

Schlitzdüsenbeschichtung hochkapazitiver Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien

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
Sandro Spiegel, M. Sc.
aus Bad Dürkheim

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2025

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Wilhelm Schabel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Norbert Willenbacher



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

Vorwort

Die vorliegende Dissertation markiert einen bedeutenden Abschluss meiner Zeit von September 2017 bis April 2023 als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand in der Arbeitsgruppe Thin Film Technology (TFT) am Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) am KIT. Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um all jenen zu danken, die dazu beigetragen und mich dabei unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Wilhelm Schabel und Herrn Dr.-Ing. Philip Scharfer für ihre Unterstützung, Ermutigung und Freiheiten während des gesamten Forschungsprozesses danken. Ich bin auch für die Gelegenheiten dankbar, meine Forschungsergebnisse auf vielen nationalen und internationalen Fachtagungen sowie Konferenzen präsentieren zu können.

Zudem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Norbert Willenbacher für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit bedanken.

Mein aufrichtiger Dank gilt Margit Morvay für die hilfsbereite Unterstützung und ihr offenes Ohr. Besonders möchte ich mich bei der TVT-Werkstatt, insbesondere Michael Wachter, Stefan Böttle, Max Renaud und Stefan Fink bedanken. Der Aufbau der entwickelten Versuchsanlage wäre ohne ihre Hilfe bei der Umsetzung meiner Konstruktionen sowie ihre fachliche Einschätzung und die Herstellung unzähliger Bauteile nicht möglich gewesen. Ein herzliches Dankeschön gebührt Steffen Haury für den Aufbau des Schaltschranks und der Unterstützung bei der Inbetriebnahme der Versuchsanlage. Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind und Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel für die freundliche Unterstützung von Seiten des TVT bedanken.

Mein Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl und dem Team des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) mit

der Forschungsgruppe Prozessmaschinen (VM). Ihre großzügige Unterstützung und die Möglichkeit, den Inoue-Trimix-Mischer zu verwenden, haben einen bedeutenden Beitrag zu meiner Forschung geleistet.

Ein besonderer Dank gebührt auch meinen Kollegen Andreas Altvater, Julian Klemens, Alexander Hoffmann, Thilo Heckmann, David Burger, Kevin Ly, Jonas Mohacsi, Nadine Zimmerer, Philipp Quarz, Lukas Lödige und meinen ehemaligen Kollegen Ralf Diehm, Jochen Eser, Lisa Eser, Víctor Gracia, Jana Kumberg, Tobias Börnhorst, Max Tönsmann, Simon Ternes, Anna-Lena Walz, Sebastian Raupp in der Arbeitsgruppe und den Kollegen der TTV, die mich mit ihrem Fachwissen, ihrer Kritik und ihrer Freundschaft bereichert haben. Die gemeinsamen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit waren von unschätzbarem Wert.

Weiter möchte ich mich bei all meinen Studenten, Alexander Hoffmann, David Backes, Christian Wachsmann, Jonas Jaske, Wenhan Deng, Moritz Böhme, Lukas Hilpert, Lucas Schmid, Caterina Peither, Thomas Seimen, die mich als Assistenten oder im Rahmen ihrer Bachelor- oder Masterarbeit bei meiner Forschung unterstützt haben, bedanken.

Ich möchte dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und dem Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Wohnungsbau Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung danken. Zudem möchte ich mich bei meinen Kollegen aus den Projekten HiStructures (03XP0243C), ForeCast (03XP0402B), ReFlexBat (03XP0341A) und SmartBatteryMaker bedanken. Ein herzliches Dankeschön gilt auch dem KIT-Publikationsfonds für die teilweise Finanzierung mehrerer meiner wissenschaftlichen Publikationen.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich meinen aufrichtigen Dank für ihre Ermutigung und ihre Geduld aussprechen. Meiner Freundin möchte ich für ihre bedingungslose Unterstützung danken. Dies hat mir stets die nötige Stärke gegeben, um Hindernisse zu überwinden und weiterzumachen.

Speyer, April 2025

Sandro Spiegel

Kurzfassung

Die Reduktion der Herstellungskosten von Lithium-Ionen-Batterien wird gegenwärtig durch die hohen Material- und Produktionskosten eingeschränkt. Dennoch ist eine Reduktion der Produktionskosten unter anderem durch die Optimierung des Herstellungsverfahrens von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien möglich. Die Prävention von Produktionsausschuss ist dabei ein bedeutender Faktor. Einer der ersten Prozessschritte in der Elektrodenproduktion von Lithium-Ionen-Batterien, der besonders zur Entstehung von Produktionsausschuss beiträgt, ist der Beschichtungs- und Trocknungsprozess. Ein zielführender Ansatz zur Reduktion der Zellkosten und zur Erhöhung der Zellkapazität ist der Einsatz dicker, hochkapazitiver Elektroden. Die Herausforderungen bei der Produktion solcher Elektroden bestehen unter anderem in der Entstehung großer Randüberhöhungen und breiter Randbereiche im Bereich des Stromableiters bei der Elektrodenbeschichtung. Zu hohe und zu breite Randbereiche sowie während des Beschichtungsprozesses auftretende Defekte können die nachfolgenden Prozessschritte negativ beeinflussen und zu hohem Ausschuss führen. Ein vielversprechender Ansatz zur Reduktion des Prozessausschusses in der Elektrodenfertigung, der in dieser Arbeit verfolgt wird, ist die Optimierung der Randbereiche bei Elektrodenbeschichtungen. Der Fokus liegt hierbei auf der Reduktion der Randbreiten und der Eliminierung der Randüberhöhungen an den Seitenbereichen der Elektroden.

Die Beschichtung der Elektroden erfolgt üblicherweise auf beide Seiten der Ableiterfolie. Die beidseitige Beschichtung und Trocknung der Elektroden kann mit einem simultan beidseitigen Auftragsverfahren realisiert werden. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zum einseitigen Beschichtungsverfahren besteht darin, dass während einer einzigen Durchfahrt durch den Trockner ein doppelter Durchsatz erzielt wird. Die Umsetzung der simultan beidseitigen Beschichtung erfordert das Zusammenspiel der

Schlitzdüsenbeschichtung im sog. Fixed-Gap-Verfahren, bei dem ein konstanter Abstand des Beschichtungswerkzeugs und der zu beschichtenden Ableiterfolie eingestellt wird, und der Schlitzdüsenbeschichtung im sog. Tensioned-Web-Verfahren, bei dem mit einem flexiblen Abstand der Schlitzdüse auf eine schwebende, gespannte Ableiterfolie beschichtet wird. Die Kombination der beiden Verfahren ist jedoch komplex und insbesondere das Tensioned-Web-Verfahren stellt eine besondere technische Herausforderung dar. Im Hinblick auf die Auslegung eines simultan beidseitigen Beschichtungsprozesses wird die Untersuchung der Prozessstabilität und insbesondere der Randbildung für die eingesetzten Auftragsmethoden (Fixed-Gap- und Tensioned-Web-Verfahren) detailliert in dieser Arbeit behandelt.

Zur gezielten Beeinflussung der Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen ist zunächst die Identifikation der Einflussgrößen auf die Randbildung und die Aufklärung des Randbildungsmechanismus erforderlich. Hierfür wurde ein experimenteller Ansatz verfolgt. Zur Durchführung der Experimente wurden geeigneten Modellfluide und Realstoffsysteme entwickelt und bestehende Anlagen mit hochauflösender Messtechnik modifiziert, um die Randbereiche der Elektrodenbeschichtungen detailliert analysieren zu können. Zusätzlich wurden theoretische Zusammenhänge erarbeitet, um den Randbildungsmechanismus und dessen Einflussfaktoren zu verstehen.

Die Ergebnisse der experimentellen Studien im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass der Randbildungsmechanismus bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren auf zwei Hauptmechanismen zurückzuführen ist. Neben der sog. Neck-In-Strömung beeinflusst die Oberflächenspannung die Randbildung von Elektrodenbeschichtungen sogar bei vergleichbar hoher Viskosität des Beschichtungsfluides. Zudem zeigten Beschichtungsexperimente mit unterschiedlichen Ableiterfolien sowie plasmabehandelte Ableiterfolien, dass die Randbildung ebenfalls von der Oberflächenenergie des eingesetzten Substrats abhängig ist. Folglich ist die gezielte Beeinflussung der Randgeometrie durch Zugabe von Additiven mit oberflächenspannungsreduzierender Wirkung in der Formulierung der Elektroden-Slurries oder durch

eine geeignete Wahl der Ableiterfolie bzw. einer Oberflächenbehandlung der Ableiterfolie möglich. Weitere experimentelle Untersuchungen verdeutlichten, dass die Randgeometrie durch die Prozessparameter (Beschichtungsspalt zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat sowie Anstellwinkel der Schlitzdüse) und durch die Modifizierung der Schlitzdüseninnengeometrie gezielt beeinflusst werden kann. Im Zuge der Entwicklung von Optimierungsmethoden wurde gezeigt, dass die Randüberhöhungen von Stand-der-Technik-Elektroden und hochkapazitiven Elektroden mit einer geeigneten Kombination der erarbeiteten Zusammenhänge eliminiert werden können. Dadurch war ein Erreichen der in der Arbeit definierten Toleranzbereiche möglich.

Die Prozessgrenzen und die Randbildung bei der Beschichtung von Batterieelektroden im Tensioned-Web-Verfahren sind weitgehend unerforscht. Zur Untersuchung dieser Aspekte wurde ein experimenteller Ansatz gewählt. Hierfür wurde eine spezielle Versuchsanlage entwickelt und aufgebaut. Diese Anlage ermöglicht die experimentelle Untersuchung der Beschichtung einer schwebenden, gespannten Ableiterfolie mittels Schlitzdüse unabhängig von der Trocknung.

Experimentelle Studien im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass die minimale Nassfilmhöhe (Prozesslimitierung durch das sog. Air Entrainment) im Vergleich mit dem herkömmlichen Fixed-Gap-Verfahren bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren deutlich geringer ist. Mit dem eingesetzten Versuchsaufbau können minimale Nassfilmhöhen unter 35 µm erreicht werden. Darüber hinaus zeigten experimentelle Untersuchungen des Einflusses der Prozessparameter (Beschichtungsspalt und Anstellwinkel) auf die Randbildung, dass sich diese nach dem im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Randbildungsmechanismus verhält. Es wurde gezeigt, dass Randüberhöhungen bei der Tensioned-Web-Beschichtung mit dem eingesetzten Versuchsaufbau und unter den betrachteten Bedingungen eine untergeordnete Rolle spielen und stattdessen die Randbreiten der Beschichtung den Prozesssausschuss bestimmen. Für Stand-der-Technik-Elektroden wurde

der Randbereich durch die Einstellung eines divergierenden Anstellwinkels der Schlitzdüse signifikant reduziert.

Ein weiterer Prozessansatz, der primär darauf abzielt, die Elektroden-eigenschaften zu optimieren, besteht in der Verwendung dünner Primer-Lagen zwischen der Aktivschicht und der Ableiterfolie. Diese dienen zur Verbesserung der Adhäsion von binderreduzierten bzw. dicken, hoch-kapazitiven Elektroden. Zudem können sie zur Verhinderung von Korrosionsreaktionen des Aktivmaterials der Kathodenschicht und der Ableiterfolie bei der Verwendung wässriger NMC-Kathoden-Slurries eingesetzt werden. Die wirtschaftliche Herstellung von Primer-Lagen kann dabei mit der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mittels Schlitzdüse realisiert werden. Zur Auslegung des Beschichtungsprozesses dünner Primer-Lagen für die genannten Anwendungen, ist eine Prognose der Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen in Abhängigkeit der Prozessparameter der Beschichtung und der Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides erforderlich.

Hierzu wurden zunächst theoretische Zusammenhänge in ein analytisches Modell überführt. Dieses Modell stellte die Grundlage für die Entwicklung eines experimentellen Ansatzes dar, mithilfe dessen der Einfluss der Prozessparameter und der Materialeigenschaften auf die Prozessgrenzen, insbesondere bei sehr hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten von weit über 100 m min^{-1} , untersucht wurde. Zur Validierung des analytischen Modells wurden experimentelle Untersuchungen mit geeigneten Modellfluiden an einem für die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung modifizierten Versuchsaufbau an einer bestehenden Anlage durchgeführt und die berechnete minimale Nassfilmhöhe mit der experimentell ermittelten minimalen Nassfilmhöhe verglichen. Der Einsatz einer Schlitzdüse mit einer Vakuumbox ermöglichte dabei die Untersuchung der Prozessgrenzen bei Beschichtungsgeschwindigkeiten bis zu 500 m min^{-1} .

Das entwickelte Modell zur Prognose der Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen wurde im Rahmen dieser

Arbeit erfolgreich in Abhängigkeit des Beschichtungsspalts und der Materialeigenschaften, wie Viskosität und Oberflächenspannung, validiert. Die minimale Nassfilmhöhe (relevante Prozessgrenze) kann insbesondere bei hohen Prozessgeschwindigkeiten durch die Ausnutzung zunehmender Trägheitskräfte im sog. Extended-Coating-Window reduziert werden. Dies ermöglicht die Herstellung sehr dünner Nassfilme (< 40 µm) für die genannten Anwendungen von Primer-Lagen.

Abstract

The reduction of manufacturing costs for lithium-ion batteries is currently constrained by high material and production costs. However, a reduction of production costs can be achieved by optimizing the electrode manufacturing process for lithium-ion batteries. In this context, preventing production scrap is a significant factor. One of the initial process steps in electrode production for lithium-ion batteries that particularly contributes to the generation of production scrap is the coating and drying process. A promising approach to reduce cell costs and increase cell capacity is the use of thick, high-capacity electrodes. The challenges in producing such electrodes include the formation of large edge elevations and wide edges at the area next to the current collector during electrode coating. Excessively high and wide edges, as well as defects occurring during the coating process, can negatively affect subsequent process steps and lead to high production scrap. A promising approach to reduce process scrap in electrode manufacturing, which is pursued in this work, is the optimization of edge quality in electrode coatings. The focus here is on reducing edge widths and eliminating edge elevations at the sides of the electrodes.

The electrodes are typically coated on both sides of the current collector foil. The double-sided coating and drying of the electrodes can be achieved using a simultaneous double-sided coating process. A significant advantage of this method compared to single-sided coating processes is that a double throughput can be achieved during a single pass through the dryer. The implementation of simultaneous double-sided coating requires the combination of the slot-die coating in the so-called Fixed-Gap process, where a constant gap between the slot die and the current collector foil is maintained, and the so-called Tensioned-Web process, where the slot die applies the coating with a flexible gap to a floating, tensioned current collector foil. However, the combination of these two processes is complex and the Tensioned-Web process is a particular technical challenge. In terms of designing a simultaneous double-sided coating

Abstract

process, the investigation of process stability and especially edge formation for both coating methods (Fixed-Gap and Tensioned-Web processes) is addressed in detail in this work.

To influence the edge geometry of electrode coatings, it is first necessary to identify the factors affecting edge formation and to understand the mechanism behind it. For this purpose, an experimental approach was used. Suitable model fluids and real material systems were used to conduct the experiments, and existing equipment was modified with high-resolution measurement technology to allow a detailed analysis of the electrode coating edges. Additionally, theoretical relations were developed to understand the edge formation mechanism and its influencing factors.

The results of the experimental studies conducted in this work showed that the edge formation mechanism in slot-die coating using the Fixed-Gap method can be attributed to two main mechanisms. In addition to the so-called neck-in flow, surface tension influences the edge formation of electrode coatings, even when the coating fluid has a relatively high viscosity. Furthermore, coating experiments with different current collector foils, including plasma-treated foils, demonstrated that edge formation also depends on the surface energy of the substrate. Consequently, an optimized edge geometry can be achieved by using additives in the formulation of the electrode slurry that reduce surface tension or by selecting an appropriate current collector foil or surface treatment for the foil. Further experimental investigations highlighted that edge geometry can be deliberately influenced by adjusting process parameters (such as the coating gap between the slot die and the substrate, as well as the slot die's angle of attack) and by modifying the internal geometry of the slot die. In the course of developing optimization methods, it was shown that edge elevations of state-of-the-art electrodes and high-capacity electrodes can be eliminated with an appropriate combination of the investigated process relations. This allowed the achievement of the tolerance ranges defined in this work.

The process limits and edge formation during the coating of battery electrodes using the Tensioned-Web method are largely unexplored. To investigate these

aspects, an experimental approach was chosen. For this purpose, a specialized development coater was developed and constructed. This setup enables the experimental investigation of coating a floating, tensioned current collector foil using a slot die, independently of the drying process.

Experimental studies of this work demonstrated that the minimum wet film thickness (process limitation due to air entrainment) is significantly lower with the Tensioned-Web coating method compared to the conventional Fixed-Gap coating method. With the experimental setup used, minimum wet film thicknesses below 35 µm can be achieved. Furthermore, experimental investigations of the influence of process parameters (coating gap and angle of attack) on edge formation revealed that the edge formation with Tensioned-Web coating behaves according to the edge formation mechanism described in this work. It was shown that edge elevations play a minor role in Tensioned-Web coating with the experimental setup and under the conditions considered. Instead, the edge widths of the coating determine the process scrap. For state-of-the-art electrodes, the edge area was significantly reduced by adjusting a diverging angle of attack of the slot die.

Another process approach, which is primarily aimed at optimizing the electrode properties, is the use of thin primer layers between the active layer and the current collector. Primer layers are used to improve the adhesion of binder-reduced or thick, high-capacity electrodes. Primer layers can also be used to prevent corrosion reactions of the active material of cathode layer and the current collector foil when using aqueous NMC cathode slurries. The economical production of primer layers can be realized with high-speed coating using a slot die. In order to design the coating process of thin primer layers for the applications mentioned, it is necessary to predict the process limits of the high-speed coating of primer layers depending on the process parameters of the coating and the material properties of the coating fluid.

To predict the process stability, theoretical relationships were first transferred into an analytical model. This model served as the basis for the development of an experimental approach that was used to investigate the influence of

Abstract

process parameters and material properties on process stability, particularly at very high coating speeds above 100 m min^{-1} . To validate the analytical model, experimental investigations were conducted using model fluids on a high-speed coating setup modified from an existing test setup. The calculated minimum wet film thickness was then compared with the experimentally determined minimum wet film thickness. The use of a slot die with a vacuum box enabled the investigation of process limits at coating speeds up to 500 m min^{-1} .

The model developed to predict the process limits of high-speed coating of primer layers was successfully validated in this work, taking into account the coating gap and material properties, such as viscosity and surface tension. The minimum wet film thickness (relevant process limit) can be reduced, especially at high process speeds, by utilizing increasing inertial forces within the so-called Extended-Coating Window. The investigated approach enables the production of very thin wet films ($< 40 \mu\text{m}$) for the mentioned primer layer applications.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	iii
Kurzfassung	v
Abstract.....	xi
Inhaltsverzeichnis.....	xv
Symbole und Abkürzungen	xix
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Stand der Technik	2
1.3 Ziel dieser Arbeit	12
2 Theoretische Grundlagen der Schlitzdüsenbeschichtung	17
3 Experimentelle Methoden und Charakterisierung.....	23
3.1 Materialien und ihre Eigenschaften	23
3.1.1 Modellfluide (Elektrodenbeschichtung)	23
3.1.2 Realstoffssysteme (Elektrodenbeschichtung).....	29
3.1.3 Modellfluide und Realstoffssysteme (Primer-Beschichtung)	33
3.2 Versuchsaufbauten und Messmethoden.....	37
3.2.1 Development Coater	37
3.2.2 Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage	40
3.2.3 Rolle-zu-Rolle-Development-Coater.....	43
3.2.4 Schlitzdüsen.....	45
3.2.5 Systeme zur Fluidförderung	47
4 Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren	51
4.1 Motivation, Anforderungen und Stand der Technik	51
4.1.1 Prozessstabilität.....	52
4.1.2 Beschichtungsqualität und Randgeometrie.....	69
4.2 Ergebnisse und Diskussion	78

4.2.1	Einfluss des Benetzungsverhaltens und der Viskosität auf die Beschichtung	79
4.2.2	Materialabhängiger Randbildungsmechanismus	102
4.2.3	Einfluss von Prozessparametern auf die Beschichtung	104
4.2.4	Einfluss der Schlitzdüseninnengeometrie auf die Beschichtung	114
4.2.5	Einfluss der Prozessparameter auf die Randbildung	120
4.2.6	Vergleich der Methoden zur Optimierung der Randgeometrie.....	122
5	Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren	127
5.1	Motivation, Anforderungen und Stand der Technik	127
5.1.1	Prozessstabilität	128
5.1.2	Beschichtungsqualität und Randgeometrie.....	132
5.2	Ergebnisse und Diskussion	135
5.2.1	Einfluss der Prozessparameter auf die Prozessstabilität	135
5.2.2	Einfluss der Prozessparameter auf die Beschichtungsqualität und die Randgeometrie.....	143
6	Beschichtung von Primer-Lagen	155
6.1	Motivation, Anforderungen und Stand des Wissens.....	156
6.2	Prozessstabilität	159
6.3	Ergebnisse und Diskussion	170
6.3.1	Einfluss der Prozessparameter auf die Prozessstabilität	170
6.3.2	Einfluss der Materialeigenschaften auf die Prozessstabilität	178
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	189
7.1	Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren	190
7.2	Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren	193
7.3	Primer-Beschichtung	196
	Literaturverzeichnis	199
	Abbildungsverzeichnis	215
	Tabellenverzeichnis	235
8	Anhang.....	237

8.1 Herausforderungen in der Produktion von Elektroden	237
8.2 Produktionsverfahren der Beschichtung und Trocknung.....	238
8.3 Experimentelle Methoden und Charakterisierung	242
8.3.1 Charakterisierungsmethoden	242
8.3.2 Rheologie der eingesetzten Fluide.....	245
8.3.3 Mischprozeduren der Modellfluide	247
8.4 Beschichtung im Fixed-Gap-Schlitzdüsenverfahren	252
8.4.1 Theoretische Grundlagen der Prozessstabilität.....	252
8.4.2 Beschichtungsfenster der eingesetzten Fluide	253
8.4.3 Beschichtungsfenster in Abhängigkeit des Anstellwinkels	259
8.4.4 Beschichtungsfenster in Abhängigkeit der Shim- Geometrie	260
8.4.5 Beurteilung des Prozessausschusses nach der Trocknung.	263
8.4.6 Optimierung der Randgeometrie	266
8.4.7 Aufnahmen des Beschichtungsspalts mit einer Hochgeschwindigkeitskamera.....	272
8.4.8 Simulation der Einzellagenbeschichtung im Fixed-Gap- Verfahren.....	276
8.5 Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren.....	284
8.5.1 Prozessstabilität.....	284
8.5.2 Beschichtungsqualität und Randgeometrie.....	289
8.6 Exemplarischer Vergleich der optimierten Beschichtungsverfahren.....	293
8.7 Beschichtung von Primer-Lagen	300
8.7.1 Berechnung des Beschichtungsfensters eines newtonischen Primer-Modellfluides	301
8.7.2 Einfluss des Beschichtungsspalts	304
8.7.3 Einfluss der Viskosität.....	305
8.7.4 Einfluss der Oberflächenspannung.....	307
Publikationen	313
Konferenzbeiträge	315
Betreute studentische Arbeiten	318

Symbole und Abkürzungen

Symbole

Symbol		Einheit
a	Faktor Extended Coating Window	-
a_{TW}	Faktor Beschichtungsfenster Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung	μm
b	Exponent Extended Coating Window	-
b_{TW}	Exponent Beschichtungsfenster Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung	-
$b_{coating}$	Beschichtungsbreite	mm
b_{edge}	Breite der Randüberhöhung	mm
b_{scrap}	Breite des Randbereichs	mm
$b_{scrap,dry}$	Breite des Randbereichs einer getrockneten Elektrode	mm
b_S	Fasenbreite des Shim	mm
b_{wide}	Verbreiterung der Beschichtung	mm
b_{width}	Austrittsbreite der Schlitzdüse	mm
c	Exponent Extended Coating Window	-
C_F	Flächenkapazität	mAh cm^{-2}
d	Exponent Extended Coating Window	-
e	Exponent Extended Coating Window	-
h_{edge}	Randhöhe	μm
Δh_{edge}	Randüberhöhung	μm
$h_{edge,dry}$	Randhöhe einer getrockneten Elektrode	μm
$\Delta h_{edge,dry}$	Randüberhöhung einer getrockneten Elektrode	μm
h_G	Beschichtungsspalt	μm

$h_{wet,min}$	Minimale Nassfilmhöhe	µm
$h_{wet,max}$	Maximale Nassfilmhöhe	µm
H	Relative Randhöhe	%
$h_{slot,1}$	Schlitzlänge von Kavität 1 bis Kavität 2	mm
$h_{slot,2}$	Schlitzlänge von Kavität 2 bis Düsenaustritt	mm
h_{wet}	Nassfilmhöhe	µm
k	Faktor der Grenzschichttheorie	-
l	Länge	m
L_b	Länge der viskosen Grenzschicht	µm
L_b^*	Kritische Länge der viskosen Grenzschicht	µm
l_D	Länge der Downstream-Lippe	mm
l_U	Länge der Upstream-Lippe	mm
l_{shim}	Dicke des Shim	µm
l_S	Fasenlänge des Shim	mm
m_{edge}	Steigung des Randbereichs	mm mm ⁻¹
\dot{m}_s	Trocknungsrate	g m ⁻² s ⁻¹
n	Fließindex	-
n_{mix}	Rührerdrehzahl	min ⁻¹
p_{atm}	Umgebungsdruck	Pa
P_C	Spezifische Leistung Corona Treatment	kJ m ⁻²
p_D	Druck am Downstream-Meniskus	Pa
p_U	Druck am Upstream-Meniskus	Pa
p_I	Druck unter der Downstream-Lippe der Schlitzdüse	Pa
p_2	Druck unter dem Schlitz	Pa
p_3	Druck unter der Upstream-Lippe der Schlitzdüse	Pa
q	Spezifischer Volumenstrom	m ² s ⁻¹

r_u	Radius der Upstream-Lippe	mm
R	Radius des Downstream-Meniskus	mm
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
SD	Standardabweichung	%
t_{mix}	Rührzeit	min
T	Bahnspannung	$N \text{ m}^{-1}$
T_R	Raumtemperatur	$^{\circ}\text{C}$
u	Geschwindigkeit	m min^{-1}
u_w	Beschichtungsgeschwindigkeit	m min^{-1}
V	Volumen	ml
\dot{V}	Volumenstrom	ml min^{-1}
x	Raumkoordinate	-
y	Raumkoordinate	-
z	Raumkoordinate	-

Griechische Symbole

Symbol		Einheit
α	Anstellwinkel	$^{\circ}$
α_{FK}	Wärmeübergangskoeffizient freie Konvektion	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
γ	Deformation	-
$\dot{\gamma}$	Scherrate	s^{-1}
η	Dynamische Viskosität	Pa s
θ	Statischer Kontaktwinkel	$^{\circ}$
ϑ	Dynamischer Kontaktwinkel	$^{\circ}$
κ	Konsistenzfaktor	Pa s
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$

ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
σ_S	Oberflächenenergie	N m^{-1}
τ	Schubspannung	Pa
τ_y	Fließgrenze	Pa

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol		Einheit
Ca	Kapillarzahl	-
G^*	Dimensionsloser Spalt	-
Re	Reynolds-Zahl	-
T_N	Spannungszahl	-
We	Weber-Zahl	-

Abkürzungen

Al	Aluminium
AMX	Anodenmodellfluide
AX	Anoden-Slurries
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CB	Leittrüß (Engl. Carbon Black)
CMC	Carboxymethylcellulose
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CSR	Controlled Shear Rate
Cu	Kupfer
DC	Development Coater

DSBB	Disodium 4,4'-Bis(2-sulfonatostyryl)biphenyl
e ⁻	Elektron
ECW	Extended Coating Window
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EtOH	Ethanol
FG	Fixed Gap
H ₂ O	Wasser
IPA	Isopropanol
IRA	Inflation Reduction Acts
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LFL	Low-Flow-Limit
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
Li	Lithium
Li ⁺	Lithium-Ion
LMFP	Lithium-Eisen-Mangan-Phosphat
LVE	Linearviskoelastisch
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
NMX	Newton'sche Modellfluide
P	Primer-Slurry
PET	Polyethylenterephthalat
PMN	Newton'sches Primer-Modellfluid
PMX	Primer-Modellfluide
RB	Reaktivschwarz (Engl. Reactive Black)
R2T2	Roll-2-Roll Tensioned-Web 2-sided

SBR Styrol-Butadien-Kautschuk

SdT Stand der Technik

TW Tensioned Web

UV Ultraviolettstrahlung

VCM Viskokapillarmodell

1 Einleitung

1.1 Motivation

Zur Reduktion der Treibhausgasemissionen und der Begrenzung des globalen Temperaturanstiegs muss die Nutzung fossiler Brennstoffe massiv eingeschränkt werden. Auf dieser Basis wurden internationale Ziele vereinbart, die Treibhausgasemissionen zu reduzieren (Kyoto-Protokoll)^[1] sowie den globalen Temperaturanstieg bis 2100 auf 1,5 °C zu begrenzen (Pariser Abkommen)^[2]. In Deutschland trat die Neuerung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) 2023 in Kraft, wodurch der Anteil der erneuerbaren Energien in Deutschland bis 2030 auf mindestens 80 % gesteigert werden soll.^[3] In den USA wurde im Rahmen des Inflation Reduction Act (IRA) beschlossen, 369 Mrd. Dollar in die Energiesicherheit und die Reduktion der Treibhausgasemissionen (bis 2030 um 40 %) zu investieren.^[4] Zum Erreichen dieser Ziele werden Energiespeicher und Systemflexibilität des Stromnetzes benötigt, um die aus volatilen, erneuerbaren Energiequellen (Solar, Wind und Wasser) erzeugte Energie speichern und Einspeisefluktuationen in das Stromnetz vermeiden zu können.^[5] Zusätzlich schreitet die Elektrifizierung des Verkehrssektors zur Reduzierung bzw. Neutralisierung dessen CO₂-Fußabdrucks stark voran. Weltweit wurden im Jahr 2022 über 26 Mio. Elektroautos bei einem Marktanteil von 14 % verkauft.^[6]

Laut avicenne Energy (2021) wird die weltweite Produktionskapazität von Batterien für die Elektrifizierung des Verkehrssektors bis 2030 auf ca. 1650 GWh ansteigen. Dies entspricht im Vergleich zu 2020 einem Anstieg über 400 %.^[7] Um diesen Bedarf decken zu können, muss die Produktionskapazität bspw. in Europa bis 2030 auf ca. 400 GWh gesteigert werden, wobei Lithium-Ionen-Batterien (LIB) mit über 62 % voraussichtlich den größten Anteil aller Batterien stellen werden.^[7] Sowohl für die Anwendung in stationären Großspeichern als auch als Speichermedium im

Verkehrssektor haben LIB aufgrund ihrer hohen Energiedichte und Zyklusstabilität sowie der niedrigen Selbstentladung im Vergleich zu konventionellen Energiespeichermedien (wie bspw. Blei- oder Nickel-Cadmium-Akkumulatoren) große Vorteile.^[8–10] Gegenüber weiteren neuen Speichertechnologien, wie Wasserstoff und Power-to-Gas- oder Power-to-Liquid-Kraftstoffen, haben LIB einen deutlich höheren Gesamtwirkungsgrad.^[11,12] Zudem ist der Preis für LIB aufgrund der gesteigerten Produktivität unter anderem durch die Optimierung von Produktionsprozessen seit dem Beginn der Produktion 1990 deutlich gesunken.^[13,14] Die weitere Reduktion der Kosten für Lithium-Ionen-Batterien ist aktuell durch hohe Material- und Produktionskosten limitiert. Die Preise für die Rohstoffe sind in den letzten Jahren signifikant gestiegen. Seit 2020 bis einschließlich 2022 ist bspw. der Durchschnittspreis pro Tonne für Lithiumcarbonat in Batteriequalität um ca. 340 % gestiegen.^[15] Um den hohen Bedarf zu decken und die Marge zu halten, müssen LIB kostengünstiger hergestellt werden.^[16] Die Reduktion der Produktionskosten ist unter anderem durch die Optimierung des Herstellungsverfahrens von LIB möglich. Dabei spielen die Vermeidung von Produktionsfehlern, die während des Herstellungsprozesses entstehen, und die damit verbundene Ausnutzung der eingesetzten Materialien eine entscheidende Rolle. Die Grundlagen und der Stand der Technik des Produktionsprozesses werden im Folgenden detailliert erläutert.

1.2 Stand der Technik

Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den Sekundärzellen (Akkumulatoren), die wiederaufladbar sind. Neben den energiespeichernden Zellen gibt es Primärzellen, die nicht wiederaufladbar sind, und Tertiärzellen wie Brennstoffzellen, die einen kontinuierlichen Zustrom an Reaktanten benötigen. Alle drei Typen gehören zur galvanischen Zelle, innerhalb derer elektrisch getrennten Halbzellen (Anode und Kathode) jeweils eine Redoxreaktion stattfindet. Die Halbzellen sind durch einen für Ionen permeablen Separator sowie durch einen Stromabnehmer an der Kathode und der Anode verbunden.^[17] Eine LIB ist die Zusammenschaltung mehrerer

galvanischer Zellen. Eine schematische Darstellung einer galvanischen Zelle ist in Abbildung 1.1 am Beispiel einer LIB-Zelle gezeigt. Die Elektroden bestehen jeweils aus einer Metallfolie als Stromableiter und einer porösen Schicht, die ein Aktivmaterial und Additive wie Binder und Leitruß enthält.

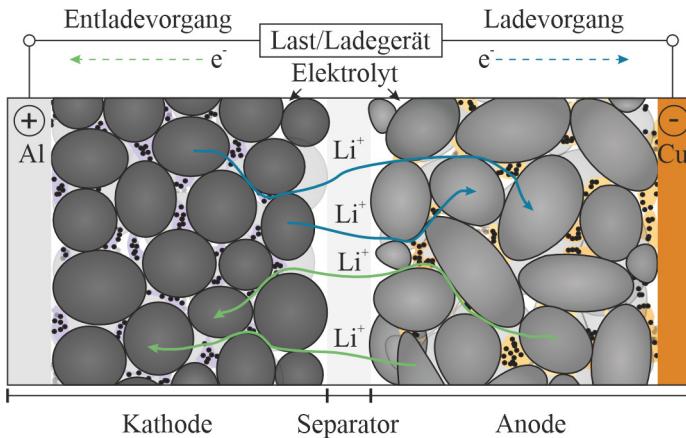


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer galvanischen Zelle am Beispiel einer LIB-Zelle.

Lithium-Ionen können innerhalb einer galvanischen Zelle im ionisch leitfähigen Elektrolyten frei diffundieren und sich in die Aktivmaterialstrukturen der Anode sowie der Kathode ein- bzw. auslagern. Bei einer Entladung der Zelle diffundieren die Li-Ionen aus der Anodenhalbzelle durch den Elektrolyten und durch den Separator in die Kathodenhalbzelle und werden dort in der Kristallstruktur des Aktivmaterials eingelagert (Interkalation). Dies hat einen Ladungsausgleich über den Stromableiter in Form von Elektronen (e^-) zur Folge. Beim Ladevorgang wird der Anodenhalbzelle über den Stromableiter elektrischer Strom in Form von Elektronen zugeführt, wodurch eine Auslagerung der Li-Ionen aus der Kristallstruktur des Aktivmaterials der Kathode (Deinterkalation) stattfindet. Zum Ladungsausgleich diffundieren die Li-Ionen in die Anodenhalbzelle und

werden dort in die Schichtstruktur des Aktivmaterials der Anode eingelagert. Die Kinetik der Ionendiffusion sowie die Ein- und Auslagerung der Ionen in die bzw. aus den Aktivmaterialien, die Energiedichte, die Leistungsfähigkeit, die Lebensdauer, die Sicherheit und die Kosten der Zelle werden maßgeblich durch das eingesetzte Aktivmaterial, dessen Materialqualität sowie der Qualität der produzierten Elektroden bestimmt.^[17,18]

Das Aktivmaterial der Kathode sollte dabei ein möglichst hohes elektrochemisches Potential besitzen. Die Kathode besteht üblicherweise aus einer Aluminiumfolie (Al) als Stromableiter und einer Aktivmaterialschicht aus anorganischen Übergangsmetallociden (Lithium-Metallocide). Häufig werden Aktivmaterialien wie NMC (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid), LCO (Lithium-Cobalt-Oxid) oder NCA (Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid) eingesetzt. Alternativ werden auch Übergangsmetallverbindungen wie LFP (Lithium-Eisen-Phosphat) bzw. LMFP (Lithium-Eisen-Mangan-Phosphat) eingesetzt. Diese Aktivmaterialien besitzen neben ihren Nachteilen, wie der geringeren Energiedichte und Leistung bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zu NMC, eine hohe Temperaturstabilität und eine sehr geringe Degradation bei höheren Lade- und Entladeströmen und gelten daher als sicher.^[17,19,20]

Das Aktivmaterial der Anode sollte ein möglichst geringes elektrochemisches Potential aufweisen. Die Anode besteht typischerweise aus einer Kupferfolie (Cu) als Stromableiter und einer Aktivmaterialschicht aus natürlichem oder synthetischem Graphit (theoretische Kapazität von $C = 372 \text{ Ah kg}^{-1}$)^[21] oder Hard Carbon.^[17,21,22] Aufgrund der sehr hohen theoretischen Kapazität wird im Aktivmaterial der Anode vermehrt Silicium eingesetzt (theoretische Kapazität von $C = 4212 \text{ Ah kg}^{-1}$)^[18]. Silicium besitzt jedoch im Gegensatz zu Graphit eine größere Volumenausdehnung bei der Interkalation von Li-Ionen, die sich negativ auf die Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien mit Silicium-Anoden auswirkt. Um die Volumenausdehnung abzuschwächen, wird Silicium in Kombination mit Graphit entweder als Mischung (Engl. Blend) oder als Komposit-Material eingesetzt.^[23,24]

Neben den eingesetzten Materialien beeinflusst der Herstellungsprozess der Elektroden die Energiedichte, die Leistungsfähigkeit, die Sicherheit und die Kosten einer Lithium-Ionen-Batterie. Die Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien erfolgt in unterschiedlichen Produktionsschritten, die nacheinander durchgeführt werden (s. Abbildung 1.2). Die abgebildete Prozesskette zeigt die Produktionsschritte von bereitgestellten Materialien bis zu einer final assemblierten LIB-Zelle.

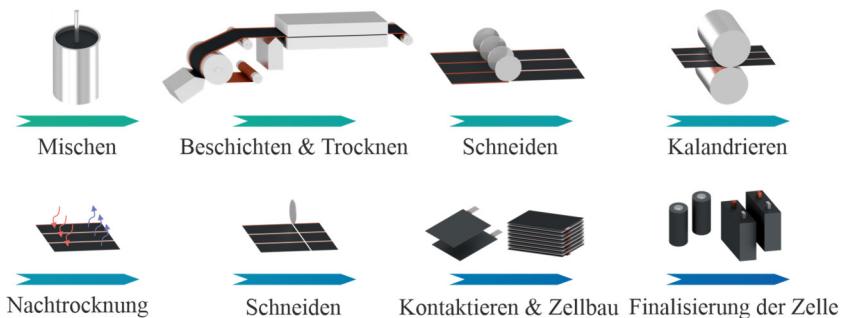


Abbildung 1.2: Beispielhafte Prozesskette einer Produktion von Lithium-Ionen-Batteriezellen.

Die Produktionskosten werden neben den Materialkosten, den Energiekosten und den Personalkosten maßgeblich durch Skaleneffekte und Produktionsausschuss bestimmt. Laut avicenne Energy (2021) sind die Materialkosten dabei mit ca. 64 % bezogen auf die Kosten einer durchschnittlichen LIB-Zelle der größte Kostenfaktor. Die Produktionskosten tragen mit ca. 22 % zu den Gesamtkosten einer durchschnittlichen Lithium-Ionen-Batteriezelle bei.^[25] Sie werden in die Abschnitte Elektrodenproduktion, Zellbau und Finalisierung der Zelle aufgeteilt (s. Abbildung 1.3).

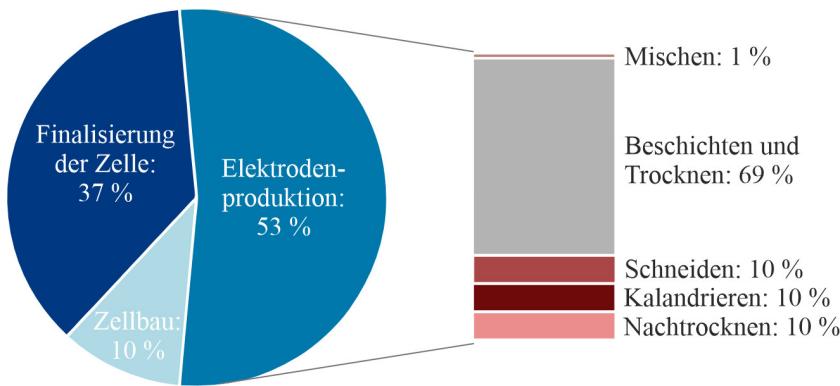


Abbildung 1.3: Produktionskosten der einzelnen Prozessbereiche für LIB-Zellen in Gigafactory-Skala.^[26]

Zur Reduktion der Produktionskosten ist die Reduktion des Prozessausschusses von großer Bedeutung. Der Ausschuss, der teilweise mit unbekannten Raten recycelt wird, liegt je nach Hersteller und Zelltyp in der Größenordnung von 5–30 %.^[7,27,28] Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) fordert bis 2030 eine deutliche Reduktion des Prozessausschusses bei der Batteriefertigung unter 5 %.^[29] Einer der ersten Prozessschritte in der Elektrodenproduktion, der gekoppelte Beschichtungs- und Trocknungsprozess, trägt besonders zum Produktionsausschuss bei. An dieser Stelle in der Prozesskette besteht daher ein hohes Optimierungspotential. Stand der Technik (SdT) ist hierbei die flächige Applizierung und anschließende Trocknung der aus den Rohmaterialen und einem Lösemittel hergestellten Elektroden-Paste (Engl. Slurry) mithilfe einer Schlitzdüse im sog. Schlitzdüsenverfahren auf die Stromableiterfolie. Typischerweise werden bei der Elektrodenproduktion in Abhängigkeit des Zelltyps beide Seiten der Ableiterbahn kontinuierlich oder mit Unterbrechung (intermittierend) beschichtet. Stand der Technik ist eine Umsetzung der beidseitigen Beschichtung entweder durch zwei in Serie geschaltete Anlagen oder eine sog. Tandem-Beschichtungsanlage (s. Abbildung 1.4 a).^[30] Die beidseitige Beschichtung der Ableiterbahn kann zudem mit einer herkömmlichen

Beschichtungsanlage realisiert werden. Dies ist jedoch aus wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll, da die Anlage mehrmals durchfahren werden muss.^[30] Die beidseitige Beschichtung und Trocknung der Elektroden kann ebenfalls mit einem simultan beidseitigen Auftragsverfahren durchgeführt werden (s. Abbildung 1.4 b).

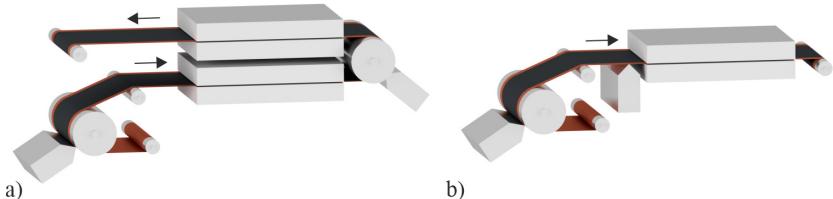


Abbildung 1.4: a) Tandem-Verfahren und b) simultan beidseitiges Verfahren zur Beschichtung und Trocknung von Batterieelektroden.^[30,31]

Tandem-Anlagen besitzen zwei Beschichtungsstationen mit dem konventionellen Schlitzdüsenverfahren mit einem festen Abstand zu einer Gegenwalze und zwei Trocknerstationen (s. Abbildung 1.4 a). In der Regel werden bei diesem Verfahren Trockner mit Unterstützungsrollen verwendet. Die Beschichtung und Trocknung der beiden Elektrodenseiten wird in zwei direkt aufeinanderfolgenden Prozessschritten durchgeführt. Eine mögliche inhomogene Beschichtung auf der ersten Seite des Substrates, bspw. durch Überhöhungen der Aktivmaterialschicht im Randbereich (sog. Randüberhöhungen), beeinflusst damit die Homogenität der Beschichtung der zweiten Seite des Substrates. Bei der Trocknung einer einseitig beschichteten Elektrodenbahn kann es zu einer Wölbung über die Breite der Elektrode (sog. Schüsselung) kommen. Die Schüsselung entsteht durch aufkommende Spannungen der während der Trocknung schrumpfenden Beschichtung. Diese Effekte können bei sequenziellen Beschichtungsanlagen insbesondere im Hinblick auf dickere Elektrodenbeschichtungen zu Defekten in der Elektrodenschicht, z. B. Faltenbildung in den Randbereichen der Beschichtung oder der Ableiterfolie, führen (s. Anhang Abbildung 8.1). Dadurch können

Risse in der Beschichtung entstehen, wodurch die Elektrode im Betrieb beschädigt werden kann. Weitere Produktionsverfahren sind im Anhang in Kapitel 8.2 dargestellt.

Anlagen zur simultan beidseitigen Beschichtung und Trocknung von Elektroden (s. Abbildung 1.4 b) sind mit einer Beschichtungs- und einer Trocknungsstation ausgestattet. Die Beschichtungsstation kombiniert das konventionelle Schlitzdüsenverfahren mit einer Gegenwalze (Beschichtung der ersten Seite der Ableiterfolie) mit dem sog. Tensioned-Web-Schlitzdüsenverfahren (Beschichtung der zweiten Seite der Ableiterfolie) direkt vor dem Trocknereintritt.^[31] Im Tensioned-Web-Verfahren ist die Schlitzdüse gegen das gespannte Substrat (Engl. Tensioned Web, TW) mit variablem Abstand zum Substrat positioniert. Bei diesem Anlagentyp müssen Trockner mit Tragluftdüsen (sog. Schwebetrockner) zur Trocknung der Beschichtung eingesetzt werden, um die beidseitig beschichtete Elektrodenbahn kontaktlos durch den Trockner zu führen.^[32] Der Hauptvorteil des simultan beidseitigen Verfahrens im Vergleich zu einseitigen Beschichtungsverfahren besteht in einem doppelten Durchsatz während einer einzigen Durchfahrt durch den Trockner.^[33] Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zum Tandem-Verfahren ist neben der geringeren benötigten Produktionsfläche aufgrund eines kompakten Anlagenaufbaus ein Ausgleich der Schüttelung der trocknenden Elektroden durch den simultan beidseitigen Filmauftrag (s. Anhang Abbildung 8.2).^[33] Die simultan beidseitige Beschichtung bringt allerdings große Herausforderungen mit sich. Der beidseitige Filmauftrag ist komplex und die Umsetzung einer homogenen Bahnnspannung des frei schwebenden Substrates direkt vor dem Eintritt in den Trockner bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ist insbesondere für das Erreichen der hohen Qualitätsanforderungen an die Elektrodenbeschichtungen in der Batterieindustrie eine Herausforderung.^[30] Durch den Luftvolumenstrom der Tragluftdüsen entstehende Vibrationen des Substrates können zu undefinierten Änderungen des Abstands der Schlitzdüse zum Substrat führen, wodurch die Beschichtungsqualität negativ beeinflusst wird.^[30] In der Literatur gibt es kaum wissenschaftliche Untersuchungen des Einflusses der Prozessparameter und der Materialeigenschaften auf die

Prozessstabilität und die Beschichtungsqualität bei der Elektrodenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren.

Im Stand der Technik werden bei der Elektrodenproduktion enge Toleranzen festgelegt, da die getrockneten Elektroden nach der Beschichtung und Trocknung nicht mehr nachbearbeitet werden können. Um qualitativ hochwertige Elektroden zu produzieren, werden Bereiche der Aktivmaterialschicht mit minderer Qualität, wie bspw. Überhöhungen der Beschichtung im Randbereich der Elektrode (Randüberhöhungen), abgeschnitten (s. Abbildung 1.5 a und b).^[34] Dieses Vorgehen hat einen hohen Produktionsausschuss zur Folge. Insbesondere können Randüberhöhungen bei der kontinuierlichen Elektrodenbeschichtung, bei der die Beschichtung ohne Unterbrechung auf die Ableiterfolie aufgetragen wird (s. Abbildung 1.5 a), im Bereich des Stromableiters nicht entfernt werden. Zudem führen eine empirische Vorgehensweise beim Anfahren und Wiederanfahren des Prozesses und die langsame Reaktion auf Prozessveränderungen zu hohen Ausschussraten.^[34] Viele Prozessparameter und -einstellungen basieren zudem auf empirischen Daten.^[34]

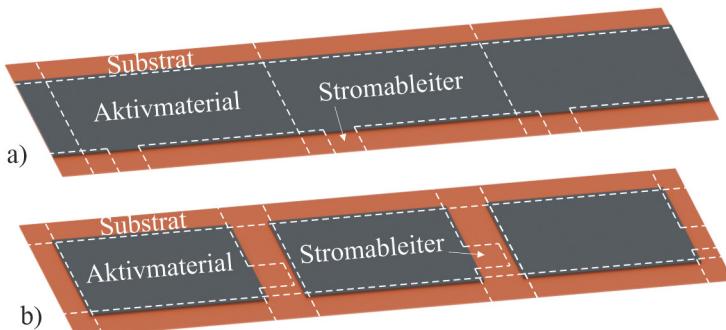


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung einer a) kontinuierlich und einer b) intermittierend beschichteten Elektrodenbahn mit der Positionierung der jeweiligen Stromableiter (gestrichelte Linien). Bei der kontinuierlichen Beschichtung können Randüberhöhungen im seitlichen Randbereich des Stromableiters nicht entfernt werden.

Die während der Beschichtung und Trocknung auftretenden Defekte können sich auf die nachfolgenden Prozessschritte, wie bspw. das Kalandrieren, die Kontaktierung und den Zellbau übertragen. Die eingestellten Produkteigenschaften, wie die Homogenität des Schichthöhenprofils über die Elektrodenbreite und die Adhäsion der Aktivschicht auf dem Stromableiter, haben Auswirkungen auf die nachfolgenden Prozessschritte. Die eingestellten Produkteigenschaften können die Zellperformance negativ beeinträchtigen.^[35–42] Mohanty et al. wiesen nach, dass die gravimetrische Kapazität von Batteriezellen, die Elektroden mit einer defekten, inhomogenen Aktivmaterialschicht beinhalten, im Vergleich zu Referenzzellen mit defektfreien Elektroden bei verschiedenen Lade- und Entladeraten deutlich geringer ist.^[35] David et al. zeigten eine deutlich schnellere Degradation bei Batteriezellen, die defekte Elektroden beinhalten, im Vergleich zu defektfreien Batteriezellen.^[36]

Ein Ansatz zur Reduktion der Zellkosten und zur Erhöhung der Zellkapazität ist der Einsatz dicker, hochkapazitiver Elektroden mit einer hohen Flächenkapazität über 5 mAh cm^{-2} . Dadurch wird der Anteil der passiven Materialien wie Stromableiter, Separator, Elektrolyt und Binder im Verhältnis zu den Aktivmaterialien wie Anoden- und Kathodenmaterialien in einer Zelle reduziert. Bspw. können bei einer Erhöhung der Elektrodenflächenkapazität von 3 mAh cm^{-2} auf 8 mAh cm^{-2} die Kosten der Batteriezelle um etwa 12 % reduziert werden (basierend auf dem Kostenmodell von Schünemann und Petri).^[43–45] Die Herausforderungen bei der Produktion von Elektroden mit höheren Schichtdicken bestehen zum einen in deren Verarbeitung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren und zum anderen in der Entstehung deutlich größerer Randüberhöhungen und breiterer Randbereiche im Bereich des Stromableiters.^[46] Da die Adhäsionskraft des Aktivmaterials zum Stromableiter mit steigender Schichtdicke sinkt und dies die Verarbeitung im Rolle-zu-Rolle-Prozess beeinflusst, ist zudem der Bindergehalt in Elektroden mit höheren Schichtdicken im Vergleich zu konventionellen Elektroden meist höher.^[47,48] Eine weitere Herausforderung bei der Herstellung hochkapazitiver Elektroden ist somit die Reduzierung des Bindergehaltes und die gleichzeitige Sicherstellung einer ausreichenden Adhäsion des Aktivmaterials zum

Stromableiter.^[49–54] Zudem gibt es Aktivmaterialien, die eine verbesserte Zelleistung versprechen, aber unzureichende Adhäsionseigenschaften aufweisen.^[55] Zur Verbesserung der Adhäsion zwischen der Elektrodenschicht und dem Stromableiter sind Mehrschichtkonfigurationen mit unterschiedlichen Schichteigenschaften wie bspw. unterschiedliche Bindergehalte oder Partikelgrößen in den Schichten vielversprechend.^[56–63] Diehm et al.^[58] und Kumberg et al.^[56] zeigten bspw. Konzepte für Mehrschichtelektroden mit erhöhtem Bindergehalt in der Schicht am Stromableiter und sehr geringem Bindergehalt in der Schicht am Separator zur Verbesserung der Adhäsion.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Verbesserung der Adhäsion von dicken, hochkapazitiven Elektroden ist der Einsatz einer Primer-Schicht als Haftvermittler zwischen dem Aktivmaterial und dem Stromableiter. Eine Primer-Schicht bietet bei Elektroden mit schlechten Adhäsionseigenschaften die Möglichkeit, gleichzeitig die Adhäsion, die elektrische Leitfähigkeit und die Zelleistung zu verbessern. Zudem kann in einer Elektrode mit Primer-Schicht der Gehalt an Additiven oder Bindemitteln zur Erhöhung des Aktiv- zu Passivmaterialverhältnisses reduziert werden.^[64–68] Die erhöhte Adhäsion verbessert neben der Produktionsqualität auch die Verarbeitung dicker, hochkapazitiver Elektroden mit reduziertem Bindergehalt. Bei der Herstellung wasserbasierter NMC-Kathoden ist eine Primer-Schicht als Blockerschicht zwischen dem Aktivmaterial und dem Aluminiumstromableiter vorteilhaft, um Korrosionsreaktionen des Aktivmaterials und der Aluminiumfolie zu verhindern.^[68] Um die Gesamtkosten der LIB-Zellen nicht zu erhöhen und Primer-Schichten mit niedrigen Materialkosten wirtschaftlich zu produzieren, muss der Produktionsdurchsatz und damit die Prozessgeschwindigkeit hoch sein.^[69] Im allgemeinen Forschungsfeld der Schlitzdüsenbeschichtung und im Anwendungsbereich der Elektrodenfertigung gibt es eine Vielzahl von Vorstudien, die sich überwiegend mit der Prozessstabilität befassen. Wohingegen bei den hier adressierten Ansätzen und insbesondere bei der Elektrodenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren beträchtliche Unsicherheiten und zahlreiche unerforschte Fragestellungen bestehen. Diese bedeutenden Themen werden im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht.

1.3 Ziel dieser Arbeit

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Produktion von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien ist es entscheidend, den Prozessausschuss während des Beschichtungs- und Trocknungsprozesses zu reduzieren und gleichzeitig die Produktionsqualität und die Elektrodeneigenschaften zu optimieren. Basierend auf dieser übergeordneten Intention werden nachfolgend Arbeitshypthesen für die in dieser Arbeit vorgestellten Forschungsansätze formuliert. Das Ziel dieser Arbeit ist die Validierung oder Falsifizierung der aufgestellten Arbeitshypothesen.

Ein vielversprechender Ansatz zur Reduktion des Prozessausschusses in der Elektrodenfertigung, der in dieser Arbeit verfolgt wird, ist die Optimierung der Randbereiche bei Elektrodenbeschichtungen. Dadurch wird der Prozessausschuss bei gleichzeitiger Verbesserung der Elektrodenqualität auch bei dicken, hochkapazitiven Elektroden reduziert. Der Fokus liegt dabei auf der Reduktion der Randbreiten und der Eliminierung der Randüberhöhungen, die während des Beschichtungsprozesses an den seitlichen Randbereichen der Elektroden entstehen. Im Hinblick auf die Auslegung eines simultan beidseitigen Beschichtungsprozesses ist es zudem wichtig, den Randbildungsmechanismus für beide Auftragsmethoden (Fixed-Gap- und Tensioned-Web-Verfahren) zu untersuchen. In diesem Kontext wird die Arbeitshypothese formuliert, dass die Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen gezielt durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden kann. Dazu zählen die Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides und der Ableiterfolie (s. Kapitel 4.2.1), die Prozessparameter des Beschichtungsprozesses (s. Kapitel 4.2.3 und Kapitel 5.2.2) und die Schlitzdüseninnengeometrie (s. Kapitel 4.2.4) (Arbeitshypothese A1). Die Validierung dieser Arbeitshypothese erfordert zunächst die Identifikation der Einflussgrößen auf die Randbildung und die Aufklärung des Randbildungsmechanismus. Dazu wird ein experimenteller Ansatz gewählt. Zusätzlich werden theoretische Überlegungen angestellt, um den Randbildungsmechanismus und dessen Einflussfaktoren zu verstehen. Diese dienen als Grundlage für die Entwicklung einer Simulation, die neben dem

experimentellen Ansatz zur Validierung der Arbeitshypothese A1 herangezogen wird. Für die Untersuchungen des Materialeinflusses auf die Randbildung sind geeignete Materialsysteme erforderlich, die die gezielte Variation einzelner Fluideigenschaften zulassen und den Eigenschaften prozessrelevanter Elektroden-Slurrys entsprechen. Dies wird durch die Entwicklung geeigneter Modellfluide erreicht. Zusätzlich werden Elektroden-Slurrys mit unterschiedlichen Fluideigenschaften untersucht, um einen direkten Bezug zur Elektrodenproduktion herzustellen. Zur Validierung der Arbeitshypothese A1 werden spezielle Versuchsaufbauten eingesetzt, um die genannten Parameter im prozessrelevanten Bereich einzustellen. In experimentellen Studien werden Beschichtungen mit definierten Parametervariationen hergestellt und deren Randgeometrie untersucht. Hierfür sind die Versuchsaufbauten mit Messtechnik ausgestattet, die es ermöglicht, den Randbereich in der erforderlichen Auflösung im einstelligen Mikrometerbereich aufzuzeichnen. Zur Untersuchung der Ausbildung von Randüberhöhungen bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren wird ein bestehender Versuchsaufbau eingesetzt. Der Aufbau erlaubt es, den Beschichtungsprozess unabhängig des Trocknungsprozesses zu betrachten. Die Erforschung des Einflusses der Ableiterfolie auf die Randgeometrie erfordert den Einsatz einer Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage, mit der die Beschichtung auf Ableiterfolien mit verschiedenen Eigenschaften durchgeführt wird. Zur Erforschung der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ist neben dem Einsatz eines in der Schwebe gespannten Substrates die Untersuchung des Beschichtungsschrittes in Bezug auf die Prozessstabilität und die Ausbildung der Randgeometrie erforderlich. In diesem Zusammenhang wird die Arbeitshypothese formuliert, dass Randüberhöhungen aufgrund der Prozesseigenschaften bei der Tensioned-Web-Beschichtung im Gegensatz zum Fixed-Gap-Verfahren eine untergeordnete Rolle spielen (Arbeitshypothese A2). Zur Validierung dieser Hypothese werden die gleichen Anforderungen an die eingesetzten Materialien wie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren gestellt. Zur Untersuchung prozessrelevanter Geschwindigkeiten ist die Betrachtung des Beschichtungsschrittes unabhängig vom Trocknungsprozess notwendig, da im

Labormaßstab keine industriellen Trocknerlängen verfügbar sind. Die Kombination der genannten Anforderungen ist mit bereits verfügbaren Versuchsanlagen nicht umsetzbar. Folglich wird zur Untersuchung des Tensioned-Web-Verfahrens ein neuer, geeigneter Versuchsaufbau konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Der Aufbau ermöglicht eine genaue Regelung der Bahnspannung und der Beschichtungsgeschwindigkeit im relevanten Parameterraum. Dies sorgt für konstante Prozessbedingungen, die zur Untersuchung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren wesentlich sind. Die in dieser Arbeit eingesetzten Versuchsaufbauten werden in Kapitel 3.2 ausführlich vorgestellt.

Ein weiterer Prozessansatz, der primär darauf abzielt, die Elektroden-eigenschaften zu optimieren, besteht in der Verwendung dünner Primer-Lagen. Diese dienen zur Verbesserung der Adhäsion von binderreduzierten bzw. dicken, hochkapazitiven Elektroden bzw. zur Verhinderung von Korrosionsreaktionen des Aktivmaterials der Kathodenschicht und der Ableiterfolie bei der Verwendung wasserbasierter NMC-Kathoden-Slurries. Um den Beschichtungsprozess gezielt für unterschiedliche Anwendungen dünner Primer-Lagen auslegen zu können, ist eine Vorhersage der Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen (Beschichtungsgeschwindigkeit $\gg 100 \text{ m min}^{-1}$) wichtig. Vorstudien haben ergeben, dass eine Vorhersage grundsätzlich möglich ist. Der Einfluss der Prozessparameter und der Materialeigenschaften auf die Prozessgrenzen, insbesondere bei sehr hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten, wurde jedoch noch nicht hinreichend untersucht. In diesem Zusammenhang wird die Arbeitshypothese aufgestellt, dass die Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen gezielt in Abhängigkeit der Prozessparameter bei der Schlitzdüsenbeschichtung (s. Kapitel 6.3.1) und der Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides (s. Kapitel 6.3.2) prognostiziert werden können (Arbeitshypothese A3). Zur Validierung oder Falsifizierung der aufgestellten Arbeitshypothese werden zunächst theoretische Zusammenhänge in einen Modellansatz überführt. Dieser Modellansatz dient als Grundlage für die Entwicklung eines experimentellen Ansatzes zur Validierung oder Falsifizierung der

Arbeitshypothese. Hierfür werden geeignete Modellfluide mit den Eigenschaften von Primer-Slurries entwickelt, die eine gezielte Variation einzelner Fluideigenschaften ermöglichen. Zur Überprüfung der Modellergebnisse ist ein geeigneter Versuchsaufbau erforderlich, der eine Variation der genannten Abhängigkeiten im prozessrelevanten Bereich der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung ermöglicht. Der verwendete Aufbau erlaubt es, den Beschichtungsschritt bei den genannten, hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten unabhängig vom Trocknungsprozess zu erforschen. Die Beschichtungsstabilität dünner Primer-Beschichtungen wird experimentell mithilfe der Variation definierter Parameter untersucht. Zur Detektion von Beschichtungsdefekten und den Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mittels einer Schlitzdüse ist die Versuchsanlage mit hochauflösender Messtechnik ausgestattet, die den dünnen Nassfilm im erforderlichen Messbereich aufzeichnet. In Kapitel 3.2 werden der Versuchsaufbau und dessen Anwendung detailliert erklärt.

Zur Gewährleistung der Nachvollziehbarkeit der theoretischen Überlegungen, der Modellansätze und der Ergebnisse zur Validierung der formulierten Arbeitshypothesen ist zunächst eine ausführliche Erläuterung der Grundlagen der Schlitzdüsenbeschichtung erforderlich. Die Grundlagen sind von entscheidender Bedeutung, ein umfassendes Verständnis für den Einfluss der Materialeigenschaften, der Prozessparameter und der Schlitzdüsengeometrie auf den Randbildungsmechanismus und die Beschichtungsqualität zu erlangen.

2 Theoretische Grundlagen der Schlitzdüsenbeschichtung

Zur Beschichtung von Substraten können vordosierte und selbstdosierende Verfahren eingesetzt werden. Zu den selbstdosierenden Verfahren zählen bspw. Rakel-, Commabar- und Walzenbeschichtung. Vordosierte Verfahren besitzen neben wirtschaftlichen Vorteilen auch prozesstechnische Vorteile wie bspw. eine sehr hohe Präzision beim Auftrag der Beschichtung gegenüber selbstdosierenden Beschichtungsverfahren.^[30,70] Die Beschichtung mithilfe von Schlitzdüsen zählt zu den vordosierten Verfahren und ist in der industriellen Elektrodenproduktion Stand der Technik.^[71] Der benötigte Volumenstrom kann über eine Massenbilanz direkt aus der Zielnassfilmhöhe der Beschichtung h_{wet} , der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w und dem flächenspezifischen Volumenstrom q bzw. dem Volumenstrom \dot{V} und der Beschichtungsbreite $b_{coating}$ berechnet werden.

$$h_{wet} = \frac{q}{u_w} = \frac{\dot{V}}{u_w b_{coating}} \quad (2.1)$$

Die eingesetzte Düse kann entweder mit einem festen, geringen Abstand zu einer Präzisionswalze (Engl. Fixed Gap, FG, s. Abbildung 2.1) oder gegen ein gespanntes Substrat (Tensioned Web, TW, s. Abbildung 2.2) positioniert werden. Der feste Abstand der Schlitzdüse zum Substrat muss dabei hinreichend groß sein, damit sich keine Partikel oder Agglomerate festsetzen oder etwaige entstandene Falten in der Substratfolie nicht zu BahnrisSEN führen können. Aufgrund der Fertigungspräzision der Schlitzdüse und der Gegenwalze, der mechanischen Präzision der Abstandseinstellung der Schlitzdüse bzw. der Ungenauigkeit der Substratdicke ist zudem ein Mindestabstand notwendig.

Die Aufgabe der Schlitzdüse ist die Querverteilung einer Rohrströmung aus der Zuleitung in eine über die Breite der Düse homogen verteilte Strömung (s. Abbildung 2.1 a). Dies gelingt durch die Kombination einer inneren Verteilkammer (sog. Kavität) mit niedrigem Druckverlust und einem nachfolgenden engen Schlitz mit hohem Druckverlust, der durch zwei montierte Schlitzdüsenhälften und eine Abstandsoptik (Engl. Shim) eingestellt wird. Das Design der Kavität spielt für die Gleichverteilung eine große Rolle und ist in der Literatur gut dokumentiert.^[30,70,72–77] Die in der Düse entstehende Kanalströmung (s. Abbildung 2.1 a) wird im Beschichtungsspalt h_G zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat mit einer Couette-Strömung, die aus der Relativbewegung des Substrates zur Schlitzdüse entsteht, überlagert (s. Abbildung 2.1 b). Nach dem Austritt aus dem Beschichtungsspalt geht diese in eine starre Propfenströmung ohne Relativgeschwindigkeit zum Substrat (s. Abbildung 2.1 c) über.

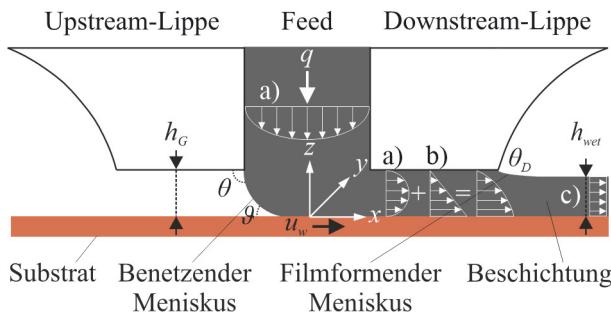


Abbildung 2.1: Schematische Seitenansicht des Beschichtungsspalts zwischen der Schlitzdüse und dem mit der Geschwindigkeit u_w bewegten Substrat.

