invent the Batteries of the Future Designed within the European Large Scale Research Initiative BATTERY 2030+*. In: Adv. Energy Mat. DOI: 10.1002/aenm.202102785

---

# Patente und Patenanträge

- **Patentfamilie 1**

- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2014). Patent Nr. DE102014112977A1, Deutsches Patent und Markenamt
- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2015). Patent Nr. EP3191230B1, European Patent Office
- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2015). Patent Nr. JP2017532194A, Tokkyo-chō (Japan Patent Office)
- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2015). Patent Nr. US10399112B2, U.S. Patent Office
- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2015). Patent Nr. WO2016037674A1, WIPO

- **Patentfamilie 2**

- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2014). Patent Nr. DE102014118524A1, Deutsches Patent und Markenamt
- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2015). Patent Nr. EP3229973B1, European Patent Office
- **R. Diehm**, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel (2015). Patent Nr. WO2016091392A1, WIPO

## Konferenzbeiträge

- **R. Diehm;** J. Kumberg; S. Spiegel; W. Schabel, *Multilayer coating and Drying of Component Graded Anodes for improved High Energy Li-Ion Batteries (Poster)*, Batterieforum Deutschland 2020, January 22 - 24, 2020, Berlin, Germany
- **R. Diehm;** J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel, *Intermittierende Elektrodenbeschichtung: Verbesserung der Qualität und Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit (Poster)*, Batterieforum Deutschland 2020, January 22 - 24, 2020, Berlin, Germany
- **R. Diehm;** J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel, *Advantages and Limitations of Intermittent Coating (Talk)*, IBPC 2019, November 3-5, 2019, Braunschweig, Germany
- **R. Diehm;** J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel, *Precise and High-Speed Intermittent Coating (Talk)*, European Coating Symposium (ECS), September 9 - 11, 2019, Heidelberg, Germany
- **R. Diehm;** J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel, *Multilayered Coating and Drying of Thick Electrodes for Li-Ion Batteries to increase Microstructure Homogeneity (Poster)*, European Coating Symposium (ECS), September 9 - 11, 2019, Heidelberg, Germany
- J. Kumberg; **R. Diehm;** M. Müller; W. Bauer; P. Scharfer; W. Schabel, *Processing of Thick Electrodes for Li-Ion Batteries with increased Microstructure Homogeneity (Talk)*, European Coating Symposium (ECS), September 9 - 11, 2019, Heidelberg, Germany
- **R. Diehm;** S. Spiegel; W. Weinmann; P. Scharfer; W. Schabel, *Developing Technology for Tomorrow - Intermittent Coating (Talk / Show)*, Battery China 2019, June 06-09, 2019, Beijing, China

- **R. Diehm**; S. Spiegel; P. Scharfer; W. Schabel, *Advances in coating of Li-Ion Battery Electrodes (Talk)*, DAAD Research Exchange Germany / Taiwan, June 02, 2019, Taipei, Taiwan
- **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *Precise and high-speed intermittent coating (Talk)*, Thin Film Technology Forum, May 16-17, 2019, Karlsruhe, Germany
- **R. Diehm**; J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel, *Simultaneous Multilayer coating of Li-Ion Battery Electrodes (Talk)*, Thin Film Technology Forum, May 16-17, 2019, Karlsruhe, Germany
- J. Kumberg; **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *Trocknung mehrlagiger Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien (Talk)*, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Wärme- und Stoffübertragung, Trocknungstechnik und Mischvorgänge, March 18 - 20, 2019, Essen, Germany
- **R. Diehm**; J. Kumberg; H. Weinmann; J. Fleischer; P. Scharfer; W. Schabel, *Intermittierende Elektrodenbeschichtung von hochkapazitiven Elektroden bei hohem Produktionsdurchsatz (Poster)*, Batterieforum Deutschland 2019, January 21 - 23, 2019, Berlin, Germany
- W. Weinmann; **R. Diehm**; J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel; J. Fleischer, *Prozessierbarkeit dickschichtiger Elektroden (Poster)*, Batterieforum Deutschland 2019, January 21 - 23, 2019, Berlin, Germany
- J. Kumberg; **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *Multilayered Coating and Drying of Thick Electrodes for Li-Ion Batteries to increase Microstructure Homogeneity (Tandem-Talk)*, International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), September 16 - 19, 2018, Long Beach, CA, USA