Im Beschichtungsspalt bildet sich eine sog. Flüssigkeitsbrücke (Engl. Coating Bead) aus. Entgegen der Beschichtungsrichtung (Engl. Upstream) bildet sich der benetzende Meniskus mit der dynamischen Kontaktlinie an der Dreiphasengrenze zwischen Luft, Fluid und Substrat mit dem dynamischen Kontaktwinkel θ aus. Zwischen der Upstream-Lippe und dem Fluid bildet sich

der statische Kontaktwinkel θ aus. In Beschichtungsrichtung (Engl. Downstream) bildet sich nach Austritt des Fluides aus der Schlitzdüse der filmformende Meniskus (Downstream-Meniskus) an der Zweiphasengrenze zwischen Luft und Fluid mit dem statischen Kontaktwinkel θ_D aus.

Bei scherverdünnten Fluiden kann eine repräsentative Scherrate $\dot{\gamma}$ (2.2) aus der Beschichtungsgeschwindigkeit und dem Beschichtungsspalt durch die Annahme einer Couette-Strömung im Beschichtungsspalt approximiert werden.

$$\dot{\gamma} = \frac{u_w}{h_G} \quad (2.2)$$

Für scherverdünnde Fluide wird der Zusammenhang von Viskosität, Schubspannung und Scherrate über den Power-Law-Ansatz von Ostwald und de Waele definiert.^[78,79] Hierbei wird der Proportionalitätsfaktor κ als Konsistenzfaktor und der Exponent n als Fließindex bezeichnet.

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n \quad (2.3)$$

Daraus resultiert eine scherratenabhängige Viskosität.

$$\eta = \kappa \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.4)$$

Für scherverdünnde Fluide kann somit bei einem definierten Abstand eine berechnete, repräsentative Scherrate (2.2) und eine scherratenabhängige Viskosität zugeordnet werden. Die Viskosität bei unendlich niedriger Scherrate wird als Nullviskosität η_0 bezeichnet.^[79] In dieser Arbeit wird die Viskosität im niedrigen Scherratenbereich bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ definiert.

Im Gegensatz zur Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren wird die Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren auf ein freies, gespanntes Substrat mit variablem Beschichtungsspalt aufgetragen. Der Beschichtungsspalt bildet sich bei dieser Beschichtungsmethode durch ein sog. elastohydrodynamisches Kräftegleichgewicht zwischen dem Fluiaddruck F_P

und der Spannung des Substrats T aus.^[30] Die schematische Seitenansicht der Schlitzdüse im Tensioned-Web-Verfahren ist in Abbildung 2.2 a gezeigt. In Abbildung 2.2 b ist eine schematische Skizze des Kräftegleichgewichts des flexiblen Substrats dargestellt.

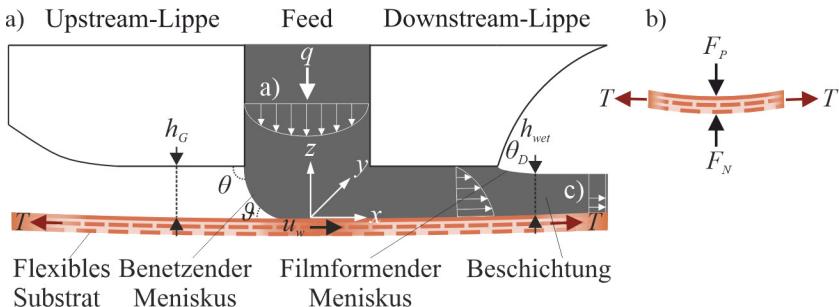


Abbildung 2.2: a) Schematische Seitenansicht des variablen Beschichtungsspals zwischen der Schlitzdüse und dem mit der Geschwindigkeit u_w bewegten Substrat; b) Skizze des Kräftegleichgewichts des flexiblen Substrates.

Das elastohydrodynamische Kräftegleichgewicht stellt sich durch die entgegenwirkenden Kräfte aus dem Fluiddruck der Flüssigkeitsbrücke F_p und der Normalkraft des Substrates F_N , die aus der Bahngeschwindigkeit T des Substrates resultiert, ein (s. Abbildung 2.2 b). Das Kräftegleichgewicht setzt sich aus einem elastischen und einen hydrodynamischen Anteil zusammen. Der elastische Anteil beeinflusst den Beschichtungsspalt durch die rheologischen Eigenschaften des Beschichtungsfluides und die Elastizität des Substrates. Der hydrodynamische Anteil beeinflusst den sich einstellenden Beschichtungsspalt in Abhängigkeit der Bahngeschwindigkeit und des Volumenstroms des Fluides.^[30,80]

Die Prozessgrenzen der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren und im Tensioned-Web-Verfahren werden in den jeweiligen Kapiteln 4.1.1, 5.1.1 und 6.2 erläutert. Die Prozessgrenzen sind maßgeblich von der Stabilität der sich ausbildenden Menisken in Abhängigkeit der Prozessparameter sowie

der Fluideigenschaften abhängig. Die Prozessparameter bzw. die Fluid-eigenschaften beeinflussen zudem die Qualität und die Randgeometrie der Beschichtung. Der aktuelle Wissensstand über den Randbildungsmechanismus und die Kenngrößen zur Beschreibung der Randgeometrie von Beschichtungen werden in den jeweiligen Kapiteln 4.1.2 und 5.1.2 ausführlich erklärt. Zur Untersuchung der Einflussgrößen auf die Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap- und im Tensioned-Web-Verfahren sowie der Prozessgrenzen bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen sind spezielle Anlagen und Beschichtungsfluide notwendig, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden. Diese müssen den vielfältigen Anforderungen der experimentellen Rahmenbedingungen gerecht werden.

3 Experimentelle Methoden und Charakterisierung

In diesem Kapitel erfolgt eine detaillierte Vorstellung der eingesetzten Versuchsanlagen und Beschichtungsfluide, die zur Validierung oder Falsifizierung der in Kapitel 1.3 formulierten Arbeitshypothesen A1 und A2 eingesetzt wurden.

3.1 Materialien und ihre Eigenschaften

Zur Untersuchung des Materialeinflusses auf die Randbildung bei der Schlitzdüsenbeschichtung und die Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung sind geeignete Beschichtungsfluide mit den Eigenschaften von Elektroden- bzw. Primer-Slurries notwendig. Dies erfordert eine gezielte Variation einzelner Fluideigenschaften zur Untersuchung möglicher einzelner Einflussgrößen. Um dies zu gewährleisten, erfolgte eine Entwicklung geeigneter Modellfluide. Zudem wird mit dem Einsatz von Realstoffsystemen ein direkter Bezug zur Produktion von Lithium-Ionen-Batterien generiert. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der eingesetzten Beschichtungsfluide (Modellfluide und Realstoffsysteme) vorgestellt. Dazu zählen das scherratenabhängige Viskositätsverhalten, die Oberflächenspannung sowie die statischen Kontaktwinkel zwischen dem Beschichtungsfluid und dem Substrat bzw. dem Beschichtungsfluid und der Schlitzdüse.

3.1.1 Modellfluide (Elektrodenbeschichtung)

Zur Identifizierung der Einflussgrößen auf den Randbildungsmechanismus werden die Einzeleinflüsse der Materialeigenschaften untersucht.

Newtonische Modellfluide

Zur Separation der Einzeleinflüsse der Viskosität und der Oberflächenspannung auf die Beschichtungsqualität und die Ausbildung der Randgeometrie wurden newtonische Modellfluide (NM_X, X = {1,2,3,4,5}) aus Glycerin-Wasser-Gemischen eingesetzt. Die Viskosität der newtonischen Modellfluide wurde der Viskosität bei einer definierten Scherrate der eingesetzten scherverdünnenden Modellfluide angeglichen (vgl. scherverdünnende Modellfluide Abbildung 3.1). Zur Visualisierung der Beschichtungen wurden die transparenten Modellfluide mit einem blaufärbenden Farbstoff, dem Reaktivschwarz (RB, Reaktivschwarz 5, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), vermischt. Zur definierten Einstellung der Oberflächenspannung wurde Glycerin (Carl Roth GmbH + Co. KG) mit Ethanol (EtOH, Carl Roth GmbH + Co. KG) gemischt (NM4). Für eine zweite definierte Einstellung der Oberflächenspannung wurde dem Modellfluid NM4 ein Tensid (Triton X-100, Carl Roth GmbH + Co. KG) hinzugegeben (NM5). Bei der Verwendung des Tensids muss zudem ein Entschäumer (Surfynol® MD20, Evonik Industries AG, engl. Defoamer) eingesetzt werden. Das genaue Vorgehen für das Ansetzen der Formulierungen ist im Anhang (s. Kapitel 8.3.2) beschrieben. In Tabelle 3.1 sind die Zusammensetzungen der eingesetzten newtonischen Modellfluide NM1–NM5 dargestellt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der newtonischen Modellfluide NM1–NM5.

	NM1 / wt-%	NM2 / wt-%	NM3 / wt-%	NM4 / wt-%	NM5 / wt-%
Glycerin	92,50	96,50	98,50	92,50	92,40
Reaktiv-schwarz	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Wasser	7,00	3,00	1,00	-	-
Ethanol	-	-	-	7,00	7,00
Tensid	-	-	-	-	0,05
Entschäumer	-	-	-	-	0,05

Die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Viskosität und der Oberflächenspannung der unterschiedlichen newtonschen Modellfluide sind in Tabelle 3.2 gezeigt. Details zur Durchführung der Messungen sind im Anhang in Kapitel 8.3.1 beschrieben.

Tabelle 3.2: Viskosität und Oberflächenspannung der newtonschen Modellfluide NM1–NM5.

Newtonssches Modellfluid	$\eta / \text{Pa s}$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
NM1	0,31	60,39
NM2	0,45	60,85
NM3	0,63	60,60
NM4	0,42	57,34
NM5	0,41	34,13

Die Viskosität der newtonschen Modellfluide NM1–NM3 steigt mit steigendem Glycerin-Gehalt. Zur Analyse des Benetzungsverhaltens der newtonschen Modellfluide auf den Schlitzdüsenoberflächen bzw. der Oberfläche der Hochpräzisionswalze wurden die statischen Kontaktwinkel der newtonschen Modellfluide an poliertem Edelstahl gemessen. Die Messwerte sind in Tabelle 3.3 gezeigt. Die Messungen wurden mit der sog. Sessile-Drop-Methode (s. Anhang Kapitel 8.3.1) durchgeführt.

Tabelle 3.3: Statische Kontaktwinkel der newtonschen Modellfluide NM1–NM5 an poliertem Edelstahl.

Newtonssches Modellfluid	$\theta_{\text{NMX-Edelstahl}} / {}^\circ$
NM1	81,6
NM2	85,4
NM3	85,9
NM4	81,1
NM5	52,4

Scherverdünnde Modellfluide

Zur Untersuchung des Einflusses der scherratenabhängigen Viskosität auf die Beschichtungsqualität und die Randgeometrie wurden scherverdünnde Anodenmodellfluide (AMX, X = {1,2,3,4,5,6}) mit unterschiedlichen Lösungen aus CMC (CMC MAC500LC, Nippon Paper Industries) und destilliertem Wasser eingesetzt. Zur Visualisierung der Beschichtungen wurden die transparenten Lösungen mit Reaktivschwarz (RB) vermischt. Für eine definierte Reduzierung der Oberflächenspannung wurde dem Anodenmodellfluid AM3 Isopropanol (IPA, Carl Roth GmbH + Co. KG) zugesetzt. Für eine weitere definierte Einstellung der Oberflächenspannung wurden dem Modellfluid AM5 das Tensid Triton X-100 und der Entschäumer Surfynol® MD20 zugegeben. Das genaue Vorgehen für das Ansetzen der Formulierungen ist im Anhang (s. Kapitel 8.3.2) beschrieben. In Tabelle 3.4 sind die Zusammensetzungen der eingesetzten, scherverdünnenden Anodenmodellfluide AM1–AM6 dargestellt.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Anodenmodellfluide AM1–AM6.

	AM1 / wt-%	AM2 / wt-%	AM3 / wt-%	AM4 / wt-%	AM5 / wt-%	AM6 / wt-%
CMC	1,00	1,50	2,00	2,50	2,00	2,00
Wasser	98,50	98,00	97,50	97,00	94,00	93,90
Reaktiv- schwarz	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Isopropanol	-	-	-	-	3,50	3,50
Tensid	-	-	-	-	-	0,05
Entschäumer	-	-	-	-	-	0,05

In Abbildung 3.1 sind die scherratenabhängigen Viskositätsverläufe der Anodenmodellfluide AM1–AM6 dargestellt. Die nach (2.2) berechnete Scherrate während des Beschichtungsvorgangs bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von

$h_G = 180 \mu\text{m}$ bei $\dot{\gamma}_{rep.} = 926 \text{ s}^{-1}$ ist als gestrichelte Linie dargestellt. Bei der Beschichtung der Anodenmodellfluide AM3, AM5 und AM6 zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenspannung auf die Beschichtungsqualität und die Randgeometrie der Beschichtungen muss sichergestellt sein, dass die Viskosität innerhalb des berechneten Scherratenbereichs während des Beschichtungsvorgangs identisch ist.

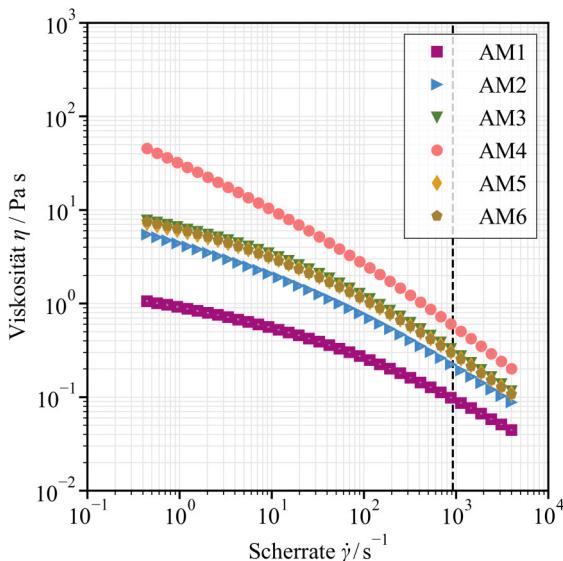


Abbildung 3.1: Scherratenabhängige Viskosität der eingesetzten Anodenmodellfluide AM1–AM6 mit berechneter Scherrate während des Beschichtungsvorgangs bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (gestrichelte Linie).

Alle Anodenmodellfluide AM1–AM6 weisen ein erkennbar scherverdünnendes Verhalten auf. Mit steigendem CMC-Gehalt von AM1 zu AM4 verschieben sich die Messkurven zu höheren Werten der Viskosität und der Grad der Scherverdünnung nimmt zu. Die Viskositätsverläufe der

Anodenmodellfluide AM3, AM5 und AM6 mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen (s. Tabelle 3.4) stimmen über den untersuchten Scherratenbereich sehr gut überein. Der Einfluss der oberflächenspannungsreduzierenden Additive auf den scherratenabhängigen Viskositätsverlauf ist demnach vernachlässigbar klein. Die Fließgrenze liegt für alle Anodenmodellfluide bei oder unterhalb einer zugeordneten Scherrate von $0,5 \text{ s}^{-1}$ (s. Anhang, Tabelle 8.1). Zusätzlich wurde in Schubspannungs-Relaxationsversuchen gezeigt, dass der Einfluss der oberflächenspannungsreduzierenden Additive auf das viskoelastische Verhalten der Anodenmodellfluide AM3, AM4 und AM5 vernachlässigbar klein ist (s. Anhang Abbildung 8.5).

In Tabelle 3.5 sind die ermittelten Power-Law-Parameter zur modellhaften Beschreibung der scherratenabhängigen Viskosität (2.2), die Viskosität bei der berechneten Scherrate von $\dot{\gamma}_{rep.} = 926 \text{ s}^{-1}$ und die gemessenen Oberflächenspannungen der Anodenmodellfluide dargestellt.

Tabelle 3.5: Power-Law-Parameter, Viskosität bei der berechneten Scherrate und Oberflächenspannung der scherverdünnten Anodenmodellfluide AM1–AM6.

Anoden- modellfluid	$\kappa / \text{Pa s}$	$n / -$	$\eta(\dot{\gamma}_{rep.}) / \text{Pa s}$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
AM1	1,2	0,49	0,09	68,6
AM2	5,6	0,42	0,21	67,6
AM3	9,3	0,37	0,30	69,4
AM4	38,4	0,30	0,57	¹
AM5	8,6	0,37	0,28	52,7
AM6	8,7	0,37	0,27	28,2

¹ Die Bestimmung der Oberflächenspannung des Modellfluides AM4 war nicht möglich, da sich während der Messung aufgrund der hohen Viskosität im niedrigen Scherratenbereich eine unformige Tropfenkontur ausbildete und somit keine Parametrisierung gemäß der Pendant-Drop-Methode (s. Kapitel 8.3.1) durchgeführt werden konnte.

Zur Analyse des Benetzungsverhaltens der Anodenmodellfluide AM1–AM6 an der Oberfläche der eingesetzten Hochpräzisionswalze und der Schlitzdüsenlippenoberfläche wurden die statischen Kontaktwinkel der Fluide an einer polierten Edelstahloberfläche bestimmt. Die statischen Kontaktwinkel der scherverdünnenden Anodenmodellfluide sind in Tabelle 3.6 dargestellt.

Tabelle 3.6: Statische Kontaktwinkel der Anodenmodellfluide AM1–AM6 an poliertem Edelstahl.

Anoden- modellfluid	$\theta_{AMX-Edelstahl} / {}^\circ$
AM1	75,8
AM2	73,8
AM3	71,6
AM4	69,5
AM5	56,5
AM6	33,1

3.1.2 Realstoffsysteme (Elektrodenbeschichtung)

Um den direkten Bezug zur Elektrodenproduktion herzustellen, wurden neben den scherverdünnenden Modellfluiden zusätzlich Anoden-Slurries als Realstoffsysteme zur Untersuchung des Einflusses der scherratenabhängigen Viskosität auf die Beschichtungsqualität und die Randgeometrie eingesetzt. Dazu wurden neben dem Referenz-Anoden-Slurry A1 Realstoffsysteme aus scherverdünnenden Anoden-Slurries (AX , $X = \{1,2,3,4,5,6,7\}$) mit unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften und Oberflächenspannungen entwickelt. Die Grundrezeptur der Anoden-Slurries beinhaltet das Aktivmaterial Graphit SMG-A (Showa Denko Materials Co. Ltd, Japan), den Leitruß Super C65 (CB; Timcal, Schweiz), CMC (s. Tabelle 3.7) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR; Zeon Europe GmbH, Japan). Zur Anpassung des

Fließverhaltens wurden unterschiedliche Mischverfahren (s. Anhang Kapitel 8.3.2) und Bindersysteme gewählt. Dabei wurde für das Anoden-Slurry A3 zur Erhöhung der Viskosität eine CMC mit höherem Molekulargewicht eingesetzt (CMC MAC800LC, Nippon Paper Industries). Der Einfluss des Molekulargewichts von CMC auf die Fließeigenschaften von Anoden-Slurries wurde in der Literatur bereits ausführlich untersucht.^[81] Zur definierten Einstellung der Oberflächenspannung wurde dem Referenz-Anoden-Slurry A1 Isopropanol (IPA) zugesetzt. Für eine weitere definierte Einstellung der Oberflächenspannung wurde dem Anoden-Slurry A4 das Tensid Triton X-100 und der Entschäumer Surfynol® MD20 zugegeben. Das genaue Vorgehen für das Ansetzen der Slurries ist im Anhang (s. Kapitel 8.3.2) beschrieben. In Tabelle 3.7 sind die Zusammensetzungen der eingesetzten Anoden-Slurries dargestellt. Alle Anoden-Slurries A1–A5 wurden mit einem Feststoffgehalt von $x_{FG} = 43$ wt-% hergestellt. Die Zugabe der Additive Isopropanol (IPA), Tensid und Entschäumer wurde dabei nach der Herstellung des jeweiligen Anoden-Slurry auf die Gesamtmenge der Grundrezeptur bezogen.

Tabelle 3.7: Zusammensetzung der Anoden-Slurries A1–A5.

	A1 / wt-%	A2 / wt-%	A3 / wt-%	A4 / wt-%	A5 / wt-%
Graphit	93,00	93,00	93,00	93,00	93,00
CB	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
CMC	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87
SBR	3,73	3,73	3,73	3,73	3,73
Isopropanol	-	-	-	3,00	3,00
Tensid	-	-	-	-	0,05
Entschäumer	-	-	-	-	0,05

In Abbildung 3.2 sind die scherratenabhängigen Viskositätsverläufe der Realstoffsysteme A1–A5 dargestellt. Die nach (2.2) berechnete Scherrate während des Beschichtungsvorgangs bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit

von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ ist bei $\dot{\gamma}_{rep.} = 926 \text{ s}^{-1}$ (gestrichelte Linie) dargestellt.

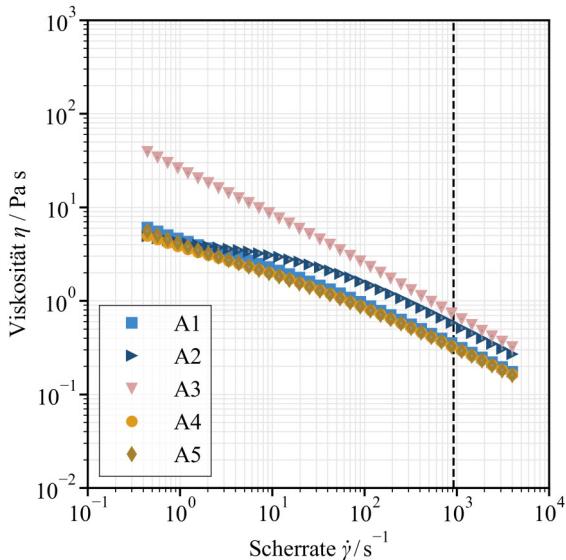


Abbildung 3.2: Viskositätsverläufe der eingesetzten Realstoffsysteme A1–A5 als Funktion der Scherrate mit berechneter Scherrate während des Beschichtungsvorgangs bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (gestrichelte Linie).

Die Anoden-Slurries A1–A5 zeigen ein scherverdünnendes Verhalten. Die Viskosität der Anoden-Slurries A1, A4 und A5 verhält sich über den untersuchten Scherratenbereich sehr ähnlich. Zudem stimmt deren Viskosität bei der berechneten Scherrate von $\dot{\gamma}_{rep.} = 926 \text{ s}^{-1}$ sehr gut überein (s. Tabelle 3.8). Die Viskosität im niedrigen Scherratenbereich (bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$) der Formulierungen A1, A4 und A5 zeigt eine gute Übereinstimmung, während die Viskosität im niedrigen Scherratenbereich der Anoden-Slurries A2 und A3 davon abweicht. Zusätzlich wurde in

Schubspannungs-Relaxationsversuchen gezeigt, dass der Einfluss der Additive zur Reduktion der Oberflächenspannung auf das viskoelastische Verhalten der Anoden-Slurries A1, A4 und A5 vernachlässigbar klein ist (s. Anhang Abbildung 8.5). Die Fließgrenze liegt für alle Anoden-Slurries bei oder unterhalb einer zugeordneten Scherrate von $0,4 \text{ s}^{-1}$ (s. Anhang, Tabelle 8.1).

In Tabelle 3.8 sind die ermittelten Power-Law-Parameter zur modellhaften Beschreibung der scherratenabhängigen Viskosität (2.2), die Viskosität bei der berechneten Scherrate von $\dot{\gamma}_{rep.} = 926 \text{ s}^{-1}$ und die gemessenen Oberflächenspannungen der Anoden-Slurries A1–A5 dargestellt.

Tabelle 3.8: Power-Law-Parameter, Viskosität bei der berechneten Scherrate und Oberflächenspannung der eingesetzten Anoden-Slurries A1–A5

Anoden-Slurry	$\kappa / \text{Pa s}$	$n / -$	$\eta(\dot{\gamma}_{rep.}) / \text{Pa s}$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
A1	5,85	0,65	0,36	65,9
A2	5,05	0,61	0,58	65,3
A3	25,55	0,48	0,75	65,3
A4	4,25	0,62	0,33	49,8
A5	4,34	0,62	0,34	29,6

Zur Analyse des Benetzungsverhaltens der Realstoffsysteme auf den in der Arbeit untersuchten Substrat- bzw. Schlitzdüsenlippenoberflächen bzw. der Oberfläche der Hochpräzisionswalze wurden die statischen Kontaktwinkel der Fluide an einer polierten Edelstahloberfläche, einer Kupferfolie (ED Kupferfolie C11000, Civen Metal Material Co. Ltd.) und einer Folie aus Polyethylen-terephthalat (PET, Hostaphan GN 4600, Pütz GmbH +Co. Folien KG) gemessen. Die PET-Folie wurde zusätzlich mit einem Luftplasma behandelt, um die Benetzungseigenschaften der Folie zu verändern. Die statischen Kontaktwinkel der Realstoffsysteme A1–A5 an den untersuchten Substraten sind in Tabelle 3.9 aufgetragen. Für die Werte der statischen Kontaktwinkel der Anoden-Slurries an plasmabehandelten PET-Substraten ist der eingestellte

Energieeintrag des Plasmagenerators P_C bezogen auf die Beschichtungsgeschwindigkeit und die Beschichtungsbreite angegeben.

Tabelle 3.9: Statische Kontaktwinkel der Anoden-Slurries A1–A5 an den untersuchten Substraten.

Anoden-Slurry	$\theta_{AX-EDELSTAHL} / {}^\circ$	$\theta_{AX-KUPFER} / {}^\circ$	$\theta_{AX-PET} / {}^\circ$
A1	80,6	77,6	93,6
A1	-	48,6*	43,0*
A1	-	-	46,0**
A2	77,5	56,8	-
A3	89,5	77,9	-
A4	57,2	53,9	-
A5	38,8	35,0	-

* $P_C = 50 \text{ kJ m}^{-2}$; ** $P_C = 150 \text{ kJ m}^{-2}$

3.1.3 Modellfluide und Realstoffsysteme (Primer-Beschichtung)

Zur Prognose der Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung und der damit verbundenen Validierung der Arbeitshypothese A3 wurden scherverdünnende Primer-Modellfluide (PMX , $X = \{1,2,3,4,5\}$) mit unterschiedlicher CMC-Konzentration (CMC MAC500LC, Nippon Paper Industries) und destilliertem Wasser eingesetzt. Die Formulierung des Primer-Modellfluides PM1 wurde der Formulierung eines realen Primer-Slurry P aus der Literatur angeglichen.^[69] Zur Visualisierung der Beschichtung wurde den transparenten Lösungen ein UV-aktiver Farbstoff Disodium 4,4'-Bis(2-sulfonatostyryl)biphenyl (DSBB, TCI Chemicals) hinzugefügt. Zur definierten Einstellung der Oberflächenspannung bei konstanter Viskosität bei einer definierten Scherrate wurde dem Primer-Modellfluid PM3 IPA zugesetzt (PM4). Für eine weitere definierte Einstellung der Oberflächenspannung wurden dem Primer-Modellfluid PM4 das Tensid Triton X-100 und der

Entschäumer Surfynol® MD20 hinzugegeben (PM5). Das genaue Vorgehen für das Ansetzen der Formulierungen ist im Anhang (s. Kapitel 8.7) beschrieben.

In Tabelle 3.10 sind die Zusammensetzungen der eingesetzten scherverdünnenden Primer-Modellfluide PM1–PM5 dargestellt.

Tabelle 3.10: Zusammensetzung der Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Slurry P aus der Literatur.^[69]

	P ^[69] / wt-%	PM1 / wt-%	PM2 / wt-%	PM3 / wt-%	PM4 / wt-%	PM5 / wt-%
CB	0,83	-	-	-	-	-
CMC	0,84	1,20	0,50	0,30	0,30	0,30
SBR	0,83	-	-	-	-	-
DSBB	-	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
IPA	-	-	-	-	3,00	3,00
Triton	-	-	-	-	-	0,05
Entschäumer	-	-	-	-	-	0,05
Wasser	97,50	98,30	99,00	99,20	96,20	96,10

In Abbildung 3.3 sind die scherratenabhängigen Viskositätsverläufe der Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Slurry P dargestellt. Der berechnete Scherratenbereich im Spalt zwischen dem Substrat und der Schlitzdüse während des Beschichtungsvorgangs für die untersuchten Beschichtungsgeschwindigkeiten und Einstellungen des Beschichtungsspalts ist ebenfalls dargestellt.

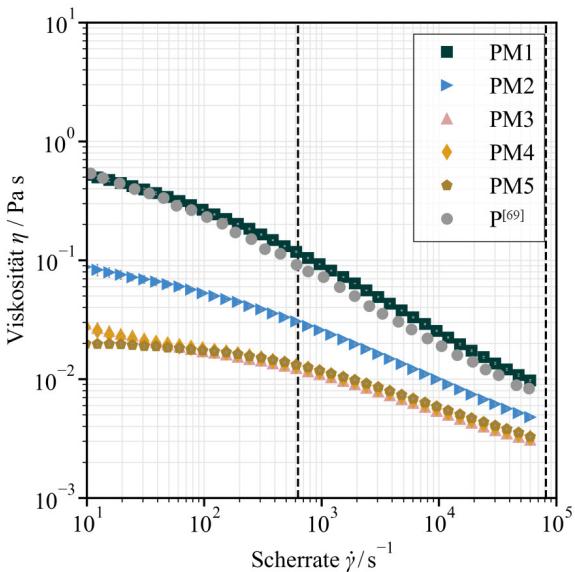


Abbildung 3.3: Scherratenabhängige Viskosität der eingesetzten Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Slurry P mit berechnetem Scherratenbereich während des Beschichtungsvorgangs für die untersuchten Einstellungen der Beschichtungsgeschwindigkeit sowie des Beschichtungsspalts (gestrichelte Linien) (s. Tabelle 3.12). Die Messdaten sind teilweise in Spiegel et al. veröffentlicht.^[82] Die Viskositätsdaten des Primer-Slurry P stammen aus der Publikation von Diehm et al.^[69]

Die Primer-Modellfluide PM1–PM5 und der Primer-Slurry P zeigen ein scherverdünnendes Verhalten. Die scherratenabhängige Viskosität der eingesetzten Primer-Modellfluide (PM3–PM5, s. Tabelle 3.10) verhält sich im relevanten Scherratenbereich während des Beschichtungsvorgangs sehr ähnlich. Der für die Untersuchungen relevante Viskositätsbereich liegt für alle Primer-Modellfluide weit oberhalb der jeweiligen Fließgrenze.

Die Power-Law-Parameter zur modellhaften Beschreibung der scherraten-abhängigen Viskosität (2.2) und die gemessenen Oberflächenspannungen der

eingesetzten Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Realstoffsystems P aus der Literatur sind in Tabelle 3.11 gezeigt.

Tabelle 3.11: Power-Law-Parameter und Oberflächenspannungen der Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Slurry P. Die Daten sind teilweise in Spiegel et al. veröffentlicht.^[82]

PMX	$\kappa / \text{Pa s}$	$n / -$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
P ^[69]	2,89	0,46	69,4
PM1	4,15	0,45	68,6
PM2	0,44	0,59	68,6
PM3	0,09	0,69	68,6
PM4	0,10	0,69	50,5
PM5	0,10	0,69	30,3

Die Dichte der eingesetzten Primer-Modellfluide PM1–PM5 hat jeweils einen vergleichbaren Wert ($\rho \approx 1017 \text{ kg m}^{-3}$).

In Tabelle 3.12 sind die Werte des in Abbildung 3.3 dargestellten berechneten Scherratenbereichs während des Beschichtungsvorgangs im Spalt zwischen der Schlitzdüse und der Hochpräzisionsbeschichtungswalze für die untersuchten Beschichtungsgeschwindigkeiten und Spalteinstellungen gezeigt.

Tabelle 3.12: Berechnete Scherraten während des Beschichtungsvorgangs für die untersuchten Beschichtungsgeschwindigkeiten und Spalteinstellungen für die Primer-Modellfluide PM1–PM5.

$h_G / \mu\text{m}$	$\dot{\gamma}_{min} / \text{s}^{-1}$	$\dot{\gamma}_{max} / \text{s}^{-1}$
105	1587	79365
180	926	46296
250	667	33333

Die Werte für die minimale Scherrate $\dot{\gamma}_{min}$ wurden bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und die maximale Scherrate $\dot{\gamma}_{max}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 500 \text{ m min}^{-1}$ für die jeweilige Einstellung des Beschichtungsspalts mit der Couette-Approximation (2.2) berechnet.

3.2 Versuchsaufbauten und Messmethoden

Zur Validierung oder Falsifizierung der in Kapitel 1.3 formulierten Arbeitshypothesen sind Versuchsaufbauten erforderlich, die die Anforderungen der unterschiedlichen Beschichtungsmethoden und der unterschiedlichen Versuchsbedingungen erfüllen. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Anlage neu entwickelt und aufgebaut sowie bereits bestehende Anlagen genutzt und für die jeweiligen Versuchsbedingungen entsprechend modifiziert. Die eingesetzten Anlagen gewährleisten eine gezielte Variation der Prozessparameter und eine reproduzierbare Versuchsdurchführung. Im folgenden Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Versuchsaufbauten und Anlagen sowie die eingesetzte Messtechnik detailliert vorgestellt.

3.2.1 Development Coater²

Der bestehende sog. Development Coater (DC, TSE Troller AG) wurde für unterschiedliche Untersuchungen modifiziert. Mit den unterschiedlichen Modifizierungen der Anlage konnten die Prozesseinflüsse auf die

² Abbildungen sind bereits publiziert und mit Übersetzung unter CC-BY-4.0 Lizenz nachgedruckt:

S. Spiegel, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel (2022b). Optimization of Edge Quality in the Slot-Die Coating Process of High-Capacity Lithium-Ion Battery Electrodes. In: Energy Technol. DOI: 10.1002/ente.202200684.

S. Spiegel, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel (2024). High-speed slot-die coating of primer layers for Li-ion battery electrodes: model calculations and experimental validation of the extended coating window depending on coating speed, coating gap and viscosity. In: J Coat Technol Res DOI: 10.1007/s11998-023-00877-1.

Randgeometrien sowie die Prozessgrenzen der Elektrodenbeschichtungen und die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mithilfe einer Vakuumbox untersucht werden. Der Vorteil des DC ist eine von der Trocknung unabhängige Untersuchung der Beschichtung (s. Abbildung 3.4). Das beschichtete Fluid wird nach der Messstelle mithilfe einer Rakel entfernt.

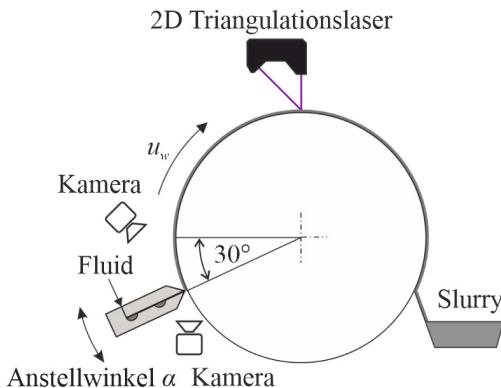


Abbildung 3.4: Aufbau des DC für die Untersuchung der Prozessstabilität und der Qualität sowie der Randgeometrie bei der Einzellagenbeschichtung von Elektroden (Spiegel et al., 2022b).²

Der DC besteht aus einer gelagerten, hartverchromten Hochpräzisionswalze aus Edelstahl ($d_{Walze} = 350$ mm, R_{max} von 0,1–0,2 µm) und einer Schlitzdüsenstation. Der Abstand der Schlitzdüse zur Hochpräzisionswalze kann definiert und stufenlos über Aktoren eingestellt werden. Die Schlitzdüsen wurden mit einem Winkel von 30° in der sog. 8-Uhr-Position montiert (s. Abbildung 3.4). Mit dem System können Beschichtungsgeschwindigkeiten von 0,3 m min⁻¹ bis 650 m min⁻¹ realisiert werden. Zur Charakterisierung und Dokumentation der Prozessgrenzen sind zwei Kameras (Upstream- und Downstream-Seite der Schlitzdüse) montiert. Der Anstellwinkel α der Schlitzdüse kann stufenlos zwischen $\alpha = -1,5^\circ$ (divergierend) und $\alpha = 2^\circ$ (konvergierend) eingestellt werden. Der Drehpunkt befindet sich dabei an den Schlitzdüsenlippen. Aus den Kamerabildern wurde aus der Pixeldichte und

einer Referenzskala die Beschichtungsbreite ermittelt. Zur Charakterisierung des Schichthöhenprofils wurden Inline-Messungen in der Schichtmitte sowie in den beiden Randbereichen der Beschichtung durchgeführt. Die Randbereiche wurden jeweils mit einem 2D-Triangulationslaser (LJ-V7060, Keyence Corporation) bei einer Abtastrate von 500 Hz und einer Messdauer, die mindestens eine Walzenumdrehung abdeckt, gemessen. Für die Beschichtungsversuche mit den newtonischen und scherverdünnenden Modellfluiden AM1–AM6 (s. Kapitel 3.1.1) sowie den Anoden-Slurries A1–A5 (s. Kapitel 3.1.2) wurde das Fördersystem 1 (s. Kapitel 3.2.5) eingesetzt.

Für die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Vakuumbox wurde ein modifizierter Aufbau des DC eingesetzt (s. Abbildung 3.5).

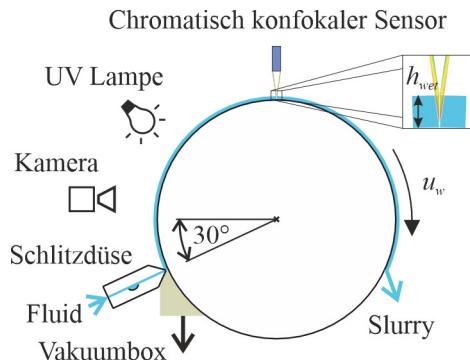


Abbildung 3.5: Aufbau des DC für die Untersuchung der Prozessstabilität bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen (Spiegel et al., 2024).²

Der DC wurde mit einer UV-Lampe ausgestattet, um Beschichtungsdefekte der niederviskosen, transparenten Primer-Modellfluide PM1–PM5 mit UV-aktivem Farbstoff (s. Kapitel 3.1.3) blau lumineszierend sichtbar zu machen (s. Abbildung 3.5). Die Nassfilmhöhe in der Mitte der Beschichtung wurde mit einem chromatisch konfokalen Punktsensor (CHRocodile 2SE, Precitec GmbH & Co. KG) mit einer Abtastrate von 4000 Hz gemessen. Die

Dokumentation der Beschichtungsdefekte sowie der Beschichtungsbreite erfolgte mithilfe einer Kamera. Zur Stabilisierung des Upstream-Meniskus wurde eine Vakuumbox mit einem Zweikammersystem auf der Upstream-Seite der Schlitzdüse montiert. Der Aufbau der Vakuumbox ist in der Literatur detailliert beschrieben.^[45,69] Sie wird mit einem Seitenkanalverdichter (SD5FU-80/4,4, Elektron Airsystems GmbH) verbunden, der innerhalb der Vakuumbox über die gesamte Beschichtungsbreite einen Unterdruck erzeugt. Dadurch wird ein Lufteintrag in den Upstream-Meniskus verhindert. Für die Hochgeschwindigkeitsbeschichtungsversuche wurde das Fördersystem 2 (s. Kapitel 3.2.5) eingesetzt.

3.2.2 Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage

Zur Untersuchung der getrockneten Elektrodenschichten und des Einflusses von Substrat und Plasmabehandlung auf die Schlitzdüsenbeschichtung wurde eine Pilotanlage im Rolle-zu-Rolle-Verfahren eingesetzt. Die Pilotanlage ist in Abbildung 3.6 gezeigt.



Abbildung 3.6: Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage (BC43, Coatema Coating Machinery GmbH) zur Untersuchung von getrockneten Elektroden, unterschiedlichen Substraten und des Einflusses der Plasmabehandlung auf die Schlitzdüsenbeschichtung. Die verwendete Abbildung (Wengeler (2014)) ist unter CC-BY-SA 3.0 DE lizenziert (<https://doi.org/10.5445/KSP/1000039966>) und als Ausschnitt nachgedruckt.^[83]

Die Schlitzdüsen können auf einer Schlitzdüsenstation in der Anlage montiert werden. Die Einstellung des Abstands zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat ist präzise und stufenlos möglich. Der Durchmesser der Präzisionswalze $d_{Walze} = 120$ mm ist im Vergleich zur Präzisionswalze des DC deutlich kleiner. Neben zwei Trocknerzonen (Länge jeweils 1 m) besitzt die Anlage die Möglichkeit, die Oberflächenenergie des durchlaufenden Substratbandes mithilfe eines Plasmagenerators (B10974-7 mit 1,5 kW Leistung, Pillar Technologies) zu modifizieren. Die Beschichtungsgeschwindigkeit kann zwischen $0,3 \text{ m min}^{-1}$ und 20 m min^{-1} eingestellt werden. Zur Untersuchung der Randgeometrie (s. Kapitel 4.2) während des Beschichtungsprozesses mit einer Schlitzdüse wurden zwei 2D-Triangulationslaser eingesetzt. Zur weiteren Charakterisierung und Dokumentation der erzeugten Beschichtungen wurde eine Kamera eingebaut (vgl. Kapitel 3.2.1). Im hinteren Anlagenteil können weitere Messaufbauten

integriert werden. Hierfür wurde eine Schlitzdüsenstation für die Tensioned-Web-Beschichtung entwickelt. Diese bietet die Möglichkeit, die Schlitzdüse in 6-Uhr-Position gegen das gespannte Substrat auszurichten. Dazu kann die Position der Schlitzdüse mithilfe von Mikrometerschrauben eingestellt werden (s. Abbildung 3.7).

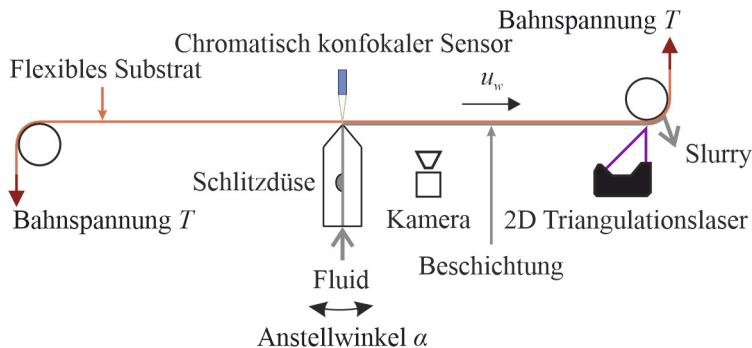


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung in der Pilotanlage.

Der Kontakt der Schlitzdüse mit dem Substrat wird mithilfe von zwei senkrecht (12-Uhr-Position) über den Düsenlippen und dem Substrat ausgerichteten, chromatisch konfokalen Punktsensoren (Precitec KG CHRocodile 2SE) sichergestellt. Mit diesen Sensoren wurde der sich im Betrieb ausbildende Beschichtungsspalt zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat gemessen. Zur Dokumentation der Beschichtung wurde eine Kamera montiert (vgl. Kapitel 3.2.1). Die Beschichtung wird nach der Tensioned-Web-Beschichtungsstation mithilfe eines Rakelmessers vom Substrat entfernt. Für die Versuche an dieser Anlage wurde das Fördersystem 1 (s. Kapitel 3.2.5) eingesetzt.

3.2.3 Rolle-zu-Rolle-Development-Coater

Zur Untersuchung unterschiedlicher Beschichtungsverfahren und zur Umsetzung der simultan beidseitigen Beschichtung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Rolle-zu-Rolle-Anlage entwickelt und aufgebaut. Diese Neuentwicklung ist speziell zur Erforschung der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren bei industriell relevanten Beschichtungsgeschwindigkeiten (max. 150 m min^{-1}) erforderlich. Für dieses Verfahren wird ein schwebendes, gespanntes Substrat mit einer konstanten Bahnspannung und Bahngeschwindigkeit über die eingesetzte Schlitzdüse geführt. Aufgrund ihres modularen Aufbaus ermöglicht die Anlage die Untersuchung unterschiedlicher Beschichtungsmethoden – gemeinsam oder individuell entkoppelt von der Trocknung (s. Abbildung 3.8). Dazu kann das Fluid nach der Beschichtung mit einem Rakelsystem vom Substrat bzw. der Ableiterfolie entfernt werden.

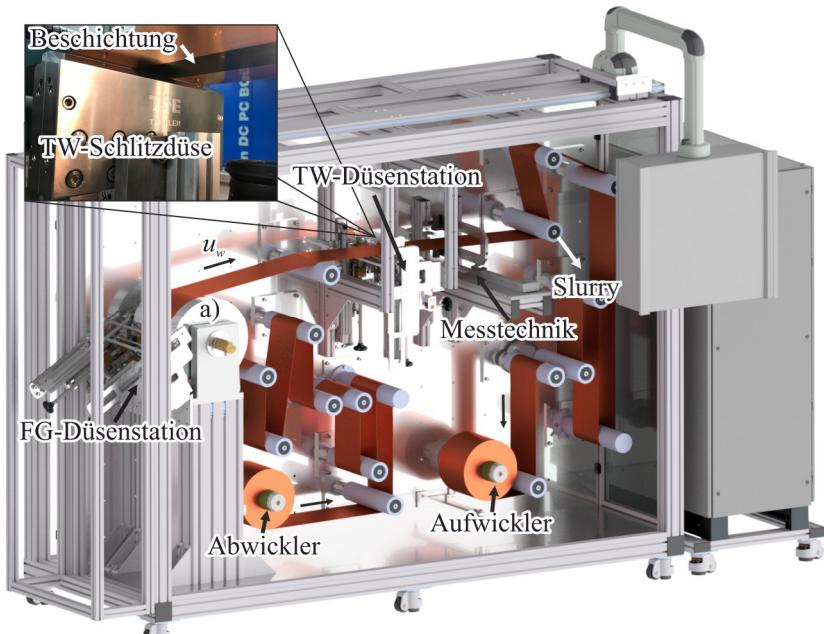


Abbildung 3.8: 3D-Darstellung der in dieser Arbeit entwickelten und aufgebauten Rolle-zu-Rolle-Anlage mit Fixed-Gap- (FG) und Tensioned-Web-Beschichtung (TW) für die Untersuchung der beiden Beschichtungsverfahren und der simultan beidseitigen Beschichtung von Batterieelektroden. Oben links ist ein Foto dargestellt, auf dem die TW-Schlitzdüse und die Beschichtung auf der Ableiterfolie zu erkennen sind (Untersicht der TW-Düsenstation).

Die Anlage ist für Beschichtungsgeschwindigkeiten von $0,25 \text{ m min}^{-1}$ bis 150 m min^{-1} und Bahnspannungen von 1 N bis 100 N ausgelegt. Die Bahnspannungsregelung besteht aus zwei Kraftmesswalzen (PD 4008 mit PA 6211 Bahnkraftverstärker, Erhardt + Leimer GmbH) und zwei eigens entwickelten Doppelrollen-Tänzersystemen, durch die das Band s-förmig geführt wird. Änderungen der Bahnspannung lösen eine Drehung des Tänzersystems aus. Die daraus resultierende Kraft auf das Tänzer-System wird durch eine Welle auf einen Druckzylinder (C96YDB32, SMC Deutschland GmbH), dessen Position durch einen elektropneumatischen Druckregler

eingestellt wird (ITV1030, SMC Deutschland GmbH), übertragen. Der durch die Auslenkung des Tänzers verursachte Hub des Pneumatikzylinders wird mithilfe eines Wegsensors (D-MP100B, SMC Deutschland GmbH) gemessen. Zur Beschichtung im Fixed-Gap- sowie Tensioned-Web-Verfahren besitzt die Anlage zwei identische Schlitzdüsenstationen. Zur Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren ist eine der Beschichtungsstationen in 8-Uhr-Position (vgl. Development Coater Kapitel 3.2.1) gegen eine hartverchromte Hochpräzisionswalze ($d_{Walze} = 350$ mm, R_{max} von 0,1–0,2 µm) (Derichs GmbH, a) positioniert. Die Hochpräzisionswalze ist bis 75°C temperierbar. Zur Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ist eine der Beschichtungsstationen in 6-Uhr-Position (vgl. Abbildung 3.7) gegen das gespannte Substrat positioniert. Mithilfe von digitalen Präzisionsmesstastern (DK812SBR5, Magnescale Co. Ltd., Japan) wird der Abstand zwischen den Schlitzdüsen und dem Substrat präzise eingestellt. Der Anstellwinkel α der Schlitzdüsen ist von -5° (divergierend) bis 5° (konvergierend) einstellbar. Die Schlitzdüsenposition kann quer zur Bandrichtung verändert werden, um die Position der oberen und unteren Beschichtung im Falle einer simultan beidseitigen Beschichtung auszugleichen. In die Anlage wurde die in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellte Inline-Messtechnik zur Charakterisierung und Dokumentation der erzeugten Beschichtungen integriert. Zudem wurde für die Versuche das Fördersystem 1 (s. Kapitel 3.2.5) eingesetzt.

Das in Kapitel 3.2.1 vorgestellte Kamerasystem wurde zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens der Flüssigkeitsbrücke im Spalt zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat in die Anlage integriert (s. Anhang Abbildung 8.26).

3.2.4 Schlitzdüsen

Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen der einzelnen experimentellen Untersuchungen an die Schlitzdüse, wie bspw. unterschiedliche Fluid-eigenschaften von Elektroden- und Primer-Slurries, wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Schlitzdüsen eingesetzt. Die Schlitzdüsen besitzen jeweils zwei

Kavitäten. Die Schlitzweiten l_{shim} und die Austrittsbreiten b_{width} können mit Abstandsfolien (Engl. Shim) aus PET oder Edelstahl definiert eingestellt werden. Die Länge der Downstream-Lippe l_D und der Upstream-Lippe l_U sowie die Schlitzlängen $h_{slot,1}$ und $h_{slot,2}$ sind für die eingesetzte Düse jeweils konstant. Der Aufbau der Schlitzdüsen in der Seitenansicht ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt.

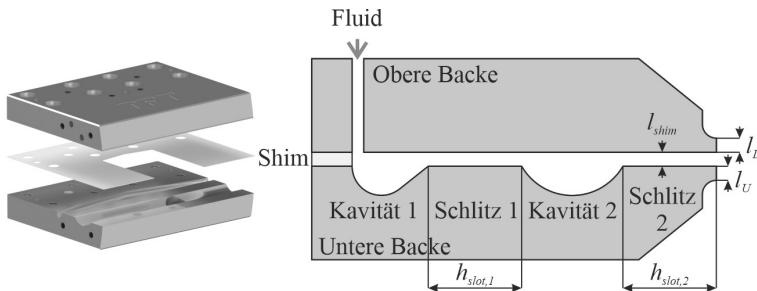


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der eingesetzten Schlitzdüsen in der Seitenansicht.

Zur Untersuchung der Prozessstabilität und der Randgeometrie bei der Einzellagenbeschichtung von Elektroden wurde die bereits in Vorgängerarbeiten etablierte Schlitzdüse LIB 60 eingesetzt. Die Versuchsreihen im Tensioned-Web-Verfahren wurden mit der Tensioned-Web-Schlitzdüse LIB TW (TSE Troller AG, Schweiz) durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit dem Hersteller für diese Anwendung ausgelegt wurde. Diese Schlitzdüse besitzt eine mit dem Radius r_U abgerundete Upstream-Lippe, um Bandrisse des Substrates bei Kontakt mit der Schlitzdüse zu verhindern. Für die Untersuchungen der Prozessstabilität bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen wurde die Schlitzdüse LIB 150, deren Lippen und Kavitäten in einer Vorgängerarbeit speziell für niederviskose Fluide ausgelegt wurden, eingesetzt.^[45] Die Maße der eingesetzten Schlitzdüsen sind in Tabelle 3.13 dargestellt.

Tabelle 3.13: Maße der eingesetzten Schlitzdüsen.

Maß / mm	LIB 60	LIB 150 ^[45]	LIB TW
$h_{slot,1}$	25	15	19
$h_{slot,2}$	25	15	18
l_D	1	0,5	2
l_U	1	0,5	10
l_{shim}	0,5	0,2	0,5
b_{width}	50 oder 60	150	60
r_u	-	-	70

3.2.5 Systeme zur Fluidförderung

Die Untersuchungen der herkömmlichen Schlitzdüsenbeschichtung und der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung stellen unterschiedliche Anforderungen wie bspw. Fluiddrücke oder Volumenströme an das Fluidfördersystem. Daher wurden für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Fördersysteme eingesetzt.

Fördersystem 1: Hochpräzisionsspritzenpumpe

Bei der Schlitzdüsenbeschichtung erfolgte die Zufuhr der Modellfluide und der Anoden-Slurrys über eine Hochpräzisionsspritzenpumpe (neMESYS, Cetoni GmbH) in die Schlitzdüse (s. Abbildung 3.10).

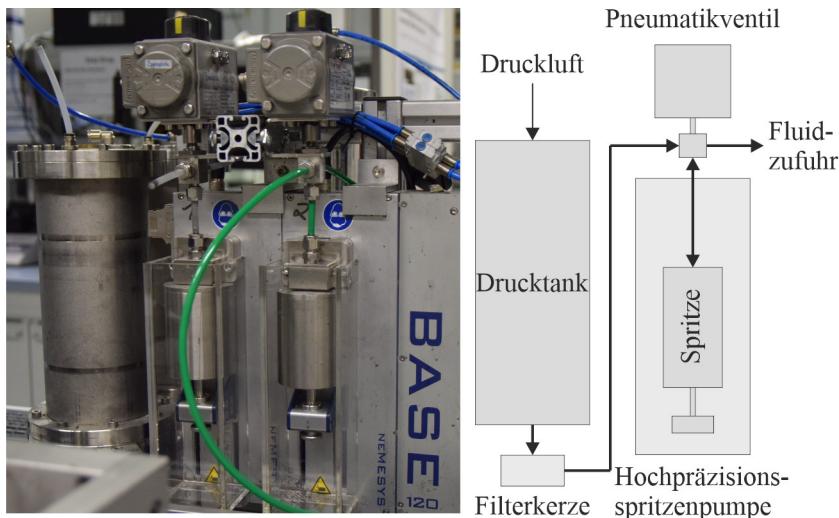


Abbildung 3.10: Foto der Hochpräzisionsspritzenpumpe mit Drucktank und zwei Spritzenmodulen (links). Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Hochpräzisionsspritzenpumpe (rechts).

Die Hochpräzisionsspritzenpumpe kann durch automatisches Umschalten von Pneumatikventilen aus einem angeschlossenen Drucktank mit einem max. Systemdruck von 6 bar befüllt werden und anschließend fördern. Die Fluide werden durch Anschließen einer Vakumsaugdüse, die im Drucktank einen Unterdruck erzeugt, entgast. Der Volumenstrom kann pulsationsfrei zwischen $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ und 800 ml min^{-1} eingestellt werden. Mögliche Agglomerate in der Größenordnung der eingesetzten Schlitzweiten ($l_{shim} = 500 \mu\text{m}$, s. Kapitel 3.2.4) sowie der Spaltabstände zwischen der Schlitzdüse und des Substrates (zwischen $180 \mu\text{m}$ und $420 \mu\text{m}$) können durch ein Inline-Filtersystem mit Tiefenfilterkerzen der Maschenweite $100 \mu\text{m}$ (025L-HCB-10H-E0, HCB, adfiltec GmbH) aus dem Fluid herausgefiltert werden. Das Fördersystem 1 ist mit allen Versuchsaufbauten (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) kompatibel.

Fördersystem 2: Drucktank mit Nadelventil

Mit dem Fördersystem 2 können sehr hohe, kontinuierliche Volumenströme für hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten präzise eingestellt werden. Die Zufuhr der Primer-Modellfluide erfolgt aus einem Drucktank mit einer Inline-Tiefenfilterkerze der Maschenweite 100 µm (025L-HCB-10H-E0, HCB, adfiltec GmbH) und einem max. Systemdruck von 6 bar durch ein präzises Nadelventil in die Schlitzdüse. Das Nadelventil ersetzt im Vergleich mit dem Fördersystem 1 den Aufbau mit Hochpräzisionsspritzenpumpe und Pneumatikventil (vgl. Abbildung 3.10). Anders als beim Einsatz der Spritzenpumpe im Fördersystem muss die resultierende Nassfilmdicke allerdings durch manuelles Einstellen des Nadelventils justiert werden.

4 Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren

In folgendem Kapitel werden die spezifischen Grundlagen und der aktuelle Stand der Technik der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren dargestellt. Hierbei wird ein direkter Bezug zu den theoretischen Hintergründen der Prozessstabilität und des Randbildungsmechanismus generiert. Die Einordnung der spezifischen Grundlagen und des aktuellen Stands der Technik ist von zentraler Bedeutung, ein umfassendes Verständnis für den Einfluss der Materialeigenschaften, der Prozessparameter und der Schlitzdüseninnengeometrie auf den Randbildungsmechanismus und die Beschichtungsqualität zu erlangen. Im Anschluss erfolgt die Bewertung der Ergebnisse zur Validierung oder Falsifizierung der in Kapitel 1.3 formulierten Arbeitshypothese A1: Die Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen kann gezielt durch die Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides und der Ableiterfolie (s. Kapitel 4.2.1), die Prozessparameter des Beschichtungsprozesses (s. Kapitel 4.2.3 und Kapitel 5.2.2) und die Schlitzdüseninnengeometrie (s. Kapitel 4.2.4) beeinflusst werden.

4.1 Motivation, Anforderungen und Stand der Technik

In der Elektrodenproduktion ist die Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren aufgrund ihrer Skalierbarkeit und ihrer hohen Genauigkeit Stand der Technik.^[18,35,37,40,71,84] Der fest eingestellte Beschichtungsspalt sorgt bei konstanten Materialeigenschaften und Prozessparametern für konstante Strömungsbedingungen, die eine theoretische Betrachtung des Schlitzdüsenprozesses vereinfachen. In Bezug auf die Strömungsdynamik ist die Schlitzdüsenbeschichtung in der Literatur in theoretischen Modellen sehr gut beschrieben.^[39,40,45,59,85–90] Im Beschichtungsprozess treten jedoch material-

und prozesstechnische Änderungen auf, die zu Störungen und Abweichungen des Prozessfensters und der Beschichtungsqualität führen.^[40,70,85,86,91] Der Einfluss von Materialeigenschaften und Prozessparametern auf die Beschichtungsstabilität und die Ausbildung von Randüberhöhungen bei der Schlitzdüsenbeschichtung von Batterieelektroden ist in der Literatur nicht vollständig beschrieben. Im Hinblick auf die Reduktion des Prozessausschusses bei der Elektrodenbeschichtung ist das Verständnis über die Einflüsse der Prozessparameter und der Materialeigenschaften der eingesetzten Fluide auf die Prozessstabilität sowie die Qualität der Beschichtung von Elektroden von großer Bedeutung.

4.1.1 Prozessstabilität

Die Prozessstabilität ist von der Prozessführung und von verschiedenen Prozessparametern abhängig. Die Prozessführung wird durch die Grenzen des Beschichtungsprozesses aus hydrodynamischer Sicht limitiert. Die Prozessparameter werden auf den Anstellwinkel und die Innengeometrie der Schlitzdüse begrenzt. Neben der Prozessführung und den Prozessparametern ist der Beschichtungsprozess zudem von den Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides abhängig.

Analytische Betrachtung des Beschichtungsprozesses

Zwei relevante Grenzen ergeben aus hydrodynamischer Sicht das stabile Prozessfenster einer Schlitzdüsenbeschichtung, das sog. Beschichtungsfenster. Innerhalb des Beschichtungsfensters ist eine stabile Beschichtung möglich. Aus der Literatur ist bekannt, dass zur Prognose der Prozessgrenzen eine eindimensionale Betrachtung der Druckdifferenz im Beschichtungsspalt hergeleitet werden kann.^[40,45,86,92,93] In Abbildung 4.1 sind die einzelnen Druckdifferenzen Δp_i dargestellt.

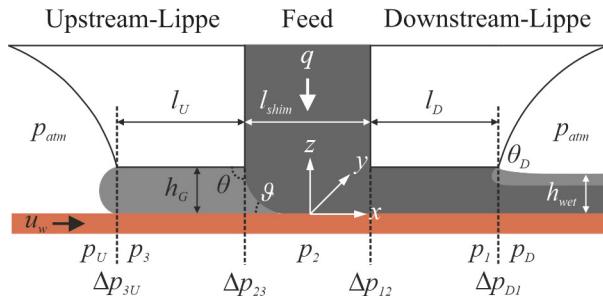


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer Schlitzdüse mit den relevanten Prozessgrößen sowie den einzelnen Druckdifferenzen Δp in der Seitenansicht. Der Feed bzw. das Fluid wird mit dem spezifischen Volumenstrom q durch den Schlitz l_{shim} der Düse zwischen den beiden Düsenlippen (Upstream- und Downstream-Lippe) in den Beschichtungsspalt h_G gefördert, wo sich eine Flüssigkeitsbrücke zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat ausbildet. Das Fluid benetzt dabei das mit der Geschwindigkeit u_w bewegte Substrat mit dem dynamischen Kontaktwinkel ϑ und die Düsenlippen mit den statischen Kontaktwinkeln θ und θ_D . Nach Verlassen des Beschichtungsspals erreicht das Fluid nach kurzer Strecke die Nassfilmhöhe h_{wet} .

Die Summe der einzelnen Druckdifferenzen Δp_i aus (4.1) ergeben die Gesamtdruckdifferenz Δp_{DU} im Beschichtungsspalt. Diese muss bei Umgebungsdruck auf beiden Seiten p_{atm} null ergeben (s. (4.1)). Dabei ist Δp_{3U} die Druckdifferenz am Upstream-Meniskus, Δp_{23} die Druckdifferenz unterhalb der Upstream-Lippe, Δp_{12} die Druckdifferenz unterhalb der Downstream-Lippe und Δp_{D1} die Druckdifferenz am Downstream-Meniskus.

$$\Delta p_{DU} = \Delta p_{3U} + \Delta p_{23} + \Delta p_{12} + \Delta p_{D1} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.1)$$

Die untere Prozessgrenze ist bei negativer Druckdifferenz am Upstream-Meniskus Δp_{3U} gegeben, wodurch Luft in die Beschichtung eingetragen wird (Engl. Air Entrainment). Die Druckdifferenz am Upstream-Meniskus wird bei konstanter Beschichtungsgeschwindigkeit mit sinkendem Fluidvolumenstrom und steigendem Beschichtungsspalt (bspw. durch Schwankungen in der Substratdicke) verringert. Defekte in der Beschichtung zeichnen sich durch

fluidfreie Löcher (Engl. Pinhole) oder Längsstreifen in Beschichtungsrichtung, die bis auf das Substrat dringen (Engl. Rivulets), aus (s. Abbildung 4.2 b).^[30,40,70,94,95]

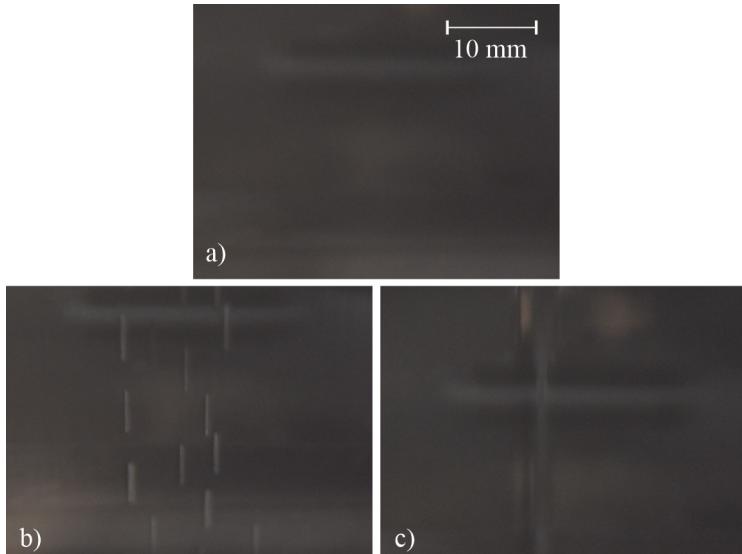


Abbildung 4.2: a) defektfreie Beschichtung, b) eingetragene Luftblasen durch den Defektmechanismus Air Entrainment und c) Längsstreifen aufgrund einer inhomogenen Querverteilung des Fluides auf dem Substrat durch den Mechanismus Swelling bei der Einzellagenbeschichtung der Elektroden im Fixed-Gap-Verfahren.

Neben dem Air Entrainment wird die untere Prozessgrenze (Upstream-Seite) durch einen weiteren Mechanismus, das sog. Low-Flow-Limit (LFL), limitiert. Dies ist durch die Zusammenhänge des Viskokapillarmodells (Engl. Visco-Capillary Model, VCM) nach Higgins und Scriven gegeben.^[86] Das VCM beschreibt die Wölbung des Downstream-Meniskus der Flüssigkeitsbrücke in Abhängigkeit der Materialeigenschaften und der Prozessparameter. Wölbt sich der Downstream-Meniskus zu stark in die Flüssigkeitsbrücke hinein (s.

Abbildung 4.1), wird das LFL erreicht und der Meniskus wird instabil. Der Radius des Downstream-Meniskus sinkt bei konstanter Beschichtungsgeschwindigkeit mit sinkendem Fluidvolumenstrom und steigendem Beschichtungsspalt. Das LFL kann sich durch Längsstreifen in Beschichtungsrichtung äußern, die sich auf der Oberfläche der Beschichtung befinden (Engl. Ribbing) oder von der Oberfläche der Beschichtung bis zum Substrat vordringen (Engl. Rivulets). In einer Vorgängerarbeit konnte gezeigt werden, dass das Low-Flow-Limit für Elektrodenbeschichtungen nicht relevant ist, da das Viskokapillarmodell (VCM) für viskose, scherverdünnende Fluide und Kapillarzahlen von $Ca > 1$ nur beschränkt gültig ist.^[40] Eine detaillierte Herleitung des Mechanismus des Low-Flow-Limit und die Defektbilder werden in Kapitel 6.2 gezeigt. Die obere Prozessgrenze der Schlitzdüsenbeschichtung entsteht bei zu großer Druckdifferenz am Upstream-Meniskus Δp_{3U} , wodurch das Fluid entgegen der Beschichtungsrichtung aus dem Spalt zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat ausgetragen wird (Engl. Swelling). Die Druckdifferenz am Upstream-Meniskus wird bei konstanter Beschichtungsgeschwindigkeit mit abnehmendem Beschichtungsspalt (bspw. durch Schwankungen in der Substratdicke) und mit steigendem Fluidvolumenstrom erhöht. Der Defektmechanismus Swelling wird durch eine inhomogene Querverteilung der Beschichtung auf dem Substrat sichtbar (s. Abbildung 4.2 c).^[40,45,70,86,90,92,95,96] Das Beschichtungsfenster wird somit durch die unteren Prozessgrenzen Air Entrainment und Low-Flow-Limit sowie die obere Prozessgrenze Swelling eingegrenzt. Die in dieser Arbeit beobachteten Beschichtungsdefekte stimmen mit den Beschreibungen in der Literatur überein.

Die Prozessstabilität der Schlitzdüsenbeschichtung kann neben den strömungsdynamischen Effekten durch die Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides, den Anstellwinkel (s. Abbildung 4.4 und Abbildung 4.24) und die Innengeometrie der Schlitzdüse (s. Abbildung 4.5 und Anhang Abbildung 8.17) beeinflusst werden. Eine Abweichung des Anstellwinkels von einer senkrechten Positionierung der Schlitzdüse zur Substratoberfläche beeinflusst den Abstand zwischen der Upstream- und der Downstream-Lippe der Schlitzdüse und damit die Druckverteilung in der Flüssigkeitsbrücke.^[46,97]

^{99]} Die Innengeometrie der Schlitzdüse beeinflusst die Geschwindigkeitsverteilung der Strömung am Austritt der Schlitzdüse und damit ebenfalls die Druckverteilung in der Flüssigkeitsbrücke.^[100]

Die Kapillarzahl Ca ist das Verhältnis der viskosen Kräfte zu den Oberflächenspannungskräften. Die viskosen Kräfte bilden dabei das Produkt aus der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w und der Viskosität η . Die Oberflächenspannung σ ist ein Maß für die Oberflächenspannungskräfte.

$$Ca = \frac{\eta u_w}{\sigma} \quad (4.2)$$

Für scherverdünnende Fluide wie Elektroden-Slurries wird die Kapillarzahl (4.2) in Abhängigkeit der Viskosität η mit der Approximation einer Couette-Strömung durch den Power-Law-Ansatz (2.4) wie folgt korrigiert:^[94,101]

$$Ca = \kappa \frac{u_w^n}{\sigma h_G^{(n-1)}} \quad (4.3)$$

Die Viskosität ist hierbei durch den Power-Law-Ansatz (2.4) beschrieben. Dabei wird der druckgetriebene Anteil der Strömung im Beschichtungsspalt (Hagen-Poiseuille-Strömung) vernachlässigt. Das Geschwindigkeitsfeld wird auf diese Weise mit einer Couette-Strömung vereinfacht und die Scherrate im Beschichtungsspalt (2.2) kann somit analytisch berechnet werden. Der Beschichtungsspalt h_G zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat wird in dimensionsloser Form G^* als Höhenverhältnis des Beschichtungsspalts und der Nassfilmhöhe h_{wet} dargestellt.

$$G^* = \frac{h_G}{h_{wet}} \quad (4.4)$$

Die Summe der einzelnen Druckdifferenzen Δp_i aus Abbildung 4.1 (s. Kapitel 4.1.1) ergibt die Gesamtdruckdifferenz Δp_{DU} im Beschichtungsspalt. Die Druckdifferenz am Downstream-Meniskus Δp_{DI} der Schlitzdüse ist durch die Beziehungen von Landau und Levich^[87] und Ruschak^[89] gegeben.

$$\Delta p_{D1} = 1,34 \text{ Ca}^{\frac{2}{3}} \frac{\sigma}{h_{wet}} \quad (4.5)$$

Unterhalb der Downstream-Lippe der Schlitzdüse bildet sich innerhalb der Flüssigkeitsbrücke eine Überlagerung einer druckgetriebenen Poisseuille-Strömung und einer durch die Substratbewegung entstehenden Couette-Strömung aus. Für die Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes im Beschichtungsspalt muss für scherverdünnde Fluide an dieser Stelle die scherratenabhängige Viskosität durch z. B. einen Power-Law-Ansatz (2.4) berücksichtigt werden. Tsuda berechnete die Geschwindigkeitsfelder unterhalb der Upstream- sowie Downstream-Lippe numerisch.^[94] Lee et al. leiteten 1D-Gleichungen zur analytischen Berechnung der Druckdifferenzen unterhalb der Upstream- und Downstream-Lippe her (s. (4.6), (4.7) und (4.10)).^[91] Aufgrund der unterschiedlichen Strömungszustände am Downstream-Meniskus muss eine Fallunterscheidung durchgeführt werden.^[94] Die möglichen Strömungszustände im Beschichtungsspalt sind im Anhang in Abbildung 8.11 dargestellt. Der spezifische Nettovolumenstrom unterhalb der Downstream-Lippe (l_D entspricht der Länge der Downstream-Lippe) muss dem spezifischen Volumenstrom des Nassfilms $q = h_{wet} u_w$ entsprechen. Die Druckdifferenz unterhalb der Downstream-Lippe ist von der x -Koordinate abhängig. Wird der Anstellwinkel der Schlitzdüse ungleich null, ist der Beschichtungsspalt $h_G(x)$ ebenfalls von der x -Koordinate abhängig.

Für den Fall $h_{wet} > \frac{h_G}{2}$:

$$\frac{dp}{dx} = -\kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(2h_{wet} - h_G)^n}{h_G(x)^{(2n+1)}} u_w^n \quad (4.6)$$

Für den Fall $h_{wet} < \frac{h_G}{2}$:

$$\frac{dp}{dx} = \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(h_G - 2h_{wet})^n}{h_G(x)^{(2n+1)}} u_w^n \quad (4.7)$$

Für die beiden Fälle gelten für einen Beschichtungsspalt ohne Anstellwinkel:

Für den Fall $h_{wet} > \frac{h_G}{2}$:

$$\Delta p_{12} = -l_D \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(2h_{wet} - h_G)^n}{h_G^{(2n+1)}} u_w^n \quad (4.8)$$

Für den Fall $h_{wet} < \frac{h_G}{2}$:

$$\Delta p_{12} = l_D \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(h_G - 2h_{wet})^n}{h_G^{(2n+1)}} u_w^n \quad (4.9)$$

Der spezifische Nettovolumenstrom unterhalb der Upstream-Lippe (l_U entspricht der Länge der Upstream-Lippe) muss null ergeben. Die Druckdifferenz unterhalb der Upstream-Lippe und der Beschichtungsspalt $h_G(x)$ (bei einem Anstellwinkel ungleich null) sind von der x -Koordinate abhängig (vgl. (4.6) und (4.7)).

$$\frac{dp}{dx} = \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{1}{h_G(x)^{(n+1)}} u_w^n \quad (4.10)$$

Für die Druckdifferenz unterhalb des Upstream-Meniskus für einen Beschichtungsspalt ohne Anstellwinkel gilt daher:

$$\Delta p_{23} = l_U \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{1}{h_G^{(n+1)}} u_w^n \quad (4.11)$$

Die Druckdifferenz des Upstream-Meniskus zur Umgebung Δp_{3U} kann durch die Young-Laplace-Gleichung und die Annahme eines kreisbogenförmigen Upstream-Meniskus in Abhängigkeit des statischen Kontaktwinkels θ und des dynamischen Kontaktwinkels ϑ approximiert werden.^[86] Die Beziehung kann nach Dongari et al. weiter vereinfacht werden, sodass die Druckdifferenz am Upstream-Meniskus nur noch eine Funktion der Oberflächenspannung und des Beschichtungsspalts ist.^[93] Schmitt konnte die Gültigkeit der Approximation nach Dongari et al. für Elektroden-Slurries zeigen.^[40]

$$\Delta p_{3U} = \pm \frac{\sigma}{h_G} (\cos \vartheta + \cos \theta) \approx \pm \frac{2\sigma}{h_G} \quad (4.12)$$

Der dynamische Kontaktwinkel ϑ kann über folgende empirische Beziehung bestimmt werden.^[70,96]

$$\vartheta = 73 u_w^{0.22} \eta^{0.18} \sigma^{0.11} \quad (4.13)$$

Werden die einzelnen Druckdifferenzen in die Gesamtbilanz (4.1) eingesetzt, können die Gleichungen für Air Entrainment (4.14) und (4.15) sowie für Swelling (4.16) und (4.17) implizit aufgestellt werden. Für die bekannten Materialeigenschaften sowie Prozessgrößen kann die minimale bzw. maximale Nassfilmhöhe durch das Lösen der Gesamtbilanz (4.1) iterativ berechnet werden.

Air Entrainment

Für den Fall $h_{wet} > \frac{h_G}{2}$:

$$\begin{aligned} \Delta p_{DU} &= 1,34 \left(\frac{\kappa u_w^n}{\sigma h_G^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\sigma}{h_{wet}} \\ &- l_D \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(2h_{wet} - h_G)^n}{h_G^{(2n+1)}} u_w^n - \frac{2\sigma}{h_G} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Für den Fall $h_{wet} < \frac{h_G}{2}$:

$$\begin{aligned} \Delta p_{DU} &= 1,34 \left(\frac{\kappa u_w^n}{\sigma h_G^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\sigma}{h_{wet}} \\ &+ l_D \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(h_G - 2h_{wet})^n}{h_G^{(2n+1)}} u_w^n - \frac{2\sigma}{h_G} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Swelling

Für den Fall $h_{wet} > \frac{h_G}{2}$:

$$\Delta p_{DU} = 1,34 \left(\frac{\kappa u_w^n}{\sigma h_G^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\sigma}{h_{wet}} - l_D \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(2h_{wet} - h_G)^n}{h_G^{(2n+1)}} u_w^n + l_U \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{1}{h_G^{(n+1)}} u_w^n + \frac{2\sigma}{h_G} \quad (4.16)$$

Für den Fall $h_{wet} < \frac{h_G}{2}$:

$$\Delta p_{DU} = 1,34 \left(\frac{\kappa u_w^n}{\sigma h_G^{(n-1)}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\sigma}{h_{wet}} + l_D \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{(h_G - 2h_{wet})^n}{h_G^{(2n+1)}} u_w^n + l_U \kappa \left(\frac{(n+1)(2n+1)}{n} \right)^n \frac{1}{h_G^{(n+1)}} u_w^n + \frac{2\sigma}{h_G} \quad (4.17)$$

Für prozessrelevante Beschichtungsgeschwindigkeiten in der Elektrodenproduktion ($u_w > 20 \text{ m min}^{-1}$)^[45] und eine hohe Viskosität des Beschichtungsfluides wird bei Umgebungsbedingungen ($\Delta p_{DU} = 0$) der Druckverlust auf der Downstream-Seite des Beschichtungsspalts (Δp_{D2}) dominant. Dabei wird angenommen, dass die Flüssigkeitsbrücke eines viskosen Fluides nur von der Höhe des Beschichtungsspalts unterhalb der Downstream-Lippe abhängt und von der Kapillarzahl unabhängig ist.^[95] Die Terme der Druckdifferenzen p_{D1} , p_{23} und p_{3U} werden mit dieser Annahme vernachlässigt. Damit kann die minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ für das Air Entrainment zusammen mit (4.1) und (4.8) bzw. (4.9) bei hinreichend hoher

Beschichtungsgeschwindigkeit mit einer vereinfachten Form (4.18) berechnet werden.

$$h_{wet,min} = \frac{h_G}{2} \quad (4.18)$$

Das Beschichtungsfenster, das aus dem unteren Limit (Air Entrainment und Low-Flow-Limit) und dem oberen Limit (Swelling) besteht, ist in Abbildung 4.3 exemplarisch dargestellt.

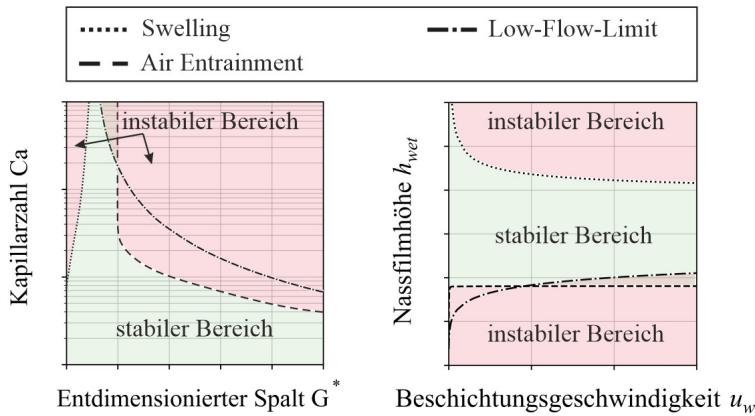


Abbildung 4.3: Exemplarische Darstellung des Beschichtungsfensters für die Einzellagenbeschichtung mit einer Schlitzdüse in entdimensionierter ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts). Die Defektbilder, die in den instabilen Bereichen beobachtet werden, sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Der stabile Bereich des Beschichtungsfensters (grün) wird durch die genannten Prozessgrenzen limitiert. Sinkt die Nassfilmhöhe unter die berechnete minimale Nassfilmhöhe ($h_{wet} < h_{wet,min}$ bzw. $G^* > G^*_{max}$), die durch das Air Entrainment oder das Low-Flow-Limit gegeben ist, wird die Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt instabil und es bilden sich die beschriebenen Defektbilder aus (s. Abbildung 4.2). Das Low-Flow-Limit ist

exemplarisch eingezeichnet. In einer Vorgängerarbeit konnte gezeigt werden, dass das Low-Flow-Limit für Elektrodenbeschichtungen nicht relevant ist, da das Viskokapillarmodell (VCM) für viskose, scherverdünnde Fluide und Kapillarzahlen von $\text{Ca} > 1$ nur beschränkt gültig ist.^[40] Aus weiteren Arbeiten ist bekannt, dass das VCM für scherverdünnde Fluide und für $\text{Ca} < 1$ Abweichungen von den untersuchten Prozessgrenzen zeigt.^[88,102,103] Das Air Entrainment wird bei hinreichend hoher Beschichtungsgeschwindigkeit für viskose Fluide durch die Druckdifferenz im Spalt auf der Downstream-Seite nach Gleichung (4.8) bzw. (4.9) und somit durch einen dimensionslosen Spalt von $G^* = 2$ limitiert (4.18) und ist von der Kapillarzahl unabhängig (s. Abbildung 4.3, links).^[95] Diehm konnte in theoretischen Berechnungen zeigen, dass die minimale Nassfilmhöhe sowohl für das Low-Flow-Limit als auch für das Air Entrainment mit steigendem Fließindex und steigendem Konsistenzfaktor (vgl. (2.4)) zu höheren Werten verschoben wird.^[45]

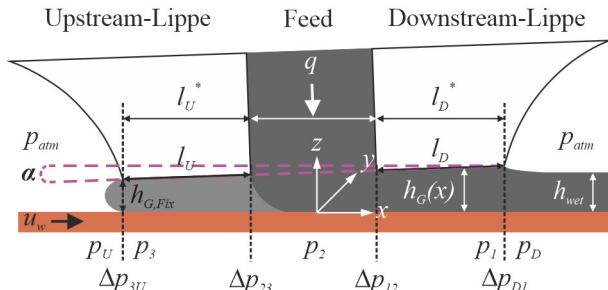
Steigt die Nassfilmhöhe über die berechnete maximale Nassfilmhöhe ($h_{\text{wet}} > h_{\text{wet,max}}$ bzw. $G^* < G^*_{\text{min}}$), die durch das Swelling limitiert ist, wird die Beschichtung ebenfalls instabil und das Fluid wird entgegen der Beschichtungsrichtung aus dem Spalt ausgetragen. Das Swelling spielt für eine senkrechte Anstellung der Schlitzdüse ($\alpha = 0^\circ$) eine untergeordnete Rolle, da bereits bei geringeren Nassfilmhöhen ($h_{\text{wet}} < h_{\text{wet,max}}$) Defekte auftreten können. So können bereits bei einer Nassfilmhöhe von $h_{\text{wet}} \approx h_G$ ($G^* \approx 1$) die Kanten der Upstream- oder Downstream-Lippe benetzt werden. Dies kann analog zum Swelling zu Streifen in und quer zur Beschichtungsrichtung führen.^[96,104]

Zudem ist aus der Literatur bekannt, dass eine Erhöhung der Oberflächenspannung eine Erhöhung des Druckverlustes am Upstream- und am Downstream-Meniskus zur Folge hat. Daraus resultieren eine Reduzierung der minimalen Nassfilmhöhe und eine Erhöhung der maximalen Nassfilmhöhe (Swelling). Das Beschichtungsfenster, in dem eine stabile Beschichtung möglich ist, wird dadurch vergrößert. Dies gilt insbesondere bei niedrigen Beschichtungsgeschwindigkeiten für das Low-Flow-Limit und das Air Entrainment.^[40,59,90,91]

Einfluss des Anstellwinkels auf das Beschichtungsfenster

Eine Änderung des Anstellwinkels bewirkt eine Änderung der Druckverhältnisse in der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt, die die Prozessstabilität beeinflussen.^[97,98] In Abbildung 4.4 ist die Seitenansicht einer Schlitzdüse für einen a) divergierenden Anstellwinkel $\alpha < 0^\circ$ und einen b) konvergierenden Anstellwinkel $\alpha > 0^\circ$ schematisch dargestellt. Ein Anstellwinkel von $\alpha = 0^\circ$ entspricht einer senkrechten Anstellung der Schlitzdüse zum Substrat (vgl. Abbildung 4.1).

a) Divergierender Anstellwinkel $\alpha < 0^\circ$



b) Konvergierender Anstellwinkel $\alpha > 0^\circ$

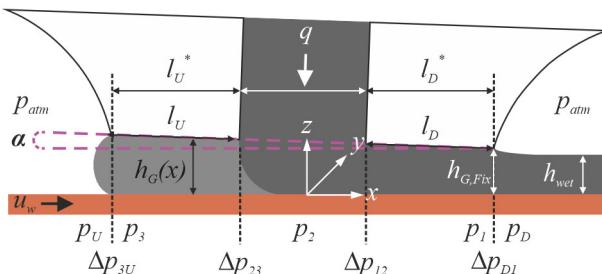


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Seitenansicht einer Schlitzdüse mit den relevanten Prozessgrößen sowie den einzelnen Druckdifferenzen Δp_i für einen a) divergierenden Anstellwinkel $\alpha < 0^\circ$ und einen b) konvergierenden Anstellwinkel $\alpha > 0^\circ$. Ein Anstellwinkel von $\alpha = 0^\circ$ entspricht dabei einer senkrechten Anstellung der Schlitzdüse zum Substrat (vgl. Abbildung 4.1).

Das Geschwindigkeitsfeld und der daraus berechnete Druckverlust sind von der Höhe des Beschichtungsspalts und somit vom Anstellwinkel der Schlitzdüse abhängig. Für den Beschichtungsspalt in Abhängigkeit des Anstellwinkels und der x -Koordinate $h_G(x)$ wird definiert:

$$h_G(x) = h_{G,Fix} + \sin \alpha \left(l_x + \frac{l_{shim}}{2} \right) \pm \sin \alpha \left(x + \frac{l_{shim}}{2} \right) \quad (4.19)$$

$h_{G,Fix}$ entspricht dabei dem eingestellten Abstand der Upstream-Kante (divergierender Fall) oder der Downstream-Kante (konvergierender Fall) der Schlitzdüsenlippen und dem Substrat (s. Abbildung 4.4). Je nach Position der x -Koordinate steht l_x für die Länge der Upstream-Lippe l_U oder der Downstream-Lippe l_D der Schlitzdüse. Der letzte Term beschreibt den Anteil des Beschichtungsspalts in Abhängigkeit der x -Koordinate. Das Koordinatensystem befindet sich hierbei im Zentrum des Düsenschlitzes (s. Abbildung 4.4). Für divergierende Anstellwinkel wird dieser Term in positive x -Richtung addiert und in negative x -Richtung subtrahiert. Für konvergierende Anstellwinkel ist dies umgekehrt (vgl. Abbildung 4.4). Zur Lösung der Druckbilanz im Beschichtungsspalt (s. Gleichung (4.1)) wird der vom Anstellwinkel abhängige Beschichtungsspalt $h_G(x)$ in den Einzeldruckdifferenzen (s. Abbildung 4.4) berücksichtigt. Zur Lösung der Druckbilanz müssen die Gleichungen (4.6), (4.7) und (4.10) in Abhängigkeit der Gleichung (4.19) nach x integriert werden. Tsuda zeigte, dass diese Integrale aufgrund einer unbekannten Integrationskonstante, welche aus der Integration der Bewegungsgleichung resultiert, elementar nicht lösbar sind.^[94] Die Druckbilanz wird daher in Abhängigkeit der Integrationskonstanten durch einen im Rahmen dieser Arbeit in Python entwickelten Solver gelöst. Dafür sind folgende Integrationsgrenzen festgelegt (s. Tabelle 4.1):

Tabelle 4.1: Integrationsgrenzen zur Berechnung der vom Anstellwinkel und der x -Koordinate abhängigen Druckbilanz im Beschichtungsspalt (s. Abbildung 4.4).

Integrations-grenzen	Δp_{23}	Δp_{12}
Untere Grenze	$0,5 l_{shim}^* = 0,5 l_{shim} \cos(\alpha)$	$0,5 l_{shim}^* = 0,5 l_{shim} \cos(\alpha)$
Obere Grenze	$l_U^* = l_U \cos(\alpha)$	$l_D^* = l_D \cos(\alpha)$

Lee et al. zeigten in Simulationen für newtonsche Fluide, dass sich der Upstream-Meniskus für steigende divergierende Anstellwinkel ($\alpha < 0^\circ$) bei sonst konstanten Prozesseinstellungen in Beschichtungsrichtung (x -Richtung) zur Innenkante der Upstream-Lippe bewegt. Der Druck am Upstream-Meniskus sinkt, wodurch Air Entrainment begünstigt wird. Für steigende konvergierende Anstellwinkel ($\alpha > 0^\circ$) bei sonst konstanten Prozesseinstellungen wandert der Upstream-Meniskus entgegen der Beschichtungsrichtung (negative x -Richtung) zur Außenkante der Upstream-Lippe. Der Druck am Upstream-Meniskus steigt, wodurch Swelling begünstigt wird. Für sehr große konvergierende Anstellwinkel können direkt unterhalb der Upstream-Lippe Wirbel in der Flüssigkeitsbrücke entstehen, die zu Längsstreifen in der Beschichtung führen können. Dies wurde insbesondere für konvergierende Anstellwinkel von $\alpha > 3^\circ$ bei der Verwendung einer Vakuumbox beobachtet.^[97,98]

In der Literatur fehlen für scherverdünnde Elektroden-Slurries Untersuchungen zu Beschichtungsfenstern in Abhängigkeit des Anstellwinkels. Bei scherverdünnenden Fluiden beeinflusst eine Änderung des Anstellwinkels das Viskositätsverhalten des Fluides (s. Gleichungen (2.2) und (8.3)). Wie in der Literatur beschrieben, ist zu erwarten, dass eine Änderung des Anstellwinkels die Prozessstabilität der Schlitzdüsenbeschichtung beeinflusst (Gleichungen (4.6), (4.7) und (4.10)). Die Auswirkung auf die Prozessstabilität muss für die Anpassung des Anstellwinkels zur Optimierung der Randgeometrie berücksichtigt werden.

Einfluss der Shim-Geometrie auf das Beschichtungsfenster

Eine Anpassung der Innengeometrie der Schlitzdüse durch sog. Shims (Abstandsfolien) beeinflusst die Fluidverteilung im Schlitz und damit die Druckverteilung im Beschichtungsspalt. Der Shim kann im Bereich des Fluidauslasses modifiziert werden, wodurch sich die Austrittsgeschwindigkeit über den Querschnitt des Austrittsschlitzes ändert. Diese Änderung der Austrittsgeschwindigkeit beeinflusst die Stabilität der Schlitzdüsenbeschichtung.^[100,105] In Abbildung 4.5 ist ein exemplarischer Shim innerhalb einer Schlitzdüse (links) und dessen Draufsicht (rechts) dargestellt. Der Shim ist in eine a) rechteckige Form (linke Shim-Hälfte) und eine b) divergierende Form (rechte Shim-Hälfte) aufgeteilt. In Abbildung 4.5 (unten) sind weitere mögliche Shim-Geometrien dargestellt.

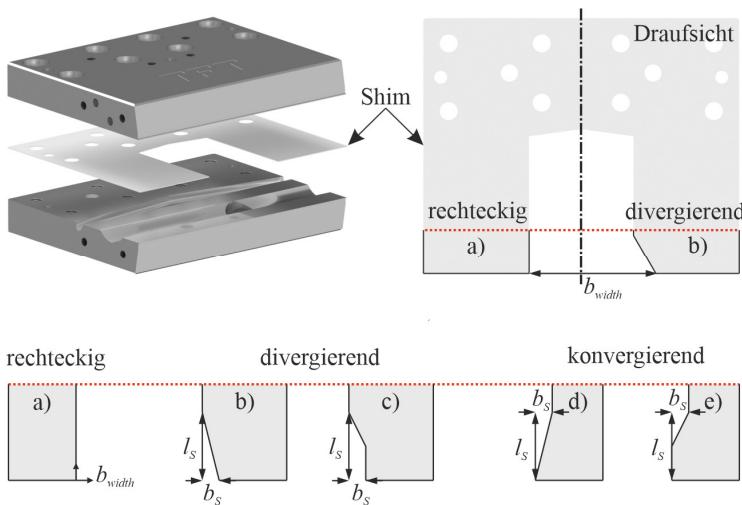


Abbildung 4.5: Darstellung eines Shim innerhalb einer Schlitzdüse (links) und dessen Draufsicht (rechts). Die linke Shim-Hälfte zeigt exemplarisch eine a) rechteckige Form. Die rechte Shim-Hälfte zeigt exemplarisch eine b) divergierende Form mit der Fasenlänge l_s und der Fasenbreite b_s . Des Weiteren sind eine c) divergierende Form und zwei d) und e) konvergierende Formen dargestellt (unten).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die stufenlose divergierende Shim-Geometrie b) definiert. Bei einer divergierenden Form nimmt die Austrittsbreite b_{width} in Richtung des Düsenauslasses zu.

In der Arbeit von Han et al. wurden die divergierende Geometrie c) und die konvergierenden Geometrien d) und e) für eine Untersuchung der Austrittsgeschwindigkeit im Randbereich des Shim definiert. Bei einer konvergierenden Form nimmt die Austrittsbreite b_{width} in Richtung des Düsenauslasses ab. Die dabei untersuchten Shim-Geometrien weisen eine Fasenlänge von $l_S = 10$ mm und eine Fasenbreite von $b_S = 2,5$ mm auf, unterscheiden sich jedoch in ihrer Form. Während die divergierende Shim-Geometrie c) und die konvergierende Shim-Geometrie e) eine Stufenform aufweisen, besitzt die konvergierende Shim-Geometrie d) eine stufenlose Form.^[100]

Han et al. zeigten in ihrer Publikation einen simulativen Vergleich des Einflusses der Shim-Geometrien a), c) und e) (s. Abbildung 4.5) auf die Austrittsgeschwindigkeit des Slurry beim Verlassen der Schlitzdüse.^[100] In Abbildung 4.6 sind die simulierten Austrittsgeschwindigkeiten für beispielhafte Shim-Geometrien und newtonsche Fluide dargestellt. Dabei ist jeweils die Hälfte des Düsenauslasses durch Anwendung der Symmetriebedingung in der Simulation gezeigt. Die Simulation wurde für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 11,2$ m min⁻¹ und einen Volumenstrom von $\dot{V} = 67,2$ ml min⁻¹ durchgeführt. Der Ursprung der x-Achse $b_{width} = 0$ liegt direkt an der Innenkante des Shim, an der die Haftbedingung für das Fluid gilt. Bei einer Austrittsbreite von $b_{width} = 10$ mm befindet sich jeweils die Mitte des Düsenauslasses (Symmetriearchse). Die Austrittsbreite betrug somit $b_{width} = 20$ mm.^[100]

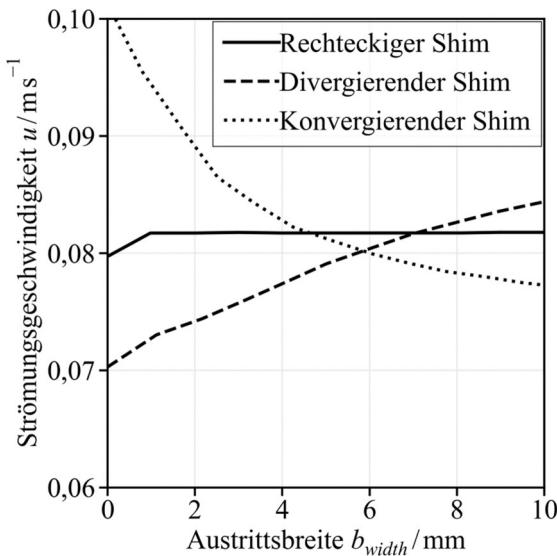


Abbildung 4.6: Strömungsgeschwindigkeit am Austritt aus dem Schlitz der Düse für unterschiedliche Shim-Geometrien (rechteckiger Shim (s. Abbildung 4.5 a), divergierender Shim (s. Abbildung 4.5 c) und konvergierender Shim (s. Abbildung 4.5 e)) in Abhängigkeit der Austrittsbreite. Im dargestellten Diagramm werden die in Han et al. publizierten Daten der Austrittsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Austrittsbreite und der Shim-Geometrie verglichen.^[100]

Die Austrittsgeschwindigkeit des Fluides aus dem Schlitz wird durch die Shim-Geometrie mit der rechteckigen Form kaum beeinflusst. Eine konvergierende Form des Shim (gepunktete Linie) erhöht die Austrittsgeschwindigkeit des Fluides am Seitenbereich des Düsenauslasses (s. Austrittsbreite von 0–4 mm) und damit lokal den Druckverlust im Beschichtungsspalt.^[100,105] Eine divergierende Form des Shim (gestrichelte Linie) reduziert hingegen die Austrittsgeschwindigkeit des Fluides am Seitenbereich des Düsenauslasses (s. Austrittsbreite von 0–7 mm) und lokal den Druckverlust im Beschichtungsspalt.^[100]

Han et al. konnten in experimentellen Untersuchungen mit dem Einsatz eines divergierenden Shim eine Verschiebung des Beschichtungsfensters zu höheren Werten der minimalen Nassfilmhöhe im Vergleich zu einem Shim mit einer rechteckigen Form zeigen. Die Untersuchungen führten sie dabei mit newtonischen Fluiden durch. Beobachtete Beschichtungsdefekte traten insbesondere an den Seitenbereichen der Beschichtungen auf. Für konvergierende Shims konnten sie das Gegenteil zeigen.^[100]

Jin et al. zeigten neben der Abhängigkeit der Austrittsströmung von der eingesetzten Shim-Geometrie eine Abhängigkeit der Austrittsströmung vom Fließindex scherverdünnender Beschichtungsfluide. Ein sinkender Fließindex, d. h. eine Zunahme der Scherverdünnung des Beschichtungsfluides, beeinflusst die Homogenität des Strömungsprofils am Schlitzdüsenauslass negativ. Mit dem Einsatz einer optimierten Shim-Geometrie konnten sie eine Verbesserung der Homogenität des Strömungsprofils erreichen.^[105]

4.1.2 Beschichtungsqualität und Randgeometrie

Eine große Herausforderung bei der Herstellung von Batterieelektroden sind Randüberhöhungen, die während des Beschichtungsschrittes an den Seitenrändern der Elektrodenbeschichtung entstehen können. Diese Randüberhöhungen beeinflussen die nachfolgenden Prozessschritte. Beispielsweise akkumulieren sie sich in Beschichtungsanlagen beim Aufwickeln des Elektroden-Coils über mehrere Lagen und können zu Defekten und Rissen der Ableiterfolie und der Elektrode führen. Des Weiteren verursachen sie beim Kalandrieren eine Ungleichverteilung der Linienkraft quer zur Elektrodenbahn.^[40,41,46,96,106] Dies führt zu einer inhomogenen Porositätsverteilung und somit zu inhomogenen elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode.^[41] Die Ungleichverteilung der Linienkraft kann zu Falten- oder Rissbildung insbesondere an den Elektrodenkanten zwischen beschichteten und nicht beschichteten Bereichen der Stromabnehmer führen.^[96] Bei der Produktion hochkapazitiver, dicker Elektroden bilden sich

aufgrund des höheren Auftragsgewichts des Elektrodenaktivmaterials verstärkt Randüberhöhungen.^[46] Um Defekte und Risse zu vermeiden, werden Bereiche mit Randüberhöhungen üblicherweise entfernt, wodurch Produktionsausschuss entsteht.^[37,39,40,46,106] Der Randbereich an der Position des Ableiter-Tabs der Elektrode kann nicht entfernt werden (s. Abbildung 1.5 a). Daher ist in diesem Bereich eine Optimierung des Randbereichs und somit eine Reduktion der Randüberhöhungen notwendig. In der Industrie werden Randüberhöhungen kleiner als 5 µm bzw. eine Randbreite kleiner als 3 mm der getrockneten Elektrodenschicht angestrebt.^[107]

Da Randüberhöhungen der getrockneten Elektrodenschicht durch eine Inline-Messung erst nach dem Trockner bestimmt werden können, ist es insbesondere bei langen industriellen Trocknern (bis zu 80 m) wichtig, die Randüberhöhungen der noch nassen Beschichtung inline zu messen. Ein exemplarisches aus Messdaten ausgewähltes Nassfilmhöhenprofil mit Randüberhöhungen ist in Abbildung 4.7 mit den realen Größenverhältnissen dargestellt. In dieser Darstellung ist die Randüberhöhung von $\Delta h_{edge} = 12 \mu\text{m}$ ($\Delta h_{edge} = h_{edge} - h_{wet}$) bei einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ kaum zu erkennen. Deshalb wird das Größenverhältnis von Beschichtungsbreite zu Nassfilmhöhe in den späteren Darstellungen der Ergebnisse komprimiert, um Veränderungen des Randbereichs besser beurteilen zu können (s. Abbildung 4.8).

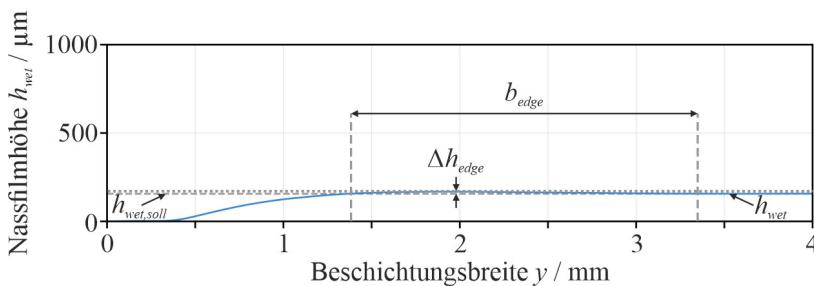


Abbildung 4.7: Exemplarische Darstellung des Randbereichs eines beschichteten Nassfilms ($h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $\Delta h_{edge} = 12 \mu\text{m}$) mit den realen Größenverhältnissen.

Für die Untersuchung und Quantifizierung der Randüberhöhung bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren (FG) werden Vergleichsparameter definiert. Diese sind in Abbildung 4.8 für ein reales Nassfilmhöhenprofil sowie das theoretische, rechteckige Ziellnassfilmhöhenprofil schematisch dargestellt. Wie zuvor erläutert, ist das Größenverhältnis der Beschichtungsbreite zu Nassfilmhöhe in dieser Darstellung komprimiert.

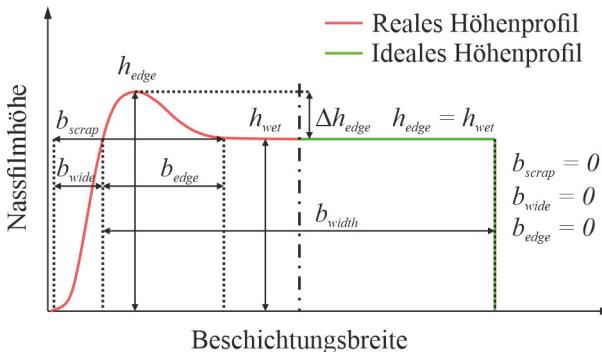


Abbildung 4.8: Definition der Vergleichsparameter zur Quantifizierung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung für ein reales Höhenprofil (rot) und ein ideales Ziellnassfilmhöhenprofil (grün). Hierbei sind die Randhöhe h_{edge} , die Randüberhöhung Δh_{edge} , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} , die Steigung des Randbereichs m_{edge} , die Breite der Randüberhöhung b_{edge} , die Nassfilmhöhe h_{wet} und die Austrittsbreite der Schlitzdüse b_{width} gezeigt.

Für die Interpretation der Ergebnisse wird die relative Randhöhe H definiert (4.20):

$$H = \frac{h_{edge} - h_{wet}}{h_{wet}} \cdot 100 = \frac{\Delta h_{edge}}{h_{wet}} \cdot 100 \quad (4.20)$$

Zur Beschreibung des Randbildungsmechanismus gibt es in der Literatur sehr wenig theoretische und praxisnahe Untersuchungen. Erkenntnisse über Parameterzusammenhänge in der Industrie basieren oft auf empirischen

Daten.^[34,40] Eine Vorhersage über die Ausbildung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung in Abhängigkeit der Materialeigenschaften sowie der Prozessparameter ist mit dem aktuellen Kenntnisstand aus der Literatur nicht möglich. Schmitt entwickelte in einer Vorgängerarbeit ein Berechnungsmodell zur Prognose von Randüberhöhungen in Abhängigkeit eines Haftungsparameters als Funktion des Beschichtungsspalts. Der definierte Haftungsparameter muss zur Berechnung der Randüberhöhungen jedoch empirisch ermittelt werden.^[40]

Für die Entstehung von Randüberhöhungen sind eine Kontraktion des Randbereichs durch die Oberflächenspannung und eine sog. Neck-In-Strömung verantwortlich.^[39,40,70,96,104] Die Neck-In-Strömung ist in Abbildung 4.9 visualisiert.

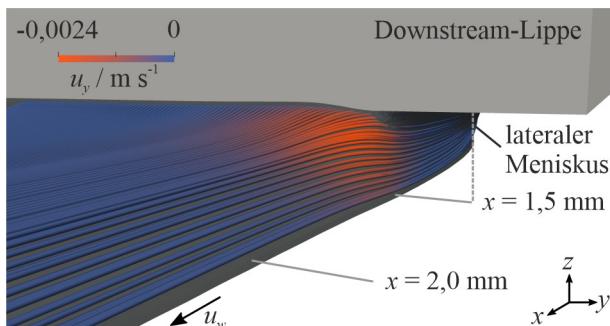


Abbildung 4.9: Visualisierung der Neck-In-Strömung eines Elektroden-Slurry durch Stromlinien und farblich markierte Strömungsgeschwindigkeit in y -Richtung nach Verlassen des Beschichtungsspalts der Schlitzdüse.^[108] Bei einer Strecke von $x = 1,5$ mm ausgehend von der Außenkante der Downstream-Lippe ist ein negativer Anteil der Strömungsgeschwindigkeit u_y in y -Richtung zu erkennen (orange). Ab einer Strecke von $x = 2$ mm ist in y -Richtung keine Strömung mehr erkennbar (blau).

Die Neck-In-Strömung entsteht durch eine Beschleunigung des Fluides (im oberen Bereich der Beschichtung) am Austritt aus dem Beschichtungsspalt.

Das Fluid wird von $u_x = 0$ (Haftbedingung an der Düsenlippe) auf die Substratgeschwindigkeit u_w beschleunigt (s. Abbildung 4.10). Aufgrund einer Beschleunigung der Beschichtungsoberfläche wird das Fluid im Randbereich mit einem negativen Anteil der Strömungsgeschwindigkeit in y -Richtung (u_y) ins Beschichtungsinne bewegt (vgl. Abbildung 4.9).^[39,40,96,104]

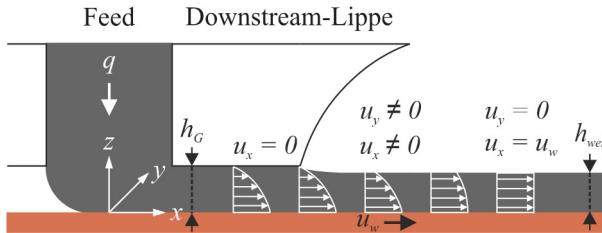


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Strömungsbeschleunigung des Fluides an der Beschichtungsoberfläche am Austritt des Beschichtungspalts zwischen dem Substrat und der Außenkante der Downstream-Lippe in der Seitenansicht. Aufgrund der Beschleunigung des Fluides an der Oberfläche von $u_x = 0$ auf $u_x = u_w$ entsteht ein negativer Anteil der Strömungsgeschwindigkeit in y -Richtung u_y , die sog. Neck-In-Strömung (vgl. Abbildung 4.9).

Abhängig von Beschichtungsgeschwindigkeit und Viskosität beeinflusst die Neck-In-Strömung die Ausbildung der Randgeometrie im Vergleich zur oberflächenspannungsabhängigen Kontraktion des Randbereichs in einem größeren oder kleineren Ausmaß. Dobroth et al.^[104] und Gutoff et al.^[96] beschreiben die Oberflächenspannungskontraktion bei niederviskosen Fluiden und niedrigen Beschichtungsgeschwindigkeiten bzw. bei einer Kapillarzahl $\text{Ca} < 1$ als dominanten Mechanismus zur Ausbildung von Randüberhöhungen. Bei hochviskosen Fluiden sowie höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten ($\text{Ca} > 1$) dominiert hingegen die Neck-In-Strömung.^[96,104] Bei der Batterieelektrodenproduktion werden sehr viskose Elektroden-Slurries bei hoher Beschichtungsgeschwindigkeit auf Metallfolien appliziert. Laut Dobroth et al.^[104] und Gutoff et al.^[96] ist zu erwarten, dass die Oberflächenspannungskontraktion bei der Beschichtung von Elektroden

vernachlässigbar und die Neck-In-Strömung der Hauptbildungsmechanismus von Randüberhöhung ist. Neben der Kontraktion der Oberfläche beeinflusst die Oberflächenspannung σ_{LG} zusätzlich das Benetzungsvorhalten des Fluides auf dem Substrat (s. Abbildung 4.11). Die Benetzung wird durch die Young-Gleichung (4.21) als Kräftebilanz des Dreiphasenkontaktes definiert.^[109] Die Kontaktwinkel zwischen dem Fluid und dem Substrat im Randbereich der Beschichtung sinken mit sinkender Oberflächenspannung.^[70] Das Benetzungsvorhalten ist zudem von der Oberflächenenergie des Substrates σ_{SG} abhängig.^[70] Der Kontaktwinkel θ gibt dabei die Wirkrichtung der Oberflächenspannung wieder (s. Abbildung 4.11).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (4.21)$$

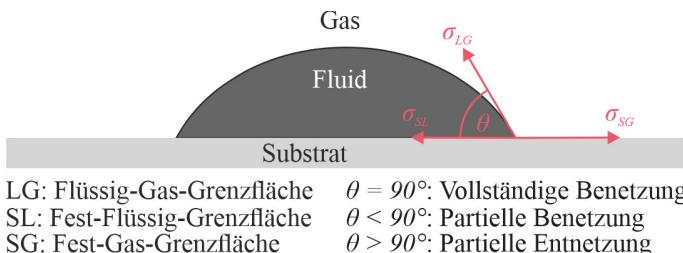


Abbildung 4.11: Schematisch dargestellte Kräftebilanz des Dreiphasenkontaktes eines partiell benetzenden Fluides zu dem umliegenden Gas und dem Substrat.

Die Oberflächenspannung von Fluiden kann zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften des Fluides und zur Reduzierung des Kontaktwinkels des Fluides zum Substrat bspw. mit der Zugabe von Additiven reduziert werden.^[30,70] Zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften und der Reduktion der Kontaktwinkel können zudem Substrate mit höherer Oberflächenenergie eingesetzt werden. Weiterhin ist eine Erhöhung der Oberflächenenergie des Substrates mit einer Inline-Oberflächenbehandlung, bspw. durch die Erzeugung eines Luftplasmas durch das Anlegen einer

Corona-Spannung (Engl. Corona Treatment), möglich.^[70,110] Die Oberflächenbehandlung von Substraten ist in industriellen Rolle-zu-Rolle-Prozessen Stand der Technik. Li et al. zeigten in einer experimentellen Studie, dass eine Erhöhung der Oberflächenenergie mithilfe von Corona Treatment den Kontaktwinkel zwischen der Beschichtung eines LFP-Slurry und einer Aluminiumfolie reduziert.^[111] Die Oberflächenenergie ist eine Funktion der Leistung des Plasmagenerators sowie der Verweilzeit des Substrates im Luftplasma (abhängig von der Bahngeschwindigkeit).^[83,110] Basierend auf den Ergebnissen aus der Literatur wird die Hypothese formuliert, dass verbesserte Benetzungseigenschaften des Fluides auf dem Substrat aufgrund der Reduktion der Kontaktwinkel im Randbereich der Beschichtung die Ausbildung von Randüberhöhungen abschwächen. In der Literatur ist bislang keine systematische Untersuchung des Einflusses der Oberflächenspannung bzw. der Oberflächenenergie auf die Bildung von Randüberhöhungen von Elektrodenbeschichtungen bekannt. Die Untersuchung erfolgt daher im Rahmen dieser Arbeit.

Neben der Oberflächenspannung ist auch der Einfluss der Viskosität des Beschichtungsfluides auf die Bildung von Randüberhöhungen wichtig. Bitsch et al. zeigten, dass die rheologischen Eigenschaften von Elektroden-Slurries den Randbereich der Beschichtung stark beeinflussen. Sie verglichen zwei Elektroden-Slurries mit unterschiedlichem Viskositätsverhalten miteinander und zeigten, dass die Beschichtung eines Elektroden-Slurry mit hoher Viskosität im niedrigen Scherratenbereich geringere Randüberhöhungen im Vergleich zu der Beschichtung eines Elektroden-Slurry mit vergleichbar niedriger Viskosität im niedrigen Scherratenbereich bei ähnlicher Viskosität im Scherratenbereich über 100 s^{-1} aufwies.^[112] Eine weitere und darauf aufbauende Analyse des Einflusses der rheologischen Eigenschaften auf die Ausbildung der Randgeometrie ist in der Literatur jedoch nicht bekannt.

Die Neck-In-Strömung wird durch die Prozessparameter bei der Schlitzdüsenbeschichtung beeinflusst. Schmitt et al. zeigten, dass eine Reduktion des Beschichtungsspals die Randüberhöhungen von Elektrodenbeschichtungen minimiert. Dabei ist eine Reduktion des dimensionslosen

Beschichtungsspalts auf $G^* < 1,1$ vorteilhaft, wodurch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Beschichtungsspalt erhöht und die Beschleunigungsstrecke des Fluides auf der Beschichtungsoberfläche (s. Abbildung 4.10) und damit die Neck-In-Strömung reduziert werden.^[39,40] Dobroth et al. zeigten den Zusammenhang zwischen der Düsenaustrittsgeschwindigkeit $u_{die,exit}$, der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w , des Beschichtungsspalts h_G und der Nassfilmhöhe h_{wet} (4.22).^[104]

$$\sqrt{\frac{u_w}{u_{die\ exit}}} = \frac{h_G}{h_{wet}} \quad (4.22)$$

Je nach Schlitzdüse kann eine Einstellung eines dimensionslosen Spalts von $G^* < 1,1$ in Bezug auf die Beschichtungsstabilität kritisch sein und aufgrund einer Benetzung der Schlitzdüsenlippenkanten durch das Fluid zu einer inhomogenen Querverteilung der Beschichtung auf dem Substrat führen.^[70] Weitere Untersuchungen des Einflusses des dimensionslosen Spalts auf die Ausbildung von Randüberhöhungen bei hochkapazitiven Elektrodenbeschichtungen mit dicken Nassfilmen ($h_{wet} \geq 260 \mu\text{m}$, $C_F \geq 5 \text{ mAh cm}^{-2}$) sind im Rahmen dieser Arbeit bereits publiziert.^[46,106]

Untersuchungen des Einflusses des Anstellwinkels auf die Ausbildung von Randüberhöhungen während der Beschichtung für Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtungen sowie hochkapazitive Elektrodenbeschichtungen sind im Rahmen dieser Arbeit bereits publiziert.^[46] Die bereits veröffentlichten Ergebnisse über den Einfluss des Anstellwinkels auf das Strömungsverhalten der Schlitzdüsenbeschichtung werden in dieser Arbeit mit weiteren Ergebnissen interpretiert. Es wird erwartet, dass ein divergierender Anstellwinkel mit festem Drehpunkt an der äußeren Kante der Upstream-Lippe (s. Abbildung 4.4) die Bildung von Randüberhöhungen unterstützt. Aufgrund des vergrößerten Abstands der Downstream-Lippe zum Substrat analog einer Vergrößerung des Beschichtungsspalts (ohne Anstellung der Düse) wird die Neck-In-Strömung und damit die Randbildung verstärkt. Folglich wird die Hypothese formuliert, dass ein konvergierender Anstellwinkel mit festem

Drehpunkt an der äußeren Kante der Downstream-Lippe (s. Abbildung 4.4) die Neck-In-Strömung abschwächt und der Bildung von Randüberhöhungen entgegenwirkt. Zudem wird erwartet, dass bei konvergierenden Anstellwinkeln aufgrund eines im Verhältnis zum Druckverlust unterhalb der Downstream-Lippe stärker sinkenden Druckverlustes unterhalb der Upstream-Lippe eine stärkere Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke unterhalb des Beschichtungsspalts auftritt. Die Verbreiterung der Beschichtung wirkt der Randbildung entgegen.^[46]

Neben der Beeinflussung durch die Materialeigenschaften und die Prozessparameter wird erwartet, dass die Innengeometrie der Schlitzdüse die Randgeometrie beeinflusst. Eine Methode zur Anpassung der Innengeometrie ist die Anpassung der Shim-Geometrie, wodurch gezielt Einfluss auf die Strömung an den Randbereichen des Düsenauslasses genommen werden kann (s. Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6). Basierend auf den Ergebnissen aus der Literatur wird die Hypothese aufgestellt, dass die Neck-In-Strömung und damit die Bildung von Randüberhöhungen durch eine lokale Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit im Randbereich des Düsenauslasses abgeschwächt werden. Untersuchungen des Einflusses geeigneter Shim-Geometrien auf die Ausbildung von Randüberhöhungen von Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtungen sind im Zusammenhang mit dieser Arbeit bereits publiziert.^[106] Teile der bereits ausführlich veröffentlichten Ergebnisse werden in dieser Arbeit näher vorgestellt und mit einer weiteren Analyse über den Einfluss unterschiedlicher Shim-Geometrien auf die Bildung der Randgeometrie bei Beschichtungen für hochkapazitive Elektroden ergänzt.

Diese Arbeit stellt einen umfassenden Beitrag zur Wissenserweiterung über die Ausbildungsmechanismen von Randüberhöhungen dar. Ziel ist es, die in Kapitel 1.3 formulierte Arbeitshypothese A1, dass die Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen gezielt durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden kann, zu validieren oder zu falsifizieren. Dazu wurden der Einfluss der Prozessparameter (Beschichtungsspalt und Anstellwinkel), der Innengeometrie der Schlitzdüse und der Fluideigenschaften auf die Ausbildung der

Randgeometrie untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben und erläutert.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse über die Beschichtungsqualität bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren in Bezug auf die Einflüsse der Materialeigenschaften (Viskosität, Oberflächenspannung und Benetzungsverhalten), die Einflüsse von Prozessparametern (Beschichtungsspalt und Anstellwinkel) und die Einflüsse der Schlitzdüseninnengeometrie (Shim-Geometrien, s. Abbildung 4.5) dargestellt und diskutiert.

Bei newtonschen Beschichtungsfluiden beeinflussen der Beschichtungsspalt und der Anstellwinkel ausschließlich die Abstände zwischen den Schlitzdüsenlippen und dem Substrat und damit die Druckverteilung im Beschichtungsspalt. Eine Anpassung der Innengeometrie der Schlitzdüse bzw. Shim-Geometrie beeinflusst hauptsächlich die Austrittsgeschwindigkeiten des Beschichtungsfluides über die Breite des Düsenschlitzes (s. Abbildung 4.6). Bei scherverdünnten Beschichtungsfluiden beeinflussen die Materialeigenschaften hingegen jeden einzelnen Term in der Druckbilanz des Beschichtungsspalts (s. Gleichungen (4.5)–(4.17)). Jede Änderung der Prozessparameter hat bei scherverdünnten Fluiden somit einen direkten Einfluss auf das Viskositätsverhalten und die Druckverteilung im Beschichtungsspalt. Dabei hat eine Änderung der Viskosität durch unterschiedliches scherverdünndes Verhalten des Beschichtungsfluides eine signifikante Auswirkung auf das Stabilitätsverhalten und die Bildung von Randüberhöhungen. Die Oberflächenspannung und das Benetzungsverhalten des Beschichtungsfluides wirken sich auf die Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Schlitzdüse und der Flüssigkeit und dem Substrat aus. Die Kontaktwinkel entscheiden dabei über die Form und die Position der Menisken der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt.

Das Verständnis über die Beschichtungsqualität wird systematisch anhand des Stabilitätsverhaltens und der Auswirkungen auf die Randgeometrie der Beschichtungen erarbeitet. Es wird aufgeklärt, in welchem Maße eine Veränderung der Einflussgrößen die Druckbilanz und den Strömungszustand im Beschichtungsspalt beeinflussen und sich damit auf die Beschichtungsqualität der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren auswirken.

4.2.1 Einfluss des Benetzungsverhaltens und der Viskosität auf die Beschichtung

Die Einflüsse der Materialeigenschaften und des Beschichtungsspalts auf die Prozessstabilität sowie die Validierung berechneter Beschichtungsfenster der Fixed-Gap-Schlitzdüsenbeschichtung von Elektroden ohne Anstellwinkel sind aus der Literatur bekannt.^[40,45,69,90] Aus diesem Grund stehen in Kapitel 4.2.1 die Ermittlung der Beschichtungsfenster in Abhängigkeit des Anstellwinkels sowie der Innengeometrie der Schlitzdüse und die Ergebnisse der systematischen Untersuchung der Einflüsse der Materialeigenschaften auf die Bildung von Randüberhöhungen im Fokus. Die Beschichtungsfenster der eingesetzten Materialien bei den untersuchten Prozessparametern ohne Anstellwinkel sind im Anhang zu finden (s. Abbildung 8.12 bis Abbildung 8.15). Die Fluideigenschaften wie das Viskositätsverhalten und die Oberflächenspannung sowie das Benetzungsverhalten zwischen dem Fluid und dem Substrat beeinflussen das Strömungsverhalten im Beschichtungsprozess. Es ist daher zu erwarten, dass die Materialeigenschaften einen direkten Einfluss auf die Ausbildung der Randgeometrie haben. Aufgrund der komplexen Überlagerung der Einflüsse der Materialeigenschaften (s. Kapitel 4.1.2) ist es notwendig, die Einzeleinflüsse der Viskosität, der Oberflächenspannung und des Benetzungsverhaltens zwischen dem Fluid und dem Substrat separiert zu betrachten. Die experimentellen Untersuchungen des Einflusses der Materialeigenschaften auf die Schlitzdüsenbeschichtung wurden mit der Schlitzdüse LIB 60 (d. h. mit einer Austrittsbreite von $b_{width} = 60 \text{ mm}$) an der Versuchsanlage Development Coater (s. Kapitel 3.2.1) durchgeführt. Dabei wurden ein Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$, eine

Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ (entspricht der Flächenkapazität einer Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung von $C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) und eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ festgelegt. Für die Untersuchung des Einflusses der Kontaktwinkel wurde eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ verwendet.

Einfluss des Benetzungsverhaltens (Oberflächenspannung des Fluides)

Bei der Schlitzdüsenbeschichtung hat die Oberflächenspannungskontraktion des Randbereichs für niederviskose Fluide und geringe Beschichtungsgeschwindigkeiten einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der Randgeometrie.^[96,104] Aufgrund dieser Tatsache wird erwartet, dass die Oberflächenspannungskräfte die Randbildung bei der Beschichtung der Modellfluide NM2–NM5 (newtonsch, s. Tabelle 3.1) signifikant beeinflussen. Bei scherverdünnten Fluiden mit hoher Viskosität im niedrigen Scherratenbereich ($\eta(\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) \gg 1 \text{ Pa s}$) wird hingegen erwartet, dass sich die Oberflächenspannungskontraktion aufgrund der vergleichbar hohen inneren Reibung des Fluides im Vergleich zu Fluiden mit geringer Viskosität im niedrigen Scherratenbereich ($\eta(\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) < 1 \text{ Pa s}$) wenig auf den Randbereich auswirkt (s. Kapitel 4.1.2). Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge, werden Beschichtungen aus den Modellfluiden NM2, NM4 und NM5 sowie den Modellfluiden AM3, AM5 und AM6 (scherverdünnd, s. Tabelle 3.4) und den Anoden-Slurries A1, A4 und A5 (s. Tabelle 3.7) mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen verglichen. In Abbildung 4.12 sind die statischen Kontaktwinkel für die newtonsschen Modellfluide NM2–NM5, die Anodenmodellfluide AM1–AM6 und die Anoden-Slurries A1–A5 jeweils in Abhängigkeit der Oberflächenspannung dargestellt.

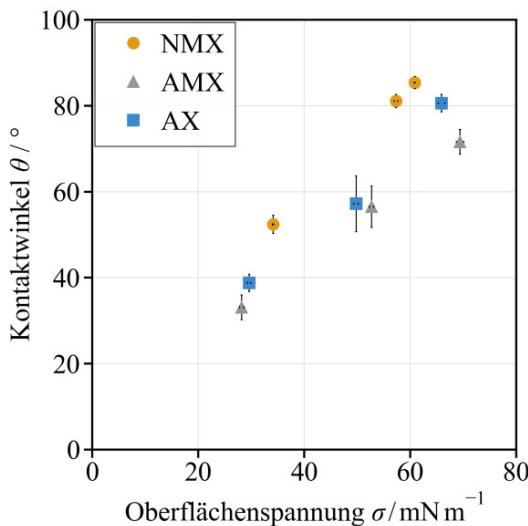


Abbildung 4.12: Einfluss der Oberflächenspannung σ auf die statischen Kontaktwinkel θ für die newtonschen Modellfluide (NM2, NM4, NM5), die Anodenmodellfluide (AM3, AM5, AM6) und die Anoden-Slurries (A1, A4, A5). Es sind die experimentell ermittelten, statischen Kontaktwinkel des jeweiligen Fluides zu poliertem Edelstahl (Material der Schlitzdüsenlippen und der Präzisionswalze) dargestellt.

Die statischen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen Beschichtung und Substrat steigen für alle untersuchten Fluide mit steigender Oberflächenspannung. Wie aus der Literatur zu erwarten, verbessern sich die Benetzungseigenschaften der Fluide bei niedrigen Werten der Oberflächenspannung (s. Kapitel 4.1.2). In Abbildung 4.13 sind die relative Randhöhe, die Randbreite, die Verbreiterung und die Steigung des Randbereichs der Beschichtungen der newtonschen Modellfluide NM2–NM5, der Anodenmodellfluide AM1–AM6 und der Anoden-Slurries A1–A5 jeweils in Abhängigkeit der Oberflächenspannung dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Viskosität im betrachteten Scherratenbereich innerhalb der jeweiligen Stoffsystemklassen nahezu identisch ist (s. Tabelle

3.2, Tabelle 3.5 und Tabelle 3.8). Ein direkter Vergleich der Stoffsystemklassen hinsichtlich des Oberflächenspannungseinflusses miteinander ist aufgrund des unterschiedlichen Viskositätsverhaltens nur bedingt möglich. Eine systematische Analyse des Einflusses der Viskosität der eingesetzten Fluide auf die Ausbildung der Randgeometrie folgt in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19.

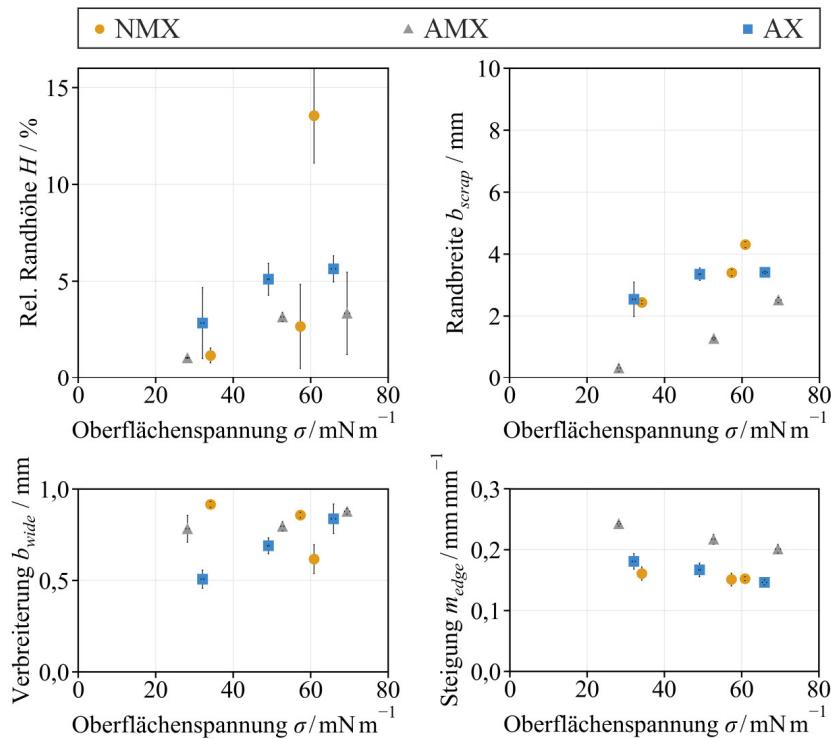


Abbildung 4.13: Einfluss der Oberflächenspannung σ auf die relative Randhöhe H , Randbreite b_{scrap} , Verbreiterung b_{wide} und Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen der newtonischen Modellfluide (NM2, NM4, NM5), der Anodenmodellfluide (AM3, AM5, AM6) und der Anoden-Slurries (A1, A4, A5); Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$.

Eine vergleichsweise niedrige Oberflächenspannung ($\sigma \approx 30 \text{ mN m}^{-1}$) führt für alle betrachteten Materialsysteme zu geringeren relativen Randhöhen und Randbreiten sowie höheren Steigungen des Randbereichs der Beschichtungen (ausgenommen die Verbreiterung der Beschichtungen der Modellfluide NMX). Beim Vergleich der Beschichtungen aus den newtonschen (NMX) und den scherverdünnten Fluiden (AMX und AX) zeigt sich ein gegenläufiger Trend in der Verbreiterung der Beschichtungen. Der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Randbildung der Beschichtungen der newtonschen Modellfluide ist aufgrund ihrer geringen Viskosität am höchsten. Eine geringe Oberflächenspannung reduziert das Bestreben Rundungen an den Randbereichen der Beschichtung auszubilden und verbessert die Benetzungseigenschaften des Beschichtungsfluides. Dies bestätigt die Ergebnisse aus der Literatur, dass bei niederviskosen Fluiden die Oberflächenspannung einen großen Einfluss auf die Randbildung hat (s. Kapitel 4.1.2). Auffällig ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Versuchsdaten der Beschichtungen aus NM2 und NM4. Die relative Randhöhe und die Randbreite nehmen im Bereich zwischen einer Oberflächenspannung von $\sigma \approx 57 \text{ mN m}^{-1}$ (NM4) und $\sigma \approx 61 \text{ mN m}^{-1}$ (NM2) stark zu, während die statischen Kontaktwinkel im Randbereich der Beschichtung in einer ähnlichen Größenordnung liegen ($\theta_{\text{NM4-Edelstahl}} \approx 81^\circ$ und $\theta_{\text{NM2-Edelstahl}} \approx 85^\circ$). Die Verbreiterung der Beschichtungen nimmt dagegen stark ab. Ein Ansatz hierfür ist das Überschreiten einer kritischen Oberflächenspannung zwischen den beiden Werten. Unterhalb dieser kritischen Oberflächenspannung wirkt die innere Reibung des Fluides den Oberflächenkräften entgegen. Oberhalb dieser kritischen Oberflächenspannung hingegen dominieren die Oberflächenkräfte über die viskosen Kräfte, woraus eine starke und schnelle Kontraktion des Fluides im Randbereich der Beschichtung erfolgt. Entgegen den Erwartungen aus Dobroth et al.^[104] und Gutoff et al.^[96] (s. Kapitel 4.1.2) beeinflusst die Oberflächenspannung die Ausbildung der Randüberhöhungen bei scherverdünnten Modellfluiden und Anoden-Slurries trotz ihrer vergleichsweise hohen Viskosität im niedrigen Scherratenbereich ($\eta_{\text{AMX}} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) = 7,2\text{--}7,7 \text{ Pa s}$, s. Abbildung 3.1 und $\eta_{\text{AX}} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) = 4,5\text{--}5,5 \text{ Pa s}$, s. Abbildung 3.2). Dies konnte zudem in einer Simulation einer

Beschichtung der Anoden-Slurrys A1 und A5 gezeigt werden (s. Abbildung 8.32). In diesem Zusammenhang wird die Hypothese formuliert, dass es bei der Randbildung einen zeitlichen Effekt geben muss, da die innere Reibung von scherverdünnten Fluiden mit vergleichbar hoher Viskosität im niedrigen Scherratenbereich der Oberflächenkontraktion des Randbereichs, wie beschrieben, entgegenwirkt und diese verlangsamt. Eine Untersuchung und eine Überprüfung dieser Hypothese erfolgt in Abbildung 4.14. Zudem wird erwartet, dass das viskoelastische Verhalten der Fluide einen zusätzlichen Einfluss auf das zeitliche Verhalten bei der Randbildung hat. Um diesen Einfluss bei den in der Arbeit eingesetzten Fluiden auszuschließen, wurden Schubspannungs-Relaxationsversuche durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass das viskoelastische Verhalten der Anodenmodellfluide (AM3, AM5 und AM6) und der Anoden-Slurrys (A1, A4 und A5) die experimentelle Untersuchung des Oberflächenspannungseinflusses nicht beeinflusst (s. Abbildung 8.5). Eine separate Betrachtung des Einflusses der Oberflächenspannungskontraktion und des Einflusses der Oberflächenspannung auf das Benetzungsverhalten ist in diesem Experiment nicht möglich. Daher wird in Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16 gezielt der Einfluss des Benetzungsverhaltens auf die Randbildung dargestellt. Trotz ähnlicher Oberflächenspannung und Kontaktwinkel der Fluide zu dem Substrat unterscheiden sich die Randgeometriedaten der Anoden-Slurrys A4 und A5 im Vergleich zu den Randgeometriedaten der Anodenmodellfluide AM5 und AM6 deutlich (s. Abbildung 4.13). Dies deutet darauf hin, dass die Randgeometrie neben der Oberflächenspannungskontraktion zusätzlich durch das Benetzungsverhalten des Fluides auf dem Substrat und das Viskositätsverhalten beeinflusst wird. Eine Erläuterung des Einflusses des Viskositätsverhaltens auf die Randbildung folgt in Abbildung 4.18 bis Abbildung 4.21.

Im Gegensatz zu den newtonischen Modellfluiden führt eine Abnahme der Oberflächenspannung bei scherverdünnten Fluiden zu einer Verringerung der Verbreiterung der Beschichtungen. Dies ist auf die Reduktion der Kapillarkräfte der Seitenmenisken im Beschichtungsspalt zurückzuführen. Die Steigung im Randbereich der Beschichtung wird dadurch erhöht (s. Abbildung

4.13 unten). Dieses Verhalten wird durch eine Simulation der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt mit den scherverdünnenden Anoden-Slurrys A1, A4 und A5 bestätigt. Die Verbreiterung der Beschichtung und die relativen Randhöhen nehmen analog zu den experimentellen Versuchsergebnissen mit steigender Oberflächenspannung zu (s. Anhang Abbildung 8.33). Für Beschichtungen der newtonschen Modellfluide (NMX) ist das Verhalten einer sinkenden Verbreiterung bzw. einer steigenden Steigung des Randbereichs der Beschichtung bei sinkender Oberflächenspannung kaum zu erkennen. Aufgrund der sinkenden Oberflächenspannung wird der statische Kontaktwinkel zwischen dem Fluid und dem Substrat reduziert. Dies führt zu einer verbesserten Benetzung des Fluides auf dem Substrat. Bei niedriger Viskosität der newtonschen Modellfluide (NMX) leistet die innere Reibung der Fluide weniger Widerstand, weshalb eine weitere Verbreiterung bzw. Spreitung der Beschichtung nach Austritt des Fluides aus dem Beschichtungsspalt begünstigt wird. Dies führt zu vergleichsweise niedrigen relativen Randhöhen bei höheren Verbreiterungen.