- J. Kumberg; **R. Diehm**; M. Müller; W. Bauer; P. Scharfer; W. Schabel, *Processing of Thick Electrodes for Li-Ion Batteries with increased Microstructure Homogeneity (Talk)*, International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), September 16 - 19, 2018, Long Beach, CA, USA
- J. Kumberg; **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *Multilayered Coating and Drying of Thick Electrodes for Li-Ion Batteries to increase Microstructure Homogeneity (Awarded Poster)*, International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), September 16 - 19, 2018, Long Beach, CA, USA
- **R. Diehm**; J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel, *Advances in coating of Li-Ion battery electrodes (Talk)*, Thin Film Technology Forum, June 06 - 07, 2018, Karlsruhe, Germany
- J. Kumberg; **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *New insights into drying of Li-Ion battery electrodes (Talk)*, Thin Film Technology Forum, June 06 - 07, 2018, Karlsruhe, Germany
- **R. Diehm**; J. Kumberg; C. Dörrer; P. Scharfer; W. Schabel, *Intermittent and Multilayer Slot Die Coating for Li-Ion Battery Electrodes (Poster)*, Kraftwerk Batterie 2019, April 09. - 11, 2018, Münster, Germany
- S. Spiegel; **R. Diehm**; J. Kumberg; P. Scharfer; W. Schabel, *Einfluss der Trocknung auf die mechanischen Eigenschaften hochkapazitiver Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien (Poster)*, Jahrestagung der ProcessNet-Fachgruppe Trocknungstechnik, 26.-28. February 2018, Merseburg, Germany
- **R. Diehm**; M. Schmitt; M. Schuster; P. Scharfer; W. Schabel, *Material and Quality Limitations in Intermittent Slot Die Coating for Lithium-Ion-Battery Applications (Poster)*, AABC Europe 2018, 29th January - 1st February 2018, Mainz, Germany



- **R. Diehm**; M. Schmitt; P. Scharfer; W. Schabel, *Intermittent Slot Die Coating for Li-Ion Battery Electrodes (Talk)*, European Coatings Symposium, ECS 2017, 7th - 11th November 2017, Fribourg, Switzerland
- J. Kumberg; **R. Diehm**; J. Knack; C. Dörrer; P. Scharfer; W. Schabel, *Go into the next step: Coating and Drying of Multilayer Electrodes for Li-Ion Batteries (Poster)*, European Coatings Symposium, ECS 2017, 7th - 11th November 2017, Fribourg, Switzerland
- **R. Diehm**; J. Kumberg; W. Haselrieder; A. Hoffmann; S. Haag; F. Röder; D. Westhoff; S. Hein; T. Danner; M. Wohlfahrt-Mehrens; J. Fleischer; A. Kwade; P. Scharfer; W. Schabel, *ProZell HighEnergy - Production and Simulation of High Capacity and Structured Electrodes (Poster)*, European Coatings Symposium, ECS 2017, 7th - 11th November 2017, Fribourg, Switzerland
- **R. Diehm**; M. Schmitt; P. Scharfer; W. Schabel, *Intermittent Slot Die Coating for Lithium-Ion-Battery Electrodes (Talk)*, Formula IX, 15th - 18th October 2017, Beijing, China
- **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *Intermittent Slot Die Coating for Lithium-Ion-Battery-Applications (Talk)*, 2nd Thin Film Technology Forum, 1st - 2nd June 2017, Karlsruhe, Germany
- **R. Diehm**; M. Schmitt; M. Schuster; P. Scharfer; W. Schabel, *Material and Quality Limitations in Intermittent Slot Die Coating for Lithium-Ion-Battery Applications (Poster)*, Kraftwerk Batterie 2017, 29th - 30th March 2017, Aachen, Germany
- **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *Material and Quality Limitations in Intermittent Slot Die Coating for Lithium-Ion-Battery Applications (Poster)*, AABC Europe 2017, 31st January 2017, Mainz, Germany

- **R. Diehm**; M. Schmitt; P. Scharfer; W. Schabel, *Simultane Mehrlagenbeschichtung partikulärer Systeme mittels Schlitzgussverfahren (Talk)*, Herbstsymposium des Fachausschuss 3 der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 29th - 30th November 2016, Erlangen, Germany
- **R. Diehm**; M. Schuster; M. Schmitt; P. Scharfer; W. Schabel, *High Speed Intermittent Slot Die Coating for Lithium-Ion-Battery-Applications (Talk)*, 8th International Coating Science and Technology Symposium, 18th - 21th September 2016, Pittsburgh, USA
- S. Jaiser; **R. Diehm**; M. Baunach; P. Scharfer; W. Schabel, *Current Challenges in Coating and Drying of Li-Ion Battery Electrodes (Talk)*, Kraftwerk Batterie 2016, 25th - 27th April 2016, Munster, Germany
- W. Schabel; P. Scharfer; S. Jaiser; **R. Diehm**; M. Baunach; M. Schmitt; J. Eser, *Challenges and current limits in industrial coating and drying of battery electrodes (Awarded Poster)*, Batterieforum Deutschland 2016, 6th - 8th April 2016, Berlin, Germany
- S. Jaiser; M. Schmitt; **R. Diehm**; M. Baunach; P. Scharfer; W. Schabel, *Towards limitations of battery electrode processing technologies (Talk)*, EUROMAT 2015, 20th - 24th September 2015, Warsaw, Poland
- **R. Diehm**; S. Raupp; M. Schmitt; P. Scharfer; W. Schabel, *Intermittent Coating of Viscous and Low Viscous Fluids (Talk)*, European Coatings Symposium, ECS 2015, 9th - 11th September 2015, Eindhoven, Netherlands
- S. Raupp; **R. Diehm**; M. Schmitt; P. Scharfer; W. Schabel, *Stripe Coatings of Low Viscous Fluids (Talk)*, European Coatings