Eine Reduktion der Oberflächenspannung des Beschichtungsfluides wird zur Verringerung von Randüberhöhungen und Randbreiten bei der Beschichtung von Batterieelektroden empfohlen. Für das eingesetzte Anoden-Slurry A1 können die relativen Randhöhen durch eine Reduktion der Oberflächenspannung (A5) von $H = 5,6\%$ auf $H = 2,8\%$ ca. halbiert und die Randbreiten von $b_{scrap} = 3,4$ mm auf $b_{scrap} = 2,5$ mm um ca. ein Viertel reduziert werden (s. Abbildung 4.13).

Der zeitliche Einfluss auf den Randbildungsmechanismus aufgrund der Oberflächenspannungskräfte wurde bei einem weiteren Beschichtungsversuch an der Versuchsanlage Development Coater (s. Kapitel 3.2.1) untersucht. Um den zeitlichen Effekt des Randbildungsmechanismus bei einer konstanten Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und damit einer konstanten Scherrate im Beschichtungsspalt nachzustellen, wurden zwei Triangulationslaser mit jeweils unterschiedlichem Abstand zur Schlitzdüse (90 mm und 366 mm) zur Messung des Randprofils positioniert. In Abbildung 4.14 sind die relative Randhöhe, die Randbreite und die Steigung des Randbereichs einer

Beschichtung mit dem Anoden-Slurry A1 für eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, einen Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und einen dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$ dargestellt.

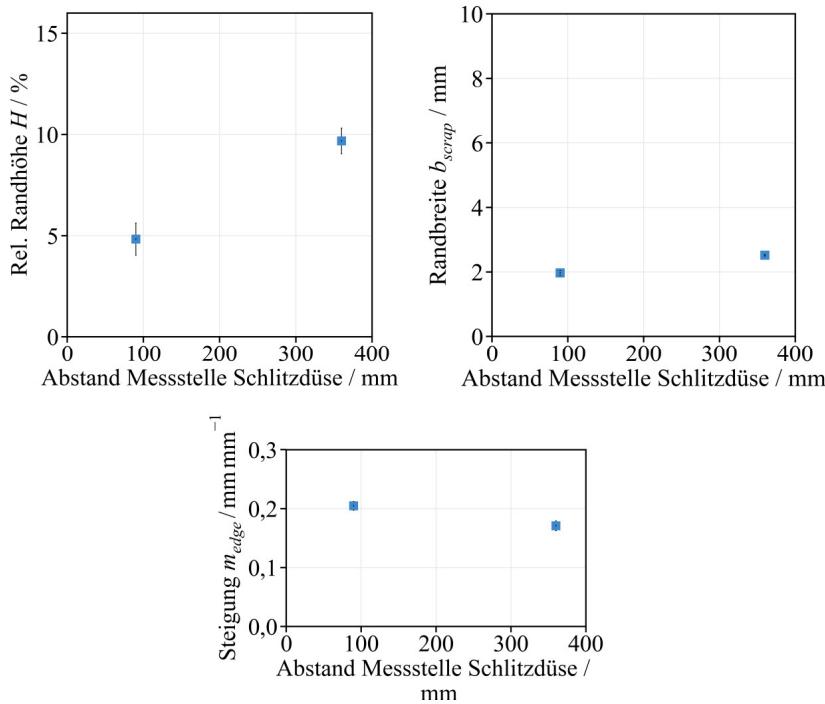


Abbildung 4.14: Einfluss des Abstands der Messstelle zur Schlitzdüse auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} einer Beschichtung des Anoden-Slurry A1 für eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, einen Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und einen dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$.

Bei konstanter Beschichtungsgeschwindigkeit steigen die relative Randhöhe und die Randbreite mit steigendem Abstand der Messstelle zur Schlitzdüse,

d. h. mit steigender Zeit, die ein Fluidelement der Beschichtung bis zum Erreichen der Messstelle benötigt. Dieses Verhalten konnte zudem simulativ nachgewiesen werden, indem die relative Randhöhe in Abhängigkeit des Abstands zur Schlitzdüse betrachtet wurde (s. Anhang Abbildung 8.31). Mit den vorliegenden Ergebnissen aus Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 sowie den Simulationsergebnissen kann die Hypothese verifiziert werden, dass die oberflächenspannungsabhängige Kontraktion des Randbereichs der Beschichtung zeitlich voranschreitet. Es wäre demnach eine Möglichkeit, den Abstand der Schlitzdüse zum Trockner zu reduzieren, um die Zeitspanne, die ein Fluidelement bis zum Erreichen des Trockners benötigt, zu verringern. Die Reduktion des Abstands der Schlitzdüse und des Trockners ist in der Praxis jedoch kaum umsetzbar. Dazwischen befindet sich in der Regel aufwendige Messtechnik, wie bspw. ein Flächengewichtsscanner oder Unterstützungsrollen, um die beschichtete Elektrodenbahn bis zur Einführung in den Trockner zu stabilisieren. Eine Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit zur Ausnutzung dieses Effektes kann sich nur dann als Vorteil erweisen, wenn die Wirkung der Oberflächenspannungskontraktion auf die Randbildung bis in den Trockner verzögert werden kann und während der Trocknung nicht weiterwirkt. Anhand eines qualitativen Trocknungsversuches konnte gezeigt werden, dass die Randüberhöhungen der Beschichtung während der Trocknung abnehmen (s. Anhang Kapitel 8.4.5). Zur Einordnung der Zeitspanne, bis ein Fluidelement nach Austritt aus der Schlitzdüse den Trockner erreicht, wird ein theoretisches Beispiel für die Skalierung gegeben. Bei einer großtechnischen Produktionsanlage, bei der die Schlitzdüse üblicherweise in einem Abstand von ca. 1–2 m zum Trockner positioniert und eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $60\text{--}80 \text{ m min}^{-1}$ gefahren wird, benötigt ein Fluidelement ca. 0,8–2,0 s von der Schlitzdüse bis zum Trockner. Diese Zeit ist mit dem gezeigten experimentellen Versuchsaufbau bei einem Abstand der Schlitzdüse zur Messstelle von 100 mm und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 5 m min^{-1} vergleichbar. Hierbei benötigt ein Fluid-Element ca. 1,2 s von der Schlitzdüse bis zum Trockner. Bei den zuvor gezeigten Experimenten, bei denen die Schlitzdüse in einem Abstand von

360 mm zur Messstelle positioniert ist und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 10 m min^{-1} , benötigt ein Fluidelement ca. 2,2 s von der Schlitzdüse bis zum Trockner. Die Beschichtungsgeschwindigkeit wird durch die Trocknung bzw. die Trocknerlänge limitiert, weshalb zur Reduktion der Randüberhöhungen eine Anpassung anderer Prozessparameter bei der Beschichtung sinnvoll ist (s. Kapitel 4.2.3). Zudem stellt die Untersuchung des Einflusses der Beschichtungsgeschwindigkeit auf die Randbildung bei scherverdünnten Fluiden experimentell eine erhebliche Herausforderung dar. Dies ist primär auf zwei Faktoren zurückzuführen, die die Randbildung beeinflussen: Einerseits beeinflusst die Beschichtungsgeschwindigkeit die Viskosität im Beschichtungsspalt und andererseits spielt die zeitliche Komponente der Oberflächenspannung eine bedeutende Rolle bei der Randbildung. Um den Einfluss der Beschichtungsgeschwindigkeit systematisch zu analysieren, wäre die Entwicklung verschiedener scherverdünnter Modellfluide erforderlich. Derartige Modellfluide müssten bei der jeweiligen Beschichtungsgeschwindigkeit exakt die gleiche Viskosität im Beschichtungsspalt und eine identische Viskosität im Bereich niedriger Scherraten sowie den gleichen Einfluss der Oberflächenspannung aufweisen. Eine derartige Untersuchung lag jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Zusätzlich muss in weiterführenden Arbeiten zur vollständigen Beschreibung des zeitlichen Effektes auf den Randbildungsmechanismus die Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens von Elektroden-Slurries detailliert analysiert werden.

Einfluss des Benetzungsverhaltens (Oberflächenenergie des Substrates)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Oberflächenenergie des Substrates auf die statischen Kontaktwinkel zwischen dem Fluid und dem Substrat und damit auf die Randbildung bei der Schlitzdüsenbeschichtung untersucht. Hierzu wurden experimentelle Studien mit dem scherverdünnten Anoden-Slurry A1 (s. Tabelle 3.7 und Abbildung 3.2) an der Pilotanlage (s. Kapitel 3.2.2) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen an der Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage sind nicht unmittelbar mit den Versuchsergebnissen am Development Coater vergleichbar. Ein kleinerer

Durchmesser der Gegenwalze in der Pilotanlage im Vergleich zur Gegenwalze des Development Coater (s. Kapitel 3.2.1 und 3.2.2) ergibt in Beschichtungsrichtung einen größeren Abstand der Schlitzdüsenlippen in Abhängigkeit der Lippenlänge zum Substrat. Daraus resultieren vergleichbar größere Randüberhöhungen (vgl. Kapitel 4.2.3). Für die systematische Analyse wurden unterschiedliche Substrate mit unterschiedlichen Oberflächenenergien (Kupferfolie und PET-Folie) unbehandelt und mit Corona-Luftplasma inline vorbehandelt (Flächenbezogener Energieeintrag Corona-Treatment: $P_C = 50\text{--}150 \text{ kJ m}^{-2}$) untersucht. Die Prozesseinstellungen wurden wie folgt festgelegt: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$. In Abbildung 4.15 sind die statischen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat sowie die Oberflächenenergie des Substrates in Abhängigkeit des flächenbezogenen Energieintrags des Corona-Treatment dargestellt.

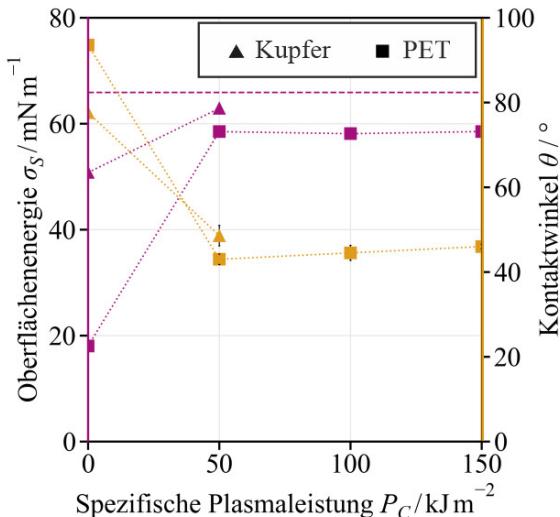


Abbildung 4.15: Einfluss des flächenbezogenen Energieeintrags des Corona-Treatment P_C auf die Oberflächenenergie des Substrates σ_S und den statischen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen Fluid und Substrat θ für Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 auf einer Kupfer- und einer PET-Folie. Die Oberflächenspannung des Anoden-Slurry A1 σ_{AI} ist als gestrichelte Linie dargestellt; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{\text{wet}} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$.

Das Anoden-Slurry A1 bildet auf der unbehandelten PET-Folie mit der niedrigsten Oberflächenenergie ($\sigma_{PET} = 18,1 \text{ mN m}^{-1}$) den größten statischen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen Fluid und Substrat von $\theta_{AI-PET} = 93,6^\circ$ aus. Bei der Kupferfolie hingegen wird ein statischer Kontaktwinkel von $\theta_{AI-Kupfer} = 77,6^\circ$ erreicht (s. Tabelle 3.9). Die Plasmaerzeugung erhöht die Oberflächenenergie des jeweiligen Substrates, wodurch die Benetzung zwischen der Beschichtung und dem Substrat verbessert und die statischen Kontaktwinkel im Randbereich der Beschichtung zum Substrat reduziert werden ($\theta_{AI-PET} = 43,0^\circ$ ($P_C = 50 \text{ kJ m}^{-2}$), $\theta_{AI-PET} = 46,0^\circ$ ($P_C = 150 \text{ kJ m}^{-2}$), $\theta_{AI-Kupfer} = 48,6^\circ$ ($P_C = 150 \text{ kJ m}^{-2}$)). Dabei ist eine Steigerung der spezifischen Plasmaleistung von $P_C = 50 \text{ kJ m}^{-2}$ auf $P_C = 150 \text{ kJ m}^{-2}$ nicht nötig, da der Kontaktwinkel dadurch nicht weiter

reduziert werden kann. Die Ergebnisse bestätigen die in der Literatur nach Li et al. beschriebenen Zusammenhänge über eine Verbesserung der Benetzungseigenschaften von Elektroden-Slurrys auf der Ableiterfolie durch eine Erhöhung der Oberflächenenergie der Ableiterfolie.^[111]

Der Einfluss der statischen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen Fluid und Substrat auf die Randgeometrie ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Bei einem Substratwechsel (Kupferfolie auf PET-Folie) muss der Beschichtungsspalt aufgrund der unterschiedlichen Substratdicken der Kupfer- und PET-Folie neu referenziert werden. Daraus resultieren geringe Abweichungen der beiden Datenreihen (graue Dreiecke und gelbe Kreise) voneinander. Der max. Fehler bei der Einstellung des Beschichtungsspalts beträgt etwa $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$. Wie in der Literatur beschrieben, beeinflusst der Beschichtungsspalt die Randgeometrie (s. Kapitel 4.1.2).

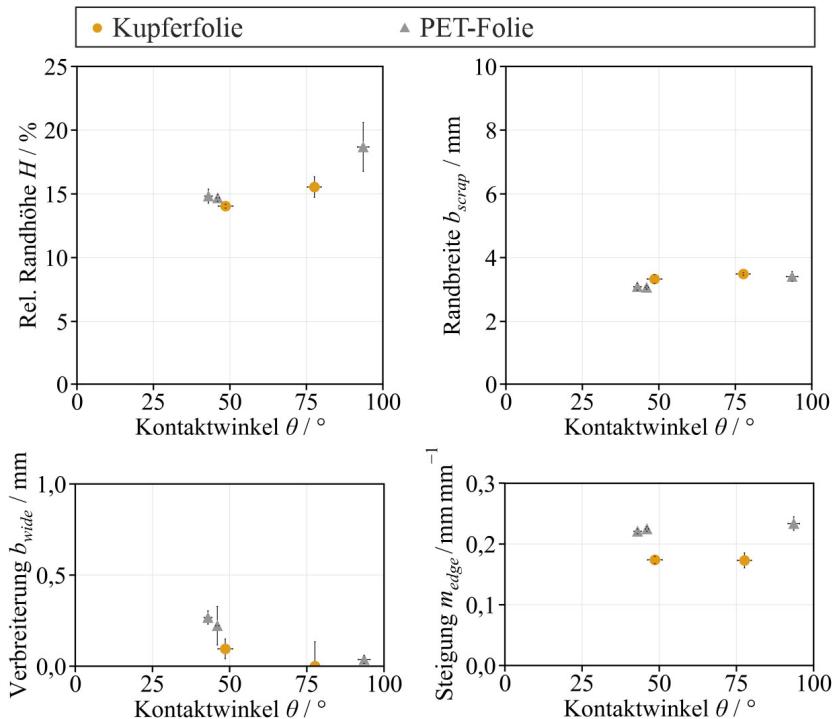


Abbildung 4.16: Einfluss des statischen Kontaktwinkels im Randbereich zwischen Fluid und Substrat θ auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 für Kupfer- und PET-Folie; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$.

Die relativen Randhöhen und die Randbreiten der Beschichtungen werden mit sinkendem statischen Kontaktwinkel reduziert. Die Verbreiterung der Beschichtungen steigt hingegen mit sinkendem statischen Kontaktwinkel. Die Steigung des Randbereichs der Beschichtungen zeigt keine Abhängigkeit vom statischen Kontaktwinkel. Ein vergleichsweise niedriger statischer Kontaktwinkel im Randbereich erhöht die Kapillarkräfte an den Seitenmenisken der Flüssigkeitsbrücke. Daraus resultiert eine größere

Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt (s. Abbildung 4.17 und Abbildung 4.16). Steigende statische Kontaktwinkel verstärken die Wirkung der Oberflächenspannung im Randbereich, woraus höhere Randüberhöhungen resultieren (s. Abbildung 4.16 unten und Gleichung (4.21)). Die Steigung des Randbereichs der Beschichtungen wird dadurch kaum beeinflusst. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich bei einer Veränderung der Oberflächenenergie des Substrates die statischen Kontaktwinkel im Seitenbereich der Flüssigkeitsbrücke zum Substrat ändern, während sich bei einer Anpassung der Oberflächenspannung zusätzlich die statischen Kontaktwinkel im Seitenbereich der Flüssigkeitsbrücke zu den Schlitzdüsenlippen ändern. Daraus resultieren unterschiedlich geformte Seitenmenisken (s. Abbildung 4.17).

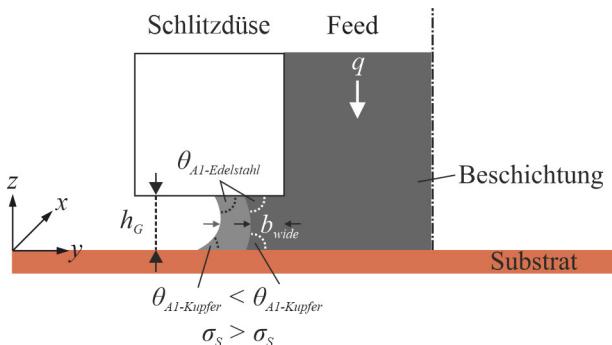


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke und des Seitenmeniskus mit den Kontaktwinkeln zu dem Substrat und der Schlitzdüsenlippe im Beschichtungsspalt (Vorderansicht des Beschichtungsspalts der Schlitzdüse)

Die Ergebnisse aus Abbildung 4.16 bestätigen somit die Indizien der Ergebnisse aus Abbildung 4.13 und die Hypothese (s. Kapitel 4.1.2), dass das Benetzungsverhalten die Randbildung beeinflusst. Eine Erhöhung der Oberflächenenergie des Substrates wird zur Reduktion der Randüberhöhungen und der Randbreiten empfohlen. Für das eingesetzte Anoden-Slurry Al sind

die relativen Randhöhen für die Kupferfolie im Vergleich zu der PET-Folie um ca. 17,0 % niedriger. Die untersuchten Substrate zeigen kaum einen Einfluss auf die Randbreiten. Mit der Plasmabehandlung können die relativen Randhöhen bei der Beschichtung des Anoden-Slurry A1 auf Kupferfolie um ca. 9,7 % von $H = 15,5$ % auf $H = 14,0$ % und die Randbreiten um ca. 5,7 % von $b_{scrap} = 3,5$ mm auf $b_{scrap} = 3,3$ mm reduziert werden. Für die eingesetzte PET-Folie können die relativen Randhöhen mit der Plasmabehandlung um ca. 20,9 % von $H = 18,7$ % auf $H = 14,8$ % und die Randbreiten um ca. 8,8 % von $b_{scrap} = 3,4$ mm auf $b_{scrap} = 3,1$ mm reduziert werden. Der Einsatz von PET als Ableiter für Graphitanoden ist ohne leitende Oberflächen nicht möglich. Die Oberflächenenergie kann in der Elektrodenproduktion bspw. durch einen Wechsel auf oberflächenbehandelte Ableiterfolien oder mit einer Inline-Vorbehandlung der Folie (bspw. mit Luftplasma) erhöht werden.^[110]

Einfluss der Viskosität

Um den Viskositätseinfluss auf die Randbildung unabhängig von der Scherrate zu untersuchen, wurden newtonsche Modellfluide mit unterschiedlicher Viskosität und konstanter Oberflächenspannung eingesetzt. Die Viskosität der Modellfluide (NM1–NM3) ist in Tabelle 3.2 gezeigt. Zum direkten Vergleich und zur Untersuchung des Viskositätseinflusses auf die Randbildung in Abhängigkeit der Scherrate wurden unterschiedliche scherverdünnende Modellfluide (AM1–AM4, s. Kapitel 3.1.1) eingesetzt. In Abbildung 4.18 sind die relative Randhöhe (links) und die Randbreite (rechts) der Beschichtungen der newtonischen und scherverdünnenden Modellfluide (NMX und AMX) in Abhängigkeit der Viskosität η_{NMX} und η_{AMX} (s. Kapitel 8.3.1) dargestellt. Die Viskosität der newtonischen Fluide ist scherratenunabhängig und entspricht daher der Viskosität im Beschichtungsspalt (s. Tabelle 3.2). Zum qualitativen Vergleich mit den newtonischen Modellfluiden wird für die scherverdünnenden Modellfluide die Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt (8.3) herangezogen (s. Tabelle 3.5). Zum Vergleich sind auf der sekundären x -Achse die Randgeometriedaten für die Beschichtungen der scherverdünnenden Modellfluide in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich bei $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ dargestellt. Die Oberflächenspannung der

newtonschen Modellfluide ist nahezu identisch (s. Tabelle 3.2). Ebenso besitzen die scherverdünnten Modellfluide eine nahezu identische Oberflächenspannung (s. Tabelle 3.5).

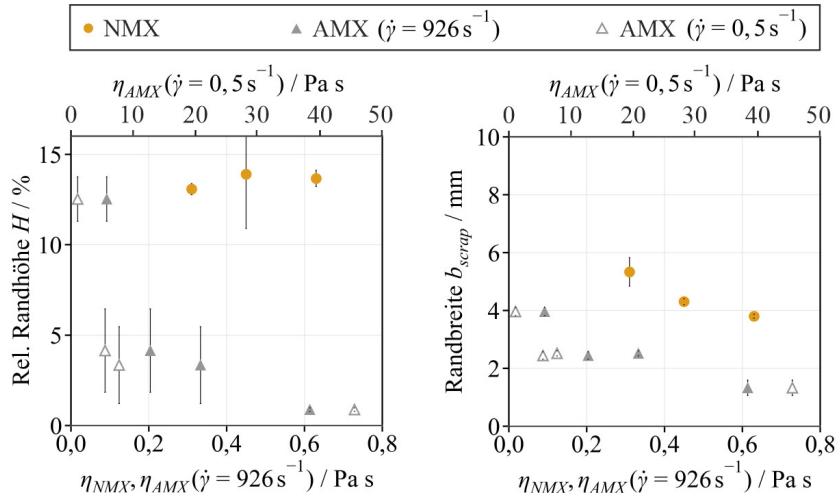


Abbildung 4.18: Relative Randhöhe H und Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen in Abhängigkeit der Viskosität der newtonschen Modellfluide NM1–NM3 η_{NMX} und der Viskosität der scherverdünnten Modellfluide AM1–AM4 bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe $\eta_{AMX} (\dot{\gamma} = 926 \text{ s}^{-1})$. Zum qualitativen Vergleich sind die Randgeometriedaten der scherverdünnten Modellfluide auf der sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich $\eta_{AMX} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1})$ aufgetragen; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$.

Der Einfluss der Viskosität auf die relativen Randhöhen der Beschichtungen der newtonschen Modellfluide NM1–NM3 ist gering. Die relativen Randhöhen steigen leicht mit steigender Viskosität. Die relativen Randhöhen der Beschichtungen aus den Modellfluiden AMX sinken hingegen mit steigender Viskosität im Beschichtungsspalt und steigender Viskosität im niedrigen Scherratenbereich. Die relativen Randhöhen der Beschichtungen aus den Modellfluiden NMX sind im Vergleich zu den relativen Randhöhen der

Beschichtungen der scherverdünnten Anodenmodellfluide AMX bei vergleichbarer Viskosität im Beschichtungsspalt sehr hoch. Aufgrund einer niedrigen Viskosität der NMX ($\eta_{NMX} < 1 \text{ Pa s}$) wirkt sich eine hohe Oberflächenspannung ($\sigma \approx 60 \text{ mN m}^{-1}$) neben der Neck-In-Strömung nach Austritt des Fluides aus dem Beschichtungsspalt signifikant auf den Randbereich aus (s. Abbildung 4.13). Dementsprechend sind die relativen Randhöhen der Beschichtungen der niedrigsten Viskositätsstufe der scherverdünnten Modellfluide (AM1) aufgrund einer geringen Viskosität im niedrigen Scherratenbereich von ca. $\eta_{AM1} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) = 3 \text{ Pa s}$ ebenfalls vergleichbar hoch ($\sigma_{AM1} = 68,6 \text{ mN m}^{-1}$). Daraus lässt sich schließen, dass eine steigende Viskosität im niedrigen Scherratenbereich für das Sinken der Randüberhöhungen der Beschichtungen aus den Modellfluiden AMX verantwortlich ist. Eine steigende Viskosität im niedrigen Scherratenbereich und innere Reibung der scherverdünnten Fluide wirkt den Oberflächenspannungskräften und der Neck-In-Strömung im Randbereich der Beschichtung entgegen. Dieses Verhalten kann qualitativ durch die Betrachtung von jeweils zwei sich zum Zeitpunkt t_0 berührende Tropfen des newtonschen Modellfluides NM3 und der scherverdünnten Modellfluide AM1 und AM3 gezeigt werden. Dabei fließen Tropfen des newtonschen Modellfluides schneller zusammen als Tropfen eines scherverdünnten Modellfluides mit hoher Viskosität im niedrigen Scherratenbereich (s. Anhang Abbildung 8.21). Die Erwartung von sinkenden Randüberhöhungen bei steigender Viskosität im niedrigen Scherratenbereich von Bitsch et al. (s. Kapitel 4.1.2) wird durch die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bestätigt.^[112] Die Randbreiten der Beschichtungen aus den Modellfluiden NMX und AMX sinken mit steigender Viskosität und mit steigender Viskosität im niedrigen Scherratenbereich. Die Randbreiten der Beschichtungen aus den Modellfluiden NMX sind im Vergleich zu den Randbreiten der Beschichtungen aus den Modellfluiden AMX größer und weisen einen entgegengesetzten Trend im Vergleich zum Trend der relativen Randhöhen auf. Die sinkenden Randbreiten bei steigender Viskosität im niedrigen Scherratenbereich können mit einer sinkenden Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt (s. Anhang Abbildung 8.28) und

einer zunehmenden Steigung des Randbereichs aufgrund des mit der Viskosität steigenden Druckverlusts am Seitenbereich des Beschichtungsspalts begründet werden (s. Abbildung 4.19).

In Abbildung 4.19 sind die Verbreiterung (links) und die Steigung des Randbereichs (rechts) der Beschichtungen der newtonschen Modellfluide NM1–NM3 und der scherverdünnten Modellfluide AM1–AM4 in Abhängigkeit der Viskosität bei einer berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt (s. Tabelle 3.2 und Tabelle 3.5) dargestellt. Die Verbreiterung der Beschichtung von scherverdünnten Fluiden wird maßgeblich von der Viskosität des Fluides im Beschichtungsspalt beeinflusst.

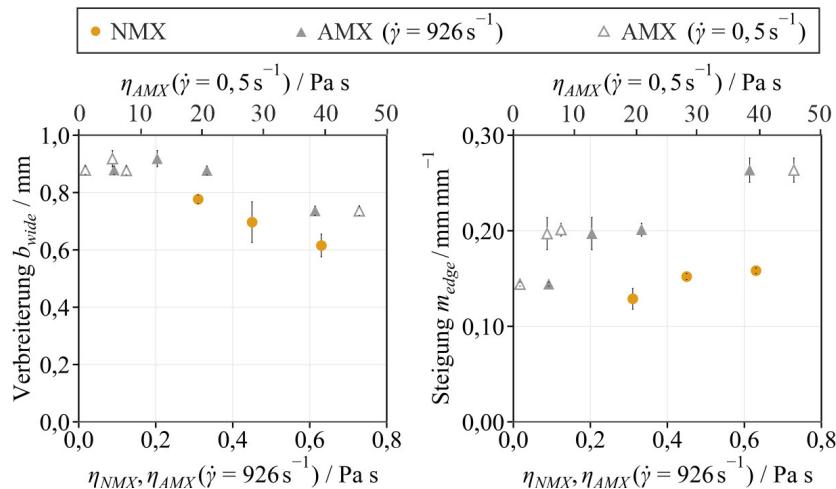


Abbildung 4.19: Verbreiterung b_{wide} und Steigung der Randbereiche m_{edge} der Beschichtungen der newtonschen Modellfluide NM1–NM3 in Abhängigkeit der Viskosität η_{NMX} und der scherverdünnten Modellfluide AM1–AM4 in Abhängigkeit der Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe $\eta_{AMX} (\dot{\gamma} = 926 \text{ s}^{-1})$. Zum qualitativen Vergleich sind die Randgeometriedaten der scherverdünnten Modellfluide auf einer sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich $\eta_{AMX} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1})$ aufgetragen; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$.

Die Verbreiterungen der Beschichtungen der scherverdünnten Modellfluide AM1–AM4 sind im Vergleich zu den Verbreiterungen der Beschichtungen der newtonschen Modellfluide NM1–NM3 größer. Eine Erklärung hierfür ist ein vergleichsweise geringerer Druckverlust der scherverdünnten Modellfluide im Beschichtungsspalt unterhalb der Upstream-Lippe aufgrund einer lokal niedrigeren Viskosität (s. Tabelle 3.2 und Tabelle 3.5). Diese resultiert aus einer höheren Scherrate aufgrund der Strömungsumkehrung des Fluides unterhalb der Upstream-Lippe (s. Anhang Abbildung 8.11).^[94] Eine niedrigere Viskosität im Beschichtungsspalt führt aufgrund eines geringeren Druckverlusts im Seitenbereich des Beschichtungsspalts zu einer größeren Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke. Die Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke ist bereits unterhalb der Upstream-Lippe der Schlitzdüse abgeschlossen (s. Anhang Abbildung 8.28). Die Verbreiterung wirkt zudem der Ausbildung von Randüberhöhungen sowie der Randbreite entgegen. Bei der vergleichsweise niedrigen Viskosität und der hohen Oberflächenspannung der newtonschen Modellfluide NMX kann zudem, wie bereits in der Interpretation von Abbildung 4.13 erläutert, vermutet werden, dass hohe relative Randhöhen und große Randbreiten aus der Kontraktion des Randbereichs durch hohe Oberflächenspannungskräfte beim Austritt der Beschichtung aus dem Beschichtungsspalt entstehen. Dieses Verhalten ist zudem eine Erklärung für die vergleichsweise niedrigeren Steigungen der Randbereiche trotz vergleichbar geringerer Verbreiterung der Beschichtungen aus den Modellfluiden NMX und AM1. Bei den Beschichtungen aus den Modellfluiden AM2–AM3 erhöht hingegen eine steigende Viskosität im niedrigen Scherratenbereich den Widerstand gegen das oberflächenspannungsabhängige Bestreben, Rundungen an den Randbereichen auszubilden. Folglich nimmt die Steigung der Randbereiche der Beschichtungen mit steigender Viskosität im niedrigen Scherratenbereich zu.

Der Einfluss der Viskosität auf die Bildung der Randgeometrie wurde zusätzlich für scherverdünnde Anoden-Slurries A1–A3 untersucht (s. Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21). Es wird erwartet, dass die in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 diskutierte Viskositätsabhängigkeit des Randbildungsmechanismus bei der Beschichtung von scherverdünnten

Modellfluiden aufgrund ähnlicher rheologischer Fluideigenschaften auf die Beschichtung von Anoden-Slurries übertragbar ist. Dennoch wird erwartet, dass sich die Randbildung bei der Beschichtung von Anoden-Slurries A1–A3 aufgrund der unterschiedlichen Formulierungen (s. Tabelle 3.7) und der folglich unterschiedlichen Viskosität im niedrigen Scherratenbereich und einem unterschiedlichen Viskositätsverhalten im Beschichtungsspalt (s. Tabelle 3.8 und Abbildung 3.2) weitaus komplexer verhält. Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses des Viskositätsverhaltens auf die Schlitzdüsenbeschichtung von Anoden-Slurries wurden mit der Schlitzdüse LIB 60 mit einer Austrittsbreite von $b_{width} = 60$ mm an der Versuchsanlage Development Coater (s. Kapitel 3.2.1) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden ein Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$, eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ (entspricht der Flächenkapazität einer Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung von $C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) und eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ eingestellt. In Abbildung 4.20 sind die relative Randhöhe (links) und die Randbreite (rechts) der Beschichtungen jeweils in Abhängigkeit der Viskosität der Anoden-Slurries AX bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt (s. Kapitel 8.3.1) dargestellt. Auf der sekundären x -Achse sind die Randgeometriedaten in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich der Anoden-Slurries (s. Kapitel 8.3.1) aufgetragen. Die Oberflächenspannung der eingesetzten Anoden-Slurries ist nahezu identisch (s. Tabelle 3.8).

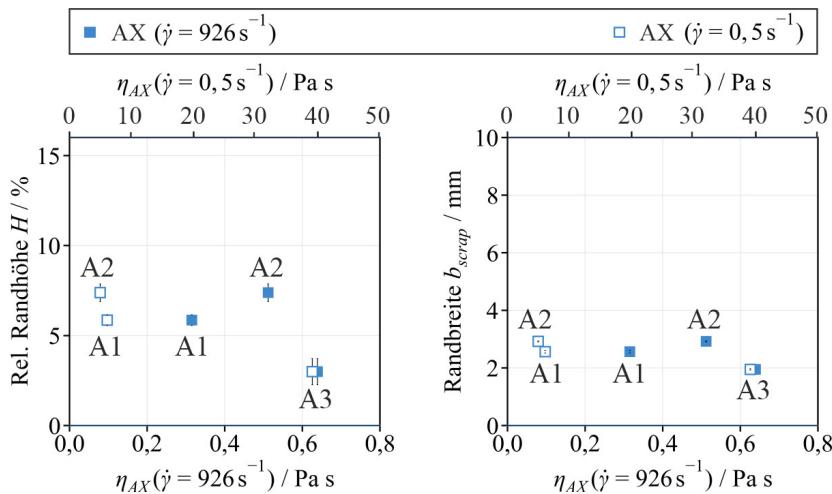


Abbildung 4.20: Relative Randhöhe H und Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen der eingesetzten Anoden-Slurries A1–A3 in Abhängigkeit der Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe $\eta_{AX} (\dot{\gamma} = 926 \text{ s}^{-1})$. Zum Vergleich sind die Randgeometriedaten auf einer sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich $\eta_{AX} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1})$ aufgetragen; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Viskosität im niedrigen Scherratenbereich eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Randgeometrie spielt. Die Beschichtungen aus der Formulierung mit der höchsten Viskosität im niedrigen Scherratenbereich A3 ($\eta_{A3} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) = 39,1 \text{ Pa s}$, s. Abbildung 3.2) bilden die niedrigsten relativen Randhöhen und Randbreiten. Die Beschichtungen aus der Formulierung mit der geringsten Viskosität im niedrigen Scherratenbereich A2 ($\eta_{A2} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) = 4,9 \text{ Pa s}$, s. Abbildung 3.2) weisen hingegen die höchsten relativen Randhöhen und Randbreiten auf. Bei einem Vergleich der relativen Randhöhen und der Randbreiten in Abhängigkeit der Viskosität im Beschichtungsspalt ist hingegen kein klarer Trend zu erkennen. Die relativen Randhöhen und Randbreiten der Beschichtungen aus der Formulierung A1 ($\eta_{A1} (\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}) = 6,1 \text{ Pa s}$, s.

Abbildung 3.2) und A2 unterscheiden sich trotz ähnlicher Viskosität im niedrigen Scherratenbereich deutlich. Eine im Vergleich zur Beschichtung aus dem Slurry A2 größere Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke aufgrund einer niedrigeren Viskosität im Beschichtungsspalt und einer folglich niedrigeren Steigung des Randbereichs der Beschichtungen aus dem Slurry A1 wirkt der Ausbildung von Randhöhen und Randbreiten zudem entgegen (s. Abbildung 4.21, vgl. Abbildung 4.19).

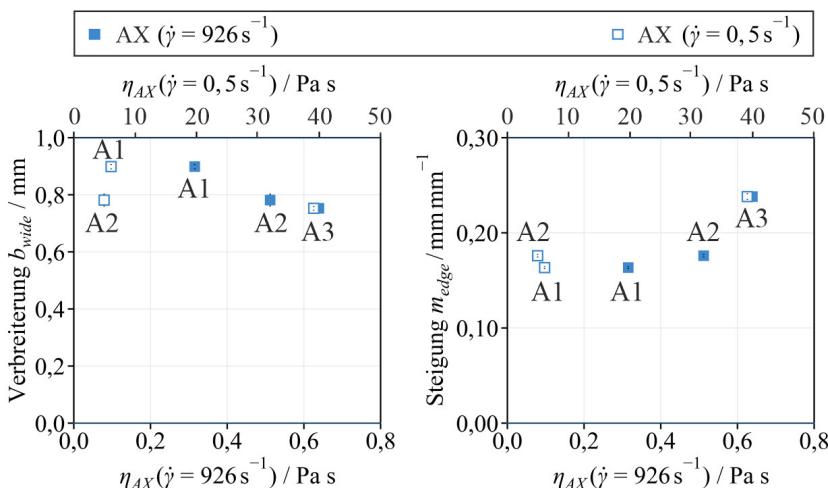


Abbildung 4.21: Verbreiterung b_{wide} und Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen der Anoden-Slurrys AX in Abhängigkeit der Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe η_{AX} ($\dot{\gamma} = 926 \text{ s}^{-1}$). Zusätzlich sind die Randgeometriedaten auf einer sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich η_{AX} ($\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$) dargestellt; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$.

Die Beschichtung aus dem Slurry A3 zeigt im direkten Vergleich mit der Beschichtung aus dem Slurry A2 eine Reduktion der Randbreiten um ca. ein Drittel (von $b_{scrap} = 2,9 \text{ mm}$ auf $b_{scrap} = 1,9 \text{ mm}$) bei gleichzeitig sinkenden relativen Randhöhen (von $H = 7,4 \%$ auf $H = 3 \%$). Dies deutet darauf hin,

dass bei der Formulierung A3 weniger Optimierungen der Prozessparameter erforderlich sind, um den Prozessausschuss zu reduzieren. Eine Prozessempfehlung in Bezug auf die Reduktion des Prozessausschusses in der Elektrodenproduktion ist analog zu den Erkenntnissen aus Bitsch et al. die Wahl einer Formulierung mit hoher Viskosität im niedrigen Scherratenbereich.^[112] Zudem sind eine niedrige Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt sowie ein stark scherverdünnendes Verhalten des Elektroden-Slurry vorteilhaft für die Reduktion von Randüberhöhungen. Diese Fluideigenschaften führen zu Elektrodenbeschichtungen mit niedrigen Randüberhöhungen und -breiten und einer hohen Steigung des Randbereichs. Um den Einfluss der rheologischen Eigenschaften auf die Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen vollumfänglich aufzuklären, müssen in künftigen Arbeiten weitere rheologische Eigenschaften wie bspw. die Viskoelastizität, die Thixotropie oder die Relaxationszeit von Elektroden-Slurries untersucht werden.

4.2.2 Materialabhängiger Randbildungsmechanismus

Die gewonnenen Erkenntnisse aus Kapitel 4.2.1 validieren die Arbeitshypothese A1 (s. Kapitel 1.3) in Bezug auf den Materialeinfluss auf die Ausbildung von Randüberhöhungen bei der Beschichtung. Die experimentell und simulativ ermittelten Zusammenhänge ermöglichen eine schematische Darstellung des Randbildungsmechanismus (s. Abbildung 4.22).

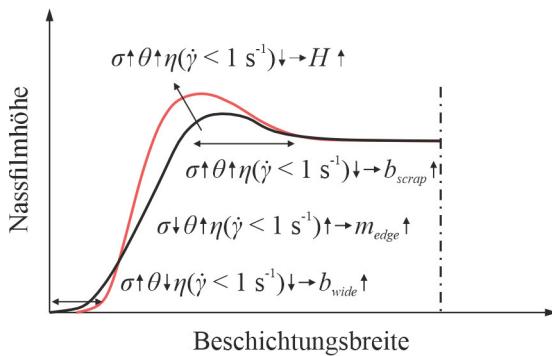


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung und Zusammenfassung des materialabhängigen Randbildungsmechanismus.

Zusammenfassend ist der Randbildungsmechanismus auf zwei zusammenhängende Haupteinflüsse zurückzuführen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 4.2.1 zeigen, dass neben der Neck-In-Strömung selbst bei Beschichtungsfluiden mit vergleichbar hoher Viskosität die Oberflächenspannung entgegen der Erwartungen aus der Literatur (s. Kapitel 4.1.2) maßgeblich für die Ausbildung von Randüberhöhungen verantwortlich ist. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass eine vergleichsweise hohe Oberflächenspannung zu hohen relativen Randhöhen und Randbreiten der Beschichtung führt. Obwohl eine steigende Oberflächenspannung die Kapillarkräfte im Beschichtungsspalt erhöht, wodurch eine steigende Verbreiterung der Beschichtung sowie eine flache Steigung des Randbereichs resultieren, die vermeintlich der Ausbildung von Randüberhöhungen entgegenwirken, wächst der Randbereich. Vergleichbar hohe Kontaktwinkel zwischen dem Beschichtungsfluid und dem Substrat verstärken dabei die formerhaltende Wirkung der Oberflächenspannung. Steigende Kontaktwinkel erhöhen den Druckverlust im Seitenbereich des Beschichtungsspalts durch eine schlechtere Benetzung des Fluides auf dem Substrat, wodurch die Verbreiterung der Beschichtung abnimmt und die Steigung des Randbereichs zunimmt. Eine steigende Viskosität im niedrigen Scherratenbereich stellt sich für die Reduktion von Randüberhöhungen als vorteilhaft dar, da eine

vergleichsweise hohe innere Reibung des Beschichtungsfluides sowohl der Neck-In-Strömung als auch der Oberflächenspannungskontraktion entgegenwirkt. Mit steigender Viskosität im niedrigen Scherratenbereich nehmen die relative Randhöhe und die Randbreite ab und aufgrund des steigenden Druckverlustes im Beschichtungsspalt sinkt die Verbreiterung der Beschichtung und die Steigung des Randbereichs steigt. Zur vollständigen Beschreibung des Einflusses der Fließeigenschaften auf den Randbildungsmechanismus sollte in weiterführenden Arbeiten die Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens von Elektroden-Slurries detailliert analysiert werden.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Einflüsse der Prozessparameter und der Innengeometrie der Schlitzdüse auf die Ausbildung von Randüberhöhungen detailliert erläutert.

4.2.3 Einfluss von Prozessparametern auf die Beschichtung³

Neben den in Kapitel 4.2.1 behandelten Materialeigenschaften beeinflussen die Prozessparameter das Strömungsverhalten im Beschichtungsspalt und somit die Prozessstabilität und die Ausbildung der Randgeometrie. Zu den relevanten Prozessparametern zählen der Beschichtungsspalt, die Beschichtungsgeschwindigkeit, der Anstellwinkel der Schlitzdüse sowie die Shim-Geometrie in der Schlitzdüse (s. Kapitel 4.1.1 und Kapitel 4.1.2). Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der Einflüsse der Prozessparameter auf das Strömungsverhalten bei der Beschichtung müssen die Einzeleinflüsse der genannten Prozessparameter unabhängig voneinander betrachtet werden.

³ Teile der Ergebnisse sind bereits publiziert und werden in den folgenden Kapiteln mit weiterführenden Ergebnissen ergänzt und interpretiert:

S. Spiegel, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel (2022a). 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-w.

S. Spiegel, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel (2022b). Optimization of Edge Quality in the Slot-Die Coating Process of High-Capacity Lithium-Ion Battery Electrodes. In: Energy Technol. DOI: 10.1002/ente.202200684.

Die Einflüsse der Beschichtungsgeschwindigkeit und des Beschichtungsspalts auf die Prozessstabilität der Fixed-Gap-Schlitzdüsenbeschichtung von Elektroden sind aus der Literatur bekannt.^[40,45,69,90] Im Anhang sind die Beschichtungsfenster der Schlitzdüsenbeschichtung ohne Anstellwinkel ($\alpha = 0^\circ$) für das Anoden-Slurry A1 bei den untersuchten Prozessparametern zu finden (s. Abbildung 8.14). Die systematische Analyse der Einflüsse des Anstellwinkels und der Shim-Geometrie auf die Prozessstabilität sowie der genannten Prozessparameter auf die Bildung von Randüberhöhungen und damit die Validierung oder Falsifizierung der Arbeitshypothese A1 werden in diesem Kapitel diskutiert. Die Untersuchungen über die Einflüsse der einzelnen Prozessparameter auf die Schlitzdüsenbeschichtung wurden an der Versuchsanlage Development Coater (s. Kapitel 3.2.1) durchgeführt. Für die experimentellen Untersuchungen wurde die Schlitzdüse LIB 60 mit einer Austrittsbreite von $b_{width} = 60$ mm (s. Tabelle 3.13) und das Anoden-Slurry A1 (s. Tabelle 3.7) eingesetzt. Dazu wurden eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10$ m min⁻¹, ein Beschichtungsspalt von $h_G = 180$ µm und ein dimensionsloser Spalt von $G^* = 1,15$ als Standardparameter des Fixed-Gap-Verfahrens definiert.

Einfluss des Beschichtungsspalts

Wie in der Literatur beschrieben, beeinflusst der Beschichtungsspalt die Randbildung aufgrund einer Veränderung des Strömungsprofils zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat (s. Kapitel 4.1.2).^[40,46,106] Der Einfluss des Beschichtungsspalts auf die Prozessstabilität und die Validierung der berechneten Beschichtungsfenster der Fixed-Gap-Schlitzdüsenbeschichtung von Elektroden ohne Anstellwinkel sind ebenfalls in der Literatur dokumentiert.^[40,45,69,90] Im Anhang sind die Beschichtungsfenster des eingesetzten Anoden-Slurry A1 (s. Tabelle 3.7) bei unterschiedlichen Einstellungen des Beschichtungsspalts dargestellt (s. Abbildung 8.15). Abbildung 4.23 zeigt die relative Randhöhe, die Randbreite, die Verbreiterung und die Steigung des Randbereichs der Beschichtungen in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts für drei verschiedene Spalteinstellungen von

$h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_G = 300 \mu\text{m}$ und $h_G = 420 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$.

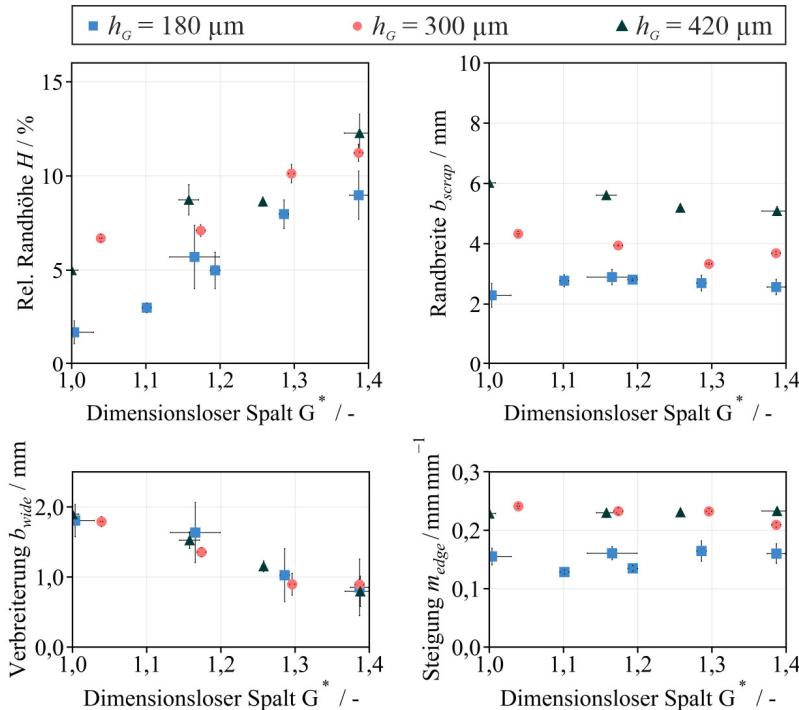


Abbildung 4.23: Einfluss des dimensionslosen Spalts G^* auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 für drei verschiedene Einstellungen des Beschichtungsspalts h_G ($180 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$ und $420 \mu\text{m}$) bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ (Spiegel et al., 2022b).³

Mit steigendem dimensionslosem Spalt steigen die relativen Randhöhen für die untersuchten konstanten Einstellungen des Beschichtungsspalts, während die

Randbreiten der Beschichtungen für die Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 300 \mu\text{m}$ und $h_G = 420 \mu\text{m}$ leicht absinken. Die Randbreiten bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ sinken hingegen unterhalb eines dimensionslosen Spalts von $G^* = 1,15$. Dies liegt vorrangig an sehr kleinen absoluten Randüberhöhungen im einstelligen Mikrometerbereich. Werden alle Datenreihen bei jeweils konstantem dimensionslosem Spalt betrachtet, ist mit steigendem Beschichtungsspalt eine Verschiebung der relativen Randhöhen sowie der Randbreiten zu höheren Werten zu beobachten. Dies geschieht, wie in der Literatur beschrieben, aufgrund einer sinkenden mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Beschichtungsspalt, die aus einem steigenden dimensionslosen Spalt sowie bei konstantem dimensionslosem Spalt aus einem steigenden Beschichtungsspalt resultiert (4.22)⁴[96,104]. Dadurch erfährt das Fluid nach Austritt aus dem Beschichtungsspalt eine erhöhte Beschleunigung der Fluidoberfläche auf die Substratgeschwindigkeit, woraus eine höhere Neck-In-Strömung in y -Richtung resultiert (s. Kapitel 4.1.2). Die Ergebnisse dieser experimentellen Studie bestätigen den in der Literatur beschriebenen Einfluss des Beschichtungsspalts auf die Ausbildung von Randüberhöhungen.^[39,40]

Mit steigendem dimensionslosem Spalt sinkt die Verbreiterung der Beschichtungen für alle Einstellungen des Beschichtungsspalts. Dies geschieht aufgrund eines sinkenden Strömungsdrucks im Beschichtungsspalt und sinkender Kapillarkräfte im Seitenbereich des Beschichtungsspalts, die die Neck-In-Strömung unterstützen. Sinkende Kapillarkräfte am Downstream-Meniskus unterstützen zudem die Neck-In-Strömung aufgrund eines abnehmenden Druckverlustes (s. Gleichung (4.5)). Eine empfohlene Prozesseinstellung zur Reduktion von Ausschuss in der Elektrodenproduktion ist ein dimensionsloser Spalt von $G^* = 1$. Eine Benetzung der Schlitzdüsenlippen durch das Beschichtungsfluid, die sich negativ auf die Beschichtungsqualität auswirken kann, konnte dabei nicht beobachtet werden. Bei dieser Einstellung können die relativen Randhöhen bspw. für eine

⁴ Vgl. Formel (4.22) aus Kapitel 4.1.2: $\sqrt{\frac{u_w}{u_{die\ exit}}} = \frac{h_G}{h_{wet}}$

Beschichtung einer Stand-der-Technik-Elektrode ($C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit dem Anoden-Slurry A1 im Vergleich zum definierten Standardprozess ($G^* = 1,15$) um ca. 70 % von $H = 5,7 \%$ auf $H = 1,7 \%$ reduziert werden. Dies entspricht bei einer Nassfilmhöhe der Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ einem Absolutwert der Randüberhöhungen von $\Delta h_{edge} = 2,6 \mu\text{m}$. Diese Ergebnisse bestätigen auch frühere Erkenntnisse in der Literatur, wonach Randüberhöhungen durch eine Einstellung des dimensionslosen Spalts von $G^* < 1,1$ eliminiert werden können.^[39,40] Die Randbreite kann bei gleichen Einstellungen des Beschichtungsspalts um ca. 21 % von $b_{scrap} = 2,9 \text{ mm}$ auf $b_{scrap} = 2,3 \text{ mm}$ reduziert werden. In einem exemplarischen Trocknungsversuch wurde gezeigt, dass die Randüberhöhung und die Randbreite mit fortschreitender Trocknungszeit sinken (s. Anhang Abbildung 8.19 und Abbildung 8.20). Folglich würden die definierten Toleranzen von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ und $b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$ bei einer Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung mit den genannten Prozesseinstellungen eingehalten werden. Für ultrahochkapazitive Elektrodenbeschichtungen ($C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ ist eine Reduzierung der relativen Randhöhe im Vergleich zum definierten Standardprozess ($G^* = 1,15$) um ca. 43 % von $H = 8,7 \%$ auf $H = 5,0 \%$ bei $G^* = 1$ möglich. Dies entspricht einem Absolutwert der Randüberhöhung von $\Delta h_{edge} = 13,8 \mu\text{m}$. Die Randbreite nimmt bei gleichen Einstellungen des Beschichtungsspalts um ca. 7 % von $b_{scrap} = 5,6 \text{ mm}$ auf $b_{scrap} = 6,0 \text{ mm}$ zu. Unter der Annahme, dass die Randhöhe und das Höhenplateau, wie im Anhang in Abbildung 8.20 gezeigt, während der Trocknung etwa gleich schrumpfen, kann die definierte Toleranz von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ für diese Prozesseinstellung bei einer Zielschichtdicke von $h_{dry} = 193 \mu\text{m}$ nicht erreicht werden. Es ist zu beachten, dass die Einstellung eines dimensionslosen Beschichtungsspalts von $G^* = 1$ zu Beschichtungsdefekten führen kann (s. Kapitel 4.1.2). Unabhängig davon ist eine weitere Optimierung erforderlich, um die definierten Toleranzen bei ultrahochkapazitiven Elektrodenbeschichtungen mit dem Anoden-Slurry A1 einzuhalten, da ein sinkender dimensionsloser Spalt zu einer Verbreiterung der Beschichtung führt, die zusätzlich mit einer schwächer ausgeprägten Steigung einhergeht.

Einfluss des Anstellwinkels

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von konvergierenden und divergierenden Anstellwinkeln auf das Beschichtungsfenster der Schlitzdüsenbeschichtung systematisch untersucht. Dabei wurde der Anstellwinkel der Schlitzdüse ausgehend von einem Fixpunkt $h_{G,Fix}$ relativ zum Substrat eingestellt. Dieser Fixpunkt wurde durch die Spalteinstellung mithilfe eines Shim referenziert und entspricht dem niedrigsten Abstand zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat. Für konvergierende Anstellwinkel befand sich der Fixpunkt an der Außenkante der Downstream-Lippe und für divergierende Anstellwinkel an der Außenkante der Upstream-Lippe (s. Abbildung 4.4). In Abbildung 4.24 ist das Prozessfenster für das Anoden-Slurry A1 (s. Tabelle 3.7) für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einen Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Anstellwinkels dargestellt. Für beide Fälle, divergierender und konvergierender Anstellwinkel, wurden die obere und die untere Prozessgrenze anhand einer Berechnung mit den Gleichungen (4.6), (4.7) und (4.10), (s. Kapitel 4.1.1) prognostiziert. Die Berechnung wurde mit experimentell ermittelten Prozesspunkten validiert.

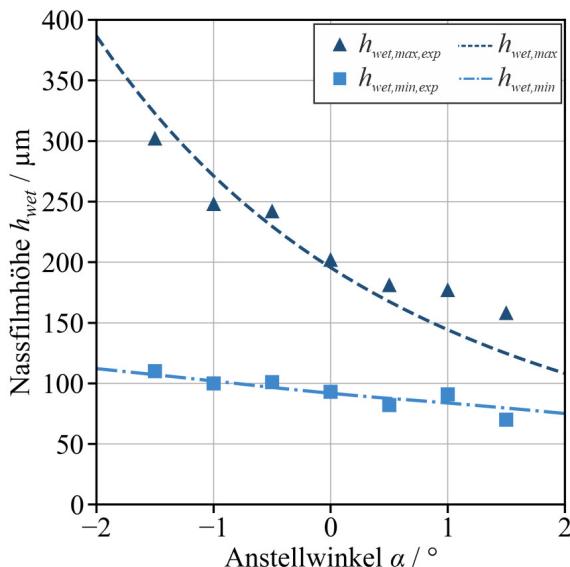


Abbildung 4.24: Beschichtungsfenster des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels α bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Fixpunkt von $h_{G,fix} = 180 \mu\text{m}$.

Die Berechnungen der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ und der maximalen Nassfilmhöhe $h_{wet,max}$ stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten für die minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min,exp}$ und die maximale Nassfilmhöhe $h_{wet,max,exp}$ überein. Die Abweichungen sind hauptsächlich auf die Einstellung des Beschichtungsspalts zurückzuführen, der für jeden eingestellten Anstellwinkel neu referenziert werden musste. Der dabei entstehenden Fehler verschiebt die experimentell ermittelten Datenpaare aus minimaler und maximaler Nassfilmhöhe jeweils paarweise zu höheren oder niedrigeren Werten der Nassfilmhöhe. Die Steigung der experimentell ermittelten Daten der maximalen Nassfilmhöhe ist im Vergleich mit der Steigung der Berechnung von $h_{wet,max}$ flacher. Für steigende divergierende Anstellwinkel ($\alpha < 0$) wird das Beschichtungsfenster zu höheren Werten der minimalen und maximalen Nassfilmhöhe verschoben. Dabei bewegt sich der

Upstream-Meniskus bei sonst konstanten Prozessparametern in Beschichtungsrichtung zur Innenkante der Upstream-Lippe. Der Druck unterhalb der Upstream-Lippe sinkt, wodurch Air Entrainment begünstigt wird. Um den Upstream-Meniskus zu stabilisieren und Air Entrainment zu vermeiden, muss der Fluiddruck unterhalb der Upstream-Lippe bzw. der Förderdruck erhöht werden, weshalb die minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ ansteigt. Eine weitere Erhöhung des Fluiddrucks führt zur Destabilisierung des Upstream-Meniskus durch Herausquellen des Fluides entgegen der Beschichtungsrichtung. Durch den sinkenden Druck unterhalb der Upstream-Lippe bei steigenden divergierenden Anstellwinkeln wird die maximale Nassfilmhöhe $h_{wet,max}$ der oberen Prozessgrenze (Swelling) ebenfalls zu höheren Werten verschoben. Im Anhang ist das Beschichtungsfenster in Abhängigkeit des Anstellwinkels für eine weitere Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 420 \mu\text{m}$ dargestellt (s. Anhang Abbildung 8.16).

Für steigende konvergierende Anstellwinkel ($\alpha > 0$) bewegt sich der Upstream-Meniskus bei sonst konstanten Prozessparametern entgegen der Beschichtungsrichtung (negative x -Richtung) zur Upstream-Seite. Der Druck unterhalb der Upstream-Lippe steigt. Folglich wird Swelling begünstigt und dies wirkt dem Air Entrainment entgegen. Dies führt dazu, dass sowohl die minimale als auch die maximale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ und $h_{wet,max}$ mit steigendem konvergierenden Anstellwinkel sinken. Die gezeigten Ergebnisse für das eingesetzte Anoden-Slurry A1 bestätigen die Prozessabhängigkeiten der Simulationsergebnisse von Lee et al. für Beschichtungen newtonscher Fluide in Abhängigkeit des Anstellwinkels.^[97,98] Die obere Prozessgrenze Swelling limitiert den Prozess für das eingesetzte Anoden-Slurry A1 bei konvergierenden Anstellwinkeln von $\alpha > 1,5^\circ$, wodurch bereits bei der gegebenen Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ Defekte auftreten können. Bei den experimentellen Untersuchungen trat Swelling bei einem konvergierenden Anstellwinkel von $\alpha = 1,5^\circ$ bei $h_{wet,max} = 158 \mu\text{m}$ auf. Die Berechnung prognostizierte hingegen eine maximale Nassfilmhöhe von $h_{wet,max} = 126 \mu\text{m}$.

Es wird erwartet, dass eine Veränderung der Druckverhältnisse im Beschichtungsspalt durch die Anpassung des Anstellwinkels zudem die

strömungsabhängige Ausbildung der Randüberhöhung beeinflusst. In Abbildung 4.25 sind die relative Randhöhe, die Randbreite, die Verbreiterung und die Steigung des Randbereichs der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und für drei Einstellungen des Fixpunktes $h_{G,Fix}$ ($180 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$ und $420 \mu\text{m}$) dargestellt.

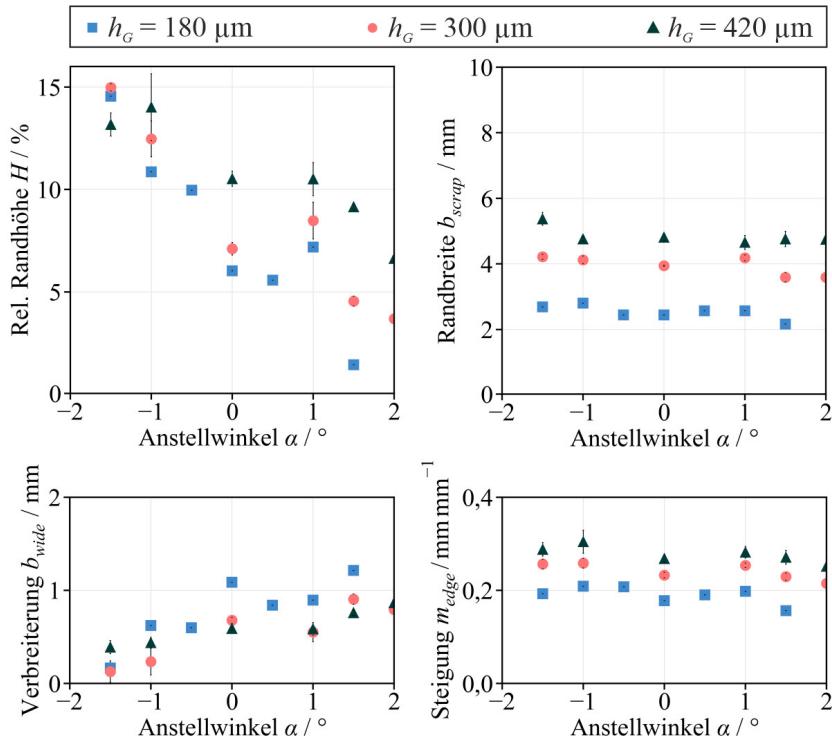


Abbildung 4.25: Einfluss des Anstellwinkels α (divergierende Anstellwinkel $\alpha < 0$ und konvergierende Anstellwinkel $\alpha > 0$) auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und drei Einstellungen des Fixpunktes $h_{G,Fix}$ ($180 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$ und $420 \mu\text{m}$) (Spiegel et al., 2022b).³

Die relativen Randhöhen und die Randbreiten der Beschichtungen steigen mit steigendem divergierenden Anstellwinkel ($\alpha < 0$) und sinken mit steigenden konvergierenden Anstellwinkeln ($\alpha > 0$). Für konstante Anstellwinkel steigen die relativen Randhöhen und die Randbreiten der Beschichtung mit steigendem Abstand des Fixpunktes $h_{G,Fix}$. Bei steigenden divergierenden Anstellwinkeln ist der Druckverlust zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat unterhalb der Downstream-Lippe im Verhältnis zum Druckverlust unterhalb der Upstream-Lippe aufgrund der Vergrößerung des Spalts auf der Downstream-Seite niedriger. Zudem wird der Downstream-Meniskus analog zu einer Vergrößerung des Beschichtungsspalts vergrößert. Folglich führt eine Reduzierung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Beschichtungsspalt zu einer ansteigenden Beschleunigung an der Oberfläche des Beschichtungsfluides nach Austritt aus dem Beschichtungsspalt (4.22).^[96,104] Die Neck-In-Strömung in y -Richtung der Beschichtung steigt an (s. Kapitel 4.1.2). Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese, dass sich der Einfluss divergierender Anstellwinkel analog einer Erhöhung des Beschichtungsspalts auf die Ausbildung von Randüberhöhungen auswirkt (s. Kapitel 4.1.2). Zusätzlich führt das genannte sinkende Druckverlustverhältnis zu einer geringeren Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt und vergrößert die Steigungen des Randbereichs der Beschichtungen (s. Abbildung 4.25). Die unterschiedlichen Abweichungen der experimentellen Daten vom Trend sind hauptsächlich auf die manuelle Einstellung des Beschichtungsspalts zurückzuführen, da dieser für jeden eingestellten Anstellwinkel neu referenziert werden musste.

Eine konvergierende Anstellung der Schlitzdüse erweist sich zur Reduzierung des Ausschusses in der Elektrodenproduktion als vorteilhaft. Neben einer Anpassung des dimensionslosen Spalts (s. Abbildung 4.23) bietet somit die Einstellung eines konvergierenden Anstellwinkels bei einem gegebenen dimensionslosen Spalt bezogen auf den Fixpunkt an der Downstream-Lippe (s. Abbildung 4.4) eine Möglichkeit die relativen Randhöhen und die Randbreiten der Beschichtungen zu reduzieren. Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese, dass die Randbildung durch konvergierende Anstellwinkel abgeschwächt wird (s. Kapitel 4.1.2). Die relativen Randhöhen können bspw. für eine

Beschichtung einer Stand-der-Technik-Elektrode ($C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit dem Anoden-Slurry A1 um ca. 76 % von $H = 6\%$ bei $\alpha = 0^\circ$ auf $H = 1,5\%$ bei $\alpha = 1,5^\circ$ reduziert werden. Dies entspricht bei einer Nassfilmhöhe der Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ einem Absolutwert der Randüberhöhungen von ca. $\Delta h_{edge} = 2,3 \mu\text{m}$. Die Randbreiten können für eine Beschichtung einer Stand-der-Technik-Elektrode um ca. 11 % von $b_{scrap} = 2,45 \text{ mm}$ bei $\alpha = 0^\circ$ auf $b_{scrap} = 2,17 \text{ mm}$ bei $\alpha = 1,5^\circ$ reduziert werden. Unter der Annahme, dass die Randüberhöhungen und die Randbreiten während der Trocknung sinken (s. Anhang Abbildung 8.20), können die definierten Toleranzen von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ und $b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$ für eine Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung erreicht werden. Für ultrahochkapazitive Elektrodenbeschichtungen ($C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ ist eine Reduzierung der relativen Randhöhe um ca. 41 % von $H = 13,1\%$ bei $\alpha = 0^\circ$ auf $H = 7,7\%$ bei $\alpha = 1,5^\circ$ möglich. Dies entspricht einem Absolutwert der Randüberhöhung von $\Delta h_{edge} = 28,1 \mu\text{m}$. Die Randbreiten können für eine Beschichtung einer ultrahochkapazitiven Elektrode um ca. 8 % von $b_{scrap} = 5,02 \text{ mm}$ bei $\alpha = 0^\circ$ auf $b_{scrap} = 4,64 \text{ mm}$ bei $\alpha = 1,5^\circ$ reduziert werden. Mit der Annahme einer gleichmäßigen Schrumpfung der Randhöhe und des Höhenplateaus während der Trocknung, wie im Anhang in Abbildung 8.20 gezeigt, kann die definierte Toleranz von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ für diese Prozesseinstellung bei einer Zielschichtdicke von $h_{dry} = 193 \mu\text{m}$ (entspricht $C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$) nicht erreicht werden. Um die Toleranzen der Randüberhöhungen einer ultrahochkapazitiven Elektrodenbeschichtung zu erreichen, ist eine Optimierung des Anstellwinkels daher nicht ausreichend.

4.2.4 Einfluss der Schlitzdüseninnengeometrie auf die Beschichtung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen des Einflusses der Innengeometrie der Schlitzdüse auf die Ausbildung der Randgeometrie und die Prozessstabilität der Schlitzdüsenbeschichtung detailliert erläutert. Bei der Durchführung der Studien wurden Shim-Geometrien mit unterschiedlichen

Fasenlängen und Fasenbreiten eingesetzt. Die Geometrien der eingesetzten Shims sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Während der Untersuchungen wurden Höhenprofile der Beschichtungen aus dem Anoden-Slurry A1 (s. Tabelle 3.7) beobachtet, die signifikant von zuvor beobachteten Höhenprofilen abwichen. Bei der Überschreitung einer kritischen Fasenlänge bzw. Fasenbreite der eingesetzten Shim-Geometrien bildet sich aufgrund der lokal reduzierten Düsenaustrittsgeschwindigkeit des Fluides im Bereich der Fasen ein lokales Minimum im Höhenprofil der Beschichtung aus (s. Abbildung 4.26).

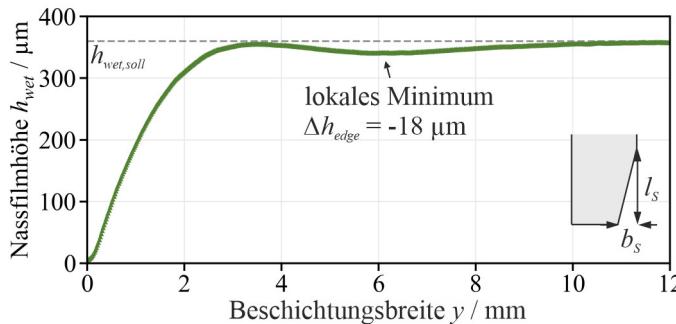


Abbildung 4.26: Höhenprofil einer Beschichtung des Anoden-Slurry A1 mit überschrittenen kritischer Fasenbreite der eingesetzten Shim-Geometrie von $b_s = 2,5$ mm und einer Fasenlänge von $l_s = 10$ mm. Prozessparameter: Beschichtungsgeschwindigkeit $u_w = 10$ m min⁻¹, Beschichtungsspalt $h_G = 420$ µm und dimensionsloser Spalt $G^* = 1,15$.

Das lokale Minimum ist als tiefster Punkt des Höhenplateaus für die untere Prozessgrenze der Schlitzdüsenbeschichtung, dem Air Entrainment, relevant. Bei dem dargestellten exemplarischen Nassfilmhöhenprofil beträgt die Differenz des lokalen Minimums und der Ziennassfilmhöhe $\Delta h_{edge} = -18$ µm. Im Bereich der Fasen herrscht in der Flüssigkeitsbrücke zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat ein lokal niedrigerer Fluiddruck. Dieser resultiert aus einer lokal reduzierten Düsenaustrittsgeschwindigkeit des Fluides im Bereich der Fasen. Laut Han et al. ist zu erwarten, dass der

Upstream-Meniskus an diesen Stellen im Vergleich zu einem rechteckigen Standard-Shim bereits bei höheren minimalen Nassfilmhöhen instabil ist und Air Entrainment im Bereich der Fasen begünstigt wird (s. Abbildung 4.6).^[100] Bei der Untersuchung der Prozessstabilität konnte im Rahmen dieser Arbeit zwar gezeigt werden, dass das lokale Minimum im Höhenprofil der Beschichtung Air Entrainment begünstigt (s. Anhang Abbildung 8.17), jedoch konnte kein signifikanter Einfluss der Shim-Geometrie auf das Beschichtungsfenster des untersuchten viskosen, scherverdünnenden Anoden-Slurry A1 nachgewiesen werden (s. Anhang Abbildung 8.18).

Dennoch muss ein lokales Minimum im Höhenprofil der Beschichtung vermieden werden. Diese Inhomogenität des Randprofils kann bei nachfolgenden Prozessschritten zu einer inhomogenen Elektrodenstruktur (bspw. inhomogene Porositätsverteilung nach dem Kalandrieren aufgrund einer ungleichen Linienkraftverteilung) führen, wodurch eine Auswirkung auf die Zellperformance (bspw. auf den ionischen Innenwiderstand der Zelle) nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Kapitel 4.1.2).^[41] Aus diesem Grund bleibt für Elektrodenbeschichtungen das Rechteckprofil (s. Abbildung 4.8) in dieser Arbeit das Ziel der Prozessoptimierung. Shim-Geometrien, die ein Höhenprofil mit lokalem Minimum hervorriefen, wurden für die weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt. In Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 sind die relative Randhöhe, die Randbreite, die Verbreiterung und die Steigung des Randbereichs der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Fasenlänge und der Fasenbreite der untersuchten divergierenden Shim-Geometrie (vgl. Abbildung 4.5 b) bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ für zwei Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 420 \mu\text{m}$ dargestellt. Analog zur Untersuchung des Anstellwinkels ist bei der Untersuchung der Shim-Geometrien ebenfalls zu beachten, dass der Beschichtungsspalt für jede neu eingesetzte Shim-Geometrie referenziert werden musste.

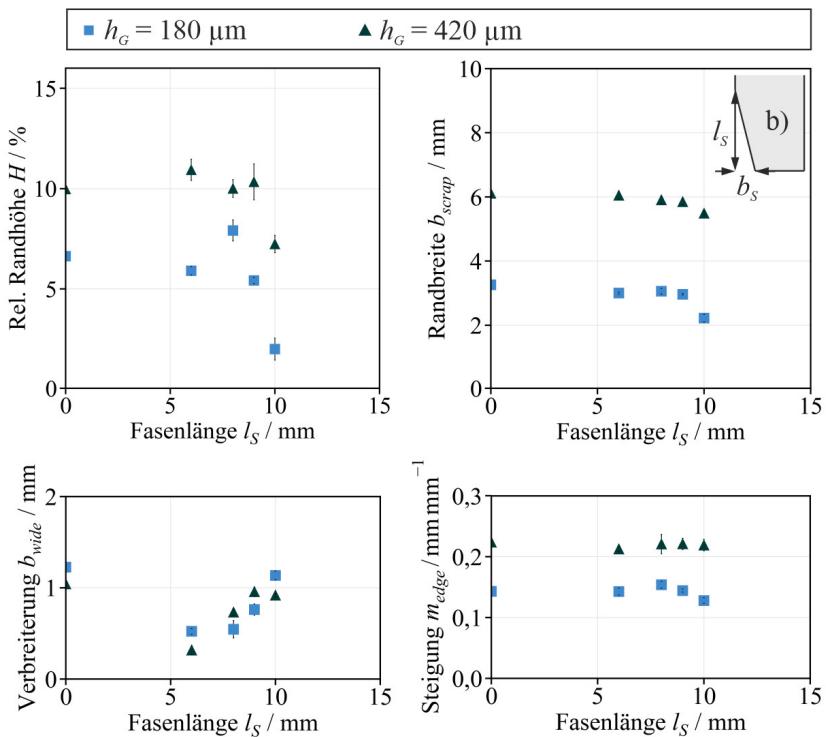


Abbildung 4.27: Einfluss der Fasenlänge l_S auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 bei einer konstanten Fasenbreite von $b_s = 1,5 \text{ mm}$; Prozessparameter: Beschichtungsgeschwindigkeit $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, dimensionsloser Spalt $G^* = 1,15$ (Spiegel et al., 2022a).³

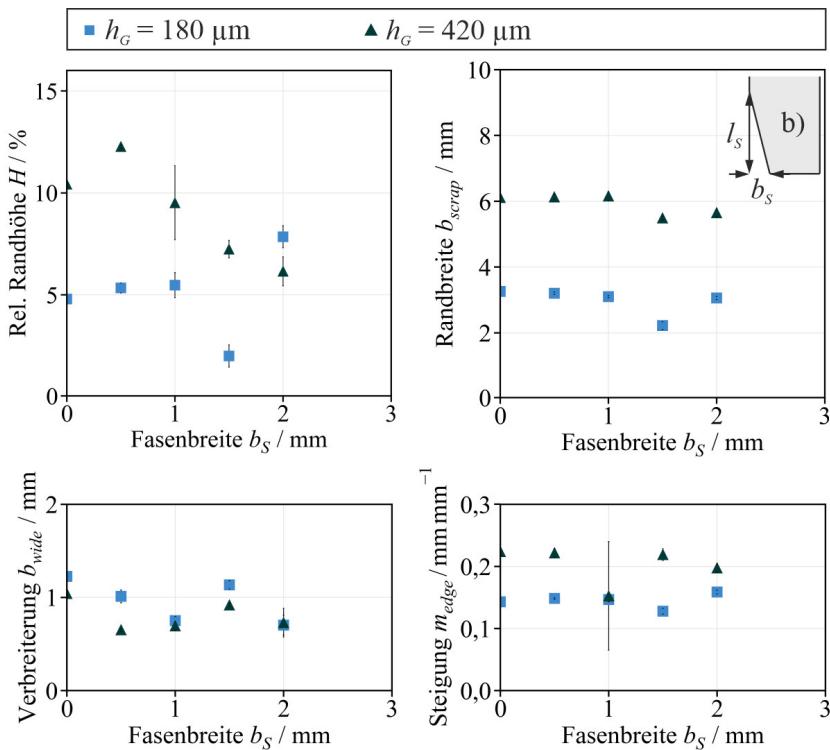


Abbildung 4.28: Einfluss der Fasenbreite b_s auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 bei einer konstanten Fasenlänge von $l_s = 10 \text{ mm}$; Prozessparameter: Beschichtungsgeschwindigkeit $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, dimensionsloser Spalt $G^* = 1,15$ (Spiegel et al., 2022a).³

Die relative Randhöhe kann durch die Modifizierung der Shim-Geometrie innerhalb der Schlitzdüse signifikant reduziert werden. Dadurch werden die Randbreiten der Beschichtung ebenfalls reduziert. Die lokale Reduzierung der Düsenaustrittsgeschwindigkeit des Fluides führt zu einer lokalen Veränderung des Drucks innerhalb der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt im Bereich der Fasen. Dieser Effekt hindert den Randbereich durch die Neck-In-

Strömung und die Oberflächenspannungskontraktion eine globale Randüberhöhung während der Beschichtung auszubilden. Mit diesen experimentellen Ergebnissen kann die Hypothese (s. Kapitel 4.1.2), dass die Neck-In-Strömung und damit die Bildung von Randüberhöhungen durch eine lokale Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit im Randbereich des Düsenauslasses abgeschwächt wird, verifiziert werden. Für die Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung mit dem Anoden-Slurry A1 wurde die Kombination einer Fasenbreite von $b_S = 1,5$ mm und einer Fasenlänge von $l_S = 10$ mm als optimal identifiziert. Für eine ultrahochkapazitive Elektrodenbeschichtung ist die Kombination einer Fasenbreite von $b_S = 2$ mm und einer Fasenlänge von $l_S = 10$ mm optimal. Eine Vergrößerung einer der beiden geometrischen Größen führt in beiden Fällen zu einem lokalen Minimum im Höhenprofil der Beschichtungen. Im Hinblick auf die Reduktion des Ausschusses bei der Elektrodenproduktion ist die Verwendung von optimierten Shim-Geometrien vorteilhaft. Die relativen Randhöhen wurden bspw. für eine Beschichtung einer Stand-der-Technik-Elektrode ($C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit dem Anoden-Slurry A1 mit der optimalen Shim-Geometrie um ca. 58 % von $H = 4,8\%$ auf $H = 2\%$ reduziert. Dies entspricht bei einer Nassfilmhöhe der Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung ($h_{wet} = 156 \mu\text{m}$) einem Absolutwert der Randüberhöhungen von $\Delta h_{edge} = 3 \mu\text{m}$. Die Randbreiten konnten um ca. ein Drittel von $b_{scrap} = 3,26 \text{ mm}$ auf $b_{scrap} = 2,22 \text{ mm}$ reduziert werden. Basierend auf der Annahme, dass die Randüberhöhung und die Randbreite mit fortschreitender Trocknungszeit sinken (s. Anhang Abbildung 8.19 und Abbildung 8.20), können die in der Arbeit definierten Toleranzen von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ und $b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$ bei einer Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung mit dem Einsatz der optimierten Shim-Geometrie eingehalten werden. Für ultrahochkapazitive Elektrodenbeschichtungen ($C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$, $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$) ist eine Reduzierung der relativen Randhöhen um mehr als ein Drittel von $H = 10\%$ auf $H = 6,2\%$ möglich. Dies entspricht einem Absolutwert der Randüberhöhung von $\Delta h_{edge} = 22,6 \mu\text{m}$. Die Randbreiten können um ca. 7,5 % von $b_{scrap} = 6,11 \text{ mm}$ auf $b_{scrap} = 5,65 \text{ mm}$ reduziert werden. Randüberhöhungen in dieser Größenordnung sind jedoch zu hoch, um die definierten Toleranzen

nach der Trocknung der Beschichtung einhalten zu können (vgl. Anhang Abbildung 8.19 und Abbildung 8.20). Folglich ist eine Optimierung der Shim-Geometrie zur Einhaltung der definierten Toleranzen im Fall der untersuchten ultrahochkapazitiven Elektrodenbeschichtung nicht ausreichend.

4.2.5 Einfluss der Prozessparameter auf die Randbildung

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 validieren damit die Arbeitshypothese A1 (s. Kapitel 1.3) in Bezug auf die Einflüsse der Prozessparameter und der Innengeometrie der Schlitzdüse auf die Ausbildung von Randüberhöhungen bei der Beschichtung. Mithilfe der experimentell und simulativ ermittelten Zusammenhänge ist eine schematische Darstellung des Randbildungsmechanismus möglich (s. Abbildung 4.29).

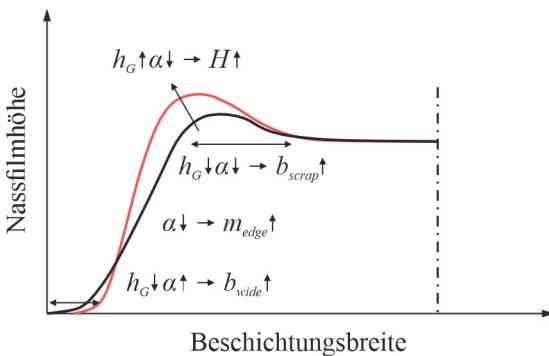


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung und Zusammenfassung des Einflusses der Prozessparameter auf die Randbildung.

Mit einer Anpassung der genannten, einzelnen Prozessparameter oder einer geeigneten Kombination von Prozessparametern können die Druckverhältnisse im Beschichtungsspalt beeinflusst werden. Durch die Druckänderung werden die Strömungsverhältnisse im Beschichtungsspalt

beeinflusst, wodurch eine Abschwächung der Randbildungsmechanismen Neck-In-Strömung und Oberflächenkontraktion erzwungen werden kann. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.3 zeigen, dass die Randüberhöhung durch die Anpassung des dimensionslosen Spalts und des Anstellwinkels signifikant reduziert werden kann und folglich eine Einhaltung der in dieser Arbeit definierten Toleranzen des Randbereichs möglich ist. Bei einer Reduktion des dimensionslosen Spalts sinkt die relative Randhöhe der Beschichtung. Dies liegt zum einen daran, dass die Neck-in-Strömung durch eine mit dem dimensionslosen Spalt sinkende Beschleunigung der Fluidoberfläche relativ zur Substratgeschwindigkeit abnimmt (s. Kapitel 4.1.2 (4.22)). Zum anderen steigen die Kapillarkräfte an den seitlichen Menisken im Beschichtungsspalt, wodurch die Verbreiterung sowie die Randbreite der Beschichtung erhöht werden. Bei einer Anpassung des Anstellwinkels werden ebenfalls die Druckverhältnisse, wie in Kapitel 4.1.2 erläutert, verändert. Bei steigenden divergierenden Anstellwinkeln mit der Außenkante der Upstream-Lippe als Fixpunkt steigt der Abstand der Downstream-Lippe zum Substrat, wodurch der Druckverlust unterhalb der Downstream-Lippe im Verhältnis zum Druckverlust unterhalb der Upstream-Lippe sinkt und der Downstream-Meniskus vergrößert wird. Folglich steigt die Verbreiterung der Beschichtung und die Beschleunigung der Fluidoberfläche relativ zur Substratgeschwindigkeit nimmt, wie in der Literatur beschrieben, aufgrund einer sinkenden mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Spalt unter der Downstream-Lippe zu (4.22).^[96,104] Dadurch wird die Neck-in-Strömung verstärkt, wodurch die relative Randhöhe, die Randbreite und die Steigung des Randbereichs der Beschichtung steigen. Analog dazu haben konvergierende Anstellwinkel eine Abschwächung der Neck-In-Strömung und damit eine Reduktion der relativen Randhöhe, der Randbreite sowie der Steigung der Beschichtung zur Folge. Zudem wirkt eine größere Verbreiterung der Beschichtung ebenfalls der Neck-In-Strömung entgegen.

Im nachfolgenden Kapitel werden die Möglichkeiten zur Kombination von Prozessparametern zur Reduktion von Randüberhöhungen mit Fokus auf die Reduktion von Prozessausschuss vorgestellt.

4.2.6 Vergleich der Methoden zur Optimierung der Randgeometrie

In diesem Kapitel werden die bisher vorgestellten Optimierungsmethoden (s. Kapitel 4.2.3) für Beschichtungen von Stand-der-Technik-Elektroden und hochkapazitiven Elektroden einzeln und miteinander kombiniert präsentiert. Die zuvor zusammengefassten Einflüsse der Prozessparameter auf die Randbildung werden gezielt zur Optimierung der Beschichtungsqualität ausgenutzt. Die Optimierung der Randgeometrie einer Beschichtung für ultrahochkapazitive Elektroden führte nicht zum Erreichen der definierten Toleranzen (s. Anhang Abbildung 8.25 und Tabelle 8.2).

In Abbildung 4.30 sind die aus den verschiedenen Optimierungsmaßnahmen stammenden Höhenprofile für Beschichtungen von Stand-der-Technik-Elektroden ($C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit dem Anoden-Slurry A1 (s. Tabelle 3.7) im Vergleich zum Höhenprofil der Beschichtungen aus dem Standardbeschichtungsprozess des Fixed-Gap-Verfahrens ($h_G = 180 \mu\text{m}$ und $G^* = 1,15$) dargestellt. Die Höhenprofile H_{wet} (4.23) sind auf die Zielnassfilmhöhe $h_{wet,soll}$ im Höhenplateau normiert (vgl. Abbildung 4.8).

$$H_{wet} = \frac{h_{wet}}{h_{wet,soll}} \quad (4.23)$$

Die Höhenprofile wurden jeweils für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ experimentell ermittelt. Die optimierte Shim-Geometrie für die Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung wurde mit einer Fasenlänge von $l_s = 10 \text{ mm}$ und einer Fasenbreite von $b_s = 1,5 \text{ mm}$ modifiziert.

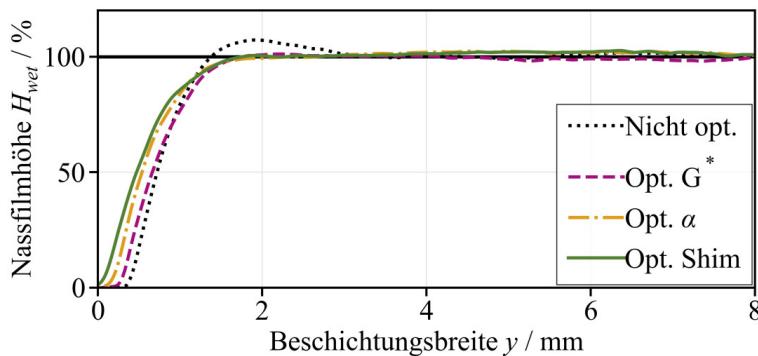


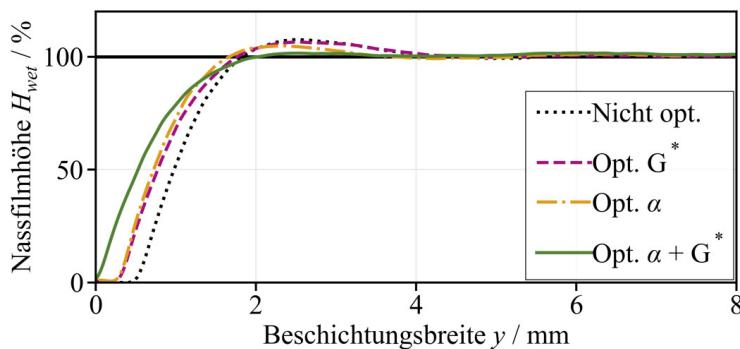
Abbildung 4.30: Experimentell ermittelte normierte Höhenprofile H_{wet} der optimierten Beschichtungen für Stand-der-Technik-Elektroden mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$.

Mit den drei vorgestellten Optimierungsmaßnahmen und unter der Annahme einer Reduktion der Randüberhöhungen und der Randbreiten während der Trocknung der Beschichtung (s. Anhang Abbildung 8.20) können die in dieser Arbeit definierten Toleranzen von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ und $b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$ für eine Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung jeweils erreicht werden. Die Geometriedaten der in Abbildung 4.30 dargestellten Höhenprofile der Randbereiche sind in Tabelle 4.2 gezeigt.

Tabelle 4.2: Geometriedaten der Höhenprofile der optimierten Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtungen.

Optimierungsmaßnahme	$H / \%$	b_{scrap} / mm	$m_{edge} / \text{mm mm}^{-1}$	b_{wide} / mm
Keine	5,86	2,56	0,163	0,90
Dimensionsloser Spalt $G^* = 1$	2,31	1,81	0,172	1,03
Shim-Geometrie	1,96	2,22	0,128	1,13
Anstellwinkel $\alpha = 1,5^\circ$	1,45	2,17	0,156	1,21

In Abbildung 4.31 sind die Höhenprofile für hochkapazitive Elektrodenbeschichtungen ($C_F = 5 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit dem Anoden-Slurry A1 für verschiedene Optimierungsmaßnahmen im Vergleich zum Höhenprofil der Beschichtungen aus dem Standardbeschichtungsprozess des Fixed-Gap-Verfahrens ($h_G = 300 \mu\text{m}$ und $G^* = 1,15$) gezeigt. Die Höhenprofile sind mit der relativen Nassfilmhöhe H_{wet} (s. Gleichung (4.23)) dargestellt. Die Ergebnisse wurden jeweils für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ experimentell ermittelt.

Abbildung 4.31: Experimentell ermittelte normierte Höhenprofile H_{wet} der optimierten Beschichtungen für hochkapazitive Elektroden mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 260 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$.

Die Randüberhöhungen der Beschichtungen von hochkapazitiven Elektroden konnten mit einer Kombination verschiedener Optimierungsmaßnahmen signifikant reduziert werden. Die in dieser Arbeit definierten Toleranzen von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ und $b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$ wurden mit einer Anpassung des Beschichtungsspalts auf $G^* = 1$ und einem konvergierenden Anstellwinkel von $\alpha = 1,5^\circ$ erreicht. Mit der Annahme einer gleichmäßigen Schrumpfung der Randhöhe und des Höhenplateaus der Beschichtung während der Trocknung (s. Anhang Abbildung 8.20) können die absoluten Randüberhöhungen von $\Delta h_{edge} = 5,3 \mu\text{m}$ auf eine Randüberhöhung nach der Trocknung von $\Delta h_{edge,dry} = 2,8 \mu\text{m}$ bei einer Schichtdicke von $h_{dry} = 138 \mu\text{m}$ reduziert werden. Um die Toleranzanforderung der Randbreite von $b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$ zu erreichen, wäre eine Reduktion der Randbreite während der Trocknung von lediglich ca. 5 % erforderlich. In einem exemplarischen Trocknungsversuch einer Beschichtung mit einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 215 \mu\text{m}$ konnte gezeigt werden, dass in diesem betrachteten Fall die Randbreiten während der Trocknung um ca. 22,7 % sanken. Mit den getroffenen Annahmen ist davon auszugehen, dass die definierten Toleranzen für die hochkapazitive Elektrodenbeschichtung mit dem Anoden-Slurry A1 erreicht werden können. Die Geometriedaten der in Abbildung 4.31 dargestellten Höhenprofile der Randbereiche sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Tabelle 4.3: Geometriedaten der Höhenprofile der optimierten hochkapazitiven Elektrodenbeschichtungen.

Optimierungsmaßnahme	$H / \%$	b_{scrap} / mm	$m_{edge} / \text{mm mm}^{-1}$	b_{wide} / mm
Keine	7,10	3,94	0,232	0,68
Dimensionsloser Spalt $G^* = 1$	6,38	4,04	0,253	0,91
Anstellwinkel $\alpha = 1,5^\circ$	4,88	3,75	0,229	0,91
$\alpha = 1,5^\circ, G^* = 1$	2,05	3,15	0,235	1,16

Zusammenfassend kann mit Bezug auf die Ergebnisse der experimentellen und simulativen Studien in Kapitel 4.2 die Arbeitshypothese A1 (s. Kapitel 1.3), dass die Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen gezielt durch die Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides und der Ableiterfolie (s. Kapitel 4.2.1) sowie durch die Prozessparameter des Beschichtungsprozesses (s. Kapitel 4.2.3) und die Schlitzdüseninnengeometrie (s. Kapitel 4.2.4) beeinflusst werden kann, verifiziert werden.

Im nachfolgenden Kapitel werden die Grundlagen und die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über die Prozessstabilität, den Randbildungsmechanismus und die Beschichtungsqualität bei der Beschichtung von Batterieelektroden im Tensioned-Web-Verfahren erläutert und diskutiert.

5 Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren

Im folgenden Kapitel werden die spezifischen Grundlagen und der aktuelle Stand der Technik der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren präsentiert. Die Einordnung der Grundlagen und des aktuellen Stands der Technik ist von essenzieller Bedeutung, ein umfassendes Verständnis für den Einfluss der Prozessparameter auf die Prozessstabilität, den Randbildungsmechanismus und die Beschichtungsqualität bei der Beschichtung von Batterieelektroden zu schaffen. Im Anschluss erfolgt die Ergebnisbewertung der experimentellen Untersuchungen zur Prozessstabilität und der Ausbildung von Randüberhöhungen der Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung zur Validierung oder Falsifizierung der in Kapitel 1.3 formulierten Arbeitshypothese A2: Randüberhöhungen spielen in Bezug auf die Beschichtungsqualität aufgrund der Prozesseigenschaften bei der Tensioned-Web-Beschichtung im Gegensatz zum Fixed-Gap-Verfahren eine untergeordnete Rolle. Zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen der Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung war die Entwicklung und der Aufbau einer speziellen Versuchsanlage erforderlich (s. Kapitel 3.2.3).

5.1 Motivation, Anforderungen und Stand der Technik

Im Hinblick auf einen optimalen Prozessablauf bei der Elektrodenbeschichtung ist das Verständnis über die Einflüsse der Prozessparameter auf die Prozessstabilität, die Beschichtungsqualität und die Randgeometrie der Einzellagenbeschichtung von Elektroden im Tensioned-Web-Verfahren von zentraler Bedeutung. Zudem ist das Verständnis für die Realisierung einer simultan beidseitigen Schlitzdüsenbeschichtung in Kombination des Fixed-

Gap- und des Tensioned-Web-Verfahrens wichtig. Das Tensioned-Web-Verfahren wurde ursprünglich für die Beschichtung magnetischer Materialien entwickelt und galt für die Beschichtung sehr dünner, optischer Filme als vielversprechend.^[30,113–115] Bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren wird, wie in Kapitel 2 erläutert, ein gespanntes Substrat über eine Schlitzdüse geführt und dabei beschichtet. Mit dem freischwebenden Substrat wird ein weiterer Freiheitsgrad zu den bekannten Prozessgrößen bei der Schlitzdüsenbeschichtung hinzugefügt. Der zusätzliche Freiheitsgrad stellt eine Herausforderung dar, da die Fluidströmung zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat und damit die Auslegung des Tensioned-Web-Verfahrens im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren komplexer ist.^[30] Eine optimale Kontrolle der Substratspannung ermöglicht eine Stabilisierung der Flüssigkeitsbrücke zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat, wodurch die Beschichtung sehr dünner Filme ermöglicht wird.^[113,115] Die Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ist in einer simultan beidseitigen Prozessführung der Elektrodenbeschichtung unersetzbbar, da eine Beschichtung beider Substratseiten mit dem Fixed-Gap-Verfahren nicht realisierbar ist (s. Kapitel 1.2).^[30,32] Die Beschichtung auf der Vorderseite des Substrates ist bei der Beschichtung der Rückseite des Substrates noch nicht getrocknet. Aus diesem Grund ist eine Führung des bereits beschichteten Substrates über eine weitere Walze zur Beschichtung der Rückseite des Substrates nicht möglich.^[30,116] Ein Nachteil des Tensioned-Web-Verfahrens in der Elektrodenbeschichtung ist das fehlende Wissen über das optimale Schlitzdüsendesign, die Prozessstabilität und die Ausbildung der Randgeometrie während des Beschichtungsvorgangs. Bei den genannten Forschungsthemen bestehen im Anwendungsfall der Elektrodenbeschichtung beträchtliche Unsicherheiten und zahlreiche unerforschte Fragestellungen, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

5.1.1 Prozessstabilität

Das Verständnis über die Einflüsse der Prozessparameter und der Fluid-eigenschaften auf die Prozessstabilität der Schlitzdüsenbeschichtung im

Tensioned-Web-Verfahren ist im Gegensatz zur Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren begrenzt. Zur Prognose der Beschichtungsfenster gibt es in der Literatur keine analytischen Berechnungsmethoden in Abhängigkeit der Prozessparameter und der Materialeigenschaften. Aufgrund des elasto-hydrodynamischen Kräftegleichgewichts zwischen der Flüssigkeitsbrücke und dem Substrat und dem damit komplexen Strömungsverhalten im Beschichtungsspalt sind die Simulationsmethoden sehr aufwendig und komplex und daher in der Literatur oft auf newtonsche Fluide beschränkt.^[30,95,114,115,117,118] Zudem ist die Prozessstabilität extrem abhängig von der Lippengeometrie der eingesetzten Schlitzdüse.^[95,117] In der Literatur gibt es keine Untersuchungen über die Prozessgrenzen der Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung von Elektroden-Slurries oder vergleichbaren viskosen, scherverdünnenden Fluiden.

Für die Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren existieren grundsätzlich die gleichen Defektmechanismen und Defektbilder wie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren (s. Anhang Abbildung 8.35). Nam und Carvalho zeigten eine Methode zur Visualisierung der Prozessstabilität der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt mithilfe eines Kameraaufbaus und eines transparenten Substrates.^[119] Mit dieser Methode erkannten sie unter anderem die bekannten Defekte wie Lufteinschlüsse durch Air Entrainment, Ribbing und Swelling. Zudem beobachteten sie trockene Linienmuster in Beschichtungsrichtung, die durch die Destabilisierung des Upstream-Meniskus entstanden. Bei bestimmten Prozessparametern kann es zu Wirbelbildung in der Flüssigkeitsbrücke zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat kommen. Diese Wirbel können bei einem Verhältnis der Nassfilmhöhe h_{wet} und dem Düsenschlitz l_{shim} von 0,1–0,2, das vergleichbar mit der konventionellen Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren ist, auftreten.^[119]

Studien zeigen eine Darstellung der minimalen Nassfilmhöhe in Abhängigkeit der dimensionslosen Spannungszahl.^[120–122] Die Spannungszahl T_N ist das Verhältnis der viskosen Kräfte zur Bahnspannung T und sie beschreibt das

elastohydrodynamische Kräftegleichgewicht, das sich im Beschichtungsspalt zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat einstellt.^[123]

$$T_N = \frac{\eta u_w}{T} \quad (5.1)$$

In dieser Arbeit wird die Spannungszahl T_N bei scherverdünnenden Fluiden mithilfe der Couette-Approximation und dem Power-Law-Gesetz (2.4) analog zur Kapillarzahl Ca (s. Kapitel 4.1.1) definiert.

$$T_N = \kappa \frac{u_w^n}{T h_G^{(n-1)}} \quad (5.2)$$

Die minimale Nassfilmhöhe der unteren Prozessgrenze $h_{wet,min}$ kann mit einem empirischen Potenzansatz mit der Spannungszahl als Basis ermittelt werden.^[95,113,120–122]

$$h_{wet,min} = a_{TW} T_N^{b_{TW}} \quad (5.3)$$

Der Einfluss der Bahnspannung auf die minimale Nassfilmhöhe ist nur dann gegeben, wenn die Schlitzdüse hinreichend tief in das Substrat eingetaucht ist. Üblicherweise wird diese Voraussetzung bei der Elektrodenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren nicht oder nur begrenzt erfüllt, weshalb kein Einfluss der Bahnspannung auf die minimale Nassfilmhöhe erwartet wird.^[30] Diese Abhängigkeit ist in der Spannungszahl nicht berücksichtigt und muss daher in den Fitparametern zur Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe berücksichtigt werden. Der Faktor a_{TW} ist gemäß der Literatur von der Schlitzdüsengeometrie sowie der Rheologie des eingesetzten Beschichtungsfluides abhängig.^[95,113,114] Aus der Literatur sind für den Faktor a_{TW} Werte zwischen 210–620 bekannt.^[113] Der Exponent b_{TW} ist ebenfalls von der Schlitzdüsengeometrie abhängig. In der Literatur sind je nach eingesetzter Schlitzdüse Werte zwischen 0,4–1,15 zu finden.^[114,120,122,124,125] Nam zeigte, dass der Exponent b_{TW} von der Schlitzdüsengeometrie unabhängig ist, sofern sich der Scheitelpunkt der Düsenlippe an der Innenkante der Downstream-Lippe befindet (s. Abbildung 5.1).^[125] Demnach wäre der Exponent b_{TW}

ebenfalls vom Anstellwinkel der Schlitzdüse unabhängig, sofern der Downstream-Meniskus an der inneren Kante der Downstream-Lippe gepinnt ist.

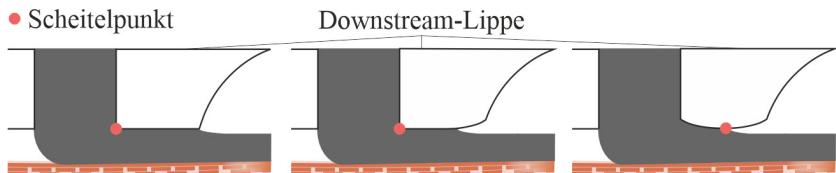


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Position des Scheitelpunktes (roter Punkt) der Downstream-Lippe für beispielhafte Geometrien der Downstream-Lippe.

Lin et al. erzielten bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren sehr niedrige Werte der minimalen Nassfilmhöhe, ohne dass Defekte in der Beschichtung auftraten. Für niederviskose newtonsche Fluide sind je nach Viskosität (z. B. 7–14 mPa s), Oberflächenspannung (z. B. 29–38 mN m⁻¹), Bahnspannung und Schlitzdüsengeometrie minimale Nassfilmhöhen von 0,5–1,5 µm möglich, ohne dass Luft durch den Defektmechanismus Air Entrainment in den Upstream-Meniskus eingetragen wird.^[113,118] Zudem zeigten Lin et al. ein Ansteigen der minimalen Nassfilmhöhe mit steigender Viskosität und steigender Beschichtungsgeschwindigkeit.^[113] Basierend auf diesen Erkenntnissen werden für die Beschichtung viskoser, scherverdünner Elektroden-Slurries im Tensioned-Web-Verfahren vergleichbar kleine Werte der minimalen Nassfilmhöhe erwartet. Für weitere Defektmechanismen wie Swelling oder Low-Flow-Limit sind aus der Literatur keine analytischen Berechnungsmethoden bekannt. Park zeigte einen Einfluss des Anstellwinkels der Schlitzdüse zum gespannten Substrat auf das Beschichtungsfenster von newtonschen Fluiden. Er zeigte, dass ein divergierender Anstellwinkel das Beschichtungsfenster zu höheren Werten der minimalen Nassfilmhöhe verschiebt.^[117]

Neben der Analyse der Prozessstabilität der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ist die Bewertung der Beschichtungsqualität mit besonderem Fokus auf die Randgeometrie von erheblicher Bedeutung. Im nachfolgenden Kapitel werden die Grundlagen zur experimentellen Untersuchung des Randbildungsmechanismus dargestellt.

5.1.2 Beschichtungsqualität und Randgeometrie

Über die Ausbildungsmechanismen der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung von Elektroden im Tensioned-Web-Verfahren sind in der Literatur keine Untersuchungen bekannt. Auf Basis des erläuterten Randbildungsmechanismus der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren (s. Kapitel 4.2.2 und 4.2.5) wird die Hypothese formuliert, dass die Randbildung im Beschichtungsprozess mit dem Tensioned-Web-Verfahren im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren grundsätzlich die gleichen Prozess-abhängigkeiten zeigt. Es wird zudem erwartet, dass die Randüberhöhungen aufgrund der beschriebenen Prozesseigenschaften der Tensioned-Web-Beschichtung deutlich geringer sind (s. Kapitel 1.3, Arbeitshypothese A2). Das über die Schlitzdüse gespannte Substrat übt aufgrund der Bahngewichtung eine Normalkraft auf die Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt aus, die den Druck in der Flüssigkeitsbrücke erhöht. Dadurch wird eine stärkere Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren erwartet. Dies würde nach der Hypothese, dass die Randbildung im Beschichtungsprozess mit dem Tensioned-Web-Verfahren im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren grundsätzlich die gleichen Prozess-abhängigkeiten zeigt, zu breiten Randbereichen der Beschichtung mit geringer Steigung des Randbereichs führen. Basierend auf den theoretischen Überlegungen ist in Abbildung 5.2 die erwartete Fluidverteilung im Randbereich der Beschichtung im Beschichtungsspalt zwischen der Schlitzdüse und dem flexiblen Substrat schematisch dargestellt.

- Höhenprofil Beschichtung
- - - Flexibles Substrat (Ableiterfolie)

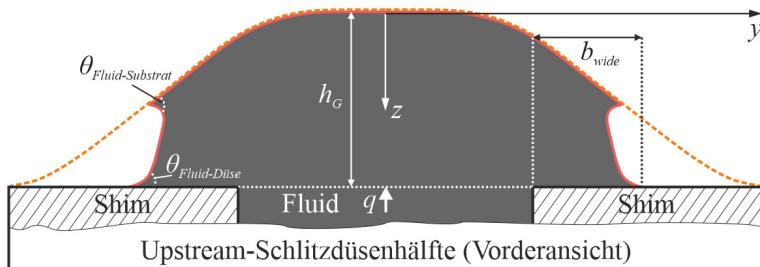


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Seitenmeniskus im Randbereich der Beschichtung und des flexiblen Substrates (Vorderansicht des Beschichtungsspalts der Tensioned-Web-Schlitzdüse).

Während des Beschichtungsvorgangs entsteht im Randbereich eine Inhomogenität der Bahngeschwindigkeit über die Beschichtungsbreite. In diesem charakteristischen Bereich ist der Druckverlust in y -Richtung so groß, dass das Fluid nicht weiter quer zur Beschichtungsrichtung (y -Richtung) fließt. Dort bildet sich der seitliche Meniskus mit den Kontaktwinkeln $\theta_{Fluid-Substrat}$ und $\theta_{Fluid-Düse}$ aus. Dieser Bereich ist für die Ausbildung der Randgeometrie bedeutsam und wurde daher in der Auswertung berücksichtigt und als Randhöhe h_{edge} definiert. Es wird daher erwartet, dass sich bei der Tensioned-Web-Beschichtung Höhenprofile des Randbereichs der Beschichtungen ohne globale Randüberhöhung ausbilden ($h_{edge} < h_{wet}$, s. Arbeitshypothese A2).

Für die Untersuchung und Quantifizierung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren wurden daher die Vergleichsparameter der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren auf Basis der theoretischen Überlegungen (s. Abbildung 5.2) neu definiert. In Abbildung 5.3 sind die Parameter für ein erwartetes reelles Nassfilmhöhenprofil sowie das theoretische rechteckige Zielnassfilmhöhenprofil

schematisch dargestellt. Das reale Höhenprofil bei der Schlitzdüsenbeschichtung im FG-Verfahren ist schematisch mit eingezeichnet (s. Abbildung 4.8, Kapitel 4.1.2)

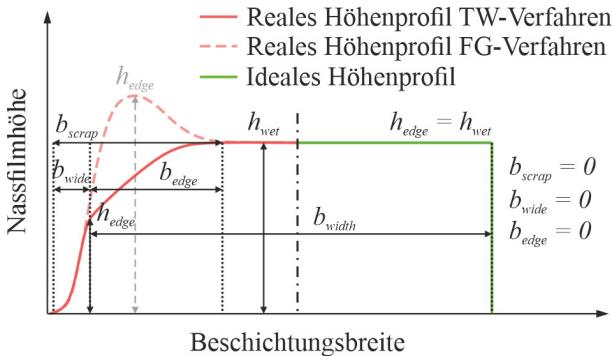


Abbildung 5.3: Vergleichsparameter zur Quantifizierung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren für ein reales Höhenprofil (rote Linie) und das theoretische Zielhöhenprofil (grün). Das reale Höhenprofil bei der Schlitzdüsenbeschichtung im FG-Verfahren ist zum Vergleich schematisch als gestrichelte Linie (hellrot) mit eingezeichnet.

Die Randsbreite b_{edge} wurde als die Strecke zwischen dem charakteristischen Bereich h_{edge} und dem konstanten Höhenplateau des Nassfilms h_{wet} definiert. Die weiteren Parameter b_{scrap} , b_{wide} und b_{width} wurden analog zu Abbildung 4.8 in Kapitel 4.1.2 definiert.

Breite Randbereiche der Beschichtung mit geringer Steigung würden in der Elektrodenproduktion zu hohem Ausschuss führen (vgl. Kapitel 4.2). Sie führen analog zu Randüberhöhungen beim Kalandrieren zu einer inhomogenen Verteilung der Linienlast über die Elektrodenbreite. Hieraus resultiert eine inhomogene Porositätsverteilung innerhalb der kalandrierten Elektrode. Dies beeinflusst die Elektrodeneigenschaften negativ, da dieser auf den Ableiter-Tabs verbleibende Bereich das vorgegebene Zielflächengewicht nicht erfüllt und nach dem Kalandrieren nicht die gewünschte Porosität besitzt (s. Kapitel

1.2).^[41] Das Ziel für die Optimierung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren muss demnach eine Erhöhung der Randhöhe bis auf $h_{edge} = h_{wet}$ und eine Reduktion der Randbreite auf $b_{edge} = 0$ sein, um das theoretische rechteckige Zielhöhenprofil zu erreichen. Zudem wird erwartet, dass eine gezielte Einbringung der in dieser Arbeit entwickelten Maßnahmen, die für die Optimierung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren nachteilig sind, für die Optimierung der Randgeometrie bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren vorteilhaft sein können, da bei beiden Beschichtungsverfahren die gleichen Prozessabhängigkeiten des Randbildungsmechanismus vermutet werden. Demnach ist für die Optimierung der Randgeometrie bei der Tensioned-Web-Beschichtung ausschließlich ein divergierender Anstellwinkel interessant, da ein konvergierender Anstellwinkel eine Abflachung des Randbereichs begünstigt (s. Kapitel 4.2.3).

5.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Prozessparameter auf die Prozessstabilität, die Beschichtungsqualität und die Randgeometrie bei der Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung zur Validierung oder Falsifizierung der in Kapitel 5.1.2 aufgestellten Hypothesen erläutert.

5.2.1 Einfluss der Prozessparameter auf die Prozessstabilität

Basierend auf den Beschreibungen aus der Literatur ist aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrads durch das elastohydrodynamische Gleichgewicht bei der Tensioned-Web-Beschichtung zu erwarten, dass die Materialeigenschaften und die Prozessparameter die Druckbilanz im Beschichtungsspalt und somit die Stabilität und die Qualität der Beschichtung signifikant beeinflussen. Daher ist davon auszugehen, dass eine Anpassung der verschiedenen Prozessparameter eine Auswirkung auf die Prozessstabilität der

Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren hat (s. Kapitel 5.1.1). Die Prozessparameter, wie der sich einstellende Beschichtungsspalt, der Anstellwinkel der Schlitzdüse und die Bahnspannung, beeinflussen das Strömungsverhalten des Elektroden-Slurry im Beschichtungsprozess und damit die Ausbildung der Randgeometrie sowie die Prozessstabilität (s. Kapitel 5.1.2). In diesem Kontext wurden im Rahmen dieser Arbeit die Prozessgrenzen des Tensioned-Web-Verfahrens für die eingesetzte Schlitzdüse LIB TW (s. Kapitel 3.2.4) und das scherverdünnende Anoden-Slurry A1 (s. Kapitel 3.1.2) experimentell ermittelt. Die Beschichtungsfenster der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren wurden an der Pilotanlage (s. Kapitel 3.2.2) und an der im Rahmen dieser Arbeit eigens entwickelten und aufgebauten Rolle-zu-Rolle-Anlage R2T2-Coater (s. Kapitel 3.2.3) durchgeführt. Für die Untersuchungen der Beschichtungsfenster wurden Beschichtungsgeschwindigkeiten von $1\text{--}20\text{ m min}^{-1}$, Bahnspannungen zwischen $50\text{--}125\text{ N m}^{-1}$ und divergierende Anstellwinkel bis $\alpha = -4,5^\circ$ (maximal mögliche Einstellung) untersucht. Für die Untersuchungen wurde das vom Hersteller der Schlitzdüse (TSE Troller AG) und aus der Literatur von Schweizer empfohlene Setup für die Beschichtung von Elektroden für LIB im Tensioned-Web-Verfahren gewählt und als Standardverfahren verwendet.^[30] Dabei wird die Schlitzdüse senkrecht gegen das Band positioniert (6-Uhr-Position), dass die Schlitzdüsenlippen gerade Kontakt zur Ableiterfolie haben (s. Abbildung 3.7). Der Standardprozess wurde zum direkten Vergleich der beiden Schlitzdüsenbeschichtungsverfahren und zur Inbetriebnahme des Tensioned-Web-Verfahrens in der Anlage R2T2-Coater genutzt. Die Beschichtungsfenster wurden mit den in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 vorgestellten Messsystemen ermittelt. Die Einstellmöglichkeiten der TW-Schlitzdüsenstation sind an der eingesetzten Pilotanlage im Gegensatz zum R2T2-Coater deutlich begrenzt und die Position der Schlitzdüse ist nur unter enormem Aufwand einstellbar. Untersuchungen des Einflusses des Anstellwinkels auf die Prozessstabilität sind mit der Pilotanlage nicht möglich.

Die obere Prozessgrenze (Swelling), bei deren Überschreitung das Fluid entgegen der Beschichtungsrichtung aus dem Beschichtungsspalt ausgetragen wird, konnte bei den in dieser Arbeit durchgeföhrten Untersuchungen nicht

beobachtet werden. In Verbindung mit den Fluideigenschaften sowie der langen Upstream-Lippe der eingesetzten Schlitzdüse mit der Länge $l_U = 10$ mm spielt dieser Defektmechanismus für die untersuchten Elektrodenbeschichtungen bei den untersuchten Prozessparametern keine Rolle (s. Anhang Abbildung 8.38).

In Abbildung 5.4 sind die minimale Nassfilmhöhe, die Verbreiterung der Beschichtung des Anoden-Slurry A1 und der sich einstellende Beschichtungsspalt in Abhängigkeit der Spannungszahl (5.2) dargestellt. Der Einfluss der Spannungszahl wurde an beiden eingesetzten Anlagen mit unterschiedlichen Bahngeschwindigkeiten und Beschichtungsgeschwindigkeiten untersucht. Zusätzlich ist die nach dem Exponentialansatz berechnete minimale Nassfilmhöhe (5.3) gezeigt. Bei den Untersuchungen an der Pilotanlage wurden zwei Messreihen durchgeführt, wobei die Verbreiterung der Beschichtung nur bei einer der beiden Messreihen aufgezeichnet wurde. Die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe mithilfe des Exponentialansatzes und den experimentell ermittelten Fitparametern wurde in weiteren Versuchen für den untersuchten Parameterraum validiert (s. Anhang Abbildung 8.36).

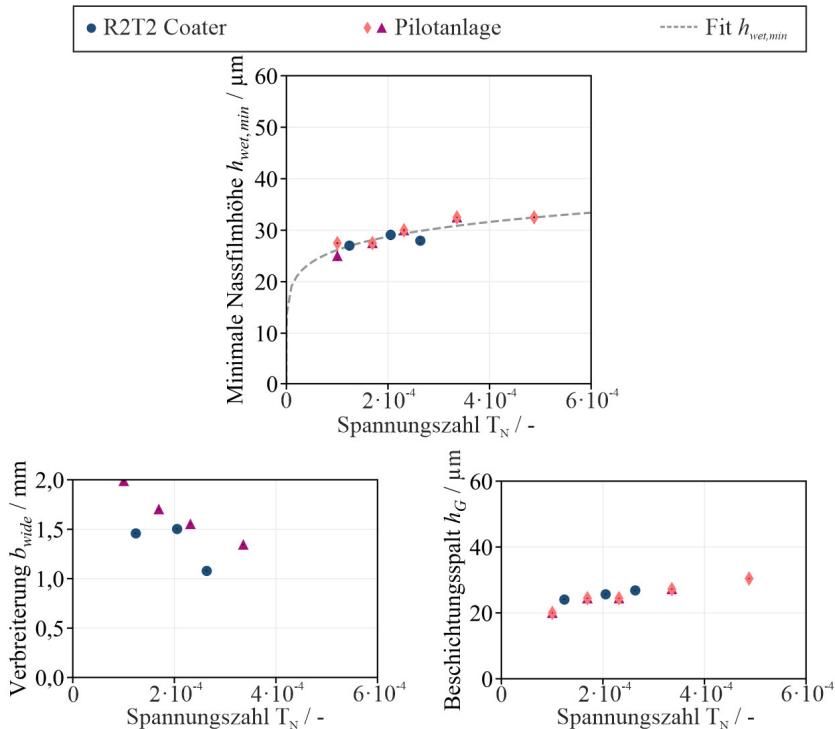


Abbildung 5.4: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ und Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und der sich einstellende Beschichtungsspalt h_G in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N für unterschiedliche Beschichtungsgeschwindigkeiten bei einer Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$ für beide eingesetzten Beschichtungsanlagen.

Die experimentell ermittelten minimalen Nassfilmhöhen stimmen unabhängig von der eingesetzten Anlage unter Berücksichtigung einer mittleren Standardabweichung aller Daten von $SD = 0,6 \mu\text{m}$ sehr gut mit der berechneten minimalen Nassfilmhöhe überein. Im Rahmen der Inbetriebnahme der R2T2-Anlage konnte der definierte Standardprozess der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ohne relevante Abweichungen der Prozessgrenzen von der Pilotanlage übertragen werden.

Zudem konnten die Ergebnisse aus der Literatur, dass die minimale Nassfilmhöhe unabhängig von den Prozessparametern mit einem Potenzansatz berechnet werden kann (s. Kapitel 5.1.1), bestätigt werden. Wie zu erwarten, liegen die Werte der minimalen Nassfilmhöhe aufgrund des viskosen, scherverdünnenden Anoden-Slurry A1 deutlich höher als die aus der Literatur bekannten Werte von 0,5–1,5 µm (s. Kapitel 5.1.1), jedoch im Vergleich mit dem Fixed-Gap-Verfahren sehr niedrig. Die minimale Nassfilmhöhe steigt mit der Spannungszahl bzw. der Beschichtungsgeschwindigkeit. In der Literatur zeigten Lin et al. diesen Trend experimentell und simulativ für andere Stoffsysteme.^[113] Das Steigen der minimalen Nassfilmhöhe mit steigender Spannungszahl bzw. steigender Beschichtungsgeschwindigkeit ist vergleichbar mit dem Verhalten beim Fixed-Gap-Verfahren, bei dem die minimale Nassfilmhöhe mit steigender Kapillarzahl bzw. steigender Beschichtungsgeschwindigkeit steigt (s. Kapitel 4.1.1). Die experimentellen Daten der minimalen Nassfilmhöhe korrelieren mit den Fitparametern $a_{TW} = 92,05 \mu\text{m}$ und $b_{TW} = 0,14$ sowie der Spannungszahl T_N (vgl. Anhang Kapitel 8.5.1). Beide Werte sind verglichen mit den Werten aus der Literatur niedrig (s. Kapitel 5.1.1). Dies kann zum einen auf die Schlitzdüsengeometrie und zum anderen auf die deutlich abweichenden Fluideigenschaften im Vergleich zu den in der Literatur eingesetzten Fluiden (niederviskos und niedrige Oberflächenspannung) zurückgeführt werden.

Ein steigender Volumenstrom bei steigender Beschichtungsgeschwindigkeit erhöht den Fluiddruck in der Flüssigkeitsbrücke zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat. Dadurch vergrößert sich der Beschichtungsspalt und die Beschichtungsbreite nimmt ab (s. Abbildung 5.4 unten). Gemäß dem steigenden Fluiddruck wäre bei einem konstanten Beschichtungsspalt wie beim Fixed-Gap-Verfahren eine steigende Verbreiterung der Beschichtung bei steigender Nassfilmhöhe zu erwarten. Durch ein sich änderndes elasto-hydrodynamisches Gleichgewicht und die daraus resultierende Vergrößerung des Beschichtungsspalts sinkt die Verbreiterung der Beschichtung jedoch mit steigender Nassfilmhöhe.

Einfluss der Bahnspannung

In Abbildung 5.5 sind die minimale Nassfilmhöhe und der sich einstellende Beschichtungsspalt für Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Bahnspannung bei jeweils konstanter Beschichtungsgeschwindigkeit dargestellt. Der Einfluss der Bahnspannung wurde an beiden eingesetzten Anlagen mit unterschiedlicher Beschichtungsgeschwindigkeit untersucht. Da das Band während des Versuchsverlaufs jederzeit waagrecht positioniert bleibt, wird erwartet, dass eine Änderung der Bahnspannung keinen nennenswerten Einfluss auf die Beschichtungsstabilität hat.

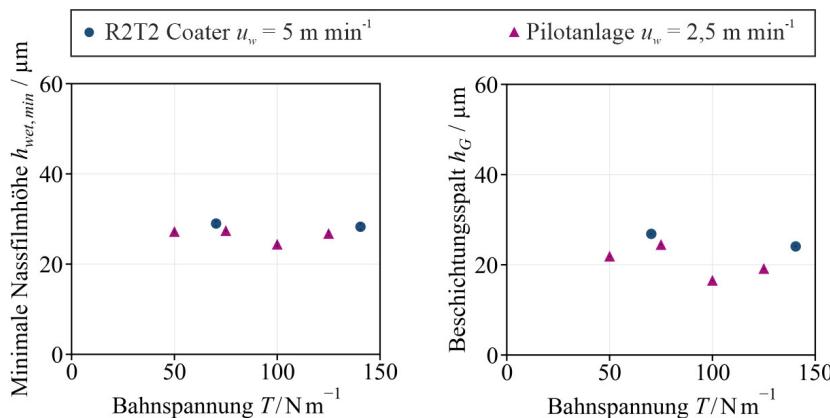


Abbildung 5.5: Minimale Nassfilmhöhe $h_{\text{wet},\min}$ der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und der sich einstellende Beschichtungsspalt h_G in Abhängigkeit der Bahnspannung T für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 2,5 \text{ m min}^{-1}$ (Pilotanlage) und $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ (R2T2 Coater).

Für beide Anlagen ist kein nennenswerter Einfluss der Bahnspannung auf die minimale Nassfilmhöhe und den sich einstellenden Beschichtungsspalt erkennbar. Dies ist, wie beschrieben, auf den Versuchsaufbau zurückzuführen (s. Abbildung 3.7). Das Band verbleibt während des Versuchsverlaufs jederzeit in waagrechter Position und damit senkrecht mit konstantem Abstand zur

Schlitzdüse, weshalb die Bahnspannung kaum auf die Beschichtung wirkt. Zudem ist zu erkennen, dass die experimentellen Untersuchungen an der Pilotanlage im Vergleich mit den experimentellen Untersuchungen an der R2T2-Anlage minimal niedrigere Werte der minimalen Nassfilmhöhe und des Beschichtungsspalts aufweisen. Dies ist auf die unterschiedliche Beschichtungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Bei Betrachtung der Ergebnisse aus Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 lässt sich schließen, dass der Einfluss der Spannungszahl auf die Beschichtungsstabilität bei dem eingesetzten Versuchsaufbau primär auf die Beschichtungsgeschwindigkeit zurückzuführen ist.

Einfluss des Anstellwinkels

Wie in Kapitel 4.2.3 erläutert, hat eine Änderung des Anstellwinkels der Schlitzdüse einen Einfluss auf die Qualität und die Prozessstabilität bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren. Daher und aufgrund von Beschreibungen aus der Literatur wird dieses Verhalten auch bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren erwartet. In Abbildung 5.6 sind die minimale Nassfilmhöhe, die Verbreiterung der Beschichtungen und der sich einstellende Beschichtungsspalt in Abhängigkeit des divergierenden Anstellwinkels der Schlitzdüse dargestellt. Die Versuche wurden an der R2T2-Anlage bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$ durchgeführt. Die Anlage besitzt eine eigens konzipierte Schlitzdüsenstation, mit der eine definierte Drehung des Anstellwinkels um die Mitte des Beschichtungsspalts möglich ist (s. Kapitel 3.2.3).

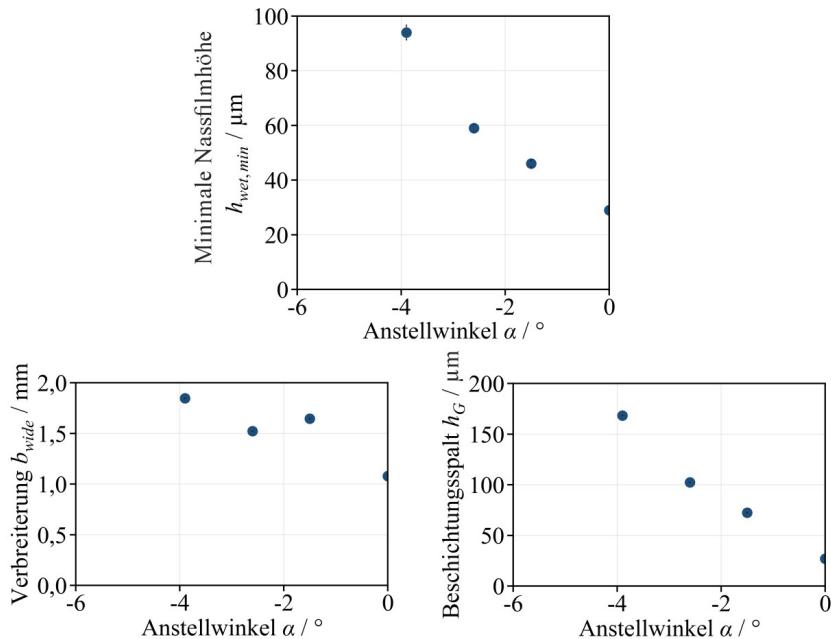


Abbildung 5.6: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ und Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und der sich einstellende Beschichtungsspalt h_G in Abhängigkeit des Anstellwinkels α der Schlitzdüse bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$.

Eine Erhöhung des divergierenden Anstellwinkels ($\alpha < 0$) hat ein deutliches Steigen der minimalen Nassfilmhöhe von $h_{wet,min} = 29 \mu\text{m}$ bei senkrechter Anstellung $\alpha = 0^\circ$ auf $h_{wet,min} = 94 \mu\text{m}$ bei $\alpha = -3,9^\circ$ zur Folge. Dies ist mit dem beobachteten Verhalten bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren vergleichbar (s. Kapitel 4.2.3). Die Ergebnisse stimmen zudem mit den Erwartungen für newtonsche Fluide aus Park überein (s. Kapitel 5.1.2). Park zeigte ebenfalls ein Ansteigen der minimalen Nassfilmhöhe mit steigendem divergierenden Anstellwinkel.^[117] Ein im Verhältnis zur Upstream-Seite sinkender Druckverlust auf der Downstream-Seite

destabilisiert den Upstream-Meniskus, wodurch Air Entrainment begünstigt wird. Um den Upstream-Meniskus zu stabilisieren, muss der Fluiaddruck der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt bzw. der Förderdruck steigen. Die Erhöhung der minimalen Nassfilmhöhe aufgrund eines steigenden divergierenden Anstellwinkels ist für die in dieser Arbeit betrachteten Elektrodenbeschichtungen unkritisch, da besonders für den Stand der Technik ($h_{wet} = 100\text{--}160 \mu\text{m}$) und hochkapazitive dicke Elektroden ($h_{wet} \gg 160 \mu\text{m}$) weitaus größere Nassfilmhöhen erforderlich sind. Es ist jedoch zu beachten, dass sich die Anforderungen an die minimale Nassfilmhöhe für zukünftige Stoffsysteme verändern können, wodurch die ermittelten Prozessgrenzen für die Beschichtung solcher Stoffsysteme, wie bspw. beim Einsatz von Silicium-dotierten Graphit-Anoden ($h_{wet} < 100\text{--}160 \mu\text{m}$), relevant werden können. Mit steigendem divergierenden Anstellwinkel steigt auch der Beschichtungsspalt (s. Abbildung 5.6 unten). Durch das niedrigere Druckverlustverhältnis zwischen der Downstream-Seite und der Upstream-Seite im Beschichtungsspalt resultiert ein Druckabbau in Downstream-Richtung, wodurch die Verbreiterung der Beschichtung bei steigenden divergierenden Anstellwinkeln nur leicht steigt. Dies liegt zudem an einem durch den steigenden Fluiaddruck steigenden Beschichtungsspalt.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Prozessgrenzen der Elektrodenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren können stabile Betriebspunkte für die Optimierung der Rundgeometrie bzw. der Beschichtungsqualität definiert werden. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über den Einfluss der Prozessparameter auf die Ausbildung der Rundgeometrie bei der Tensioned-Web-Beschichtung erläutert.

5.2.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Beschichtungsqualität und die Rundgeometrie

Bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren wird aufgrund des elastohydrodynamischen Gleichgewichts im Beschichtungsspalt

erwartet, dass die Ausbildung von Randüberhöhungen in der Elektrodenproduktion eine untergeordnete Rolle spielt (s. Kapitel 1.3, Arbeitshypothese A2). Die aus der Bahnnspannung des Substrates resultierende Normalkraft wirkt dem Fluiddruck im Beschichtungsspalt entgegen. Dadurch wird erwartet, dass die entstehende Verbreiterung der Beschichtung erhöht wird, wodurch die Steigung im Randbereich der Beschichtung reduziert wird (s. Kapitel 5.2.1). Zusätzlich sinkt der Beschichtungsspalt im unbeschichteten Seitenbereich des Substrates quer zur Beschichtungsrichtung, bis das Substrat die Schlitzdüsenlippen berührt (s. Abbildung 5.2). Es wird daher erwartet, dass sowohl eine hohe Verbreiterung der Beschichtung als auch die Normalkraft des Substrates, die auf den Seitenbereich der Beschichtung wirkt, der Neck-In-Strömung und der Oberflächenspannungskontraktion im Randbereich der Beschichtung entgegenwirken. Dazu wurde der Einfluss der Nassfilmhöhe der Beschichtungen, der Beschichtungsgeschwindigkeit und des Anstellwinkels der Schlitzdüse auf die sich ausbildende Randgeometrie bei der Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung experimentell untersucht. Bei der experimentellen Untersuchung der Beschichtungsgeschwindigkeit wurde jedoch kein nennenswerter Einfluss auf die Randgeometrie beobachtet. Die Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung 8.41 zu finden.

Einfluss der Nassfilmhöhe

Für die Untersuchung des Einflusses der eingestellten Nassfilmhöhe auf die Randgeometrie der Beschichtungen im Tensioned-Web-Verfahren wurden für den direkten Vergleich mit dem Fixed-Gap-Verfahren die Nassfilmhöhen $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 260 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ aus Kapitel 4.2.3 gewählt. Die Nassfilmhöhen entsprechen dabei für das Anoden-Slurry A1 den Nassfilmhöhen für Beschichtungen einer Stand-der-Technik-Elektrode ($C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$), einer hochkapazitiven Elektrode ($C_F = 5 \text{ mAh cm}^{-2}$) und einer ultrahochkapazitiven Elektrode ($C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$). Dazu wurde die Schlitzdüse LIB TW in senkrechter Anstellung mit Kontakt zum Substrat positioniert (Standardprozess TW-Verfahren, s. Abbildung 3.7). Die Versuche wurden an der R2T2-Anlage (s. Kapitel 3.2.3) bei einer Bahnnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$ durchgeführt. In Abbildung 5.7 sind die relative Randhöhe und

die Randbreite der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der eingestellten Nassfilmhöhe bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ dargestellt. Zusätzlich sind repräsentative gemessene Randprofile von Beschichtungen mit der jeweils eingestellten Nassfilmhöhe gezeigt.

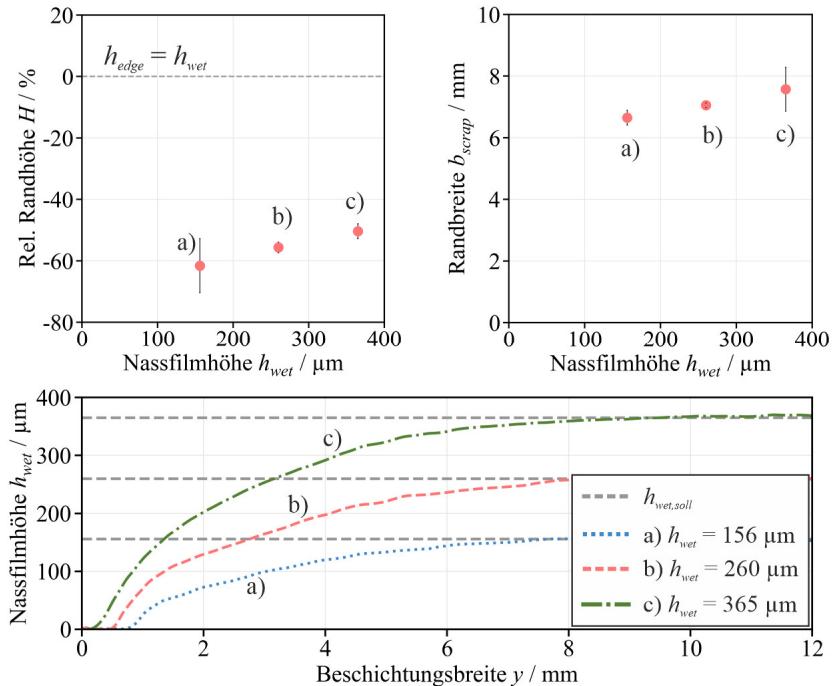


Abbildung 5.7: Einfluss der eingestellten Nassfilmhöhe h_{wet} auf die relative Randhöhe H und die Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und repräsentative Randprofile für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$.