Symposium, ECS 2015, 9th - 11th September 2015, Eindhoven, Netherlands

- S. Raupp; M. Pathak; F. Buss; M. Schmitt; **R. Diehm**; P. Cavadini; P. Scharfer; W. Schabel, *Coating and Drying Technology for Organic Electronics (Poster)*, IONS Karlsruhe, 26th - 29th June 2015, Karlsruhe, Germany
- W. Schabel; P. Scharfer; M. Schmitt; **R. Diehm**; M. Baunach; S. Jaiser, *Towards limitations of battery electrode processing technologies (Talk)*, Greenlion Workshop 2014, 28th - 29th October 2014, Ulm, Germany
- M. Schmitt; **R. Diehm**; P. Scharfer; W. Schabel, *New intermitting concepts for slot die coating of Li-ion battery electrodes (Talk)*, 17th International Coating Science and Technology (ISCST 2014) Symposium, 7th - 10th September 2014, San Diego CA, USA

# Betreute studentische Arbeiten

## Hauptbetreuung:

- David Burger: Forschung und Entwicklung von Prozesstechnik zur Herstellung von dünnen Primärschichten für Lithium-Ionen-Batterieelektroden (Bachelorarbeit, 2019).
- Andreas Albrecht: Ermittlung von Prozess-Eigenschaftsbeziehungen der intermittierten Schlitzdüsenbeschichtung sowie Rolle-zu-Rolle Trocknung von Li-Ion Batterieelektroden (Masterarbeit, 2018)
- Florian Karg: Untersuchung und Optimierung der intermittierten Schlitzdüsenbeschichtungen für Li-Ion Batterieslurries mit erhöhter Viskosität (Masterarbeit, 2018)
- Nico Kern: Analyse des Stabilitäts- und Benetzungsverhaltens der Schlitzdüsenbeschichtung im Beschichtungsspalt bei Auftrag von Beschichtungslösungen für Lithium-Ionen und Biosensoranwendungen (Bachelorarbeit, 2018)
- Christopher Dörner: Untersuchung des Trocknungseinflusses bei der Herstellung mehrlagiger, hochkapazitiver Batterieelektroden (Masterarbeit, 2018)
- Sandro Spiegel: Untersuchung der Anforderungen an die Eigenschaften hochkapazitiver Elektroden für Lithium-Ionen Batterien für den Herstellungsprozess im industriellen Rolle-zu-Rolle Verfahren (Masterarbeit, 2017)
- Joel Bauer: Untersuchung der Anforderungen an die Eigenschaften hochkapazitiver Elektroden für Lithium-Ionen Batterien für den

Herstellungsprozess im industriellen Rolle-zu-Rolle Verfahren (Masterarbeit, 2017)

- Julian Klemens: Untersuchung der Parametereinflüsse auf das Stabilitätsverhalten von Schlitzdüsenbeschichtungen (Bachelorarbeit, 2016)
- Jonas Seitz: Untersuchung von Systemeinflüssen auf die intermittierende Schlitzdüsenbeschichtungen von niederviskosen Materialien (Bachelorarbeit, 2015)
- Manuel Schuster: Untersuchung und Hochgeschw.autom. intermittierter Schlitzdüsenbeschichtungen (Diplomarbeit, 2015)

**Zweitbetreuung:**

- Jella Kramer: Gradierte und simultan prozessierte Elektrodendoppellagen für Lithium-Ionen-Batterien (Diplomarbeit, 2018)
- Maximilian Schaumann: Forschung und Entwicklung von Prozesstechnik zur Herstellung von papierbasierten Energiespeicherelektroden (Masterarbeit, 2018).
- Johannes Fladerer: Untersuchung des Einflusses des Aktivmaterials auf die Trocknungsmechanismen und die resultierenden Eigenschaften von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien (Bachelorarbeit, 2018)
- Oliver Dobler: Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Mikrostrukturausbildung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien (Bachelorarbeit, 2018)

- Cedric Großelindemann: Untersuchung des Trocknungseinflusses bei der einlagigen Herstellung hochkapazitiver Batterieelektroden gegenüber der sequentiellen und simultanen Prozessierung mehrlagiger Elektroden (Bachelorarbeit, 2018)
- Christian Wachsmann: Aufklärung charakteristischer Stadien der Morphologieausbildung bei der Trocknung hochkapazitiver Batterieelektroden (Bachelorarbeit, 2017)
- Jaroslav Knack: Untersuchung des Trocknungseinflusses bei der Herstellung mehrlagiger, hochkapazitiver Batterieelektroden (Bachelorarbeit, 2017)