Im Vergleich zur Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren wurde die Randhöhe h_{edge} bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren

unterhalb des Nassfilmhöhenplateaus lokalisiert. Dementsprechend wurden mit dem Standardbeschichtungsprozess des Tensioned-Web-Verfahrens, wie erwartet, keine Randüberhöhungen während des Beschichtungsvorgangs beobachtet. Zudem wurde bei den Untersuchungen generell ein breiter Randbereich der Beschichtungen mit geringer Steigung beobachtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen somit die Arbeitshypothese A2 (s. Kapitel 1.3). Die relative Randhöhe der Beschichtungen steigt mit steigender Nassfilmhöhe von $H = -60\%$ bei $h_{wet} = 156\text{ }\mu\text{m}$ auf $H = -50\%$ bei $h_{wet} = 365\text{ }\mu\text{m}$. Die Randbreite der Beschichtungen steigt mit der Nassfilmhöhe von $b_{scrap} = 6,7\text{ mm}$ bei $h_{wet} = 156\text{ }\mu\text{m}$ auf $b_{scrap} = 7,5\text{ mm}$ bei $h_{wet} = 365\text{ }\mu\text{m}$. Die in Abbildung 5.7 gezeigten Ergebnisse der Tensioned-Web-Beschichtung indizieren im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren die gleiche Abhängigkeit der Randbildung von der Nassfilmhöhe der Beschichtung. Die Indizien bestärken die Hypothese, dass die Randbildung im Beschichtungsprozess mit dem Tensioned-Web-Verfahren im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren grundsätzlich die gleichen Prozessabhängigkeiten zeigt (s. Kapitel 5.1.2). Die gezeigten Geometriedaten haben in der Elektrodenproduktion einen hohen Ausschuss zur Folge. Ein breiter, flacher Randbereich würde sich zudem negativ auf den Zellbau auswirken. Der auf den Ableiter-Tabs verbleibende breite Randbereich erfüllt nicht das vorgegebene Zielflächengewicht und besitzt nach dem Kalandrieren nicht die gewünschte Porosität (s. Kapitel 1.2).^[41]

Aufgrund der unterschiedlichen Nassfilmhöhen ändert sich das elastohydrodynamische Gleichgewicht zwischen dem Fluiaddruck und der Normalkraft des Substrates, wodurch unterschiedliche Höhenprofile im Randbereich der Beschichtung ausgebildet werden (s. Abbildung 5.7 unten). Die steigende Nassfilmhöhe und der damit steigende Fluiaddruck im Beschichtungsspalt beeinflussen das elastohydrodynamische Gleichgewicht und damit die Verbreiterung der Beschichtungen und den sich einstellenden Beschichtungsspalt (s. Abbildung 5.8).

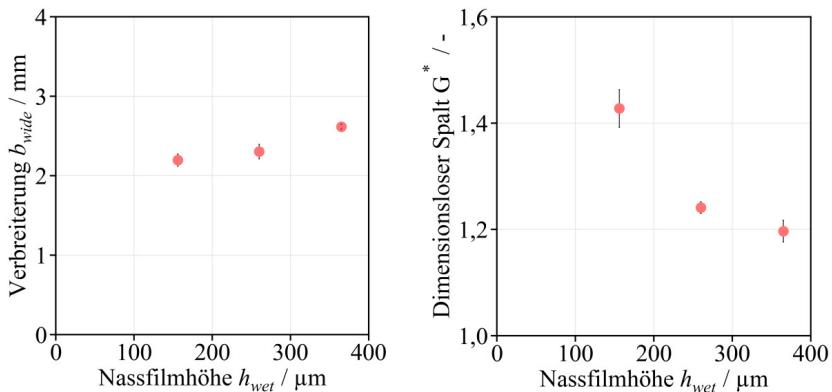


Abbildung 5.8: Einfluss der eingestellten Nassfilmhöhe h_{wet} auf die Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und den sich einstellenden dimensionslosen Spalt G^* für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$.

Mit steigendem Fluiaddruck in der Flüssigkeitsbrücke steigt der Beschichtungsspalt. Folglich sinkt der Druckverlust im Randbereich der Beschichtung in y -Richtung und die Verbreiterung der Beschichtung nimmt zu. Resultierend daraus sinkt der dimensionslose Spalt mit steigender Nassfilmhöhe. Die Kombination aus dem Fluiaddruck und dem Druckverlust im Beschichtungsspalt verursacht eine unterschiedliche Verformung des Substrates im Randbereich. Diese Verformung reicht vom beschichteten bis hin zum unbeschichteten Bereich, wodurch die charakteristische Form des Randprofils gebildet wird (s. Abbildung 5.7 und Anhang Abbildung 8.39).

Einfluss des Anstellwinkels

Zur Optimierung der Randgeometrie der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren wurde das in dieser Arbeit entwickelte Verständnis über den Randbildungsmechanismus der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren gezielt genutzt. In Kapitel 4.2.3 ist der Zusammenhang zwischen der relativen Randhöhe und dem Anstellwinkel der Schlitzdüse gezeigt. Die relative Randhöhe steigt bei der Schlitzdüsenbeschichtung im

Fixed-Gap-Verfahren mit steigendem divergierenden Anstellwinkel. Bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ist demnach mit steigendem divergierenden Anstellwinkel eine Verschiebung der Randhöhe h_{edge} in z -Richtung (s. Abbildung 5.2) zu erwarten. Dazu wurde der Einfluss divergierender Anstellwinkel auf die Randgeometrie der Beschichtungen bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$ für zwei Nassfilmhöhen untersucht. In Abbildung 5.9 sind die relative Randhöhe und die Randbreite der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels der Schlitzdüse dargestellt. Zusätzlich sind repräsentative gemessene Randprofile der Beschichtungen mit der Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Anstellwinkels gezeigt.

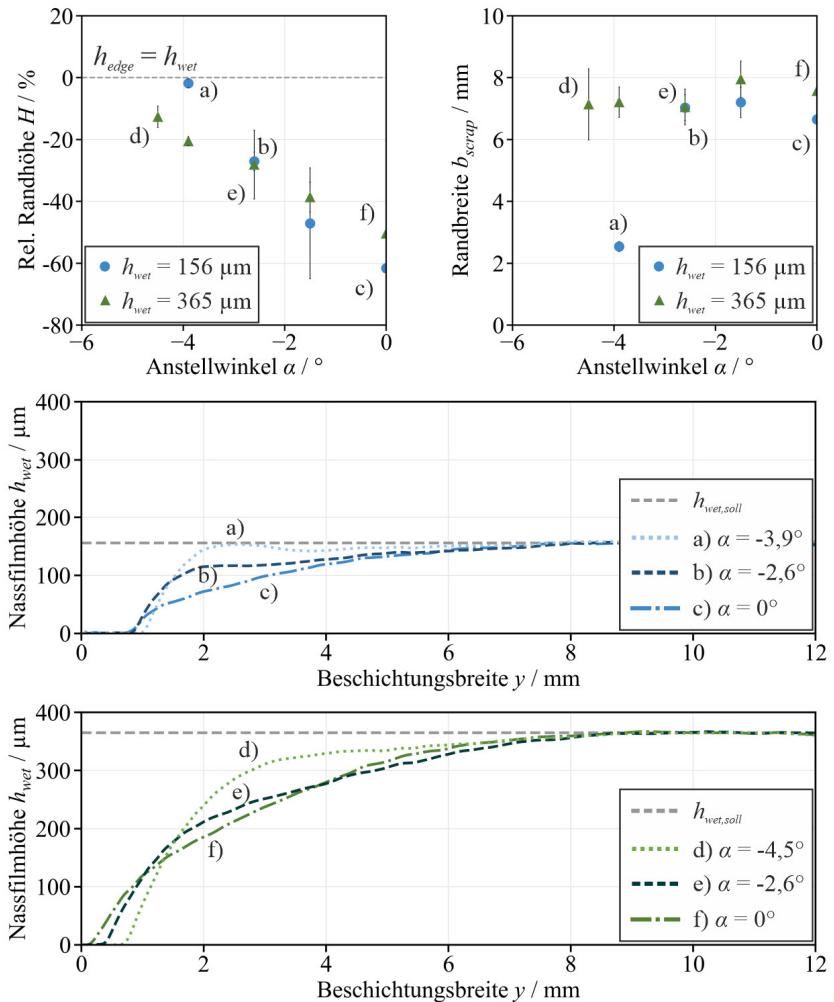


Abbildung 5.9: Einfluss des Anstellwinkels α der Schlitzdüse auf die relative Randhöhe H und die Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und repräsentative Randprofile für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ bei einer Bahngeschwindigkeit von $T = 75^\circ\text{N m}^{-1}$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$.

Bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren steigt die relative Randhöhe der Beschichtungen mit steigendem divergierenden Anstellwinkel. Dieses Verhalten wurde auch bei der Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren (s. Kapitel 4.2) beobachtet. Die experimentellen Beobachtungen der Tensioned-Web-Beschichtung in Abbildung 5.9 zeigen, dass die Randbildung ähnlich wie beim Fixed-Gap-Verfahren vom Anstellwinkel der Schlitzdüse abhängig ist. Dies bestärkt die Hypothese, dass die Randbildung im Beschichtungsprozess mit dem Tensioned-Web-Verfahren im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren grundsätzlich die gleichen Prozessabhängigkeiten zeigt (s. Kapitel 5.1.2). Für eine eingestellte Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ einer Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtung ($C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) bleibt die Randbreite der Beschichtungen in Abhängigkeit des divergierenden Anstellwinkels nahezu konstant, bis sie bei einem Anstellwinkel von $\alpha = -3,9^\circ$ signifikant auf $b_{scrap} = 2,54 \text{ mm}$ abfällt (s. Abbildung 5.9, Höhenprofil a mit der Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$). Für diese Einstellung des Anstellwinkels sind die absolute Randhöhe und die Nassfilmhöhe nahezu identisch. Für eine eingestellte Nassfilmhöhe für ultrahochkapazitive Elektroden von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ ($C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$) sinkt die Randbreite der Beschichtungen mit steigendem divergierenden Anstellwinkel (s. Abbildung 5.9, Höhenprofil b mit der Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$). Bei steigenden divergierenden Anstellwinkeln ist der Druckverlust im Beschichtungsspalt auf der Downstream-Seite im Verhältnis zur Upstream-Seite niedriger. Folglich sinkt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Beschichtungsspalt, woraus eine steigende Beschleunigung der Fluidoberfläche relativ zum Substrat nach Austritt aus dem Beschichtungsspalt resultiert (vgl. (4.22)).^[96,104] Dadurch nimmt die Neck-In-Strömung in y -Richtung der Beschichtung zu (s. Kapitel 4.1.2). Zudem führt das genannte sinkende Druckverlustverhältnis im Beschichtungsspalt zwischen der Downstream- und der Upstream-Seite für beide eingestellten Nassfilmhöhen zu einer abnehmenden Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke (s. Abbildung 5.10). Aufgrund der steigenden Neck-In-Strömung wird die Randhöhe h_{edge} im Höhenprofil der Beschichtungen förmlich in Richtung des Nassfilmhöhenplateaus (z -Richtung) angehoben.

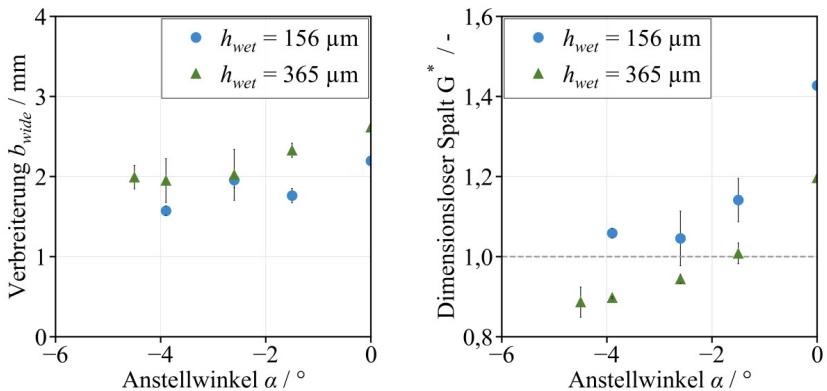


Abbildung 5.10: Einfluss des Anstellwinkels α der Schlitzdüse auf die Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und den dimensionslosen Spalt G^* für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ bei einer Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$.

Das o. g. Druckverhältnis im Beschichtungsspalt zwischen der Downstream- und der Upstream-Seite beeinflusst das elastohydrodynamische Gleichgewicht im Beschichtungsspalt und damit den dimensionslosen Spalt. Mit steigendem divergierenden Anstellwinkel sinkt der Druckverlust im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe, wodurch die Anhebung des Substrates abnimmt und der dimensionslose Spalt sinkt. Ein steigender divergierender Anstellwinkel erhöht zudem die Steigung im unteren Randbereich der Beschichtung (s. Abbildung 5.9 und Anhang Abbildung 8.40). Für Beschichtungen einer Stand-der-Technik-Elektrode mit einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ ($C_F = 2,2 \text{ mAh cm}^{-2}$) erreicht die relative Randhöhe bei einem divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -3,9^\circ$ einen Wert von $H = -1,8 \%$ und liegt geringfügig unterhalb des Höhenplateaus der Zielnassfilmhöhe. Dies entspricht einem Absolutwert der Randüberhöhung von $\Delta h_{edge} = -2,8 \mu\text{m}$. Die Randbreite der Beschichtung konnte um ca. zwei Drittel von $b_{scrap} = 6,65 \text{ mm}$ ($\alpha = 0^\circ$) auf $b_{scrap} = 2,54 \text{ mm}$ ($\alpha = -3,9^\circ$) reduziert werden. Im Höhenprofil der Beschichtungen bildete sich zudem ein lokales Minimum, das ca. $13,9 \mu\text{m}$

unterhalb der Zielnassfilmhöhe liegt (s. Abbildung 5.9 a). Dies würde in der Elektrodenproduktion Ausschuss zur Folge haben. Folglich muss der Randbereich der untersuchten Beschichtungen weiter optimiert werden. Für ultrahochkapazitive Elektrodenbeschichtungen ($C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ erreicht die relative Randhöhe bei einem maximal einstellbaren divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -4,5^\circ$ einen Wert von $H = -12,6 \%$, der deutlich unterhalb des Nassfilmhöhenplateaus liegt. Dies entspricht einem Absolutwert der Randüberhöhung von $\Delta h_{edge} = -46 \mu\text{m}$. Die Randbreite der Beschichtung konnte um ca. 6 % von $b_{scrap} = 7,57 \text{ mm } (\alpha = 0^\circ)$ auf $b_{scrap} = 7,14 \text{ mm } (\alpha = -4,5^\circ)$ reduziert werden. Die Randbreite der Beschichtungen bleibt jedoch sehr hoch, wodurch in der Elektrodenproduktion ein hoher Ausschuss resultieren würde. Ein breiter Randbereich wirkt sich negativ auf den Zellbau aus, da dieser auf den Ableiter-Tabs verbleibende Bereich nicht das vorgegebene Zielflächengewicht erfüllt und nach dem Kalandrieren nicht die gewünschte Porosität besitzt (s. Kapitel 1.2).^[41] Zur Optimierung der Randgeometrie des Nassfilmhöhenprofils einer ultrahochkapazitiven Elektrode aus dem Anoden-Slurry Al müssen daher weitere Maßnahmen in Betracht gezogen werden. Zur weiteren Optimierung des Randbereichs bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren sind der Abstand der Schlitzdüse zum Substrat, die Lippengeometrie und die Innengeometrie der Schlitzdüse Optionen, deren Untersuchung in weiterführenden Arbeiten sinnvoll ist. Dabei ist zu erwarten, dass eine Anpassung des Abstands der Schlitzdüse zum Substrat oder der Lippengeometrie bzw. der Innengeometrie der Schlitzdüse aufgrund des Einflusses auf das elastohydrodynamische Gleichgewicht und den Druckverlust im Beschichtungsspalt die Randbildung beeinflusst. Kommerzielle Anbieter bieten zwar eine funktionierende Elektrodenproduktion mit der Tensioned-Web-Beschichtung, die teilweise den Qualitätsanforderungen der Kunden entspricht, an. Allerdings ist die Qualität der Beschichtung stark von der Qualität der eingesetzten Materialien abhängig. Erfüllen die eingesetzten Materialien die hohen Qualitätsanforderungen nicht, ist dies mit hohem Ausschuss bei der Elektrodenbeschichtung verbunden. Diese Problematik stellt die kommerziellen Anbieter vor erhebliche

Herausforderungen. Zudem ist die Tensioned-Web-Beschichtung von Batterieelektroden bisher kaum wissenschaftlich untersucht. Daher sollten zukünftige Forschungen auf den Erkenntnissen dieser Arbeit aufbauen und die Tensioned-Web-Beschichtung im Hinblick auf Beschichtungsstabilität und -qualität weitergehend analysieren.

6 Beschichtung von Primer-Lagen⁵

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und der aktuelle Stand der Technik der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox für die Beschichtung von Primer-Lagen erläutert. Die Einordnung der theoretischen Grundlagen und des aktuellen Stands der Technik sind insbesondere für die Entwicklung eines analytischen Modells zur Prognose des Beschichtungsfensters der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von zentraler Bedeutung. Zudem wird im Rahmen dieser Arbeit ein umfassendes Verständnis für den Einfluss der Prozessparameter und der Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides auf die Prozessstabilität der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung entwickelt. Nachfolgend werden die mit dem analytischen Modell berechneten Prozessgrenzen mit den experimentell ermittelten Prozessgrenzen zur Validierung oder Falsifizierung der in Kapitel 1.3 formulierten Arbeitshypothese A3 verglichen. Die Arbeitshypothese lautet wie folgt: Die Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen können gezielt in Abhängigkeit der Prozessparameter bei der Beschichtung (s. Kapitel 6.3.1) und der Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides (s. Kapitel 6.3.2) prognostiziert werden.

⁵ Abbildungen sind bereits publiziert und mit Übersetzung unter CC-BY-4.0 Lizenz nachgedruckt. Teile der Ergebnisse sind bereits publiziert und werden in den folgenden Kapiteln mit weiterführenden Ergebnissen ergänzt und interpretiert:

S. Spiegel, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel (2024). High-speed slot-die coating of primer layers for Li-ion battery electrodes: model calculations and experimental validation of the extended coating window depending on coating speed, coating gap and viscosity. In: J Coat Technol Res. DOI: 10.1007/s11998-023-00877-1.

6.1 Motivation, Anforderungen und Stand des Wissens

Einer der genannten Ansätze zur Reduktion der Zellkosten und zur Erhöhung der Zellkapazität ist der Einsatz dicker, hochkapazitiver Elektroden mit einer hohen Flächenkapazität. Zur Erhöhung der Elektrodenkapazität einer LIB-Zelle ist die Reduktion des Binderanteils vorteilhaft. Dadurch wird das Verhältnis des Aktivmaterials zum Passivmaterial erhöht (vgl. Kapitel 1.2). Eine Reduktion des Bindergehalts kann zum einen zu einer Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften der LIB-Zelle führen.^[69] Zum anderen hat dies jedoch eine Verschlechterung der mechanischen Stabilität, insbesondere der Adhäsion zwischen dem Aktivmaterial und dem Stromableiter der Elektrode zur Folge.^[56,65,69,126] Eine Abnahme der Adhäsionskraft mit steigender Elektrodendicke stellt insbesondere bei der Produktion hochkapazitiver Elektroden mit hoher Schichtdicke und geringem Bindergehalt einen Nachteil dar.^[49,52–54] Herausforderungen bei der Adhäsion zwischen dem Aktivmaterial und dem Substrat gibt es unter anderem bei hierarchisch strukturierten Materialien wie bspw. Aktivmaterialien mit innerer Porosität, welche eine Optimierung der Zellperformance bzw. der spezifischen Kapazität des Aktivmaterials versprechen.^[55] Zur Verbesserung der Adhäsion zwischen der Elektrodenschicht und dem Substrat sind in der Literatur Mehrlagenkonzepte für Elektrodenschichten, die aus Lagen unterschiedlicher Aktivmaterialien und Binderkonzentrationen bestehen, beschrieben.^[56,58,63,126] Ein weiterer Ansatz für ein Mehrlagenkonzept ist der Einsatz einer sehr dünnen Primer-Schicht zwischen dem Aktivmaterial der Elektrodenschicht und dem Substrat, die als leitende Haftvermittlerschicht dient. Typische Schichtdicken für Primer-Schichten als Haftvermittler liegen bei ca. 0,5–2 µm.^[68,69] Primer-Schichten können zudem als Korrosionsschutz für Stromableiter vor korrosiven Materialien eingesetzt werden. Bei der Produktion wässrig basierter NMC-Kathoden besteht bspw. die Herausforderung in der Unterbindung einer korrosiven Redoxreaktion zwischen dem Aktivmaterial-Slurry und dem Stromableiter aus Aluminium.^[127–129] Zur Reduktion der Produktionskosten ist ein wässrig basierter Prozess gegenüber einem lösemittelbasierten Prozess von

Vorteil. Dabei ist keine aufwendige und teure Lösemittelrückgewinnung notwendig und die Gesundheits- und Umweltauswirkungen sind erheblich geringer.^[130] Typische Schichtdicken einer solchen Primer-Schicht als Korrosionsschutz liegen üblicherweise bei etwa 3–5 µm.^[64]

In Abbildung 6.1 ist ein schematischer Aufbau einer Primer-Schicht dargestellt. Eine typische Primer-Schicht beinhaltet Binder und Leitruß als Leitadditiv.^[69]

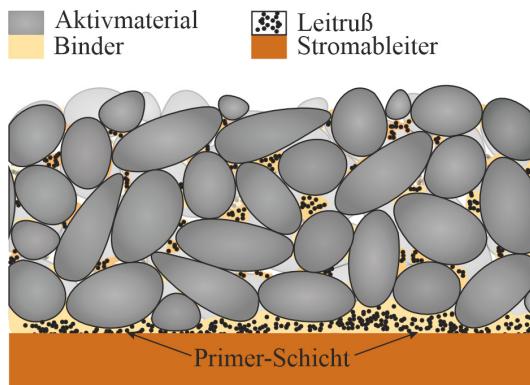


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Querschnitts einer Elektrode, die aus einer Primer-Schicht (im Bereich des Stromabnehmers) und einer Aktivmaterialschicht besteht. Die Primer-Schicht beinhaltet typischerweise Binder und Leitruß als Leitadditiv. Die Aktivschicht beinhaltet Aktivmaterial, Leitruß und Binder (Spiegel et al., 2024).⁵

Die Anwendung der Primer-Schicht bestimmt die Materialeigenschaften und die Schichtdicke des Endprodukts der Primer-Schicht. Ausgehend von den typischen Schichtdicken einer wässrig produzierten Primer-Schicht als Haftvermittler von ca. 0,5–2 µm wird bei einem Feststoffgehalt des Primer-Slurry von bspw. 2,5 wt-% eine Zielnassfilmhöhe von ca. 20–80 µm benötigt. Bei der Produktion von Primer-Schichten ist ein möglichst hoher Feststoffgehalt wünschenswert, um die Trocknungszeit und den Energieeintrag zu

reduzieren. Bei einer Verdoppelung des Feststoffgehalts auf 5 wt-% halbiert sich die Zielnassfilmhöhe auf ca. 10–40 µm. Folglich müssen in der Produktion von Primer-Schichten sehr niedrige Nassfilmhöhen realisiert werden. Dies stellt besondere Herausforderungen an den Beschichtungsprozess dar. Zum einen muss der Beschichtungsprozess schnell und wirtschaftlich und zum anderen stabil sein, um den Prozessausschuss sowie Stand- und Ausfallzeiten der Maschinen zu reduzieren.^[70]

Ein mögliches Verfahren zur Erfüllung der Anforderungen an den Beschichtungsprozess von Primer-Schichten ist die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox (s. Kapitel 3.2.4 und 3.2.1). Die Aufgaben der Vakuumbox sind die Unterbindung von Air Entrainment auf der Upstream-Seite der Schlitzdüse und die Stabilisierung des Downstream-Meniskus der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt. Dies erlaubt die Realisierung sehr dünner Nassfilme bei der Beschichtung.^[69,85,95,103] In der Literatur sind bereits Untersuchungen über die Prozessstabilität bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox beschrieben. Eine analytische Prognose der Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung in Abhängigkeit der Materialeigenschaften und der Prozessparameter ist zum derzeitigen Stand des Wissens nicht möglich. Carvalho und Kheshgi führten Untersuchungen über die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von newtonischen Fluiden mit einer Vakuumbox durch. Sie zeigten eine simulative Prognose der minimalen Nassfilmhöhe und verglichen die Ergebnisse mit experimentellen Daten. Zudem stellten sie eine analytische Berechnungsmethode vor, die von zwei experimentell zu bestimmenden Prozessgrößen und einem Proportionalitätsfaktor abhängig ist.^[85] Diehm et al. zeigten Untersuchungen zu den Prozessgrenzen bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von scher-verdünnenden Fluiden mit einer Vakuumbox anhand eines entwickelten Realstoffsystems für die Beschichtung von Primer-Schichten als Haftvermittler. Für das untersuchte Materialsystem konnten sie eine anti-proportionale Abhängigkeit zwischen der minimalen Nassfilmhöhe und der Beschichtungsgeschwindigkeit feststellen (s. Anhang Abbildung 8.50).^[69] Zudem zeigte Diehm in einer Vorgängerarbeit, dass die theoretisch berechnete

minimale Nassfilmhöhe ab einer bestimmten Beschichtungsgeschwindigkeit für die betrachteten Materialeigenschaften unabhängig von der Viskosität und dem Beschichtungsspalt ist.^[45]

In Kapitel 1.3 wurde die Arbeitshypothese A3 formuliert, dass die Prognose der Prozessstabilität der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen mit einer Vakuumbox in Abhängigkeit der Prozessparameter bei der Beschichtung (s. Kapitel 6.3.1) und der Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides (s. Kapitel 6.3.2) möglich ist. Ein entwickeltes, analytisches Modell soll die Auslegung des Beschichtungsprozesses für verschiedene Anwendungen von Primer-Lagen ermöglichen. In diesem Zusammenhang ist eines der Ziele dieser Arbeit die Validierung oder Falsifizierung der aufgestellten Arbeitshypothese. Zum besseren Verständnis des entwickelten Modells und zur späteren Einordnung der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen ist die Erläuterung der theoretischen Grundlagen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung essenziell.

6.2 Prozessstabilität

Für die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Vakuumbox sind neben den bereits in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Prozessgrenzen und den dabei auftretenden Defektmechanismen Air Entrainment und Swelling weitere Prozessgrenzen relevant. Der Upstream-Meniskus der Flüssigkeitsbrücke wird mithilfe eines Unterdrucks p_{vac} stabilisiert und die Druckbilanz (s. Kapitel 4.1.1 Gleichung (4.1)) wird somit ungleich null. Der Unterdruck p_{vac} wird hierbei mit einer Vakuumbox erzeugt.

$$\Delta p_{DU} \neq 0 \quad (6.1)$$

In Bezug auf die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Vakuumbox ist in der Literatur beschrieben, dass das Low-Flow-Limit (LFL) im Bereich von niedrigen Kapillar- und Reynoldszahlen dem sog. Viskokapillarmodell (VCM) nach Higgins und Scriven folgt. Im Bereich von hohen Kapillar- und

Reynoldszahlen entsteht das sog. Extended Coating Window (ECW). In beiden Fällen ist der am Downstream-Meniskus der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt auftretende Defektmechanismus das Low-Flow-Limit (s. Abbildung 6.2).

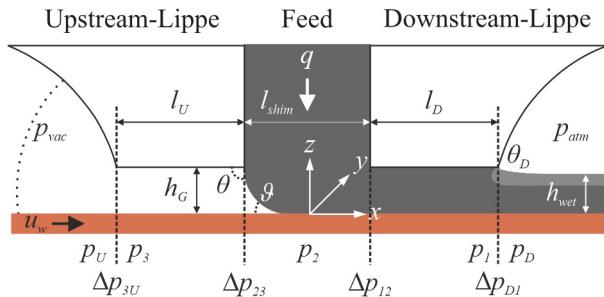


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung einer Schlitzdüse mit einer Vakuumbox mit den relevanten Prozessgrößen sowie den einzelnen Druckdifferenzen Δp_i in der Seitenansicht.

Das Low-Flow-Limit wird als Längsstreifen in x -Richtung der Beschichtung sichtbar (vgl. Abbildung 6.3 b und c). Dabei gibt es zwei unterschiedliche Arten von Längsstreifen (s. Kapitel 4.1.1): Längsstreifen auf der Oberfläche der Beschichtung (Engl. Ribbing) und Längsstreifen, die von der Oberfläche der Beschichtung bis zum Substrat vordringen (Engl. Rivulets). Spricht man allgemein vom Low-Flow-Limit, ist gewöhnlich das Low-Flow-Limit nach dem Viskokapillarmodell bei niedrigen Kapillar- und Reynolds-Zahlen gemeint. [40,45,69,70,85,88,90,103] In Abbildung 6.3 sind die Beschichtungsdefekte, die während der Versuche im Rahmen dieser Arbeit auftraten, dargestellt.

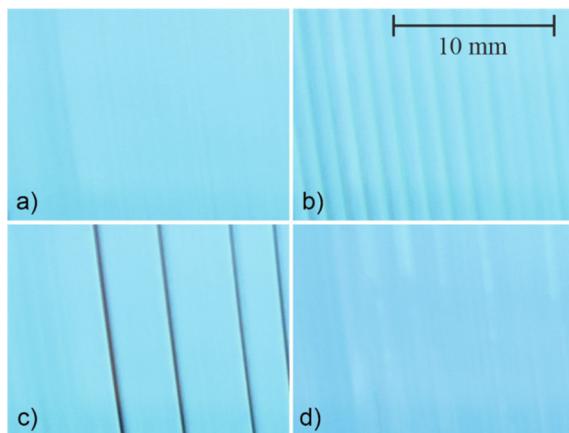


Abbildung 6.3: a) defektfreie Beschichtung, b) und c) durch das Low-Flow-Limit entstandene Längsstreifen in der Beschichtung und d) in die Beschichtung eingetragene Luftblasen durch den Defektmechanismus Air Entrainment bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen (Spiegel et al., 2024).⁵

In Abbildung 6.3 sind a) eine defektfreie Beschichtung, b) und c) Längsstreifen in der Beschichtung, die dem Defektmechanismus Low-Flow-Limit zuzuordnen sind, und d) in die Beschichtung eingetragene Luftblasen durch den Defektmechanismus Air Entrainment zu erkennen. Die in dieser Arbeit beobachteten Defekte stimmen mit den beobachteten Defekten aus der Literatur überein.

Die Berechnung des Low-Flow-Limit (LFL) mithilfe des Viskokapillarmodells (VCM) ist in der Literatur gut dokumentiert.^[86] Das VCM ist für newtonsche Fluide bei einer Beschichtung mit hinreichend großem Beschichtungsspalt und niedrigen Kapillarzahlen sowie niedriger Viskosität gültig.^[85–87,89,103] Sobald der viskositätsabhängige Druckverlust dominiert ($\text{Ca} > 1$), verliert das VCM seine Gültigkeit.^[72,103] Δp_{DI} entspricht dem maximal möglichen Druckgradienten am Downstream-Meniskus, bevor der

Meniskus instabil wird, und kann durch das Verhältnis der Oberflächenspannung des Fluides und dem Radius des Downstream-Meniskus R approximiert werden.

$$\Delta p_{D1} = \frac{\sigma}{R} \quad (6.2)$$

Dazu wird eine zylindrische Meniskusform angenommen, die durch einen Zusammenhang des Beschichtungsspalts und der Nassfilmhöhe beschrieben werden kann.

$$R = \frac{h_G - h_{wet}}{2} \quad (6.3)$$

Der Kapillardruck des filmformenden Meniskus auf der Downstream-Seite kann durch den Ausdruck von Ruschak berechnet werden.^[89]

$$\Delta p_{D1} = 1,34 \text{ Ca}^{\frac{2}{3}} \frac{\sigma}{h_{wet}} \quad (6.4)$$

Daraus lässt sich die für das LFL kritische Kapillarzahl als Funktion des dimensionslosen Spalts (4.4) ableiten.

$$\text{Ca} = 0,65 \left(\frac{2}{G^* - 1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.5)$$

Mit dieser Gleichung und der Kapillarzahl (4.3) kann der maximale dimensionslose Spalt $G^*_{\max, LFL}$ berechnet werden.

$$G^*_{\max, LFL} = 2 \left(\frac{\kappa u_w^n}{0,65 \sigma h_G^{n-1}} \right)^{\frac{2}{3}} + 1 \quad (6.6)$$

Durch Einsetzen des dimensionslosen Spalts kann die Gleichung zur Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min,LFL}$ abgeleitet werden.

$$h_{wet,min,LFL} = h_G \left[2 \left(\frac{\kappa u_w^n}{0,65 \sigma h_G^{n-1}} \right)^{-\frac{2}{3}} + 1 \right]^{-1} \quad (6.7)$$

Für die Berechnung des Low-Flow-Limit im Extended Coating Window (ECW) kann die Grenzschichttheorie (Engl. Boundary-Layer Theory) von Sakiadis angewendet werden. Diese basiert auf den Navier-Stokes-Gleichungen und der Betrachtung der viskosen Kräfte sowie der Trägheitskräfte. Die Gravitation und die Druckverluste werden in dieser Theorie vernachlässigt. Gemäß der Grenzschichttheorie ist die Filmhöhe, die aus einer Beschleunigung eines Substrates resultiert, von einer in z -Richtung wachsenden, viskosen Grenzschicht abhängig.^[131] In Abbildung 6.4 ist die Anwendung der Grenzschichttheorie auf den Hochgeschwindigkeitsbeschichtungsprozess mit einer Vakuumbox mit der Länge der viskosen Grenzschicht L_b bei hohen und niedrigen Weber- bzw. Reynolds-Zahlen schematisch dargestellt. Die Weberzahl We ist wie folgt definiert:

$$We = \frac{\rho u_w^2 h_{wet}}{\sigma} \quad (6.8)$$

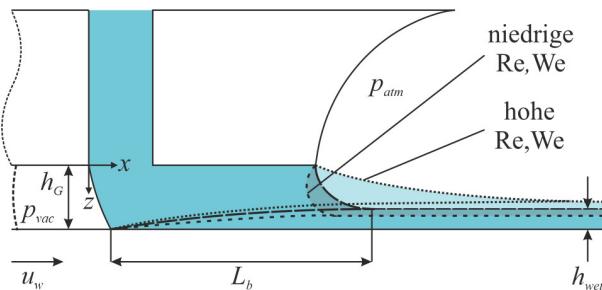


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt h_G und der Länge der Grenzschicht L_b für hohe (Trägheitskraft dominant) und niedrige Reynoldszahlen Re (Kapillarkraft dominant). Ausschnitt aus Spiegel et al. (2024).⁵

Die in der Grenzschichttheorie definierte Filmhöhe ist mit der Nassfilmhöhe eines vordosierten Beschichtungsprozesses mit einer Schlitzdüse vergleichbar.^[132] Bei der Schlitzdüsenbeschichtung mit niedriger Beschichtungsgeschwindigkeit kann die Nassfilmhöhe aus dem überlagerten Geschwindigkeitsprofil numerisch berechnet werden (s. Abbildung 2.1 und Abbildung 8.11 im Anhang).^[94] In diesem Fall sind die Trägheitskräfte gering (niedrige Reynoldszahl und niedrige Weberzahl).^[131]

$$h_{wet} = \frac{1}{u_w} \int_0^{h_G} u \, dz \quad (6.9)$$

Bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox nehmen die Trägheitskräfte mit der Beschichtungsgeschwindigkeit zu und beeinflussen die Strömung im Beschichtungsspalt. Dadurch entsteht eine Abhängigkeit der Nassfilmhöhe von der viskosen Grenzschicht, weshalb die Grenzschichttheorie zur Berechnung der Nassfilmhöhe angewendet werden muss. Hens und Boiy zeigten in ihren Untersuchungen die Gültigkeit der Grenzschichttheorie für hohe Weberzahlen in einem vordosierten Beschichtungsprozess mit einer Schlitzdüse.^[132] Demnach wird die Hypothese formuliert, dass das Beschichtungsfenster bei

der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung im Bereich hoher Weberzahlen aufgrund der dominierenden Trägheitskräfte unabhängig von Oberflächenspannungskräften ist.

Das Verhältnis zwischen der Länge der viskosen Grenzschicht L_b und der Nassfilmhöhe ist eine Funktion des Verhältnisses zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Reibungskraft.^[70] Dies bedeutet, je stärker die Trägheitskräfte sind, desto größer ist das Verhältnis zwischen der Länge der viskosen Grenzschicht und der Nassfilmhöhe. Aufgrund des Massen-erhaltungsgesetzes ist dieser Zusammenhang auch für die Grenze des stabilen Bereichs gültig.^[85] Aus diesem Grund kann das beschriebene Verhältnis auch mit der kritischen Länge der viskosen Grenzschicht L_b^* und der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ gebildet werden.

$$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Viskose Reibungskraft}} = \frac{L_b}{h_{wet}} = \frac{L_b^*}{h_{wet,min}} \quad (6.10)$$

Gemäß der Grenzschichttheorie wird die Berechnung der Nassfilmhöhe in Abhängigkeit der Länge der viskosen Grenzschicht, der Viskosität, der Dichte ρ und der Beschichtungsgeschwindigkeit aus der Navier-Stokes-Gleichung abgeleitet.^[131]

$$h_{wet} = k \left[\frac{L_b \eta}{\rho u_w} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.11)$$

Hierbei ist k ein numerisch ermittelter Faktor, der gemäß der Grenzschichttheorie von Sakiadis den Wert $k = 1,616$ annimmt.^[131] Durch Umstellen der Gleichung kann die Länge der viskosen Grenzschicht ermittelt werden.

$$L_b = \frac{1}{k^2} \frac{\rho u_w h_{wet}^2}{\eta} \quad (6.12)$$

Hens und Boiy validierten den Faktor k aus der Grenzschichttheorie für vordosierte Beschichtungsverfahren und newtonsche Fluide mit hinreichender Genauigkeit. Hierfür betrachteten sie bei der Schlitzdüsenbeschichtung die

Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt mittels eines Argon-Lasers und verglichen die empirisch ermittelte Länge der viskosen Grenzschicht mit der nach der Grenzschichttheorie berechneten Länge der viskosen Grenzschicht.^[132] Arzate et al. wandten die Grenzschichttheorie auf die Strahlbeschichtung (Engl. Jet Coating) von newtonschen und scherverdünnten Fluiden an. Sie ermittelten mithilfe einer Videokamera die Länge der viskosen Grenzschicht im Bereich des Strahls. Für die Berechnung der Länge der viskosen Grenzschicht approximierten sie mit dem Power-Law-Ansatz die Viskosität des scherverdünnten Fluides aus der Scherrate im Bereich des Strahls für einen gegebenen Volumenstrom.^[133]

Carvalho und Kheshgi wandten die Beziehung (6.10), die aus dem Massenerhaltungsgesetz resultiert, auf die von Hens und Boiy validierte Gleichung (6.12) an und definierten eine empirische Gleichung für die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ bei der Schlitzdüsenbeschichtung mit einer Vakuumbox für newtonsche Fluide.^[85]

$$h_{wet,min} > k \left[\frac{L_b^* \eta}{\rho u_w} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.13)$$

Mit dieser Gleichung ist die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe lediglich bei bekannter kritischer Länge der viskosen Grenzschicht möglich. Diese muss entweder experimentell oder simulativ bestimmt oder approximiert werden. Gemäß der Grenzschichttheorie ist die Länge der viskosen Grenzschicht viskositätsabhängig. Für die Bestimmung der minimalen Nassfilmhöhe scherverdünnder Fluide muss die kritische Länge der viskosen Grenzschicht in Abhängigkeit der scherratenabhängigen Viskosität berechnet werden. Aufgrund des komplexen, überlagerten Geschwindigkeitsfeldes im Beschichtungsspalt kann eine analytische Lösung des Low-Flow-Limit im ECW nur über eine Approximation der Viskosität im Beschichtungsspalt bei gegebener Beschichtungsgeschwindigkeit entwickelt werden.

Zur Approximation der scherratenabhängigen Viskosität wird der Power-Law-Ansatz (2.4) angewandt. Arzate et al. zeigten eine hinreichende Genauigkeit des Power-Law-Ansatzes für die Berechnung der Viskosität für das Jet Coating.^[133] Die Bestätigung der Genauigkeit des Power-Law-Ansatzes zur Berechnung der Viskosität für die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mittels einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits veröffentlicht.^[82] Die kritische Länge der viskosen Grenzschicht $L_{b,calc}^*$ wird anhand einer empirischen Korrelation bestimmt.

$$h_{wet,min} > k \left[\frac{L_{b,calc}^* \eta_{calc}}{\rho u_w} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.14)$$

Mit dem Power-Law-Ansatz zur Approximation der scherratenabhängigen Viskosität gilt folgender Ausdruck:

$$\eta_{calc} = \kappa \left(\frac{u_w}{h_G} \right)^{n-1} \quad (6.15)$$

Durch das Einsetzen des dimensionslosen Spalts in (6.14) kann die Gleichung für die Berechnung des dimensionslosen Beschichtungsfensters angewandt werden.

$$G_{\max}^* < \frac{h_G}{k} \left[\frac{L_{b,calc}^* \eta_{calc}}{\rho u_w} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.16)$$

Für die empirische Korrelation der kritischen Länge der viskosen Grenzschicht $L_{b,calc}^*$ wird folgender Ausdruck verwendet:^[82]

$$L_{b,calc}^* = a \frac{\rho^b u_w^c h_G^e}{\eta_{calc}^d} \quad (6.17)$$

Zur Bestimmung des Faktors a sowie der Exponenten b, c, d und e kann aus den experimentellen Daten der minimalen Nassfilmhöhe für alle Modellfluide

PM1–PM6 die kritische Länge der viskosen Grenzschicht $L_{b,exp}^*$ nach (6.12) berechnet werden.

$$L_{b,exp}^* = \frac{1}{k^2} \frac{\rho u_w h_{wet,min,exp}^2}{\eta_{calc}} \quad (6.18)$$

Aus den Ergebnissen der berechneten kritischen Länge der viskosen Grenzschicht $L_{b,exp}^*$ und der empirischen Korrelation der kritischen Länge der viskosen Grenzschicht $L_{b,calc}^*$ wurden mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Parameter aus (6.17) bestimmt. In Tabelle 6.1 sind die Werte für den Faktor a und die Exponenten b, c, d und e gezeigt.

Tabelle 6.1: Werte für den Faktor a und die Exponenten b, c, d und e zur Berechnung von (6.17). Die Parameter sind bereits veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).⁵

Parameter	Wert / -
a	0,018
b	1,000
c	0,533
d	0,312
e	1,565

Das Bestimmtheitsmaß R^2 für die empirisch ermittelte kritische Länge der viskosen Grenzschicht $L_{b,exp}^*$ und die mit (6.17) berechnete kritische Länge der viskosen Grenzschicht $L_{b,calc}^*$ liegt bei einem Wert von 0,949. Dies zeigt eine hinreichend genaue Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe des ECW mithilfe der ermittelten Korrelation.

In Abbildung 6.5 sind die zur Interpretation der Ergebnisse verwendeten Darstellungen der Beschichtungsfenster bei der Verwendung einer Vakuumbox in entdimensionierter (links) sowie dimensionsbehafteter Form (rechts) exemplarisch dargestellt. In der entdimensionierten Form des Beschichtungsfensters (links) ist die Kapillarzahl in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts $G^*_{max,LFL}$ (aus dem VCM) und $G^*_{max,ECW}$ (aus dem

analytischen Modell für das ECW) gezeigt. In der dimensionsbehafteten Form des Beschichtungsfensters (rechts) ist die minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min,LFL}$ (aus dem Modell für das LFL) und $h_{wet,min,ECW}$ (aus dem ermittelten Modell für das ECW) in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit dargestellt.

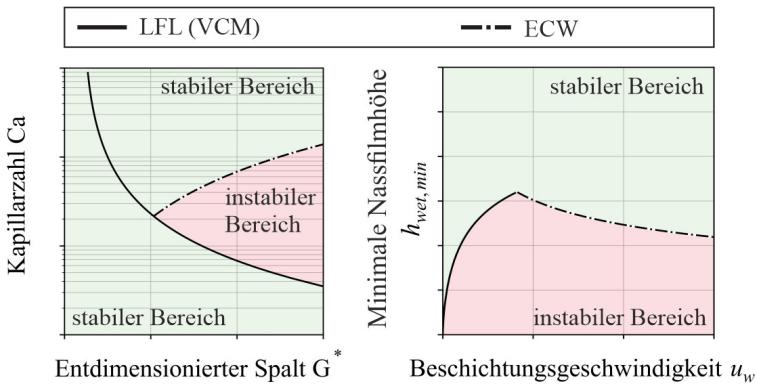


Abbildung 6.5: Darstellung des Beschichtungsfensters für die Einzellagenbeschichtung mit einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox in entdimensionierter ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts). Die Defektbilder, die in den instabilen Bereichen beobachtet wurden, sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

Gemäß dem VCM sinkt der dimensionslose Spalt in der entdimensionierten Darstellung des Beschichtungsfensters zunächst mit steigender Kapillarzahl. Nach Erreichen des Übergangsbereichs beginnt der dimensionslose Spalt im ECW mit steigender Kapillarzahl zu steigen. Der stabile Bereich (grün) umschließt den instabilen Bereich (rot) in charakteristischer Dreiecksform. In der dimensionsbehafteten Darstellung des Beschichtungsfensters steigt die minimale Nassfilmhöhe gemäß dem VCM zunächst mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit. Nach Erreichen des spezifischen Übergangsbereichs beginnt die minimale Nassfilmhöhe gemäß dem ECW mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit zu sinken. In beiden Fällen stellt der Schnittpunkt des Low-Flow-Limit (LFL) aus der Berechnung des VCM und

des ECW den Übergangsbereich dar, ab dem die Trägheitskraft über die Kapillarkraft ($We \gg 1$) und über die viskose Kraft ($Re \gg 1$) dominiert.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Einflüssen der Materialeigenschaften und der Prozessparameter auf die Prozessstabilität bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Vakuumbox erläutert. Die Validierung des entwickelten, analytischen Modells wurde in experimentellen Untersuchungen der Prozessstabilität mit der Schlitzdüse LIB 150 mit einer Austrittsbreite von $b_{width} = 150$ mm und einer Vakuumbox an der Versuchsanlage Development Coater (s. Kapitel 3.2.1) mit einem newtonsschen Modellfluid (s. Anhang Abbildung 8.46) und scherverdünnenden Modellfluiden durchgeführt. Dabei wurde für jeden Prozesspunkt der Unterdruck in der Vakuumbox angepasst, bis eine stabile Beschichtung erreicht wurde. Die Messung des Unterdrucks direkt am Upstream-Meniskus ist sehr schwierig und von Faktoren wie dem Abstand der Vakuumbox zur Präzisionswalze und der Walzengeschwindigkeit abhängig. Aufgrund der Abhängigkeiten ergibt sich für jeden stabilen Prozesspunkt ein Unterdruckbereich, innerhalb dessen die Beschichtung stabil ist. Die Validierung bzw. Falsifizierung der Arbeitshypothese A3 (s. Kapitel 1.3) erfolgte durch den Vergleich der experimentellen Daten und der zuvor mithilfe des entwickelten Modells berechneten Daten der minimalen Nassfilmhöhe.

6.3.1 Einfluss der Prozessparameter auf die Prozessstabilität

Gemäß dem VCM ist die Prozessstabilität der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Vakuumbox von der Höhe des Beschichtungsspalts abhängig (s. Kapitel 6.2). Für das ECW von scherverdünnenden Fluiden zur Beschichtung von Primer-Lagen wurde in der Literatur bisher keine Abhängigkeit von der Spalthöhe gezeigt. Für die theoretischen und

experimentellen Untersuchungen wurden unterschiedliche Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ gewählt. Die Untersuchungen wurden mit den Primer-Modellfluiden PM1, PM2 und PM3 (s. Kapitel 3.1.3) durchgeführt.

In Abbildung 6.6 sind die theoretischen Berechnungen des Low-Flow-Limit (LFL) gemäß dem VCM und dem LFL im ECW für drei unterschiedliche Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ sowie für zwei unterschiedliche Fließindizes von $n = 1$ und $n = 0,6$ bei einem konstanten Konsistenzfaktor von $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$ dargestellt. Das Beschichtungsfenster bei der Verwendung einer Vakuumbox ist in entdimensionierter Form (links) und in dimensionsbehafteter Form (rechts) gezeigt.

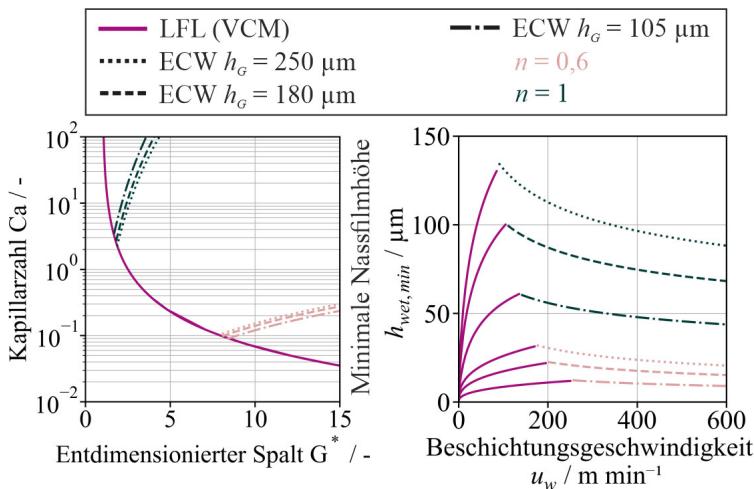


Abbildung 6.6: Berechnung des Low-Flow-Limit (LFL) gemäß dem VCM und im ECW in entdimensionierter Form ($\text{Ca} = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für die Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ und die Fließindizes von $n = 1$ (grün) und $n = 0,6$ (rot) bei einem konstanten Konsistenzfaktor von $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$.

In der entdimensionierten Form des Beschichtungsfensters (links) ist die Funktion der kritischen Kapillarzahl in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts (6.6) für die Berechnung des LFL im VCM von den Materialeigenschaften unabhängig. Für die Berechnung des LFL im ECW ist ein Einfluss der Materialeigenschaften und des dimensionslosen Spalts auf die Kapillarzahl zu erkennen (6.16). Mit sinkendem Fließindex sinkt die Steigung der Kapillarzahl in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts. Aufgrund der steigenden Scherverdünnung mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit sind die Kapillarzahlen bei einem Fließindex von $n = 0,6$ im Vergleich zu den Kapillarzahlen bei einem Fließindex von $n = 1$ bei konstantem Konsistenzfaktor kleiner. Zudem steigt mit steigendem Fließindex der Einfluss des Beschichtungsspalts auf die Berechnung des LFL im ECW. Der Abstand der berechneten Linien vergrößert sich.

In der dimensionsbehafteten Form des Beschichtungsfensters (rechts) bei der Verwendung einer Vakuumbox ist die Berechnung des LFL im VCM von der Spalthöhe und den Materialeigenschaften abhängig (6.7). Für die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe des ECW in der dimensionsbehafteten Form ist ein zunehmender Einfluss des Beschichtungsspalts mit steigendem Fließindex zu erkennen. Der Einfluss des Beschichtungsspalts nimmt aufgrund der scherratenabhängigen Viskosität mit sinkendem Fließindex ab. Bei sinkendem Beschichtungsspalt steigt die berechnete Scherrate im Beschichtungsspalt zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat, wodurch die Viskosität sinkt. Durch eine sinkende Viskosität verändert sich das Verhältnis der Trägheitskräfte und der viskosen Kräfte, wodurch die minimale Nassfilmhöhe des LFL im ECW zu kleineren Werten verschoben wird.

Für scherverdünnende Fluide wurden zur Validierung der Berechnung der Prozesslimitierung durch das ECW Untersuchungen mit den Primer-Modellfluiden PM1 und PM3 bei drei unterschiedlichen Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ durchgeführt. In Abbildung 6.7 sind die berechneten minimalen Nassfilmhöhen gemäß dem VCM und im ECW sowie die experimentell ermittelten Daten der minimalen Nassfilmhöhe für das Primer-Modellfluid

PM1 (Abbildung 6.7, links) und PM3 (Abbildung 6.7, rechts) dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10\mu\text{m}$ berücksichtigt, der bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen kann. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der jeweils berechneten Linie transparent dargestellt. Aufgrund des limitierenden Druckverlustes im Fördersystem 2 konnte die Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 500 \text{ m min}^{-1}$ für die Spalteinstellungen von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ bei dem eingesetzten Primer-Modellfluid PM1 nicht erreicht werden.

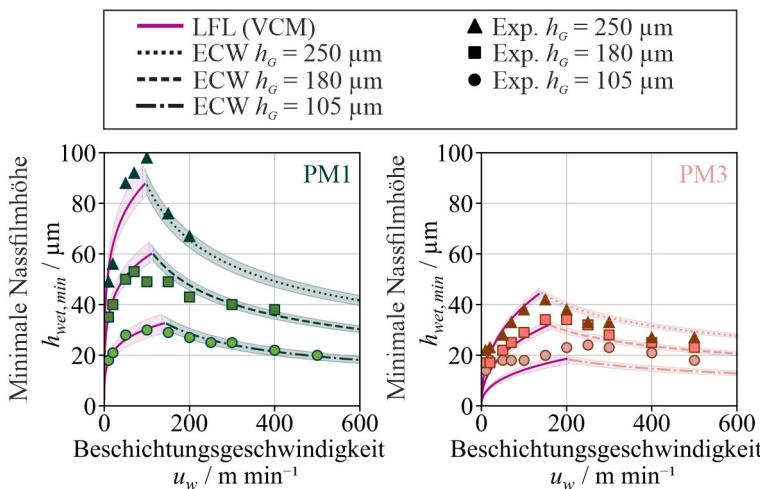


Abbildung 6.7: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ mit den Prozesslimitierungen des LFL gemäß dem VCM und im ECW für die Primer-Modellfluide PM1 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).⁵

Für beide untersuchten Primer-Modellfluide stimmen die experimentellen Daten mit den berechneten Werten des Low-Flow-Limit (LFL) bei der Verwendung einer Vakuumbox gemäß dem VCM und im ECW mit sehr guter

Genauigkeit überein. Mit steigendem Beschichtungsspalt steigt die minimale Nassfilmhöhe sowohl im VCM als auch im ECW. Die Ergebnisse aus der Literatur, die eine Unabhängigkeit des LFL im ECW vom Beschichtungsspalt zeigen (s. Kapitel 6.1), werden mit diesen Ergebnissen nicht bestätigt. Beim LFL (VCM) steigt aufgrund der Erhöhung des Beschichtungsspalts das Verhältnis zwischen der viskosen Kraft und der Kapillarkraft, wodurch die minimale Nassfilmhöhe steigt. Im ECW nimmt das Verhältnis der Trägheitskraft und der viskosen Kraft durch das Ansteigen des Beschichtungsspalts und das damit verbundene Ansteigen der scherratenabhängigen Viskosität ab, woraus höhere minimale Nassfilmhöhen resultieren. Für das Primer-Modellfluid PM3 ist das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Kraft aufgrund der niedrigeren Viskosität im betrachteten Scherratenbereich im Vergleich zum Primer-Modellfluid PM1 größer, weshalb die minimalen Nassfilmhöhen für jede Einstellung des Beschichtungsspalts niedriger sind. Bei der Spalteinstellung von $h_G = 105 \mu\text{m}$ weichen die experimentellen Daten der minimalen Nassfilmhöhe für das Primer-Modellfluid PM3 sowohl von den Berechnungswerten des LFL (VCM) als auch von den Berechnungswerten des LFL im ECW ab. Das VCM ist für niedrige Kapillarzahlen bei hinreichend großem Beschichtungsspalt gültig. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der experimentellen Daten von den Berechnungswerten des LFL gemäß dem VCM bei Beschichtungsgeschwindigkeiten von $u_w < 100 \text{ m min}^{-1}$ könnte der viskositätsabhängige Druckverlust im Beschichtungsspalt sein. Bei einem sinkenden Beschichtungsspalt in Verbindung mit einer sinkenden Beschichtungsgeschwindigkeit wird der Druckverlust im Beschichtungsspalt im Vergleich zu den Kapillarkräften dominanter, wodurch das VCM in diesem Bereich seine Gültigkeit verliert. Dies konnte in der Literatur unter anderem von Lee et al. gezeigt werden.^[103] Dieses Verhalten ist in der entdimensionierten Darstellung deutlicher zu erkennen und besser interpretierbar (s. Abbildung 6.8).

Die Abweichung der experimentellen Daten von den Berechnungswerten der minimalen Nassfilmhöhe im ECW könnte ebenfalls auf den viskositätsabhängigen Druckverlust im Beschichtungsspalt zurückgeführt werden. Aus einem zu hohen Druckverlust resultiert eine Unterschätzung der berechneten

minimalen Nassfilmhöhe im ECW, die auf der Annahme dominanter Trägheitskräfte ($We \gg 1$, $Re \gg 1$) und einer Vernachlässigung des Druckverlustes im Beschichtungsspalt basiert (s. Kapitel 6.2). Dies wird dadurch gestützt, dass für einen Beschichtungsspalt von $h_G = 105 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 250 \text{ m min}^{-1}$ die Weberzahl von $We = 4,45$ und die Reynoldszahl von $Re = 36,45$ im Vergleich zur Spalteinstellung von $h_G = 180 \mu\text{m}$ mit $We = 7,17$ und $Re = 50,64$ deutlich kleiner sind. Mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit sowie steigender Weber- und Reynoldszahl nimmt die Abweichung der experimentellen Daten von den Berechnungswerten der minimalen Nassfilmhöhe im ECW von $7 \mu\text{m}$ bei $u_w = 250 \text{ m min}^{-1}$ auf $4 \mu\text{m}$ bei $u_w = 500 \text{ m min}^{-1}$ ab.

In Abbildung 6.8 sind die Berechnungen für das LFL (VCM) und das LFL im ECW sowie die experimentell ermittelten Daten für die Primer-Modellfluide PM1 und PM3 für drei unterschiedliche Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ in einem entdimensionierten Beschichtungsfenster dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, der bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen kann. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der jeweils berechneten Linie transparent dargestellt.

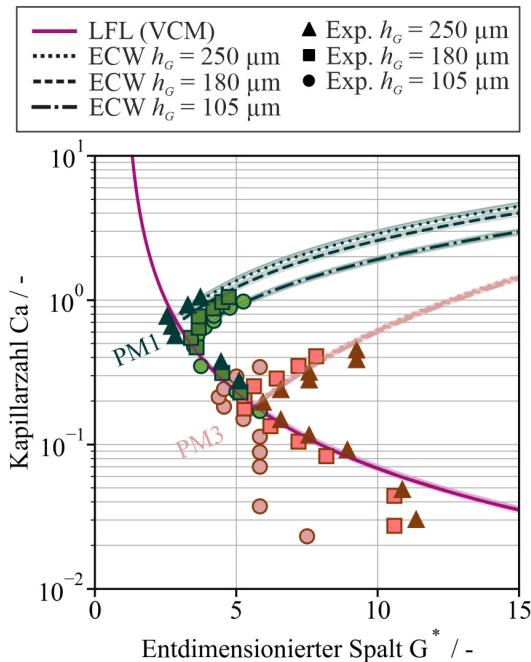


Abbildung 6.8: Entdimensioniertes Beschichtungsfenster ($Ca = f(G^*)$) mit den berechneten sowie experimentell ermittelten (s. Datenpunkte) Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für die Primer-Modellfluide PM1 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht
(Spiegel et al., 2024).⁵

In der entdimensionierten Darstellung des Beschichtungsfensters bei der Verwendung einer Vakuumbox ist die Abweichung der experimentellen Daten der minimalen Nassfilmhöhe von den Berechnungswerten des Low-Flow-Limit (VCM) deutlich erkennbar. Bei niedrigen Kapillarzahlen und einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$ weichen die experimentellen Werte deutlich von den Berechnungswerten des LFL ab. Ein Teil der experimentellen Daten kann durch die Berechnung gemäß dem VCM abgedeckt werden. In der entdimensionierten Darstellung ist zudem zu

erkennen, dass die experimentellen Daten für sehr niedrige Kapillarzahlen von $Ca < 0,05$ für die Spalteinstellungen von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ ebenfalls von den Berechnungswerten des LFL (VCM) abweichen. Wie bereits in der Interpretation von Abbildung 6.7 erläutert, könnte ein zu hoher Druckverlust im Beschichtungsspalt aufgrund einer mit sinkender Kapillarzahl steigenden Viskosität für die Abweichung der experimentellen Daten von der Berechnung des LFL mit dem VCM verantwortlich sein. Bei vergleichsweise größerem Beschichtungsspalt wird der Druckverlust erst bei niedrigeren Beschichtungsgeschwindigkeiten dominant. Durch einen zu hohen Druckverlust im Beschichtungsspalt unter der Upstream-Lippe, insbesondere für eine Einstellung von $h_G = 105 \mu\text{m}$, könnte ein instabiler Upstream-Meniskus trotz des Unterdrucks in der Vakuumbox das Versagenskriterium sein. Um den Upstream-Meniskus zu stabilisieren, muss der Druck der Flüssigkeitsbrücke und folglich die Nassfilmhöhe erhöht werden. Diese These wird dadurch gestützt, dass analog zum Air Entrainment die minimale Nassfilmhöhe in einem Bereich einer Beschichtungsgeschwindigkeit von ca. $20\text{--}100 \text{ m min}^{-1}$ nahezu konstant bleibt (s. Abbildung 6.7). Im Falle des entdimensionierten Beschichtungsfensters bleibt der dimensionslose Spalt mit steigender Kapillarzahl in einem Bereich von $0,04\text{--}0,13$ konstant. Dies würde, wie beschrieben, für einen instabilen Upstream-Meniskus sprechen. Zudem ist das Verhalten bei den Modellfluiden PM4 und PM5 trotz niedriger Oberflächenspannung identisch, woraus auf einen druckabhängigen Versagensmechanismus am Upstream-Meniskus geschlossen werden könnte (s. Anhang Abbildung 8.49). Dagegen spricht jedoch das Defektbild (Längsstreifen an der Oberfläche der Beschichtung, s. Anhang Abbildung 6.3 b), das sich in diesem Bereich nicht ändert und dem LFL zugeordnet werden kann. Für das Modellfluid PM3 und eine Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$ könnte sich das Versagenskriterium unterhalb einer Kapillarzahl von $Ca < 0,04$ wieder verändern. In diesem Bereich ist die Funktion der Kapillarzahl in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts parallel zur Berechnung des VCM nach unten verschoben. Dieses Verhalten ist für die Modellfluide PM4 und PM5 ebenfalls zu beobachten (s. Anhang Abbildung 8.49). Auch hier verändert sich das beobachtete Defektbild jedoch nicht.

Wie in der Interpretation zu Abbildung 6.7 erläutert, sind die Kapillarzahlen im ECW aufgrund eines steigenden Verhältnisses zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Kraft für eine geringere Viskosität (PM3) niedriger. Zudem ist der Einfluss des Fließindex sehr gut zu erkennen. Für die Berechnung des LFL im ECW und die experimentellen Daten von PM1 ist die Steigung des Verlaufs im ECW im Vergleich zu PM3 aufgrund eines geringeren Werts für den Fließindex und einer damit verbundenen stärkeren Scherverdünnung (s. Tabelle 3.11) niedriger. Das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Kraft wird größer. Im Anhang (s. Abbildung 8.47) sind die experimentellen Daten sowie die Berechnung des LFL (VCM) und des LFL im ECW für das Primer-Modellfluid PM2 zu finden.

6.3.2 Einfluss der Materialeigenschaften auf die Prozessstabilität

In der Arbeitshypothese A3 (s. Kapitel 1.3) wurde die Materialabhängigkeit der Prozessstabilität der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung postuliert. Zu den Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides zählen die Viskosität und die Oberflächenspannung. Zur Untersuchung einzelner Einflussgrößen wurden die Einflüsse der Viskosität und der Oberflächenspannung auf die Prozessstabilität separiert betrachtet. Hierfür wurden Versuche mit einem Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Einfluss der Viskosität

Das VCM beschreibt den Zusammenhang zwischen den viskosen und den kapillaren Kräften. Mit steigender Viskosität steigt die Kapillarzahl und damit das Verhältnis zwischen der viskosen und der kapillaren Kraft. Folglich muss der dimensionslose Spalt kleiner werden und damit die minimale Nassfilmhöhe steigen. Für das Low-Flow-Limit (LFL) im Extended Coating Window (ECW) ist die Trägheitskraft dominant. Mit steigender Viskosität sinkt die Reynoldszahl und damit sinkt das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Kraft. Bei steigender Viskosität dominieren die Trägheitskräfte erst bei höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten und

folglich verschiebt sich das LFL im ECW zu einem niedrigeren dimensionslosen Spalt und damit zu einer höheren minimalen Nassfilmhöhe. Bei scherverdünnenden Fluiden ist die Viskosität scherratenabhängig und aufgrund der Couette-Approximation des Power-Law-Ansatzes von der Höhe des Beschichtungsspalts abhängig (6.15). In der Realität sind die Power-Law-Parameter κ und n durch die Auswahl bzw. die Formulierung von Stoffsystemen sehr schwierig zu separieren, da sie sich oft gemeinsam verändern. Daher werden die Einzeleinflüsse der Power-Law-Parameter auf das ECW anhand der in Kapitel 6.2 vorgestellten, theoretischen Berechnung betrachtet.

In Abbildung 6.9 sind die theoretischen Berechnungen des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für drei unterschiedliche Konsistenzfaktoren von $\kappa = 0,01 \text{ Pa s}$, $\kappa = 0,05 \text{ Pa s}$ und $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$ für einen konstanten Fließindex von $n = 1$ (newtonsch) bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$ dargestellt. Das Beschichtungsfenster bei der Verwendung einer Vakuumbox ist in entdimensionierter Form (links) und in dimensionsbehafteter Form (rechts) gezeigt.

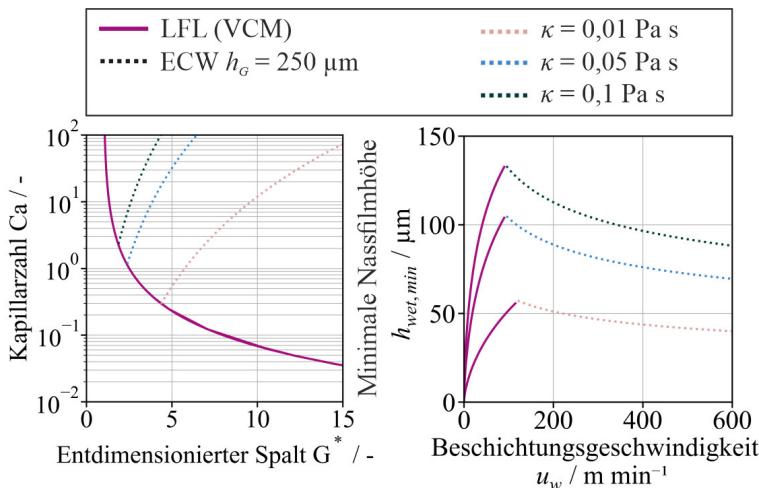


Abbildung 6.9: Berechnung des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($\text{Ca} = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für einen Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$, Konsistenzfaktoren von $\kappa = 0,01 \text{ Pa s}$ (rot), $\kappa = 0,05 \text{ Pa s}$ (blau) und $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$ (grün) sowie einem Fließindex von $n = 1$.

Das LFL verhält sich gemäß dem VCM, das zuvor erläutert wurde. Mit steigendem Konsistenzfaktor verschiebt sich die Berechnung des LFL im ECW zu einem niedrigeren dimensionslosen Spalt sowie zu höheren Kapillarzahlen (s. Abbildung 6.9, links) und einer höheren minimalen Nassfilmhöhe (s. Abbildung 6.9, rechts). Mit sinkendem Konsistenzfaktor steigt die Reynoldszahl und damit das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Kraft, wodurch der Downstream-Meniskus stabilisiert wird. Folglich sind bei niedrigeren Konsistenzfaktoren mit konstantem Fließindex bzw. niedriger Viskosität im betrachteten Scherratenbereich dünne Beschichtungen möglich. Für die Realisierung von dünnen Beschichtungen bei hohen Konsistenzfaktoren bzw. bei hoher Viskosität im betrachteten Scherratenbereich mit konstantem Fließindex muss zur Erhöhung der Reynoldszahl die Beschichtungsgeschwindigkeit erhöht werden.

In Abbildung 6.10 sind die theoretischen Berechnungen des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für drei unterschiedliche Fließindizes von $n = 1$, $n = 0,85$ und $n = 0,6$, einen konstanten Konsistenzfaktor von $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$ und einen Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$ dargestellt. Das Beschichtungsfenster ist in entdimensionierter Form (links) und in dimensionsbehafteter Form (rechts) gezeigt.

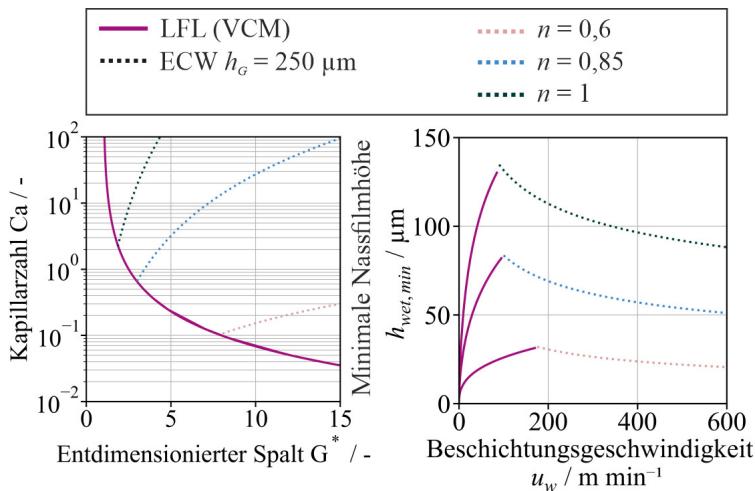


Abbildung 6.10: Berechnung des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für einen Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$, Fließindizes von $n = 1$ (grün), $n = 0,85$ (blau) und $n = 0,6$ (rot) sowie einen Konsistenzfaktor von $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$.

Mit steigendem Fließindex verschiebt sich die Berechnung des LFL im ECW zu einem niedrigeren dimensionslosen Spalt, höheren Kapillarzahlen (s. Abbildung 6.10, links) und einer höheren minimalen Nassfilmhöhe (s. Abbildung 6.10, rechts). Dies lässt sich analog zur Beschreibung zu Abbildung 6.9 begründen. Mit sinkendem Fließindex bzw. sinkender Viskosität im

betrachteten Scherratenbereich steigt die Reynoldszahl und damit steigt das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Kraft, wodurch der Downstream-Meniskus stabilisiert wird. Der Fließindex beeinflusst zudem deutlich die Steigung der Berechnung des LFL im ECW in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts. Eine Reduktion des Fließindex resultiert in einer größeren Scherverdünnung des Fluides. Die Viskosität nimmt mit steigender Scherung, d. h. mit höherer Beschichtungsgeschwindigkeit oder niedrigerem Beschichtungsspalt, stärker ab. In Folge dessen nimmt der Einfluss auf die Reynoldszahl und damit auf das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Kraft zu. Folglich sind mit niedrigem Fließindex bei konstantem Konsistenzfaktor, d. h. niedrigerer Viskosität im betrachteten Scherratenbereich, dünnere Beschichtungen möglich. Für die Realisierung von dünnen Beschichtungen bei höherer Viskosität im betrachteten Scherratenbereich bzw. höheren Fließindizes muss zur Erhöhung der Reynoldszahl die Beschichtungsgeschwindigkeit erhöht oder der Beschichtungsspalt reduziert werden (s. Abbildung 6.6).

Für die Validierung der Berechnung der Prozesslimitierung durch das ECW wurden Untersuchungen mit den scherverdünnenden Primer-Modellfluiden PM1, PM2 und PM3 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$ durchgeführt. In Abbildung 6.11 sind die Berechnungen für die Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW sowie die experimentell ermittelten Daten für die Primer-Modellfluide PM1, PM2 und PM3 für einen Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$ in einem ent-dimensionierten (links) und einem dimensionsbehafteten Beschichtungsfenster (rechts) dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, der bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen kann. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der jeweils berechneten Linie transparent dargestellt.

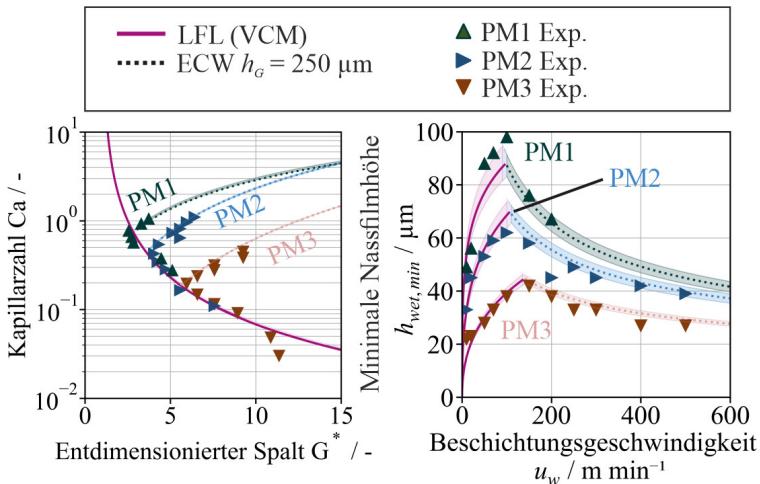


Abbildung 6.11: Entdimensioniertes ($\text{Ca} = f(G^*)$, links) und dimensionsbehaftetes Beschichtungsfenster ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) mit den berechneten und den experimentell ermittelten (s. Datenpunkte) Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für die Primer-Modellfluide PM1, PM2 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspals von $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).⁵

Das Modell prognostiziert den Übergangsbereich vom LFL (VCM) zum LFL im ECW sowie den Verlauf des LFL im ECW in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit mit guter Übereinstimmung zu den Messdaten. In der dimensionsbehafteten Form des Beschichtungsfensters (Abbildung 6.11, rechts) stimmen die experimentell ermittelten Daten der minimalen Nassfilmhöhe innerhalb der Fehlertoleranz von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ mit den Berechnungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW überein. Die Untersuchungen der minimalen Nassfilmhöhe bei der Verwendung einer Vakuumbox waren für das Primer-Modellfluid PM1 aufgrund des hohen Druckverlustes im Fördersystem 2, der aus der hohen Viskosität des Fluides im betrachteten Scherratenbereich resultiert (vgl. Kapitel 3.2.5), auf eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 200 \text{ m min}^{-1}$ limitiert. Dennoch sind der Übergangsbereich sowie der Verlauf der Berechnung des LFL im ECW in

Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit für das Primer-Modellfluid PM1 im betrachteten Bereich validiert. Wie zuvor in der Interpretation zu Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 erläutert, dominiert die Trägheitskraft für Fluide mit niedriger Viskosität bereits bei niedrigeren Beschichtungsgeschwindigkeiten und stabilisiert den Downstream-Meniskus, wodurch die Beschichtung dünnerer Nassfilme möglich wird. Die Ergebnisse aus der Literatur, die die Unabhängigkeit des ECW von der Viskosität zeigen (s. Kapitel 6.1), werden mit diesen Ergebnissen nicht bestätigt. Im Anhang (s. Abbildung 8.48) sind die experimentellen Daten sowie die Berechnung des LFL (VCM) und des LFL im ECW für zwei weitere Einstellungen des Beschichtungsspalts zu finden. Die gewonnenen Erkenntnisse werden dabei bestätigt.

In der entdimensionierten Form des Beschichtungsfensters (Abbildung 6.11, links) wird ebenfalls deutlich, dass das Modell den Übergangsbereich vom LFL (VCM) zum LFL im ECW sowie den Verlauf des LFL im ECW sehr gut prognostiziert. Die experimentell ermittelten Daten der Kapillarzahl sowie des dimensionslosen Spalts stimmen innerhalb der Fehlertoleranz von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ sehr gut mit den Berechnungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW überein. In der entdimensionierten Form des Beschichtungsfensters wird erneut der Einfluss des Fließindex auf die Steigung der Berechnung des LFL im ECW verdeutlicht. Die Steigung der minimalen Nassfilmhöhe im ECW nimmt mit sinkendem Fließindex (absteigend von PM3 zu PM1) ab. Durch das stark scherverdünnende Fließverhalten des Primer-Modellfluides PM1 ist die Beschichtung sehr niedriger Nassfilmhöhen ebenfalls möglich. Zur Verstärkung der Trägheitskräfte und zur Stabilisierung des Downstream-Meniskus werden hierfür höhere Beschichtungsgeschwindigkeiten benötigt. An dieser Stelle kann jedoch ein hoher Druckverlust zu einer Prozesslimitierung führen. Wie bereits in der Interpretation zu Abbildung 6.8 erläutert, scheint die Berechnung des LFL nach dem VCM für das Primer-Modellfluid PM3 unterhalb einer Kapillarzahl von $Ca < 0,05$ nicht mehr valide zu sein.

Einfluss der Oberflächenspannung

Mit steigender Oberflächenspannung sinkt die Kapillarzahl und damit das Verhältnis zwischen der viskosen Kraft und der Kapillarkraft. In der Berechnung des Low-Flow-Limit (LFL) gemäß dem VCM steigt dadurch der dimensionslose Spalt und die minimale Nassfilmhöhe nimmt ab. Im Extended Coating Window (ECW) sind die Weberzahlen und damit das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der Kapillarkraft sehr hoch, wodurch kein Einfluss der Oberflächenspannung auf das LFL im ECW erwartet wird.

In Abbildung 6.12 sind die berechneten minimalen Nassfilmhöhen mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW sowie die experimentell ermittelten Daten der minimalen Nassfilmhöhe für die Primer-Modellfluide PM3, PM4 und PM5 für einen Beschichtungsspalts von $h_G = 250 \mu\text{m}$ dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, der bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen kann. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der jeweils berechneten Linie transparent dargestellt.

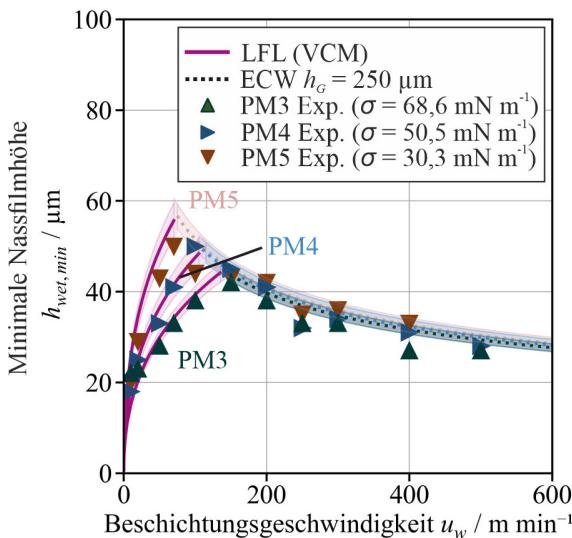


Abbildung 6.12: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für die Primer-Modellfluide PM3, PM4 und PM5 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).⁵

Das Modell prognostiziert den Übergangsbereich sowie den Verlauf des LFL (VCM) zum LFL im ECW in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts und der Beschichtungsgeschwindigkeit für die Primer-Modellfluide PM3, PM4 und PM5 mit guter Übereinstimmung zu den Messdaten. Die experimentell ermittelten Daten des dimensionslosen Spalts und der minimalen Nassfilmhöhe stimmen innerhalb der Fehlertoleranz von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ mit den Berechnungen des LFL und des ECW bei der Verwendung einer Vakuumbox überein. Mit den Ergebnissen kann die Hypothese, dass der Einfluss der Kapillarkräfte und damit der Einfluss der Oberflächenspannung bei dominierenden Trägheitskräften (Weberzahlen von $We \gg 1$) vernachlässigbar ist (s. Kapitel 6.2), verifiziert werden. Wie in der Literatur beschrieben, beeinflusst die Oberflächenspannung lediglich das LFL (VCM).

Aufgrund einer sinkenden Oberflächenspannung bei konstanter Viskosität steigt die Kapillarzahl und damit das Verhältnis zwischen der viskosen Kraft und der Kapillarkraft, wodurch die minimale Nassfilmhöhe steigt und der dimensionslose Spalt sinkt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei zentrale Arbeitshypothesen formuliert:

- A1: Die Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen kann gezielt durch die Prozessparameter des Beschichtungsprozesses, die Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides und der Ableiterfolie sowie die Schlitzdüseninnengeometrie beeinflusst werden.
- A2: Randüberhöhungen spielen aufgrund der Prozesseigenschaften der Tensioned-Web-Beschichtung im Gegensatz zum Fixed-Gap-Verfahren eine untergeordnete Rolle.
- A3: Die Prozessgrenzen der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen können in Abhängigkeit der Prozessparameter des Beschichtungsprozesses und der Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides prognostiziert werden.

Das Ziel der Arbeit war die Validierung der Arbeitshypothesen A1, A2 und A3. Um das Ziel zu erreichen, wurde die Einzellagenbeschichtung mit einer Schlitzdüse im Fixed-Gap- (FG) und im Tensioned-Web-Verfahren (TW) experimentell untersucht. Dabei lag der Fokus auf der Optimierung der Elektrodenqualität bei gleichzeitiger Reduktion des Prozessausschusses. Dazu war die Identifizierung der Einflussgrößen auf die Randbildung und eine Erweiterung des aktuellen Stands des Wissens über den Randbildungsmechanismus bei der Elektrodenbeschichtung erforderlich und es wurden experimentelle Studien zur Untersuchung der Einflussgrößen auf die Beschichtungsqualität und die Prozessstabilität durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Prozessstabilität der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen im Schlitzdüsenverfahren unter der Anwendung einer Vakuumbox untersucht. Der Fokus hierbei lag auf der Entwicklung und der

Validierung eines theoretischen Modells zur Prognose der Prozessstabilität der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung.

7.1 Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren

In der Literatur sind Berechnungsmethoden zur Prognose von Beschichtungsfenstern bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren gut dokumentiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Berechnung von Beschichtungsfenstern in Abhängigkeit des Anstellwinkels der Schlitzdüse erweitert. Zudem wurde der Einfluss der Innengeometrie der Schlitzdüse auf das Beschichtungsfenster der Schlitzdüsenbeschichtung durch die Modifizierung von Shim-Geometrien untersucht.

Mithilfe der Berechnung der Druckbilanz im Beschichtungsspalt in Abhängigkeit des Anstellwinkels können die Prozessgrenzen der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren bestimmt werden. Die Daten der Berechnungen wurden mit den Daten der experimentellen Studien verglichen und stimmen gut überein. Die Ergebnisse zeigen, dass divergierende Anstellwinkel das Beschichtungsfenster zu höheren Werten der minimalen sowie der maximalen Nassfilmhöhe verschieben, während konvergierende Anstellwinkel das Beschichtungsfenster zu niedrigeren Werten der minimalen sowie der maximalen Nassfilmhöhe verschieben. Zusätzlich wird der Bereich, innerhalb dessen eine stabile Beschichtung möglich ist, reduziert. Im Bereich der untersuchten Zielnassfilmhöhen hat eine Erhöhung des konvergierenden Anstellwinkels auf $\alpha = 1,5^\circ$ eine Verschiebung der Prozessgrenze Swelling zu sehr niedrigen Werten der maximalen Nassfilmhöhe zur Folge. Eine Erhöhung des Anstellwinkels über $\alpha > 1,5^\circ$ bewirkt, dass eine defektfreie Beschichtung aufgrund des Defektmechanismus Swelling mit dem verwendeten Versuchsequipment nicht mehr möglich ist. Bei der Modifizierung der Shim-Geometrie wurde eine Prozessgrenze identifiziert, bei der ein lokales Minimum im Nassfilmhöhenprofil im Randbereich der Beschichtung auftritt. Dieser Bereich stellt für den

Defektmechanismus Air Entrainment eine Schwachstelle des Upstream-Meniskus dar. Insgesamt wurde jedoch innerhalb der üblichen Prozess-toleranzen keine signifikante, prozessrelevante Abhängigkeit der minimalen Nassfilmhöhe von der Shim-Geometrie bei der Beschichtung von Elektroden nachgewiesen. Eine gezielte Modifizierung der Shim-Geometrie zur Optimierung der Randgeometrie von Beschichtungen ist daher möglich, ohne die Prozessstabilität zu beeinflussen.

Bei der Optimierung der Beschichtungsqualität der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren wurde ein besonderes Augenmerk auf die Möglichkeiten zur Ausschussreduktion in der Elektrodenproduktion gelegt. Dabei konnte die in Kapitel 1.3 formulierte Arbeitshypothese A1 validiert werden. Eine gezielte Beeinflussung der Randgeometrie von Elektrodenbeschichtungen ist durch die Materialeigenschaften des Beschichtungsfluides und der Ableiterfolie, die Prozessparameter bei der Beschichtung sowie die Schlitzdüseninnengeometrie möglich.

Bei den Untersuchungen wurde das komplexe Zusammenspiel von Strömungs- und Materialeigenschaften während der Beschichtung und deren Einfluss auf die Randgeometrie näher betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbildung der Randgeometrie durch die Oberflächenspannungskontraktion des Randbereichs, die Benetzungseigenschaften des Fluides auf dem Substrat und die sog. Neck-In-Strömung, die sowohl von der scherratenabhängigen Viskosität der Elektroden-Slurries im Beschichtungsspalt als auch von deren Viskosität im niedrigen Scherratenbereich abhängig ist, beeinflusst wird. Eine Erhöhung der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich und ein stark scherverdünzendes Verhalten der Slurries sind dabei vorteilhaft, um der Neck-In-Strömung sowie der Oberflächenspannungskontraktion und damit der Randsbildung entgegenzuwirken. Darüber hinaus bestätigen die Ergebnisse die Hypothese, dass eine Reduktion der Oberflächenspannung des Elektroden-Slurry bzw. eine Reduktion des Kontaktwinkels zwischen dem Slurry und dem Substrat der Bildung von Randüberhöhungen entgegenwirken (s. Kapitel 4.1.2). Aufgrund der Oberflächenspannungskontraktion ist die Ausbildung von Randüberhöhungen zeitabhängig, weshalb die Randsbildung

durch die Beschichtungsgeschwindigkeit und die Position der Schlitzdüse relativ zum Trockner beeinflusst werden kann. Zur vollständigen Beschreibung des Einflusses der Fließeigenschaften auf den Randbildungsmechanismus sollte in weiterführenden Arbeiten die Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens von Elektroden-Slurries (bspw. Viskoelastizität, Thixotropie und Relaxationszeit) detailliert analysiert werden.

Die Untersuchungen zu den Auswirkungen der Prozessparameter und der Innengeometrie der Schlitzdüse auf die Randgeometrie der Beschichtung zeigen, dass der Beschichtungsspalt, der Anstellwinkel und die Innengeometrie der Schlitzdüse den Druckverlust im Beschichtungsspalt und folglich die Neck-In-Strömung beeinflussen. Durch die Anwendung der untersuchten Optimierungsmethoden könnte der Prozessausschuss für Beschichtungen von Stand-der-Technik-Elektroden signifikant reduziert werden. Für das in dieser Arbeit untersuchte Referenz-Anoden-Slurry ist eine Reduktion der Randüberhöhungen um bis zu 85 % und insbesondere der Randbreite um bis zu 30 % möglich (vgl. Tabelle 4.2). Bei Beschichtungen für hochkapazitive Elektroden mit hoher Nassfilmhöhe kann durch eine Kombination eines konvergierenden Anstellwinkels von $\alpha = 1,5^\circ$ und einer Reduktion des dimensionslosen Spalts auf $G^* = 1$ eine Reduktion der Randüberhöhungen um bis zu 77 % und der Randbreite um bis zu 20 % erreicht werden (vgl. Tabelle 4.3). Die in dieser Arbeit definierten Toleranzen für die Randüberhöhung ($\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$) und für die Randbreite ($b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$) können für beide Elektrodentypen eingehalten werden. Für Beschichtungen ultrahochkapazitiver Elektroden aus dem untersuchten Referenz-Anoden-Slurry ist das Erreichen der definierten Toleranzen mithilfe der untersuchten Optimierungsmethoden nicht möglich. Dennoch kann eine Reduktion der Randüberhöhungen um bis zu 39 % und der Randbreite um bis zu 17,5 % durch die Kombination eines konvergierenden Anstellwinkels von $\alpha = 1,5^\circ$, einer optimierten Shim-Geometrie und einer Reduktion des dimensionslosen Spalts auf $G^* = 1$ erreicht werden (vgl. Tabelle 8.2). Die optimierte Shim-Geometrie hatte hierbei eine Fasenlänge von $l_s = 10 \text{ mm}$ und eine Fasenbreite von $b_s = 1,5 \text{ mm}$. Zur Einhaltung der definierten Toleranzen bei Beschichtungen ultrahochkapazitiver Elektroden können die weiteren in

dieser Arbeit untersuchten Einflüsse der Materialeigenschaften und der Eigenschaften der Ableiterfolie auf die Randbildung in Betracht gezogen werden. Dabei wäre bspw. eine Zugabe oberflächenspannungsreduzierender Additive in das Elektroden-Slurry oder der Einsatz geeigneter Ableiterfolien mit entsprechend hoher Oberflächenenergie bzw. die Anwendung einer Corona-Vorbehandlung der Ableiterfolien zur Erhöhung der Oberflächenenergie möglich.

7.2 Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren

Zur Untersuchung der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren ist eine geeignete Versuchsanlage erforderlich, mit der die Beschichtung gegen ein schwebendes, gespanntes Substrat möglich ist. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage entwickelt, aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen. Dadurch war in dieser Arbeit die Untersuchung der Prozessgrenzen und der Beschichtungsqualität der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren möglich.

In experimentellen Studien wurden die Beschichtungsfenster von Elektrodenbeschichtungen in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit, der Bahnnspannung und des Anstellwinkels der Schlitzdüse untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Prozessgrenze Air Entrainment von der dimensionslosen Spannungszahl T_N abhängt und mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit bei konstanten Materialeigenschaften sinkt. Die minimale Nassfilmhöhe wird im betrachteten Bereich kaum von der Bahnnspannung beeinflusst. Im Vergleich zum Fixed-Gap-Verfahren ist die minimale Nassfilmhöhe bei der Beschichtung des Anoden-Slurry A1 im Tensioned-Web-Verfahren mit Werten zwischen 25–30 µm deutlich niedriger. Solch niedrige Nassfilmhöhen sind bei einem Einsatz des Fixed-Gap-Verfahrens nur mit einem sehr kleinen, fest eingestellten Beschichtungsspalt zwischen 50–60 µm erreichbar. Die niedrigen Werte der minimalen

Nassfilmhöhe bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren sind auf das elastohydrodynamische Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeitsbrücke und dem Substrat zurückzuführen, das den Upstream-Meniskus stabilisiert. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass steigende divergierende Anstellwinkel das Beschichtungsfenster zu höheren Werten der minimalen Nassfilmhöhe von bis zu $h_{wet,min} = 94 \mu\text{m}$ bei einem Anstellwinkel von $\alpha = -3,9^\circ$ verschieben. Die Bahnspannung hat bei den untersuchten Bedingungen keinen signifikanten Einfluss auf das Beschichtungsfenster. Die Prozessgrenze Swelling wurde bei den durchgeföhrten Experimenten nicht beobachtet. Bei sehr hohen Nassfilmhöhen wird die Beschichtungsqualität hingegen durch die Ausbildung von Streifen in Beschichtungsrichtung vermindert.

Aufgrund der Abhängigkeit der Prozessfenster von der Schlitzdüsengeometrie ist eine hinreichend genaue analytische Prognose des Beschichtungsfensters zum aktuellen Zeitpunkt nicht möglich.^[30] Die simulative Prognose der Prozessfenster ist für das Tensioned-Web-Verfahren meist komplex und erfordert einen hohen Rechenaufwand. Für die Anwendung in der Elektrodenproduktion ist daher eine vereinfachte Berechnung der Prozessgrenzen von entscheidender Bedeutung. In zukünftigen Arbeiten sollte der Fokus daher auf der Entwicklung einfacher analytischer, ggf. simulativer Modelle zur Berechnung der Beschichtungsfenster der Tensioned-Web-Beschichtung in Abhängigkeit der Schlitzdüsengeometrie liegen. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Versuchsanlage und die Ergebnisse der durchgeföhrten Untersuchungen stellen für künftige Arbeiten eine Grundlage zur Validierung von Berechnungen oder Simulationen des Beschichtungsfensters dar.

Neben der Prozessstabilität wurden in dieser Arbeit zudem die Beschichtungsqualität und die Randgeometrie bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren experimentell untersucht. Die Randüberhöhungen, die beim Fixed-Gap-Verfahren beobachtet wurden, spielen für die Beschichtung des Anoden-Slurry A1 im Tensioned-Web-Verfahren, wie erwartet, eine untergeordnete Rolle (Arbeitshypothese A2, s. Kapitel 1.3). Beim Tensioned-Web-Verfahren sind die Beschichtungsqualität und der Prozessausschuss hauptsächlich durch eine starke Verbreiterung des Randbereichs der Beschichtung aufgrund des

elastohydrodynamischen Gleichgewichts im Beschichtungsspalt limitiert. Zur Optimierung der Randgeometrie bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren wurde das in dieser Arbeit gewonnene Wissen über den Randbildungsmechanismus der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren genutzt. Die Hypothese, dass der Randbildungsmechanismus der Fixed-Gap-Schlitzdüsenbeschichtung auf die Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung übertragbar ist (s. Kapitel 5.1.2), wurde durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt, konnte jedoch nicht abschließend verifiziert werden. Um diese Hypothese zu validieren, müssen weitere Untersuchungen der Einflussgrößen wie die Schlitzdüseninnengeometrie und der Materialeinfluss auf die Randbildung bei der Tensioned-Web-Beschichtung durchgeführt werden. Zur Optimierung der Randgeometrie in Abhängigkeit der Prozessparameter wurde das Druckverhältnis zwischen dem Druckverlust unterhalb der Upstream-Lippe und dem Druckverlust unterhalb der Downstream-Lippe durch divergierende Anstellwinkel beeinflusst. Dadurch kann die Randbreite von Beschichtungen für Stand-der-Technik-Elektroden mit einem divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -3,9^\circ$ im Vergleich zum definierten Standardprozess ohne Anstellwinkel um ca. 62 % reduziert werden, wodurch eine Reduktion des Prozessausschusses möglich ist. Für die Optimierung der Randgeometrie von Beschichtungen ultrahochkapazitiver Elektroden ist in weiterführenden Arbeiten die Untersuchung weiterer Optimierungsmethoden notwendig. Mit dem optimierten Setup mit einem divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -4,5^\circ$ ist für diesen Elektrodenotyp eine Reduktion der Randbreite um lediglich 6 % möglich. Im Hinblick auf weitere Optimierungsmöglichkeiten sind neben den in dieser Arbeit erarbeiteten, weiteren Optimierungsmöglichkeiten die Anpassung des Abstandes der Schlitzdüse zur Ableiterfolie und die Geometrie der Schlitzdüsenlippen vielversprechend. Die experimentellen Studien dieser Arbeit zeigen, dass das elastohydrodynamische Gleichgewicht und der Fluiaddruck bzw. der Druckverlust im Beschichtungsspalt die Neck-In-Strömung beeinflussen. Zukünftige Arbeiten sollten die Optimierung des Druckverlustes im Beschichtungsspalt durch eine Anpassung des Abstands der

Schlitzdüse zur Ableiterfolie, der Lippengeometrie und der Innengeometrie der Schlitzdüse untersuchen, um der Randbildung entgegenzuwirken.

Darüber hinaus ist der Einsatz des Tensioned-Web-Verfahrens im Hinblick auf die Beschichtung von Primer-Lagen vielversprechend, da mit diesem Verfahren sehr niedrige Nassfilmhöhen realisiert werden können. Die für die Beschichtung von Primer-Lagen als Haftvermittler relevanten Nassfilmhöhen von 10–40 µm konnten in dieser Arbeit mit dem hochviskosen Elektroden-Slurry A1 erreicht werden.

7.3 Primer-Beschichtung

Für die Auslegung des Beschichtungsprozesses von Primer-Lagen mit unterschiedlichen Anwendungen ist die Prognose der Prozessgrenzen bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mittels Schlitzdüse von zentraler Bedeutung. Für die Prozessauslegung wurde das in der Literatur vorhandene Wissen und Prozessverständnis im Rahmen dieser Arbeit erweitert, da für sehr dünne Primer-Schichten (0,5–5 µm) sehr niedrige Nassfilmhöhen realisiert werden müssen. Bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox existiert das sog. Extended Coating Window (ECW), in dem die minimale Nassfilmhöhe aufgrund zunehmender Trägheitseffekte mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit sinkt. Dieser Effekt kann für die wirtschaftliche Produktion von Primer-Lagen ausgenutzt werden. In dieser Arbeit wurde ein analytisches Modell in Abhängigkeit der Materialeigenschaften (Viskosität und Oberflächenspannung) und des Beschichtungsspalts zur Prognose der Prozessgrenzen entwickelt. Dieses Modell wurde anhand von experimentellen Studien validiert. Dabei konnte die formulierte Arbeitshypothese A3 (s. Kapitel 1.3) verifiziert werden, dass die Prognose der Beschichtungsfenster bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mit einer Vakuumbox in Abhängigkeit der Materialeigenschaften und des Beschichtungsspalts möglich ist. Die Berechnungsmethode wurde mithilfe von einem newtonischen Modellfluid, sechs verschiedenen scherverdünnenden Modellfluiden und Daten eines Realstoffsystems aus der

Literatur mit hinreichender Genauigkeit validiert. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zeigen, dass die minimale Nassfilmhöhe mit steigender Viskosität und steigendem Beschichtungsspalt zunimmt. Für Beschichtungsgeschwindigkeiten von $u_w < 100 \text{ m min}^{-1}$ wurde eine Abweichung der experimentell ermittelten minimalen Nassfilmhöhen von den mit dem Viskokapillarmodell (VCM) berechneten minimalen Nassfilmhöhen beobachtet. Für das eingesetzte Modellfluid mit der vergleichbar niedrigsten Viskosität im betrachteten Scherratenbereich wird vermutet, dass das VCM bei einem eingestellten Beschichtungsspalt von $h_G = 105 \mu\text{m}$ aufgrund eines dominierenden viskositätsabhängigen Druckverlustes im Beschichtungsspalt seine Gültigkeit verliert. Zudem wird vermutet, dass ein zu hoher Druckverlust unterhalb der Upstream-Lippe im Beschichtungsspalt einen instabilen Upstream-Meniskus trotz des erzeugten Unterdrucks in der Vakuumbox verursachen könnte. Diese Vermutung konnte mit dem eingesetzten Versuchsaufbau, der keine Detektion der Menisken in der Flüssigkeitsbrücke ermöglicht, nicht abschließend bestätigt werden. Bei einem eingestellten Beschichtungsspalt von $h_G = 105 \mu\text{m}$ wurden zudem die größten Abweichungen der experimentell ermittelten Werte der minimalen Nassfilmhöhe von den berechneten Werten des Low-Flow-Limit (LFL) im ECW beobachtet. Für die hohen Abweichungen ist vermutlich der viskositätsabhängige Druckverlust verantwortlich, der in der entwickelten analytischen Berechnungsmethode vernachlässigt wird. Zudem wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass die minimale Nassfilmhöhe im ECW von den Oberflächenspannungskräften unabhängig ist. Für das eingesetzte Modellfluid mit der niedrigsten Viskosität im betrachteten Scherratenbereich PM3 können die geforderten Nassfilmhöhen für die Beschichtung von Primer-Lagen mit allen Einstellungen des Beschichtungsspalts erreicht werden. Für das eingesetzte Modellfluid mit der vergleichbar höchsten Viskosität im betrachteten Scherratenbereich PM1 können die geforderten Nassfilmhöhen für die Beschichtung von Primer-Lagen mit einem Beschichtungsspalt von $h_G = 105 \mu\text{m}$ erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, **1997**.
- [2] Paris Agreement, **2015**.
- [3] Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG 2023). *EEG 2023*, **2023**.
- [4] To provide for reconciliation pursuant to title II of S. Con. Res. 14. *IRA*, **2022**.
- [5] International Renewable Energy Agency (IRENA), Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030 **2017**.
- [6] IEA - International Energy Agency, Global EV Outlook 2023: Catching up with climate ambitions **2023**.
- [7] C. Pillot, The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020, **2021**.
- [8] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices, *Science (New York, N.Y.)* **2011**.
- [9] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, 47, 2930–2946.
- [10] J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* **2001**, 359–367.
- [11] M. A. Pellow, C. J. M. Emmott, C. J. Barnhart, S. M. Benson, Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1938–1952.
- [12] Analysis of hydrogen fuel cell and battery efficiency, **2019**.

- [13] M. S. Ziegler, J. E. Trancik, Re-examining rates of lithium-ion battery technology improvement and cost decline, *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 1635–1651.
- [14] M. S. Ziegler, J. Song, J. E. Trancik, Determinants of lithium-ion battery technology cost decline, *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 6074–6098.
- [15] National Minerals Information Center, Lithium. *Mineral Commodity Summaries 2023*, **2023**.
- [16] G. E. Blomgren, The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *164*, A5019-A5025.
- [17] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Lithium-ion batteries: state of the art and application potential in hybrid-, plug-in hybrid- and electric vehicles, Karlsruhe, **2010**.
- [18] R. Korthauer (Ed.) *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **2013**.
- [19] A. W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler, V. Hacker, Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57171–57186.
- [20] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, On the Stability of LiFePO₄ Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures), *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A40.
- [21] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, Elektrochemische Speicher. *Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2018**.

- [22] R. Schmuck, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, *Nat Energy* **2018**, *3*, 267–278.
- [23] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, S. M. Oh, Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A306.
- [24] A. Ghamlouche, Silizium-Graphit-Elektroden in Lithium-Ionen-Batterien: Einfluss des Siliziums auf die Solid Electrolyte Interphase, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2022**.
- [25] C. Pillot, "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2020-2030", can be found under https://www.crepim.fr/DOCS_CLIENT/Batteries%20Market%20in%202020%20by%20technology,%20applications%20&%20battery%20suppliers-Li-ion%20components%20market%20&%20value%20chain-Raw%20materials%20market%20Supplier-Raw%20material%20cost-Ne.pdf, **2021**.
- [26] C. H. A. Mohsseni, Pathways to Reduce Energy Consumption in Lithium-ion Battery Cell Manufacturing, **2023**.
- [27] L. Brückner, J. Frank, T. Elwert, Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes, *Metals* **2020**, *10*, 1107.
- [28] L. Gaines, Q. Dai, J. T. Vaughey, S. Gillard, Direct Recycling R&D at the ReCell Center, *Recycling* **2021**, *6*, 31.
- [29] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), BMBF-Dachkonzept Batterieforschung **2023**, **2023**.

- [30] P. M. Schweizer, Premetered Coating Methods. *Attractiveness and Limitations*, Springer International Publishing; Imprint Springer, Cham, **2022**.
- [31] A. Keil, C. Thompson, J. Hedtke, A. L. Haasl, E. Maki, US2019/0081317A1, **2017**.
- [32] P. Tan, S. Diao, T. Huang, T. Zhang, Z. Yang, Y. Zhang, H. Zhou, Numerical and experimental study on coating uniformity control in simultaneous double-sided slot coating with a novel contacted slot die, *Chemical Engineering Science* **2020**, 222, 115716.
- [33] Dürr AG, "New potentials in lithium-ion electrode manufacturing. Electrode coating solutions", can be found under https://www.durr.com/fileadmin/durr.com/01_Products/14_Electromobility_battery/Energy_Storage/duerr-brochure-lithium-ion-battery.pdf, **2022**.
- [34] D. Küpper, K. Kuhlmann, S. Wolf, C. Pieper, G. Xu, J. Ahmad, The Future of Battery Production in Electric Vehicles, **2018**.
- [35] D. Mohanty, E. Hockaday, J. Li, D. K. Hensley, C. Daniel, D. L. Wood, Effect of electrode manufacturing defects on electrochemical performance of lithium-ion batteries: Cognizance of the battery failure sources, *Journal of Power Sources* **2016**, 312, 70–79.
- [36] L. David, R. E. Ruther, D. Mohanty, H. M. Meyer, Y. Sheng, S. Kalnaus, C. Daniel, D. L. Wood, Identifying degradation mechanisms in lithium-ion batteries with coating defects at the cathode, *Applied Energy* **2018**, 231, 446–455.
- [37] R. Diehm, H. Weinmann, J. Kumberg, M. Schmitt, J. Fleischer, P. Scharfer, W. Schabel, Edge Formation in High-Speed Intermittent Slot-

- Die Coating of Disruptively Stacked Thick Battery Electrodes, *Energy Technol.* **2019**, *5*, 1900137.
- [38] M. Schmitt, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel, An experimental and analytical study on intermittent slot die coating of viscoelastic battery slurries, *J Coat Technol Res* **2015**, *12*, 927–938.
- [39] M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel, Slot die coating of lithium-ion battery electrodes: investigations on edge effect issues for stripe and pattern coatings, *J Coat Technol Res* **2014**, *11*, 57–63.
- [40] M. Schmitt, Slot die coating of lithium-ion battery electrodes, KIT Scientific Publishing, **2016**.
- [41] T. Günther, D. Schreiner, A. Metkar, C. Meyer, A. Kwade, G. Reinhart, Classification of Calendering-Induced Electrode Defects and Their Influence on Subsequent Processes of Lithium-Ion Battery Production, *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1900026.
- [42] T. Günther, N. Billot, J. Schuster, J. Schnell, F. B. Spingler, H. A. Gas- teiger, The Manufacturing of Electrodes: Key Process for the Future Success of Lithium-Ion Batteries, *AMR* **2016**, *1140*, 304–311.
- [43] R. Petri, T. Giebel, B. Zhang, J.-H. Schünemann, C. Herrmann, Material cost model for innovative li-ion battery cells in electric vehicle applications, *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.* **2015**, *2*, 263–268.
- [44] J.-H. Schünemann, Modell zur Bewertung der Herstellkosten von Lithiumionenbatteriezellen, sierke, **2015**.
- [45] R. Diehm, *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2024**.

- [46] S. Spiegel, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel, Optimization of Edge Quality in the Slot-Die Coating Process of High-Capacity Lithium-Ion Battery Electrodes, *Energy Tech* **2022**, 2200684.
- [47] M. Singh, J. Kaiser, Thick Electrodes for High Energy, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**.
- [48] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Effect of Porosity on the Thick Electrodes for High Energy Density Lithium Ion Batteries for Stationary Applications, *Batteries* **2016**, 2, 35.
- [49] S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes, *Journal of Power Sources* **2016**, 318, 210–219.
- [50] M. Baunach, S. Jaiser, S. Schmelzle, H. Nirschl, P. Scharfer, W. Schabel, Delamination behavior of lithium-ion battery anodes: Influence of drying temperature during electrode processing, *Drying Technology* **2016**, 34, 462–473.
- [51] J. Kumberg, M. Baunach, J. C. Eser, A. Altvater, P. Scharfer, W. Schabel, Influence of Layer Thickness on the Drying of Lithium-Ion Battery Electrodes—Simulation and Experimental Validation, *Energy Technol.* **2021**, 9, 2100013.
- [52] J. Kumberg, M. Müller, R. Diehm, S. Spiegel, C. Wachsmann, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, Drying of Lithium-Ion Battery Anodes for Use in High-Energy Cells: Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation, *Energy Technology* **2019**, 7.
- [53] H. Bockholt, M. Indrikova, A. Netz, F. Golks, A. Kwade, The interaction of consecutive process steps in the manufacturing of lithium-ion

- battery electrodes with regard to structural and electrochemical properties, *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, 140–151.
- [54] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, A systematic study of thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *782*, 245–249.
- [55] J. Klemens, L. Schneider, E. C. Herbst, N. Bohn, M. Müller, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, Drying of NCM Cathode Electrodes with Porous, Nanostructured Particles Versus Compact Solid Particles: Comparative Study of Binder Migration as a Function of Drying Conditions, *Energy Tech* **2022**, *10*, 2100985.
- [56] J. Kumberg, W. Bauer, J. Schmatz, R. Diehm, M. Tönsmann, M. Müller, K. Ly, P. Scharfer, W. Schabel, Reduced Drying Time of Anodes for Lithium-Ion Batteries through Simultaneous Multilayer Coating, *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2100367.
- [57] M. Müller, L. Pfaffmann, S. Jaiser, M. Baunach, V. Trouillet, F. Scheiba, P. Scharfer, W. Schabel, W. Bauer, Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **2017**, *340*, 1–5.
- [58] R. Diehm, J. Kumberg, C. Dörrer, M. Müller, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, In Situ Investigations of Simultaneous Two-Layer Slot Die Coating of Component-Graded Anodes for Improved High-Energy Li-Ion Batteries, *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1901251.
- [59] M. Schmitt, S. Raupp, D. Wagner, P. Scharfer, W. Schabel, Analytical determination of process windows for bilayer slot die coating, *J Coat Technol Res* **2015**, *12*, 877–887.

- [60] L.-C. Chen, D. Liu, T.-J. Liu, C. Tiu, C.-R. Yang, W.-B. Chu, C.-C. Wan, Improvement of lithium-ion battery performance using a two-layered cathode by simultaneous slot-die coating, *Journal of Energy Storage* **2016**, *5*, 156–162.
- [61] L. Gottschalk, C. Oertel, N. Strzelczyk, J. Müller, J. Krüger, W. Haselrieder, A. Kwade, Improving the performance of lithium-ion batteries using a two-layer, hard carbon-containing silicon anode for use in high-energy electrodes, *Energy Tech* **2022**.
- [62] D. Liu, L.-C. Chen, T.-J. Liu, W.-B. Chu, C. Tiu, Improvement of Lithium-Ion Battery Performance by Two-Layered Slot-Die Coating Operation, *Energy Technol.* **2017**, *5*, 1235–1241.
- [63] J. Klemens, D. Burger, L. Schneider, S. Spiegel, M. Müller, N. Bohn, W. Bauer, H. Ehrenberg, P. Scharfer, W. Schabel, Drying of Compact and Porous NCM Cathode Electrodes in Different Multilayer Architectures: Influence of Layer Configuration and Drying Rate on Electrode Properties, *Energy Tech* **2023**.
- [64] I. Doberdò, N. Löffler, N. Laszczynski, D. Cericola, N. Penazzi, S. Bodardo, G.-T. Kim, S. Passerini, Enabling aqueous binders for lithium battery cathodes – Carbon coating of aluminum current collector, *Journal of Power Sources* **2014**, *248*, 1000–1006.
- [65] R. Diehm, J. Kumberg, P. Scharfer, W. Schabel, Simultaneous Multi-layer Coating of Li-Ion Battery Electrodes, Long Beach, CA, **2018**.
- [66] T. Li, Carbon-coated Aluminum Foil as Current Collector for Improving the Performance of Lithium Sulfur Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, 3099–3108.

- [67] S. Lee, E.-S. Oh, Performance enhancement of a lithium ion battery by incorporation of a graphene/polyvinylidene fluoride conductive adhesive layer between the current collector and the active material layer, *Journal of Power Sources* **2013**, *244*, 721–725.
- [68] C. Busson, M.-A. Blin, P. Guichard, P. Soudan, O. Crosnier, D. Guyomard, B. Lestriez, A primed current collector for high performance carbon-coated LiFePO₄ electrodes with no carbon additive, *Journal of Power Sources* **2018**, *406*, 7–17.
- [69] R. Diehm, M. Müller, D. Burger, J. Kumberg, S. Spiegel, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, High-Speed Coating of Primer Layer for Li-Ion Battery Electrodes by Using Slot-Die Coating, *Energy Technology* **2020**, *8*.
- [70] S. F. Kistler, P. M. Schweizer, Liquid Film Coating. *Scientific principles and their technological implications*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**.
- [71] J. Li, J. Fleetwood, W. B. Hawley, W. Kays, From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing, *Chemical reviews* **2022**, *122*, 903–956.
- [72] L. Sartor, Slot coating: fluid mechanics and die design, **1990**.
- [73] S. J. Weinstein, K. J. Ruschak, COATING FLOWS, *Annual Review of Fluid Mechanics* **2004**, *36*, 29–53.
- [74] Y.-W. Yu, P.-Y. Wu, T.-J. Liu, Validity of one-dimensional equation governing extrusion die flow, *AIChE J* **1997**, *43*, 3117–3120.
- [75] S.-L. Yuan, A flow model for non-newtonian liquids inside a slot die, *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35*, 577–586.
- [76] K. J. Ruschak, S. J. Weinstein, Modeling the secondary cavity of two-cavity dies, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1970–1976.

- [77] K. J. Ruschak, S. J. Weinstein, Model for the outer cavity of a dual-cavity die with parameters determined by two-dimensional finite-element analysis, *AICHE J* **2018**, *64*, 708–716.
- [78] G. Böhme, Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide, Vie weg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2000**.
- [79] T. Mezger, Das Rheologie Handbuch. *Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Vincentz Network, Hannover, **2016**.
- [80] M. Böhme, Untersuchung der Prozessstabilität der Tensioned-Web-Schlitzgussbeschichtung von Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden. *Investigation of the process stability of the tensioned-web slot-die coating process of lithium-ion battery electrodes*. Bachelor Thesis, Karlsruhe, **2021**.
- [81] R. Gordon, R. Orias, N. Willenbacher, Effect of carboxymethyl cellulose on the flow behavior of lithium-ion battery anode slurries and the electrical as well as mechanical properties of corresponding dry layers, *J Mater Sci* **2020**, *55*, 15867–15881.
- [82] S. Spiegel, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel, High-speed slot-die coating of primer layers for Li-ion battery electrodes: model calculations and experimental validation of the extended coating window depending on coating speed, coating gap and viscosity, *J Coat Technol Res* **2024**.
- [83] L. Wengeler, Coating and drying processes for functional films in polymer solar cells - from laboratory to pilot scale, KIT Scientific Publishing, Erscheinungsort nicht ermittelbar, **2014**.
- [84] F. Duffner, N. Kronemeyer, J. Tübke, J. Leker, M. Winter, R. Schmuck, Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure, *Nat Energy* **2021**, *6*, 123–134.

- [85] M. S. Carvalho, H. S. Khesghi, Low-flow limit in slot coating: Theory and experiments, *AIChE J* **2000**, *46*, 1907–1917.
- [86] B. G. Higgins, L. E. Scriven, Capillary pressure and viscous pressure drop set bounds on coating bead operability, *Chemical Engineering Science* **1980**, *35*, 673–682.
- [87] L. D. Landau, B. C. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta Phys Chem* **1942**, *42*.
- [88] O. J. Romero, W. J. Suszynski, L. E. Scriven, M. S. Carvalho, Low-flow limit in slot coating of dilute solutions of high molecular weight polymer, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2004**, *118*, 137–156.
- [89] K. J. Ruschak, Limiting flow in a pre-metered coating device, *Chemical Engineering Science* **1976**, *31*, 1057–1060.
- [90] M. Schmitt, M. Baunach, L. Wengeler, K. Peters, P. Junges, P. Scharfer, W. Schabel, Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes—Coating window characterization, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2013**, *68*, 32–37.
- [91] S. H. Lee, H. J. Koh, B. K. Ryu, S. J. Kim, H. W. Jung, J. C. Hyun, Operability coating windows and frequency response in slot coating flows from a viscopillary model, *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 4953–4959.
- [92] F. Durst, H.-G. Wagner in *Liquid Film Coating. Scientific principles and their technological implications* (Eds.: S. F. Kistler, P. M. Schweizer), Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**, pp. 401–426.
- [93] N. Dongari, R. Sambasivam, Durst. S. F., Slot coaters operating in their bead mode, *Coat. Int.* **2007**, 10–15.

- [94] T. Tsuda, Coating Flows of Power-Law Non-Newtonian Fluids in Slot Coating, *Journal of the Society of Rheology, Japan* **2010**, *38*, 223–230.
- [95] X. Ding, J. Liu, T. A. L. Harris, A review of the operating limits in slot die coating processes, *AICHE J.* **2016**, *62*, 2508–2524.
- [96] E. B. Gutoff, E. D. Cohen, G. I. Kheboian, Coating and drying defects. *Troubleshooting operating problems*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, **2006**.
- [97] S. Lee, J. Nam, Analysis of slot coating flow under tilted die, *AICHE J* **2015**, *61*, 1745–1758.
- [98] S. H. Lee, S. J. Kim, J. Nam, H. W. Jung, J. C. Hyun, Effect of sloped die lip geometry on the operability window in slot coating flows using viscoelastic and two-dimensional models, *J Coat Technol Res* **2014**, *11*, 47–55.
- [99] O. J. Romero, L. E. Scriven, M. S. Da Carvalho, Effect of curvature of coating die edges on the pinning of contact line, *AICHE J* **2006**, *52*, 447–455.
- [100] G. H. Han, S. H. Lee, W.-G. Ahn, J. Nam, H. W. Jung, Effect of shim configuration on flow dynamics and operability windows in stripe slot coating process, *J Coat Technol Res* **2014**, *11*, 19–29.
- [101] F. Kamisli, Perturbation method in gas-assisted power-law fluid displacement in a circular tube and a rectangular channel, *Chemical Engineering Journal* **1999**, *75*, 167–176.
- [102] W.-B. Chu, J.-W. Yang, Y.-C. Wang, T.-J. Liu, C. Tiu, J. Guo, The effect of inorganic particles on slot die coating of poly(vinyl alcohol) solutions, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *297*, 215–225.
- [103] K.-Y. Lee, L.-D. Liu, L. Ta-Jo, Minimum wet thickness in extrusion slot coating, *Chemical Engineering Science* **1992**, *47*, 1703–1713.

- [104] T. Dobroth, L. Erwin, Causes of edge beads in cast films, *Polym. Eng. Sci.* **1986**, *26*, 462–467.
- [105] G. L. Jin, W.-G. Ahn, S. J. Kim, J. Nam, H. W. Jung, J. C. Hyun, Effect of shim configuration on internal die flows for non-Newtonian coating liquids in slot coating process, *Korea-Aust. Rheol. J.* **2016**, *28*, 159–164.
- [106] S. Spiegel, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel, Investigation of edge formation during the coating process of Li-ion battery electrodes, *J Coat Technol Res* **2022**, *19*, 121–130.
- [107] B. Westphal, Industrial production of lithium-ion battery cells. TFT Short Course, **2021**.
- [108] A. Hoffmann, Simulation des Nassfilmhöhenprofils bei der Schlitzgussbeschichtung von Li-Ionen-Batterieelektroden. *Simulation of the wet-film-height-profile during slot coating of li-ion battery electrodes*, Karlsruhe, **2021**.
- [109] G. J. Lauth, J. Kowalczyk, Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [110] R. Wolf, A. C. Sparavigna, Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *ENG* **2010**, *02*, 397–402.
- [111] J. Li, C. Rulison, J. Kiggans, C. Daniel, D. L. Wood, Superior Performance of LiFePO₄ Aqueous Dispersions via Corona Treatment and Surface Energy Optimization, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, A1152–A1157.
- [112] B. Bitsch, J. Dittmann, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel, N. Willenbacher, A novel slurry concept for the fabrication of lithium-ion battery

- electrodes with beneficial properties, *Journal of Power Sources* **2014**, *265*, 81–90.
- [113] F.-H. Lin, C.-M. Liu, T.-J. Liu, P.-Y. Wu, Experimental study on tensioned-web slot coating, *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 841–851.
- [114] J. Nam, M. S. Carvalho, Flow in tensioned-web-over-slot die coating: Effect of die lip design, *Chemical Engineering Science* **2010**, *65*, 3957–3971.
- [115] J. Q. Feng, Computational analysis of slot coating on a tensioned web, *AICHE J* **1998**, *44*, 2137–2143.
- [116] E. Briec, B. Müller, Electric Vehicle Batteries: Moving from Research towards Innovation, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [117] Eungsik Park, Physics of Coating Tensioned-Web over Slot Die **2008**.
- [118] F.-H. Lin, C.-M. Liu, T.-J. Liu, P.-Y. Wu, A macroscopic mathematical model for tensioned-web slot coating, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 307–315.
- [119] J. Nam, M. S. Carvalho, Flow visualization and operating limits of tensioned-web-over slot die coating process, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2011**, *50*, 471–477.
- [120] M. S. Carvalho, Modeling Coating Process: Fundamental Understanding Leading to Higher Productivity, Hsinchu, Taiwan, **2005**.
- [121] H. Lee, L. E. Scriven, Tensioned-Web Slot Coating: Study of the Coating Window, Minneapolis, Minnesota, USA, **2002**.
- [122] S. Fuchigami, Challenges and opportunities in flat panel industry, Hsinchu, Taiwan, **2005**.
- [123] E. Park, L. E. Scriven, M. S. Carvalho, Physics of Coating Tensioned Web over Slot Die, Rochester, New York, USA, **2004**.

- [124] H.-C. Tsai, H.-M. Chang, T.-J. Liu, Coating weight reduction by a carrier layer for tensioned-web slot coating, *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 1784–1792.
- [125] J. Nam, Analysis of tensioned-web-over-slot-die coating, **2009**.
- [126] J. Kumberg, About Drying of Hierarchically Structured Electrodes for High Energy Li-Ion Battery Applications, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2022**.
- [127] R. Sahore, D. L. Wood, A. Kukay, K. M. Grady, J. Li, I. Belharouak, Towards Understanding of Cracking during Drying of Thick Aqueous-Processed LiNi 0.8 Mn 0.1 Co 0.1 O 2 Cathodes, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 3162–3169.
- [128] K. Kimura, T. Sakamoto, T. Mukai, Y. Ikeuchi, N. Yamashita, K. Onishi, K. Asami, M. Yanagida, Improvement of the Cyclability and Coulombic Efficiency of Li-Ion Batteries Using Li[Ni 0.8 Co 0.15 Al 0.05]O 2 Cathode Containing an Aqueous Binder with Pressurized CO 2 Gas Treatment, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, A16-A20.
- [129] C.-C. Li, J.-T. Lee, Y.-L. Tung, C.-R. Yang, Effects of pH on the dispersion and cell performance of LiCoO2 cathodes based on the aqueous process, *J Mater Sci* **2007**, *42*, 5773–5777.
- [130] D. L. Wood, J. d. Quass, J. Li, S. Ahmed, D. Ventola, C. Daniel, Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP, *Drying Technology* **2018**, *36*, 234–244.
- [131] B. C. Sakiadis, Boundary-layer behavior on continuous solid surfaces: II. The boundary layer on a continuous flat surface, *AICHE J* **1961**, *7*, 221–225.

- [132] J. Hens, L. Boiy, Operation of the bead of a pre-metered coating device, *Chemical Engineering Science* **1986**, *41*, 1827–1831.
- [133] A. Arzate, P. A. Tanguy, Hydrodynamics of Liquid Jet Application in High-Speed Jet Coating, *Chemical Engineering Research and Design* **2005**, *83*, 111–125.
- [134] A. Altvater, T. Heckmann, J. C. Eser, S. Spiegel, P. Scharfer, W. Schabel, (Near-) Infrared Drying of Lithium-Ion Battery Electrodes: Influence of Energy Input on Process Speed and Electrode Adhesion, *Energy Tech* **2022**, 2200785.
- [135] A. Hoffmann, S. Spiegel, T. Heckmann, P. Scharfer, W. Schabel, CFD model of slot die coating for lithium-ion battery electrodes in 2D and 3D with load balanced dynamic mesh refinement enabled with a local-slip boundary condition in OpenFOAM, *J Coat Technol Res* **2022**.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Schematische Darstellung einer galvanischen Zelle am Beispiel einer LIB-Zelle.....	3
Abbildung 1.2:	Beispielhafte Prozesskette einer Produktion von Lithium-Ionen-Batteriezellen.	5
Abbildung 1.3:	Produktionskosten der einzelnen Prozessbereiche für LIB-Zellen in Gigafactory-Skala. ^[26]	6
Abbildung 1.4:	a) Tandem-Verfahren und b) simultan beidseitiges Verfahren zur Beschichtung und Trocknung von Batterieelektroden. ^[30,31]	7
Abbildung 1.5:	Schematische Darstellung einer a) kontinuierlich und einer b) intermittierend beschichteten Elektrodenbahn mit der Positionierung der jeweiligen Stromableiter (gestrichelte Linien). Bei der kontinuierlichen Beschichtung können Randüberhöhungen im seitlichen Randbereich des Stromableiters nicht entfernt werden.	9
Abbildung 2.1:	Schematische Seitenansicht des Beschichtungsspalts zwischen der Schlitzdüse und dem mit der Geschwindigkeit u_w bewegten Substrat.....	18
Abbildung 2.2:	a) Schematische Seitenansicht des variablen Beschichtungsspalts zwischen der Schlitzdüse und dem mit der Geschwindigkeit u_w bewegten Substrat; b) Skizze des Kräftegleichgewichts des flexiblen Substrates.	20
Abbildung 3.1:	Scherratenabhängige Viskosität der eingesetzten Anodenmodellfluide AM1–AM6 mit berechneter Scherrate während des Beschichtungsvorgangs bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (gestrichelte Linie).....	27

- Abbildung 3.2: Viskositätsverläufe der eingesetzten Realstoffsysteme A1–A5 als Funktion der Scherrate mit berechneter Scherrate während des Beschichtungsvorgangs bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (gestrichelte Linie) 31
- Abbildung 3.3: Scherratenabhängige Viskosität der eingesetzten Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Slurry P mit berechnetem Scherratenbereich während des Beschichtungsvorgangs für die untersuchten Einstellungen der Beschichtungsgeschwindigkeit sowie des Beschichtungsspalts (gestrichelte Linien) (s. Tabelle 3.12). Die Messdaten sind teilweise in Spiegel et al. veröffentlicht.^[82] Die Viskositätsdaten des Primer-Slurry P stammen aus der Publikation von Diehm et al.^[69] 35
- Abbildung 3.4: Aufbau des DC für die Untersuchung der Prozessstabilität und der Qualität sowie der Randgeometrie bei der Einzellagenbeschichtung von Elektroden (Spiegel et al., 2022b) 38
- Abbildung 3.5: Aufbau des DC für die Untersuchung der Prozessstabilität bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen (Spiegel et al., 2024) 39
- Abbildung 3.6: Rolle-zu-Rolle-Pilotanlage (BC43, Coatema Coating Machinery GmbH) zur Untersuchung von getrockneten Elektroden, unterschiedlichen Substraten und des Einflusses der Plasmabehandlung auf die Schlitzdüsenbeschichtung. Die verwendete Abbildung (Wengeler (2014)) ist unter CC-BY-SA 3.0 DE lizenziert (<https://doi.org/10.5445/KSP/1000039966>) und als Ausschnitt nachgedruckt.^[83] 41
- Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der Tensioned-Web-Schlitzdüsenbeschichtung in der Pilotanlage 42

- Abbildung 3.8: 3D-Darstellung der in dieser Arbeit entwickelten und aufgebauten Rolle-zu-Rolle-Anlage mit Fixed-Gap- (FG) und Tensioned-Web-Beschichtung (TW) für die Untersuchung der beiden Beschichtungsverfahren und der simultan beidseitigen Beschichtung von Batterieelektroden. Oben links ist ein Foto dargestellt, auf dem die TW-Schlitzdüse und die Beschichtung auf der Ableiterfolie zu erkennen sind (Untersicht der TW-Düsensstation). 44
- Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der eingesetzten Schlitzdüsen in der Seitenansicht. 46
- Abbildung 3.10: Foto der Hochpräzisionsspritzenpumpe mit Drucktank und zwei Spritzenmodulen (links). Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Hochpräzisionsspritzenpumpe (rechts). 48
- Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer Schlitzdüse mit den relevanten Prozessgrößen sowie den einzelnen Druckdifferenzen Δp in der Seitenansicht. Der Feed bzw. das Fluid wird mit dem spezifischen Volumenstrom q durch den Schlitz l_{shim} der Düse zwischen den beiden Düsenlippen (Upstream- und Downstream-Lippe) in den Beschichtungsspalt h_G gefördert, wo sich eine Flüssigkeitsbrücke zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat ausbildet. Das Fluid benetzt dabei das mit der Geschwindigkeit u_w bewegte Substrat mit dem dynamischen Kontaktwinkel ϑ und die Düsenlippen mit den statischen Kontaktwinkeln θ und θ_D . Nach Verlassen des Beschichtungsspals erreicht das Fluid nach kurzer Strecke die Nassfilmhöhe h_{wet} 53
- Abbildung 4.2: a) defektfreie Beschichtung, b) eingetragene Luftblasen durch den Defektmechanismus Air Entrainment und c) Längsstreifen aufgrund einer inhomogenen Querverteilung des Fluides auf dem Substrat durch den Mechanismus Swelling bei der Einzellagenbeschichtung der Elektroden im Fixed-Gap-Verfahren. 54

- Abbildung 4.3: Exemplarische Darstellung des Beschichtungsfensters für die Einzellagenbeschichtung mit einer Schlitzdüse in entdimensionierter ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts). Die Defektbilder, die in den instabilen Bereichen beobachtet werden, sind in Abbildung 4.2 dargestellt..... 61
- Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Seitenansicht einer Schlitzdüse mit den relevanten Prozessgrößen sowie den einzelnen Druckdifferenzen Δp_i für einen a) divergierenden Anstellwinkel $\alpha < 0^\circ$ und einen b) konvergierenden Anstellwinkel $\alpha > 0^\circ$. Ein Anstellwinkel von $\alpha = 0^\circ$ entspricht dabei einer senkrechten Anstellung der Schlitzdüse zum Substrat (vgl. Abbildung 4.1)..... 63
- Abbildung 4.5: Darstellung eines Shim innerhalb einer Schlitzdüse (links) und dessen Draufsicht (rechts). Die linke Shim-Hälfte zeigt exemplarisch eine a) rechteckige Form. Die rechte Shim-Hälfte zeigt exemplarisch eine b) divergierende Form mit der Fasenlänge l_s und der Fasenbreite b_s . Des Weiteren sind eine c) divergierende Form und zwei d) und e) konvergierende Formen dargestellt (unten)..... 66
- Abbildung 4.6: Strömungsgeschwindigkeit am Austritt aus dem Schlitz der Düse für unterschiedliche Shim-Geometrien (rechteckiger Shim (s. Abbildung 4.5 a), divergierender Shim (s. Abbildung 4.5 c) und konvergierender Shim (s. Abbildung 4.5 e) in Abhängigkeit der Austrittsbreite. Im dargestellten Diagramm werden die in Han et al. publizierten Daten der Austrittsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Austrittsbreite und der Shim-Geometrie verglichen.^[100] ... 68
- Abbildung 4.7: Exemplarische Darstellung des Randbereichs eines beschichteten Nassfilms ($h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $\Delta h_{edge} = 12 \mu\text{m}$) mit den realen Größenverhältnissen. 70
- Abbildung 4.8: Definition der Vergleichsparameter zur Quantifizierung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung für ein reales Höhenprofil (rot) und ein ideales Zielhöhenprofil

- (grün). Hierbei sind die Randhöhe h_{edge} , die Randüberhöhung Δh_{edge} , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} , die Steigung des Randbereichs m_{edge} , die Breite der Randüberhöhung b_{edge} , die Nassfilmhöhe h_{wet} und die Austrittsbreite der Schlitzdüse b_{width} gezeigt..... 71
- Abbildung 4.9: Visualisierung der Neck-In-Strömung eines Elektroden-Slurry durch Stromlinien und farblich markierte Strömungsgeschwindigkeit in y -Richtung nach Verlassen des Beschichtungsspalts der Schlitzdüse.^[108] Bei einer Strecke von $x = 1,5$ mm ausgehend von der Außenkante der Downstream-Lippe ist ein negativer Anteil der Strömungsgeschwindigkeit u_y in y -Richtung zu erkennen (orange). Ab einer Strecke von $x = 2$ mm ist in y -Richtung keine Strömung mehr erkennbar (blau). 72
- Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Strömungsbeschleunigung des Fluides an der Beschichtungsoberfläche am Austritt des Beschichtungsspalts zwischen dem Substrat und der Außenkante der Downstream-Lippe in der Seitenansicht. Aufgrund der Beschleunigung des Fluides an der Oberfläche von $u_x = 0$ auf $u_x = u_w$ entsteht ein negativer Anteil der Strömungsgeschwindigkeit in y -Richtung u_y , die sog. Neck-In-Strömung (vgl. Abbildung 4.9). 73
- Abbildung 4.11: Schematisch dargestellte Kräftebilanz des Dreiphasenkontaktes eines partiell benetzenden Fluides zu dem umliegenden Gas und dem Substrat. 74
- Abbildung 4.12: Einfluss der Oberflächenspannung σ auf die statischen Kontaktwinkel θ für die newtonschen Modellfluide (NM2, NM4, NM5), die Anodenmodellfluide (AM3, AM5, AM6) und die Anoden-Slurries (A1, A4, A5). Es sind die experimentell ermittelten, statischen Kontaktwinkel des jeweiligen Fluides zu poliertem Edelstahl (Material der Schlitzdüsenlippen und der Präzisionswalze) dargestellt.. 81
- Abbildung 4.13: Einfluss der Oberflächenspannung σ auf die relative Randhöhe H , Randbreite b_{scrap} , Verbreiterung b_{wide} und

- Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen der newtonschen Modellfluide (NM2, NM4, NM5), der Anodenmodellfluide (AM3, AM5, AM6) und der Anoden-Slurries (A1, A4, A5); Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$ 82
- Abbildung 4.14: Einfluss des Abstands der Messstelle zur Schlitzdüse auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} einer Beschichtung des Anoden-Slurry A1 für eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, einen Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und einen dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ 86
- Abbildung 4.15: Einfluss des flächenbezogenen Energieeintrags des Corona-Treatment P_C auf die Oberflächenenergie des Substrates σ_S und den statischen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen Fluid und Substrat θ für Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 auf einer Kupfer- und einer PET-Folie. Die Oberflächenspannung des Anoden-Slurry A1 σ_{A1} ist als gestrichelte Linie dargestellt; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$. 90
- Abbildung 4.16: Einfluss des statischen Kontaktwinkels im Randbereich zwischen Fluid und Substrat θ auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 für Kupfer- und PET-Folie; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$ 92
- Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke und des Seitenmeniskus mit den Kontaktwinkeln zu dem Substrat und der Schlitzdüsenlippe im Beschichtungsspalt (Vorderansicht des Beschichtungsspalts der Schlitzdüse). 93
- Abbildung 4.18: Relative Randhöhe H und Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen in Abhängigkeit der Viskosität der

newtonischen Modellfluide NM1–NM3 η_{NMX} und der Viskosität der scherverdünnenden Modellfluide AM1–AM4 bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe η_{AMX} ($\gamma = 926 \text{ s}^{-1}$). Zum qualitativen Vergleich sind die Randgeometriedaten der scherverdünnenden Modellfluide auf der sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich η_{AMX} ($\gamma = 0,5 \text{ s}^{-1}$) aufgetragen; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$ 95

Abbildung 4.19: Verbreiterung b_{wide} und Steigung der Randbereiche m_{edge} der Beschichtungen der newtonischen Modellfluide NM1–NM3 in Abhängigkeit der Viskosität η_{NMX} und der scherverdünnenden Modellfluide AM1–AM4 in Abhängigkeit der Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe η_{AMX} ($\gamma = 926 \text{ s}^{-1}$). Zum qualitativen Vergleich sind die Randgeometriedaten der scherverdünnenden Modellfluide auf einer sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich η_{AMX} ($\gamma = 0,5 \text{ s}^{-1}$) aufgetragen; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$ 97

Abbildung 4.20: Relative Randhöhe H und Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen der eingesetzten Anoden-Slurrys A1–A3 in Abhängigkeit der Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe η_{AX} ($\gamma = 926 \text{ s}^{-1}$). Zum Vergleich sind die Randgeometriedaten auf einer sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich η_{AX} ($\gamma = 0,5 \text{ s}^{-1}$) aufgetragen; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$ 100

Abbildung 4.21: Verbreiterung b_{wide} und Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen der Anoden-Slurrys AX in

- Abhängigkeit der Viskosität bei der berechneten Scherrate im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe η_{AX} ($\gamma = 926 \text{ s}^{-1}$). Zusätzlich sind die Randgeometriedaten auf einer sekundären x -Achse in Abhängigkeit der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich η_{AX} ($\gamma = 0,5 \text{ s}^{-1}$) dargestellt; Prozessparameter: $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$, $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$, $G^* = 1,15$ 101
- Abbildung 4.22: Schematische Darstellung und Zusammenfassung des materialabhängigen Randbildungsmechanismus 103
- Abbildung 4.23: Einfluss des dimensionslosen Spalts G^* auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 für drei verschiedene Einstellungen des Beschichtungsspalts h_G (180 μm , 300 μm und 420 μm) bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ (Spiegel et al., 2022b).³ 106
- Abbildung 4.24: Beschichtungsfenster des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels α bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Fixpunkt von $h_{G,Fix} = 180 \mu\text{m}$ 110
- Abbildung 4.25: Einfluss des Anstellwinkels α (divergierende Anstellwinkel $\alpha < 0$ und konvergierende Anstellwinkel $\alpha > 0$) auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und drei Einstellungen des Fixpunktes $h_{G,Fix}$ (180 μm , 300 μm und 420 μm) (Spiegel et al., 2022b).³ 112
- Abbildung 4.26: Höhenprofil einer Beschichtung des Anoden-Slurry A1 mit overschrittener kritischer Fasenbreite der eingesetzten Shim-Geometrie von $b_S = 2,5 \text{ mm}$ und einer Fasenlänge von $l_S = 10 \text{ mm}$. Prozessparameter: Beschichtungsgeschwindigkeit $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$,

- Beschichtungsspalt $h_G = 420 \mu\text{m}$ und dimensionsloser Spalt $G^* = 1,15$ 115
- Abbildung 4.27: Einfluss der Fasenlänge l_S auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 bei einer konstanten Fasenbreite von $b_S = 1,5 \text{ mm}$; Prozessparameter: Beschichtungsgeschwindigkeit $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, dimensionsloser Spalt $G^* = 1,15$ (Spiegel et al., 2022a).³ 117
- Abbildung 4.28: Einfluss der Fasenbreite b_S auf die relative Randhöhe H , die Randbreite b_{scrap} , die Verbreiterung b_{wide} und die Steigung des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 bei einer konstanten Fasenlänge von $l_S = 10 \text{ mm}$; Prozessparameter: Beschichtungsgeschwindigkeit $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$, dimensionsloser Spalt $G^* = 1,15$ (Spiegel et al., 2022a).³ 118
- Abbildung 4.29: Schematische Darstellung und Zusammenfassung des Einflusses der Prozessparameter auf die Randbildung 120
- Abbildung 4.30: Experimentell ermittelte normierte Höhenprofile H_{wet} der optimierten Beschichtungen für Stand-der-Technik-Elektroden mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ 123
- Abbildung 4.31: Experimentell ermittelte normierte Höhenprofile H_{wet} der optimierten Beschichtungen für hochkapazitive Elektroden mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 260 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ 124
- Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Position des Scheitelpunktes (roter Punkt) der Downstream-Lippe für beispielhafte Geometrien der Downstream-Lippe 131
- Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Seitenmeniskus im Randbereich der Beschichtung und des flexiblen Substrates

(Vorderansicht des Beschichtungsspalts der Tensioned-Web-Schlitzdüse)	133
Abbildung 5.3: Vergleichsparameter zur Quantifizierung der Randgeometrie bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren für ein reales Höhenprofil (rote Linie) und das theoretische Zielhöhenprofil (grün). Das reale Höhenprofil bei der Schlitzdüsenbeschichtung im FG-Verfahren ist zum Vergleich schematisch als gestrichelte Linie (hellrot) mit eingezeichnetnet	134
Abbildung 5.4: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ und Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und der sich einstellende Beschichtungsspalt h_G in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N für unterschiedliche Beschichtungsgeschwindigkeiten bei einer Bahngeschwindigkeit von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$ für beide eingesetzten Beschichtungsanlagen	138
Abbildung 5.5: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und der sich einstellende Beschichtungsspalt h_G in Abhängigkeit der Bahngeschwindigkeit T für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 2,5 \text{ m min}^{-1}$ (Pilotanlage) und $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ (R2T2 Coater)	140
Abbildung 5.6: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ und Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und der sich einstellende Beschichtungsspalt h_G in Abhängigkeit des Anstellwinkels α der Schlitzdüse bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahngeschwindigkeit von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$	142
Abbildung 5.7: Einfluss der eingestellten Nassfilmhöhe h_{wet} auf die relative Randhöhe H und die Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und repräsentative Randprofile für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahngeschwindigkeit von $T = 75^\circ\text{N m}^{-1}$	145

- Abbildung 5.8: Einfluss der eingestellten Nassfilmhöhe h_{wet} auf die Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und den sich einstellenden dimensionslosen Spalt G^* für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahnspannung von $T = 75^\circ\text{N m}^{-1}$ 147
- Abbildung 5.9: Einfluss des Anstellwinkels α der Schlitzdüse auf die relative Randhöhe H und die Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und repräsentative Randprofile für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ bei einer Bahnspannung von $T = 75^\circ\text{N m}^{-1}$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ 149
- Abbildung 5.10: Einfluss des Anstellwinkels α der Schlitzdüse auf die Verbreiterung b_{wide} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 und den dimensionslosen Spalt G^* für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ bei einer Bahnspannung von $T = 75^\circ\text{N m}^{-1}$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ 151
- Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Querschnitts einer Elektrode, die aus einer Primer-Schicht (im Bereich des Stromabnehmers) und einer Aktivmaterialschicht besteht. Die Primer-Schicht beinhaltet typischerweise Binder und Leitruß als Leitadditiv. Die Aktivschicht beinhaltet Aktivmaterial, Leitruß und Binder (Spiegel et al., 2024).157
- Abbildung 6.2: Schematische Darstellung einer Schlitzdüse mit einer Vakuumbox mit den relevanten Prozessgrößen sowie den einzelnen Druckdifferenzen Δp_i in der Seitenansicht. 160
- Abbildung 6.3: a) defektfreie Beschichtung, b) und c) durch das Low-Flow-Limit entstandene Längsstreifen in der Beschichtung und d) in die Beschichtung eingetragene Luftblasen durch den Defektmechanismus Air Entrainment bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung von Primer-Lagen (Spiegel et al., 2024). 161

- Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt h_G und der Länge der Grenzschicht L_b für hohe (Trägheitskraft dominant) und niedrige Reynoldszahlen Re (Kapillarkraft dominant). Ausschnitt aus Spiegel et al. (2024) 164
- Abbildung 6.5: Darstellung des Beschichtungsfensters für die Einzellagenbeschichtung mit einer Schlitzdüse und einer Vakuumbox in entdimensionierter ($\text{Ca} = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts). Die Defektbilder, die in den instabilen Bereichen beobachtet wurden, sind in Abbildung 6.3 dargestellt. 169
- Abbildung 6.6: Berechnung des Low-Flow-Limit (LFL) gemäß dem VCM und im ECW in entdimensionierter Form ($\text{Ca} = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für die Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ und die Fließindizes von $n = 1$ (grün) und $n = 0,6$ (rot) bei einem konstanten Konsistenzfaktor von $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$ 171
- Abbildung 6.7: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ mit den Prozesslimitierungen des LFL gemäß dem VCM und im ECW für die Primer-Modellfluide PM1 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024) 173
- Abbildung 6.8: Entdimensioniertes Beschichtungsfenster ($\text{Ca} = f(G^*)$) mit den berechneten sowie experimentell ermittelten (s. Datenpunkte) Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für die Primer-Modellfluide PM1 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024) 176

- Abbildung 6.9: Berechnung des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für einen Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$, Konsistenzfaktoren von $\kappa = 0,01 \text{ Pa s}$ (rot), $\kappa = 0,05 \text{ Pa s}$ (blau) und $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$ (grün) sowie einem Fließindex von $n = 1$ 180
- Abbildung 6.10: Berechnung des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für einen Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$, Fließindizes von $n = 1$ (grün), $n = 0,85$ (blau) und $n = 0,6$ (rot) sowie einen Konsistenzfaktor von $\kappa = 0,1 \text{ Pa s}$ 181
- Abbildung 6.11: Entdimensioniertes ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehaftetes Beschichtungsfenster ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) mit den berechneten und den experimentell ermittelten (s. Datenpunkte) Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für die Primer-Modellfluide PM1, PM2 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024) 183
- Abbildung 6.12: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der minimalen Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für die Primer-Modellfluide PM3, PM4 und PM5 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024) 186
- Abbildung 8.1: Schüsselungseffekt während der Trocknung (links) und dadurch entstandene Falten im Randbereich der Elektrodenbeschichtung (rechts). 237
- Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Balkenachse und der neutralen Faser bei einer Spannungsbeanspruchung einer

einseitig (links) und einer simultan beidseitig (rechts) beschichteten Elektrode	238
Abbildung 8.3: SdT-Verfahren zur Beschichtung und Trocknung von Batterieelektroden: a) zwei in Serie geschaltete Anlagen und b) eine sog. Tandem-Anlage	239
Abbildung 8.4: Verfahren zur simultan beidseitigen Beschichtung und Trocknung von Batterieelektroden. ^[30,31]	240
Abbildung 8.5: Schubspannung und Deformation in Abhängigkeit der Zeit für die Anodenmodellfluide (AM3, AM5 und AM6) und die Anoden-Slurries (A1, A4 und A5).	246
Abbildung 8.6: Mischprozedur mit dem Laborrührer für die newtonschen Modellfluide.....	247
Abbildung 8.7: Mischprozedur mit dem Laborrührer für die Anoden- und Primer-Modellfluide.....	248
Abbildung 8.8: Mischprozedur mit dem Kneter für das Referenz-Anoden- Slurry A1.....	249
Abbildung 8.9: Mischprozedur mit dem Dissolver für die Anoden-Slurries A2 und A3.....	251
Abbildung 8.10: Mischprozedur mit dem Laborrührer für die Fluide zur Variation der Oberflächenspannung.....	252
Abbildung 8.11: Strömungszustände im Beschichtungsspalt h_G unterhalb der Downstream-Lippe.....	253
Abbildung 8.12: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt der newtonschen Modellfluide NM1–NM6 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180\mu\text{m}$	254
Abbildung 8.13: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt der Anodenmodellfluide AM1– AM6 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180\mu\text{m}$	255
Abbildung 8.14: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt der Anoden-Slurries A1–A5 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180\mu\text{m}$	257

- Abbildung 8.15: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt des Anoden-Slurry A1 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 300 \mu\text{m}$ und $h_G = 420 \mu\text{m}$. . 258
- Abbildung 8.16: Beschichtungsfenster des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels α bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Fixpunkt von $h_{G,Fix} = 420 \mu\text{m}$ 259
- Abbildung 8.17: Beschichtungsdefekte im Randbereich bei überdimensionierter Shim-Geometrie (Fasenlänge von $l_S = 10 \text{ mm}$ und Fasenbreite von $b_S = 2,5 \text{ mm}$) bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 420 \mu\text{m}$. a) minimale Nassfilmhöhe von $h_{wet,min} = 200 \mu\text{m}$ und b)
 $h_{wet,min} = 195 \mu\text{m}$ 261
- Abbildung 8.18: Beschichtungsfenster des Anoden-Slurry A1: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ in Abhängigkeit der Fasenbreite b_S bei einer konstanten Fasenlänge von $l_S = 10 \text{ mm}$ und einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 420 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ 262
- Abbildung 8.19: Filmschrumpfung und Veränderung des Höhenprofils im Randbereich der Beschichtung des Anoden-Slurry A1 während der Trocknung. 264
- Abbildung 8.20: Randhöhe h_{edge} , Nassfilmhöhe h_{wet} , Differenz der Randhöhe zum Nassfilmhöhenplateau Δh_{edge} und Randbreite b_{scrap} der Beschichtung während der Trocknung in Abhängigkeit der Trocknungszeit t 265
- Abbildung 8.21: Zeitliches Verhalten bei der Verbindung zweier Tropfen für die Modellfluide a) NM3, b) AM1 und c) AM3. 266
- Abbildung 8.22: Schematische Darstellung des Rakelverfahrens. 268
- Abbildung 8.23: Normierte Höhenprofile H_{wet} in x -Richtung eines jeweils ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 (links), des Anoden-Slurry A5 (mitte) und des Anoden-Slurry A6

(rechts) auf einem Kupfersubstrat für verschiedene Zeitpunkte t	268
Abbildung 8.24: Normierte Höhenprofile H_{wet} in x -Richtung eines jeweils ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 auf einem Kupfersubstrat (links) und einem PET-Substrat (rechts) für verschiedene Zeitpunkte t	270
Abbildung 8.25: Normierte Höhenprofile H_{wet} der optimierten Beschichtungen für ultrahochkapazitive Elektroden mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$	271
Abbildung 8.26: Kameraaufbau zur Aufklärung des Benetzungsverhaltens der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat.	273
Abbildung 8.27: Referenzaufnahme des Beschichtungsspalts mit einer Hochgeschwindigkeitskamera durch ein transparentes PET-Substrat mit 2,5-facher Vergrößerung im Vergleich zu den Aufnahmen in Abbildung 8.28.....	274
Abbildung 8.28: Aufnahmen des Beschichtungsspalts während des Beschichtungsvorgangs mit einer Hochgeschwindigkeitskamera durch ein transparentes Substrat bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 3 \text{ m min}^{-1}$, einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,1$. Die Aufnahmen wurden für a) das Standardverfahren (s. Kapitel 4.2.3), b) einen divergierenden Shim mit einer Fasenlänge von $l_S = 10 \text{ mm}$ und einer Fasenbreite von $b_S = 1,5 \text{ mm}$, c) einen divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -0,5^\circ$ und d) einen konvergierenden Anstellwinkel von $\alpha = 0,5^\circ$ dokumentiert.	275
Abbildung 8.29: Abstraktion der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren auf die Simulationsmodelle (2D und 3D). ^[108]	276
Abbildung 8.30: Definition der Systemgrenzen des 3D-Simulationsmodells. Die verwendete Abbildung (Hoffmann et al. (2022)) ist unter CC-BY-4.0 lizenziert	

(https://doi.org/10.1007/s11998-022-00660-8) und wurde in der Anordnung angepasst. ^[135]	277
Abbildung 8.31: Simulationsergebnisse der relativen Randhöhen H in Abhängigkeit der Auslaufstrecke für unterschiedlich vorgegebene Oberflächenspannungen von $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$ und $\sigma = 68 \text{ mN m}^{-1}$ bei einem jeweils als konstant vorgegebenen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat von $\theta = 66^\circ$. ^[108]	279
Abbildung 8.32: Extrahierte 2D-Nassfilmhöhenprofile aus der 3D-Simulation für unterschiedliche Oberflächenspannungen von $\sigma = 68 \text{ mN m}^{-1}$ und $\sigma = 30 \text{ mN m}^{-1}$	280
Abbildung 8.33: Extrahierte 2D-Schnitte in x - y -Ebene aus der 3D-Simulation für unterschiedliche Oberflächenspannungen von $\sigma = 68 \text{ mN m}^{-1}$, $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$ und $\sigma = 30 \text{ mN m}^{-1}$..	281
Abbildung 8.34: Simulationsergebnisse der relativen Randhöhen H eines simulierten, ruhenden Films in Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ für unterschiedliche Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat von $\theta = 10^\circ$ und $\theta = 40^\circ$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten t . ^[108]	283
Abbildung 8.35: Beschichtungsdefekte bei der Einzellagenbeschichtung von Elektroden im Tensioned-Web-Verfahren: a) eine defektfreie Beschichtung, b) ein Streifen in Längsrichtung und c) kleine Löcher.....	284
Abbildung 8.36: Minimale Nassfilmhöhe $h_{\text{wet},\min}$ der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N für unterschiedliche Beschichtungsgeschwindigkeiten u_w und Bahnspannungen T für beide eingesetzten Beschichtungsanlagen (R2T2 Coater und Pilotanlage). ..	285
Abbildung 8.37: Exemplarisch berechnete Beschichtungsfenster für konstante Anstellwinkel von $\alpha = 0^\circ$, $\alpha = -1,5^\circ$, $\alpha = -2,6^\circ$ und $\alpha = -3,9^\circ$ in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N . Zusätzlich ist die approximierte Berechnung für eine	

- konstante Beschichtungsgeschwindigkeit von
 $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahnnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$
in Abhängigkeit des Anstellwinkels und der Spannungszahl
eingezeichnet..... 287
- Abbildung 8.38: Benetzung der Upstream-Lippe mit dem Anoden-Slurry A1
bei einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 800 \mu\text{m}$ und bei einem
Anstellwinkel von a) $\alpha = 0^\circ$ und b) $\alpha = -3,9^\circ$ und dem
daraus resultierenden, streifigen Beschichtungsdefekt
c). 288
- Abbildung 8.39: Steigungen im unteren sowie im oberen Abschnitt des
Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry
A1 in Abhängigkeit der eingestellten Nassfilmhöhe h_{wet} für
eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und
eine Bahnnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ 290
- Abbildung 8.40: Steigungen im unteren sowie im oberen Abschnitt des
Randbereichs der Beschichtungen m_{edge} des Anoden-Slurry
A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels α der Schlitzdüse
für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und
 $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$, eine Bahnnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ und
eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$. 291
- Abbildung 8.41: Relative Randhöhe H und Randbreite b_{scrap} der
Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der
Beschichtungsgeschwindigkeit u_w und repräsentative
Randprofile für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und
eine Bahnnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ 292
- Abbildung 8.42: Exemplarische, aus den Einzelbeschichtungen der beiden
Auftragsverfahren zusammengefügte, beidseitige
Beschichtung zweier Stand-der-Technik-Beschichtungen
der jeweiligen Auftragsmethode im definierten
Standardverfahren. Die Höhenprofile H_{wet} sind auf die
jeweilige Zielnassfilmhöhe $h_{wet,soll}$ normiert (s. Gleichung
(4.23))..... 294

- Abbildung 8.43: Exemplarische, aus den jeweiligen Einzelbeschichtungen der beiden Auftragsverfahren zusammengefügte, beidseitige Beschichtung zweier Stand-der-Technik-Beschichtungen der jeweiligen Auftragsmethode mit Optimierung (oben) und mit einer Anpassung der Austrittsbreite der Schlitzdüse (unten). Die Höhenprofile H_{wet} sind auf die jeweilige Zielnassfilmhöhe $h_{wet,soll}$ normiert (s. Gleichung (4.23))..... 296
- Abbildung 8.44: Exemplarische, aus den jeweiligen Einzelbeschichtungen der beiden Beschichtungsverfahren zusammengefügte, beidseitige Beschichtung zweier ultrahochkapazitiver Beschichtungen der jeweiligen Auftragsmethode mit Optimierung (oben) und mit einer Anpassung der Austrittsbreite der Schlitzdüse (unten). Die Höhenprofile H_{wet} sind auf die jeweilige Zielnassfilmhöhe $h_{wet,soll}$ normiert (s. Gleichung (4.23))..... 298
- Abbildung 8.45: Exemplarische Darstellung der Weberzahl We , der Reynoldszahl Re und der Kapillarzahl Ca in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w 301
- Abbildung 8.46: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für das newtonscche Modellfluid PNM bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 110 \mu\text{m}$ 303
- Abbildung 8.47: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für das Primer-Modellfluid PM2 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024). 304

- Abbildung 8.48: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für die Primer-Modellfluide PM1, PM2 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 105 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024). 306
- Abbildung 8.49: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für die Primer-Modellfluide PM3, PM4 und PM5 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 105 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024). 308
- Abbildung 8.50: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für das Primer-Slurry P bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 110 \mu\text{m}$. Die Daten für die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe sowie für die experimentell ermittelte minimale Nassfilmhöhe für das Primer-Slurry P stammen aus der Publikation von Diehm et al.^[69] 310

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Zusammensetzung der newtonschen Modellfluide NM1–NM5.....	24
Tabelle 3.2:	Viskosität und Oberflächenspannung der newtonschen Modellfluide NM1–NM5.....	25
Tabelle 3.3:	Statische Kontaktwinkel der newtonschen Modellfluide NM1–NM5 an poliertem Edelstahl.....	25
Tabelle 3.4:	Zusammensetzung der Anodenmodellfluide AM1–AM6.	26
Tabelle 3.5:	Power-Law-Parameter, Viskosität bei der berechneten Scherrate und Oberflächenspannung der scherverdünnenden Anodenmodellfluide AM1–AM6.....	28
Tabelle 3.6:	Statische Kontaktwinkel der Anodenmodellfluide AM1–AM6 an poliertem Edelstahl.	29
Tabelle 3.7:	Zusammensetzung der Anoden-Slurrys A1–A5.....	30
Tabelle 3.8:	Power-Law-Parameter, Viskosität bei der berechneten Scherrate und Oberflächenspannung der eingesetzten Anoden-Slurrys A1–A5	32
Tabelle 3.9:	Statische Kontaktwinkel der Anoden-Slurrys A1–A5 an den untersuchten Substraten.....	33
Tabelle 3.10:	Zusammensetzung der Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Slurry P aus der Literatur. ^[69]	34
Tabelle 3.11:	Power-Law-Parameter und Oberflächenspannungen der Primer-Modellfluide PM1–PM5 und des Primer-Slurry P. Die Daten sind teilweise in Spiegel et al. veröffentlicht. ^[82]	36
Tabelle 3.12:	Berechnete Scherraten während des Beschichtungsvorgangs für die untersuchten Beschichtungsgeschwindigkeiten und Spalteinstellungen für die Primer-Modellfluide PM1–PM5.....	36

Tabelle 3.13:	Maße der eingesetzten Schlitzdüsen.....	47
Tabelle 4.1:	Integrationsgrenzen zur Berechnung der vom Anstellwinkel und der x -Koordinate abhängigen Druckbilanz im Beschichtungsspalt (s. Abbildung 4.4).....	65
Tabelle 4.2:	Geometriedaten der Höhenprofile der optimierten Stand-der-Technik-Elektrodenbeschichtungen.....	124
Tabelle 4.3:	Geometriedaten der Höhenprofile der optimierten hochkapazitiven Elektrodenbeschichtungen.	125
Tabelle 6.1:	Werte für den Faktor a und die Exponenten b, c, d und e zur Berechnung von (6.17). Die Parameter sind bereits veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).....	168
Tabelle 8.1:	Fließgrenzen der eingesetzten scherverdünnenden Beschichtungsfluide und die jeweils zugehörige Scherrate.....	244
Tabelle 8.2:	Geometriedaten der Höhenprofile der optimierten ultrahochkapazitiven Beschichtungen.	272
Tabelle 8.3:	Randbedingungen des 3D-Simulationsmodells. ^[108,135]	278
Tabelle 8.4:	Wert des Faktors a_{TW} für verschiedene divergierende Anstellwinkel bei einem konstanten Exponenten $b_{TW} = 0,14$	287
Tabelle 8.5:	Zusammensetzung des newtonschen Modellfluides PNM.....	302

8 Anhang

In diesem Kapitel sind zusätzliche Informationen und Ergebnisse zur weiterführenden Interpretation der Ergebnisse im Hauptteil der Arbeit bereitgestellt.

8.1 Herausforderungen in der Produktion von Elektroden

In der Elektrodenproduktion können in seriellen oder Tandem-Anlagen während des Beschichtungs- und Trocknungsprozesses von Einzellagen sog. Schüsselungseffekte auftreten, die die Ableiterfolie oder gar das Aktivmaterial der Elektrodenbeschichtung beschädigen können (s. Kapitel 1.2).



Abbildung 8.1: Schüsselungseffekt während der Trocknung (links) und dadurch entstandene Falten im Randbereich der Elektrodenbeschichtung (rechts).

Während der Trocknung schrumpft die Beschichtung, wodurch sich innerhalb der Elektrodenbeschichtung Spannungen aufbauen. Übersteigen die Spannungen innerhalb der getrockneten Elektrode einen kritischen Wert, wölbt sich die Beschichtung (s. Abbildung 8.1 links). Folglich kann es bei der Führung der getrockneten Elektrode um nachfolgende Walzen zu Faltenbildung im Randbereich der Elektrode kommen (s. Abbildung 8.1 rechts).

rechts). Bilden sich im beschichteten Bereich der Elektrode Falten, können Risse im Aktivmaterial entstehen oder Teile des Aktivmaterials delaminieren. Bei einer simultan beidseitigen Beschichtung können diese Schüttelungseffekte ausgeglichen werden, da sich die neutrale Faser bei einer simultan beidseitig beschichteten Elektrode aufgrund der Symmetrie auf der Balkenachse befindet (s. Abbildung 8.2).

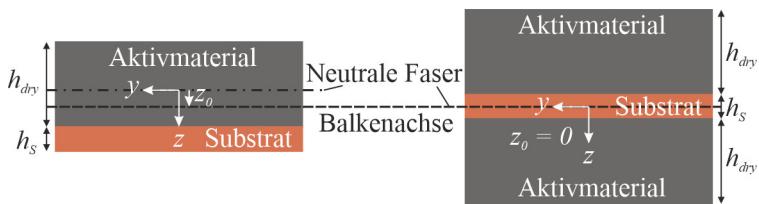


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Balkenachse und der neutralen Faser bei einer Spannungsbeanspruchung einer einseitig (links) und einer simultan beidseitig (rechts) beschichteten Elektrode.

Bei der einseitig beschichteten Elektrode befindet sich die neutrale Faser hingegen aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften und Schichthöhen des Aktivmaterials (h_{dry}) und des Substrates (h_s) nicht auf der Balkenachse.

8.2 Produktionsverfahren der Beschichtung und Trocknung

Im Stand der Technik (SdT) wird die beidseitige Beschichtung und Trocknung der Elektroden entweder durch eine Anlage, zwei in Serie geschaltete Anlagen (s. Abbildung 8.3 a) oder eine sog. Tandem-Beschichtungsanlage (s. Abbildung 8.3 b) realisiert.^[30]

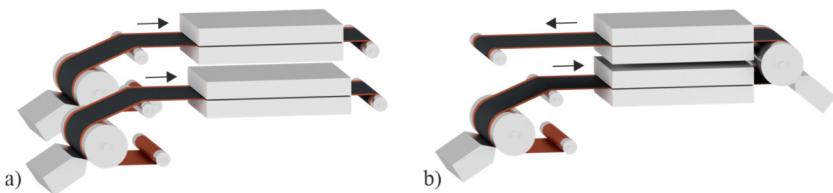


Abbildung 8.3: SdT-Verfahren zur Beschichtung und Trocknung von Batterieelektroden: a) zwei in Serie geschaltete Anlagen und b) eine sog. Tandem-Anlage.

Die Tandem-Anlagentypen (s. Abbildung 8.3 b) besitzen zwei Beschichtungsstationen mit jeweils einer Schlitzdüse im Fixed-Gap-Verfahren (s. Kapitel 4.1). Die Schlitzdüsenstationen sind vom Trockner getrennt und werden nicht durch die Trocknerzulauf entstehenden Vibrationen des Bandes beeinflusst. In der Regel werden Schlitzdüsentrockner mit Unterstützungsrollen eingesetzt. Der Vorteil des Fixed-Gap-Verfahrens ist eine präzise Einstellung des Abstandes zwischen der Schlitzdüse und dem zu beschichteten Substrat, das über eine gehärtete Hochpräzisionswalze geführt wird. Bei der Beschichtung der Rückseite des Stromableiters stellt dies zugleich einen Nachteil dar, da die erste getrocknete Elektrodenbahn den Abstand zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat bei der Beschichtung der Rückseite des Substrates beeinflusst. Etwaige Überhöhungen der Aktivmaterialschicht im Randbereich (sog. Randüberhöhungen) der ersten Elektrodenbeschichtung verringern diesen Abstand und können zu erheblichen Problemen bei der Beschichtung der Rückseite des Substrates, wie bspw. ein inhomogener Beschichtungsauftrag, führen. Ein weiterer Nachteil bei seriellen Anlagen ist das Umspannen des Elektroden-Wickels (Engl. Coil). Randgeometrien wie Randüberhöhungen können beim Abwickeln des Coils in der zweiten Anlage zu Problemen führen. Zudem steigt der Platzbedarf in der Fabrik beim Betrieb von zwei Anlagen. Prinzipiell kann die beidseitige Beschichtung auch mit einer Beschichtungsanlage realisiert werden. Diese ist jedoch aus wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll, da die Anlage mehrmals durchfahren werden muss.^[30]

Zum Ausgleich der erwähnten Nachteile werden in der Industrie auch Anlagen zur simultan beidseitigen Beschichtung von Elektroden eingesetzt. Die kompakte Prozessführung verspricht einen geringeren Platzbedarf im Vergleich zu seriellen Anlagen. Zudem durchläuft die Ableiterfolie lediglich eine Anlage und nicht zwei, wodurch bei gleicher Prozessgeschwindigkeit die Produktivität erhöht wird. Hierfür gibt es, wie in Abbildung 8.4 dargestellt, verschiedene Ansätze. Zum Betrieb einer simultan beidseitigen Beschichtungs- und Trocknungsanlage ist der Einsatz eines Schwebetrockners notwendig, da die nasse Elektrodenschicht nicht über eine Walze geführt werden kann. Der Beschichtungsschritt beider Stromableiterseiten kann in verschiedenen Ausführungen realisiert werden (s. Abbildung 8.4):

- a) Eine konventionelle Schlitzdüsenstation mit Gegenwalze (Fixed-Gap-Verfahren) kombiniert mit einer Schlitzdüsenstation im Tensioned-Web-Verfahren direkt vor dem Trocknereintritt^[31]
- b) Zwei Schlitzdüsenstationen im Tensioned-Web-Verfahren an unterschiedlichen Positionen
- c) Zwei direkt gegenüber angeordnete Schlitzdüsen direkt vor dem Trocknereintritt

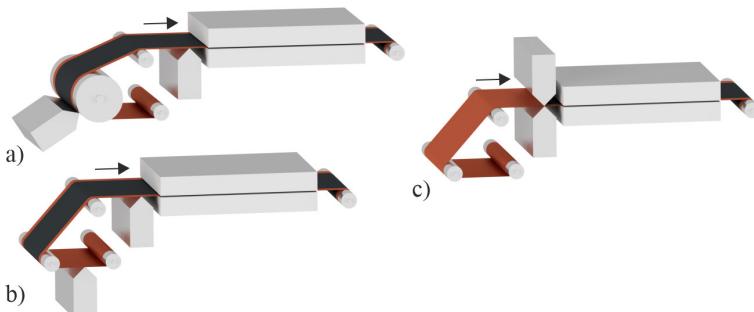


Abbildung 8.4: Verfahren zur simultan beidseitigen Beschichtung und Trocknung von Batterielektroden.^[30,31]

Die Varianten der simultan beidseitigen Beschichtung sind wissenschaftlich kaum untersucht und bringen neben ihren Vorteilen auch Herausforderungen mit sich. Neben dem beidseitigen Filmauftrag ist insbesondere die Optimierung der Beschichtungsqualität beider Elektrodenschichten wissenschaftlich interessant. Bei allen drei Varianten muss mindestens eine der Schlitzdüsen unmittelbar vor dem Eintritt in den Schwebetrockner im sog. Tensioned-Web-Verfahren (TW) gegen das gespannte Substrat mit einem variablen Beschichtungsspalt ausgeführt werden. Vibratoren des Substrates, die durch den Luftvolumenstrom der Trocknerdüsen entstehen können, führen zu ständigen, undefinierten Änderungen des Abstands zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat, wodurch die Beschichtungsqualität negativ beeinflusst werden kann.^[30] Zusätzlich ist die Umsetzung einer homogenen Bahnspannung des frei schwebenden Substrates direkt vor dem Eintritt in den Trockner bei der Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren eine Herausforderung.^[30] Ein Vorteil aller Varianten ist neben einem geringeren Platzbedarf der Anlage eine Kompensation von Schüsselungseffekten (s. Abbildung 8.1).^[33] Die Schüsselung wird bei der einseitigen Elektrodenbeschichtung durch während der Trocknung entstehende Spannungen des sich zusammenziehenden Films gebildet. Dieser Effekt kann bei einseitigen Beschichtungsanlagen gerade im Hinblick auf hochkapazitive Elektrodenbeschichtungen mit hoher Schichtdicke zu Problemen im Bahn-Handling, z. B. durch Faltenbildung an den Randbereichen der Beschichtung, führen (s. Abbildung 8.1). Durch die Faltenbildung können Risse im Aktivmaterial der Elektrode entstehen, wodurch die Elektrode im Betrieb versagen könnte.

Der Vorteil der Variante c) ist die Anordnung von zwei gleichen Schlitzdüsentypen an gleicher Position, wodurch sich zeitabhängige Effekte auf beide Beschichtungen gleich auswirken. Der Nachteil ist die gegenseitige Beeinflussung der Flüssigkeitsbrücken im Beschichtungsspalt. Eine Schwankung des Fluidvolumenstroms im Zulauf der einen Schlitzdüse verändert den Beschichtungsspalt und damit den Beschichtungsspalt zwischen der zweiten Schlitzdüse und dem Substrat. Zur Vermeidung dieses Effektes müssen die Druckverluste der Zuleitungen zur Schlitzdüse inklusive dem Filter identisch sein. Des Weiteren kann sich bei einer Anordnung der Schlitzdüse in

12-Uhr Position Luft innerhalb der Schlitzdüse akkumulieren, wodurch Beschichtungsdefekte entstehen können.^[30]

Die Vorteile der Variante b) sind die Entkopplung der beiden Beschichtungsstationen voneinander sowie die Nutzung des gleichen Schlitzdüsenverfahrens (Tensioned-Web-Verfahren). Die Abhängigkeiten der Materialeigenschaften und der Prozessparameter auf die Beschichtungsqualität wirken sich für beide Schlitzdüsenstationen analog aus. Die Nachteile sind eine direkte Abhängigkeit der beiden Beschichtungsstationen von der Bahnhspannung und die zweimalige Verwendung des in der Literatur kaum untersuchten Schlitzdüsenverfahrens gegen das gespannte Substrat.

Der Vorteil der Variante a) ist der Einsatz des etablierten Fixed-Gap-Verfahrens und die damit verbundenen Vorteile, wie die präzise Spalteinstellung zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat und die bekannten Einflüsse von Prozessparametern auf das Beschichtungsfenster. Zudem ist ausschließlich die zweite Beschichtungsstation von der Bahnhspannung abhängig. Der Nachteil ist die Prozesskontrolle zweier unabhängiger, unterschiedlicher Beschichtungsmethoden, auf die sich die Abhängigkeiten der Materialeigenschaften sowie der Prozessparameter unterschiedlich auswirken.

8.3 Experimentelle Methoden und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden und die Charakterisierungsmethoden, die für die Auswertung der in der Arbeit vorgestellten experimentellen Untersuchungen genutzt wurden, vorgestellt.

8.3.1 Charakterisierungsmethoden

Zur rechnerischen Prognose der Prozessstabilität wurden die rheologischen Eigenschaften und das Benetzungsverhalten der eingesetzten Fluide an den

eingesetzten Substraten charakterisiert. Die Viskosität der Stoffsysteme für die Elektrodenbeschichtung wurde mit einem Rotationsrheometer (Physika MCR 101, Anton Paar GmbH) im Platte-Platte-Verfahren bestimmt. Die Platte des Messkopfes (PP25-SN30563) sowie die Gegenplatte hatten einen Durchmesser von 25 mm. Der Messspalt wurde mit einem Abstand von 0,5 mm eingestellt. Die Scherraten für die Anodenmodellfluide und die Realstoffsysteme wurden auf 0,5–4000 s⁻¹ festgelegt. Die Viskosität der Primer-Slurries und der Primer-Modellfluide wurden aufgrund der hohen auftretenden Scherkräfte während der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung mithilfe eines Kegel-Platte-Verfahrens bestimmt. Der Messkopf (CP40-0,3-SN37598) hatte einen Durchmesser von 40 mm und einen Winkel von 0,3°. Der Messspalt wurde auf 0,025 mm eingestellt. Die Gegenplatte hatte einen Durchmesser von 60 mm. Die Scherraten wurden auf 10–60000 s⁻¹ festgelegt.

Das Rotationsrheometer misst das Drehmoment, das über die Schubspannung τ in die Viskosität η übersetzt wird. Für newtonische Fluide wird die Schubspannung mit der Viskosität und der Scherrate $\dot{\gamma}$ berechnet.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (8.1)$$

Für scherverdünnde Fluide wird der Zusammenhang von Viskosität, Schubspannung und Scherrate über den Power-Law-Ansatz von Ostwald und de Waele definiert.^[78,79] Hierbei wird der Proportionalitätsfaktor κ als Konsistenzfaktor und der Exponent n als Fließindex bezeichnet.

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n \quad (8.2)$$

Daraus resultiert eine scherratenabhängige Viskosität.

$$\eta = \kappa \dot{\gamma}^{n-1} \quad (8.3)$$

Für scherverdünnde Fluide kann somit bei einem definierten Abstand eine berechnete, repräsentative Scherrate (2.2) und eine scherratenabhängige Viskosität zugeordnet werden. In dieser Arbeit wird die Viskosität im

niedrigen Scherratenbereich bei einer vergleichbaren Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ betrachtet. Zusätzlich wurden die Fließgrenzen der untersuchten scherverdünnenden Fluide bestimmt (s. Tabelle 8.1). Die Fließgrenze τ_y ist dabei die Schubspannung, ab der ein Fluid zu fließen beginnt. Sie ist keine Materialkonstante und messgeräteabhängig.^[79] Zur Ermittlung der Fließgrenze wurden mit der CSR-Methode (Engl. Controlled Shear Rate) Messungen in einem Scherratenbereich von $0,01\text{--}4000 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Anschließend wurde die Fließgrenze mithilfe der Tangenten-Methode ermittelt.

Tabelle 8.1: Fließgrenzen der eingesetzten scherverdünnenden Beschichtungsfluide und die jeweils zugehörige Scherrate.

Fluid	Fließgrenze τ_y / Pa	Scherrate $\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$
AM1	0,30	0,20
AM2	4,43	0,50
AM3	5,75	0,50
AM4	12,95	0,08
AM5	3,88	0,50
AM6	3,74	0,50
A1	9,64	0,40
A2	2,62	0,40
A3	24,10	0,08
A4	2,07	0,40
A5	2,73	0,40

Zur Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens der eingesetzten Stoffsysteme für die Elektrodenbeschichtung wurden Schubspannungs-Relaxationsversuche durchgeführt. Dabei wurde eine definierte Vordeformation von $\gamma = 0,1 \%$ und anschließend ein definierter Deformations-sprung auf $\gamma = 2 \%$ durchgeführt. Abschließend wurde diese Deformation in einer Relaxationsphase so lange gehalten, bis das Fluid die sog. Gleichgewichtsschubspannung erreichte. Das Resultat dieses Versuchs ist ein Schubspannungssprung in Abhängigkeit der Zeit. Alle Messungen zur

Untersuchung der rheologischen Eigenschaften wurden bei 25°C mit jeweils drei Wiederholungen durchgeführt.

Die Benetzungseigenschaften der Fluide wurden mit einem Kamerasytem (EasyDrop DSA20, Krüss GmbH) bestimmt. Für die Charakterisierung der Oberflächenspannung der Fluide wurde hierfür die Methode des hängenden Tropfens (Engl. Pendant Drop) gewählt. Bei dieser Methode wird eine berechnete Tropfenkontur an die tatsächliche Tropfenkontur eines hängenden Tropfens angepasst. Das Resultat dieser Berechnung ist die Oberflächenspannung des Fluides. Zur Berechnung der Oberflächenspannung wird die Dichte des Fluides benötigt.^[40,109]

Der Kameraaufbau kann ebenfalls zur Charakterisierung der statischen Kontaktwinkel eines Fluides an einem Substrat genutzt werden. Hierbei wird die Kontur eines aufgebrachten Tropfens (Engl. Sessile Drop) mit der berechneten Tropfenkontur verglichen und der statische Kontaktwinkel an der Dreiphasengrenze bestimmt.^[109]

8.3.2 Rheologie der eingesetzten Fluide

In Abbildung 8.5 sind die Ergebnisse der durchgeföhrten Schubspannungs-Relaxationsversuche, die das viskoelastische Verhalten der scherverdünnenden Modellfluide AM3, AM4 und AM5 sowie der Anoden-Slurrys A1, A4 und A5 aufzeigen, dargestellt. Die experimentellen Untersuchungen wurden, wie in Kapitel 8.3.1 beschrieben, durchgeföhrt.

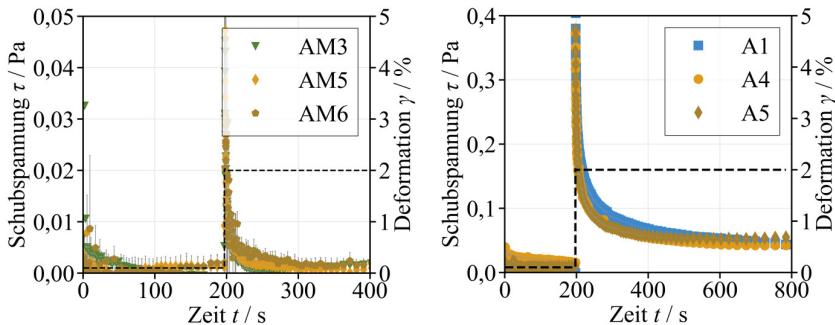


Abbildung 8.5: Schubspannung und Deformation in Abhängigkeit der Zeit für die Anodenmodellfluide (AM3, AM5 und AM6) und die Anoden-Slurries (A1, A4 und A5).

Es ist zu erkennen, dass alle eingesetzten scherverdünnten Beschichtungsfluide ein viskoelastisches Verhalten aufweisen. Die scherverdünnten Modellfluide erholen sich dabei nach dem Deformationssprung nahezu auf die Ruheschubspannung vor der Deformation. Der Einfluss der hinzugefügten Additive zur Reduktion der Oberflächenspannung auf das viskoelastische Verhalten ist dabei vernachlässigbar klein. Die Anoden-Slurries weisen hingegen eine verzögerte, unvollständige Stress-Relaxation auf. Nach dem Deformationssprung erreichen sie eine sog. Gleichgewichtsschubspannung. Der Einfluss der hinzugefügten Additive zur Reduktion der Oberflächenspannung auf das viskoelastische Verhalten ist dabei vernachlässigbar klein. Die Ergebnisse zeigen, dass es zwar einen zeitlichen Einfluss auf das Fließverhalten der in den Untersuchungen eingesetzten scherverdünnten Beschichtungsfluide gibt, dieser ändert sich jedoch durch das Hinzufügen der oberflächenspannungsreduzierenden Additive kaum.

8.3.3 Mischprozeduren der Modellfluide

Newtonische Modellfluide

Zu Beginn wurde Reaktivschwarz (RB) für eine Mischdauer von $t_{mix} = 10$ min bei einer Drehzahl von $n_{mix} = 500$ rpm mit einem Laborrührer (RZR 2102, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG) in deionisiertes Wasser (bei NM1–NM4) oder EtOH (bei NM5 und NM6) eingerührt und gelöst. In einem weiteren Schritt wurde für jede Lösung aus Tabelle 3.1 der zugehörige Glycerinanteil hinzugegeben und die Lösung für weitere $t_{mix} = 10$ min bei $n_{mix} = 500$ rpm homogenisiert. Für NM6 wurde dem NM5 Triton und Entschäumer hinzugegeben und für weitere $t_{mix} = 10$ min bei $n_{mix} = 500$ rpm gerührt. In Abbildung 8.6 ist die Mischprozedur für die newtonischen Modellfluide schematisch dargestellt.

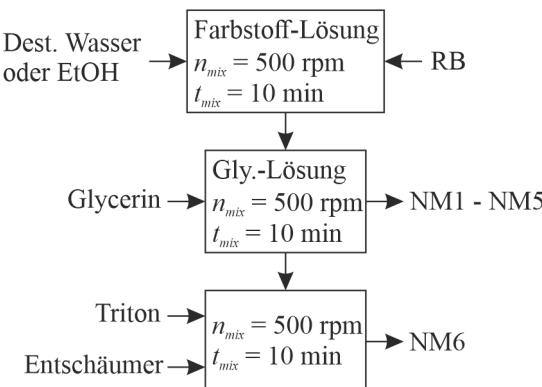


Abbildung 8.6: Mischprozedur mit dem Laborrührer für die newtonischen Modellfluide.

Anoden- und Primer-Modellfluide

Zu Beginn wurde RB (bei AM1–AM4) oder DSBB (bei PM1–PM3) für $t_{mix} = 10$ min bei $n_{mix} = 500$ rpm mit einem Laborrührer (RZR 2102, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG) in deionisiertes Wasser eingerührt und gelöst.

In einem weiteren Schritt wurde für jede Lösung aus Tabelle 3.4 bzw. Tabelle 3.10 der zugehörige CMC-Anteil hinzugegeben und die Lösung für weitere $t_{mix} = 60$ min bei $n_{mix} = 500$ rpm gerührt, bis die CMC komplett gelöst war. In Abbildung 8.7 ist die Mischprozedur für die Anoden- und Primer-Modellfluide schematisch dargestellt.

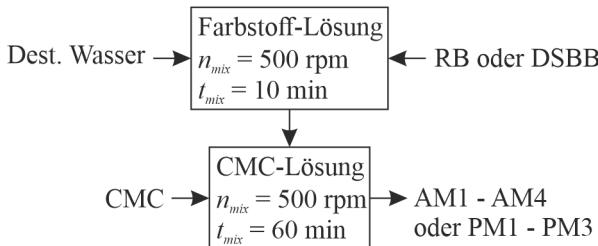


Abbildung 8.7: Mischprozedur mit dem Laborrührer für die Anoden- und Primer-Modellfluide.

Anoden-Slurries (Kneter)

Das Referenz-Anoden-Slurry A1 (s. Tabelle 3.7) wurde mit einem Kneter (Trimix TX-15, Inoue MFG. INC., Japan) hergestellt. Zu Beginn wurde eine Lösung aus Wasser und 2 wt-% CMC in einem Laborrührer für $t_{mix} = 180$ min bei $n_{mix} = 1000$ rpm hergestellt. Parallel dazu wurden Graphit und Leitruß in einem Trockenmischschritt im Kneter für $t_{mix} = 10$ min bei Stufe MIN gemischt. In einem ersten Knetschritt (Kneten I) wurde der Trockenmischung anteilig CMC-Lösung und deionisiertes Wasser hinzugegeben, um einen Feststoffanteil von $x_{FS} = 78\%$ einzustellen. Danach wurde die Mischung für $t_{mix} = 10$ min bei Stufe 6 geknetet. Im zweiten Knetschritt (Kneten II) wurde anteilig CMC-Lösung hinzugegeben, um einen Feststoffanteil von $x_{FS} = 68\%$ einzustellen. Die Mischung wurde für weitere $t_{mix} = 30$ min bei Stufe 8 geknetet. In einem weiteren Verdünnungsschritt (Kneten III) wurde anteilig CMC-Lösung hinzugegeben, um einen Feststoffanteil von $x_{FS} = 51\%$ einzustellen. Die Mischung wurde für weitere $t_{mix} = 120$ min bei Stufe MAX geknetet. In einem letzten Verdünnungsschritt wurde deionisiertes Wasser

hinzugegeben, um den finalen Feststoffgehalt von $x_{FS} = 43\%$ einzustellen. Danach wurde für weitere $t_{mix} = 30\text{ min}$ bei Stufe MAX geknetet. In einem letzten Schritt wurde SBR für $t_{mix} = 15\text{ min}$ bei Stufe MIN in die Dispersion eingerührt. Die Kühlung des Mischbehälters wurde bei „Kneten I“ bis zum Ende der Knetphasen eingeschaltet. Die Entgasung wurde ab „Kneten III“ aktiviert. In Abbildung 8.8 ist die Mischprozedur für das Referenz-Anoden-Slurry A1 schematisch dargestellt.

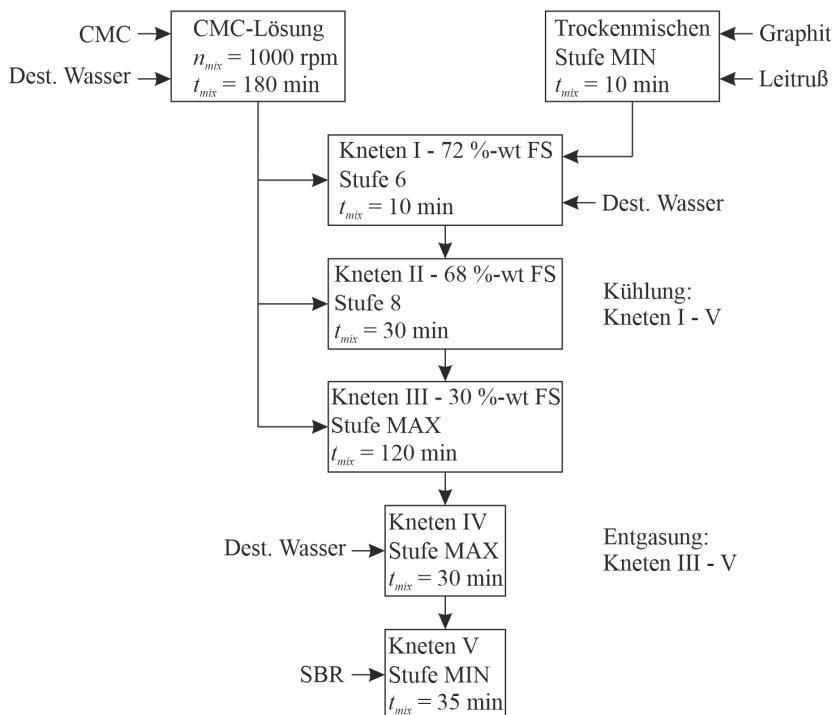


Abbildung 8.8: Mischprozedur mit dem Kneter für das Referenz-Anoden-Slurry A1.

Anoden-Slurrys (Dissolver)

Die Anoden-Slurrys A2 und A3 (s. Tabelle 3.7) wurden mit einem Dissolver (Dispermat® CN10, VMA-GETZMANN GMBH Verfahrenstechnik) hergestellt. Zu Beginn wurde eine Lösung aus Wasser und 2 wt-% CMC mit einem Laborrührer für $t_{mix} = 180$ min bei $n_{mix} = 1000$ rpm hergestellt. Parallel dazu wurden Graphit und Leitruß in einem Trockenmischschritt für $t_{mix} = 15$ min bei $n_{mix} = 170$ rpm gemischt. Vor dem Dispergieren wurden 40 wt-% der Trockenmischung entnommen. In einem ersten Schritt (Dispergierung I) wurden der übrigen Trockenmischung die hergestellte CMC-Lösung und deionisiertes Wasser hinzugegeben. Danach wurde die Mischung für $t_{mix} = 5$ min bei $n_{mix} = 280$ rpm vordispergiert. Im zweiten Schritt (Dispergierung II) wurde der Mischung 20 wt-% der zuvor entnommenen Trockenmischung hinzugefügt und für weitere $t_{mix} = 3$ min bei $n_{mix} = 280$ rpm vordispergiert. In einem weiteren Schritt (Dispergierung III) wurde analog zur Dispergierung II vorgegangen. Danach wurde die Homogenisierung in Dispergierung VI für $t_{mix} = 45$ min bei $n_{mix} = 850$ rpm durchgeführt. Im letzten Schritt (Dispergierung V) wurde SBR für $t_{mix} = 10$ min bei $n_{mix} = 280$ rpm in die Dispersion eingerührt. Die Kühlung des Mischbehälters wurde bei „Dispergierung I“ bis zum Ende der Dispergierphasen eingeschaltet. Die Entgasung wurde ab „Dispergierung IV“ aktiviert. In Abbildung 8.9 ist die Mischprozedur für die Realstoffsysteme A2 und A3 schematisch dargestellt.

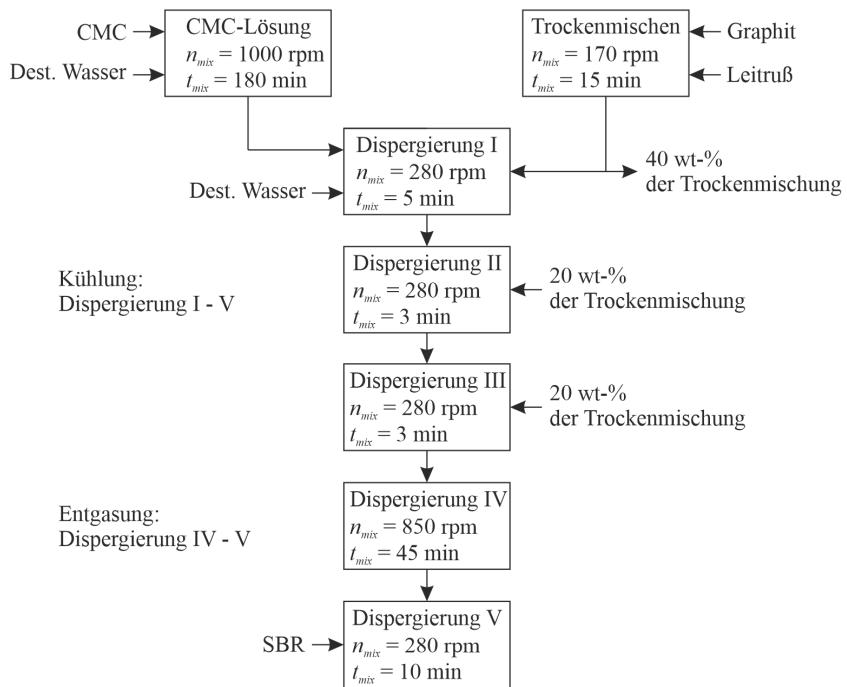


Abbildung 8.9: Mischprozedur mit dem Dissolver für die Anoden-Slurries A2 und A3.

Oberflächenspannungsvariation der Anoden-Slurries und Primer-Modellfluide

Für die erste Variation der Oberflächenspannung wurden die Fluide A1, AM3 und PM3 jeweils mit IPA für $t_{mix} = 20$ min bei $n_{mix} = 500$ rpm mit einem Laborrührer (RZR 2102, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG) vermischt. Für die zweite Variation der Oberflächenspannung wurden die Fluide A4, AM5 und PM4 jeweils mit Triton und Entschäumer für $t_{mix} = 20$ min bei $n_{mix} = 500$ rpm vermischt. Die Formulierungen der eingesetzten Fluide sind in Tabelle 3.4, Tabelle 3.7 und Tabelle 3.10 dargestellt. In Abbildung 8.10 ist die Mischprozedur der Fluide für die Untersuchung des Einflusses der Oberflächenspannung schematisch dargestellt.

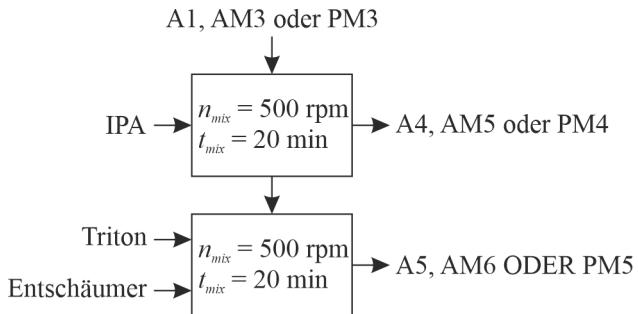


Abbildung 8.10: Mischprozedur mit dem Laborrührer für die Fluide zur Variation der Oberflächenspannung.

8.4 Beschichtung im Fixed-Gap-Schlitzdüsenverfahren

In diesem Kapitel werden weiterführende Ergebnisse präsentiert, die die Erkenntnisse aus Kapitel 4.2 unterstützen.

8.4.1 Theoretische Grundlagen der Prozessstabilität

In Abbildung 8.11 sind die unterschiedlichen Strömungszustände, die während der Schlitzdüsenbeschichtung im Beschichtungsspalt unterhalb der Downstream-Lippe auftreten können, dargestellt.

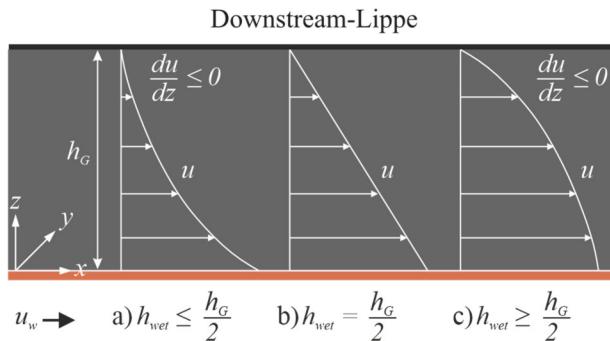


Abbildung 8.11: Strömungszustände im Beschichtungsspalt h_G unterhalb der Downstream-Lippe.

Ist die Nassfilmhöhe kleiner als die Hälfte des Beschichtungsspalts, nimmt das Geschwindigkeitsprofil die Form a) an. Entspricht die Nassfilmhöhe exakt der Hälfte des Beschichtungsspalts, bildet sich eine Couette-Strömung aus und das Geschwindigkeitsprofil nimmt die Dreiecksform b) an. Steigt die Nassfilmhöhe über die Hälfte des Beschichtungsspalts, nimmt das Geschwindigkeitsprofil die Form c) an.^[94]

8.4.2 Beschichtungsfenster der eingesetzten Fluide

In Abbildung 8.12 sind die aus den Gleichungen (4.5)–(4.17) berechneten Beschichtungsfenster für die eingesetzten newtonschen Modellfluide NM1–NM6 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (graue Linie) in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w dargestellt. Zusätzlich ist der Betriebspunkt (bei einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$) eingetragen, der bei den Untersuchungen der NM1–NM6 eingestellt wurde.

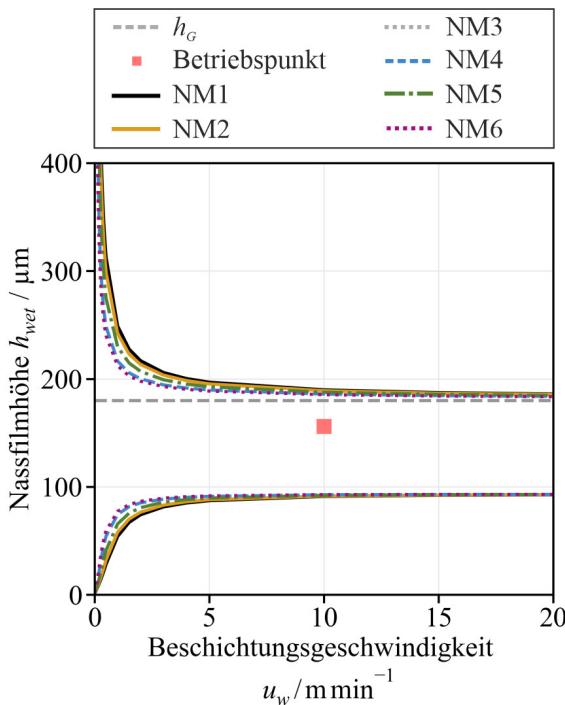


Abbildung 8.12: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt der newtonschen Modellfluide NM1–NM6 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$.

Der Betriebspunkt befindet sich jeweils innerhalb des stabilen Bereichs der Beschichtungsfenster zwischen den berechneten Linien für das Swelling und das Air Entrainment. Die Beschichtungsfenster der eingesetzten newtonschen Modellfluide NM1–NM6 unterscheiden sich hauptsächlich im Bereich niedriger Beschichtungsgeschwindigkeiten unterhalb der für den Betriebspunkt eingestellten Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$. Die Werte für die maximale Nassfilmhöhe nähern sich asymptotisch dem Wert $h_{wet,max} = h_G = 180 \mu\text{m}$ an. Die Werte für die minimale Nassfilmhöhe nähern sich dagegen, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, dem Wert $h_{wet,min} = 0,5 h_G$ an.

In Abbildung 8.13 sind die berechneten Beschichtungsfenster der eingesetzten Anodenmodellfluide AM1–AM6 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (graue Linie) in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w dargestellt. Zusätzlich ist der Betriebspunkt (bei einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$) eingetragen, der bei den Untersuchungen der AM1–AM6 eingestellt wurde.

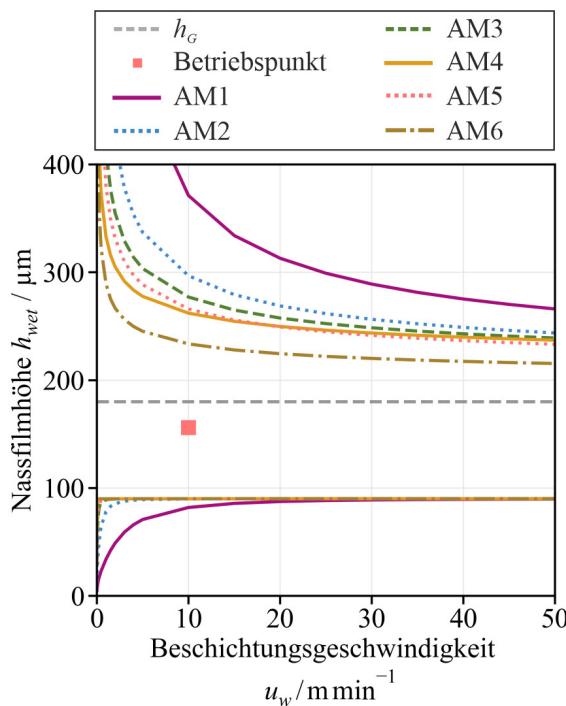


Abbildung 8.13: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt der Anodenmodellfluide AM1–AM6 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$.

Der Betriebspunkt befindet sich innerhalb des stabilen Bereichs des jeweiligen Beschichtungsfensters zwischen den berechneten Linien für das Swelling und das Air Entrainment. Die Viskosität hat einen deutlichen Einfluss auf beide Prozessgrenzen, wodurch das Beschichtungsfenster mit zunehmender Viskosität kleiner wird. Wie in der Interpretation von Abbildung 8.12 erläutert, nähern sich die minimale und maximale Nassfilmhöhe asymptotisch den genannten Grenzwerten an. Im Gegensatz zu den berechneten Beschichtungsfenstern der newtonschen Modellfluide werden die Grenzwerte aufgrund des scherverdünnenden Viskositätsverhaltens erst bei höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten erreicht.

In Abbildung 8.14 sind die berechneten Beschichtungsfenster der eingesetzten Anoden-Slurrys A1–A5 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (graue Linie) in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w dargestellt. Zusätzlich ist der Betriebspunkt (bei einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$) eingetragen, der bei den Untersuchungen der A1–A5 eingestellt wurde.

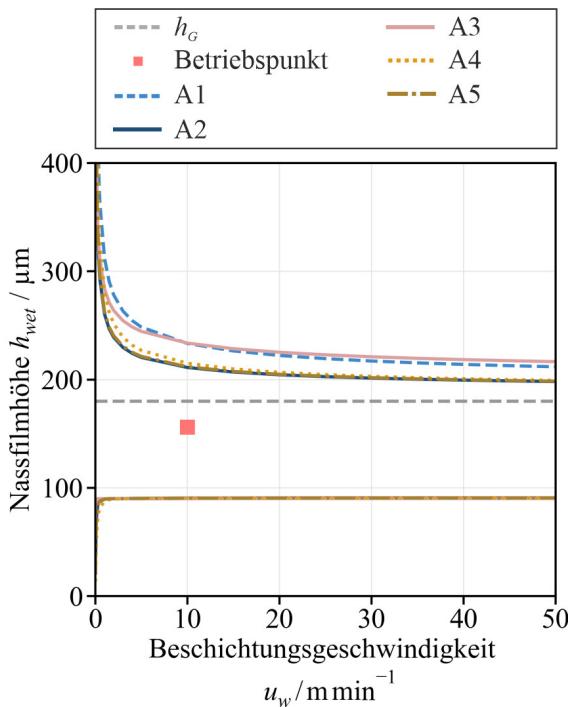


Abbildung 8.14: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt der Anoden-Slurries A1–A5 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$.

Der Betriebspunkt befindet sich jeweils innerhalb des stabilen Bereichs der Beschichtungsfenster zwischen den berechneten Linien für das Swelling und das Air Entrainment. Die reduzierte Oberflächenspannung der Anoden-Slurries A4 und A5 verkleinert das Beschichtungsfenster aufgrund einer Abnahme der maximalen Nassfilmhöhe. Dieses Verhalten wird durch einen mit der Oberflächenspannung abnehmenden Druckverlust im Beschichtungsspalt unterhalb des Upstream-Meniskus ausgelöst (s. Gleichung (4.12)). Die minimale Nassfilmhöhe wird weder durch die Oberflächenspannung noch durch die scherratenabhängige Viskosität entscheidend beeinflusst.

In Abbildung 8.15 sind die berechneten Beschichtungsfenster des eingesetzten Anoden-Slurry A1 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 300 \mu\text{m}$ (links) und $h_G = 420 \mu\text{m}$ (rechts) in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w dargestellt. Zusätzlich ist der Betriebspunkt (jeweils bei einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$ und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$) eingetragen, der bei den Untersuchungen eingestellt wurde.

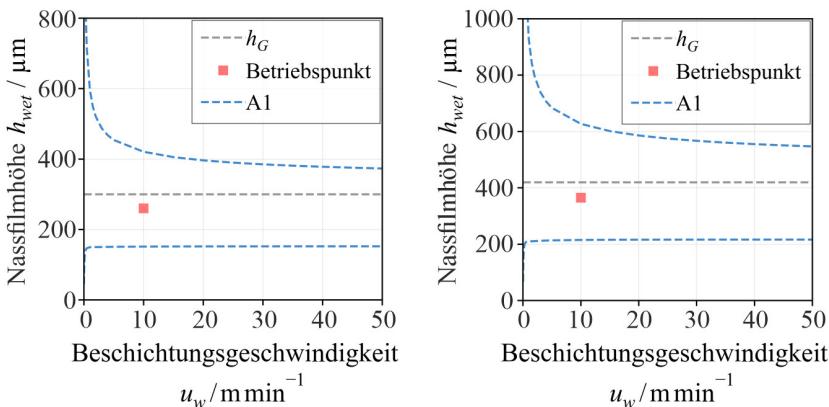


Abbildung 8.15: Beschichtungsfenster und der für die Untersuchungen gewählte Betriebspunkt des Anoden-Slurry A1 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 300 \mu\text{m}$ und $h_G = 420 \mu\text{m}$.

Wie bereits in der Interpretation von Abbildung 8.14 erläutert, befindet sich der jeweilige Betriebspunkt innerhalb des stabilen Bereichs der Beschichtungsfenster zwischen den berechneten Linien für das Swelling und das Air Entrainment.

8.4.3 Beschichtungsfenster in Abhängigkeit des Anstellwinkels

In Abbildung 8.16 ist das Beschichtungsfenster für das Anoden-Slurry A1 bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 420 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Anstellwinkels dargestellt. Für beide Fälle, divergierende und konvergierende Anstellwinkel, wurden die obere und die untere Prozessgrenze anhand einer numerischen Berechnung mit den Gleichungen (4.6), (4.7) und (4.10) (s. Kapitel 4.1.1) und experimentell ermittelten Prozesspunkten analysiert.

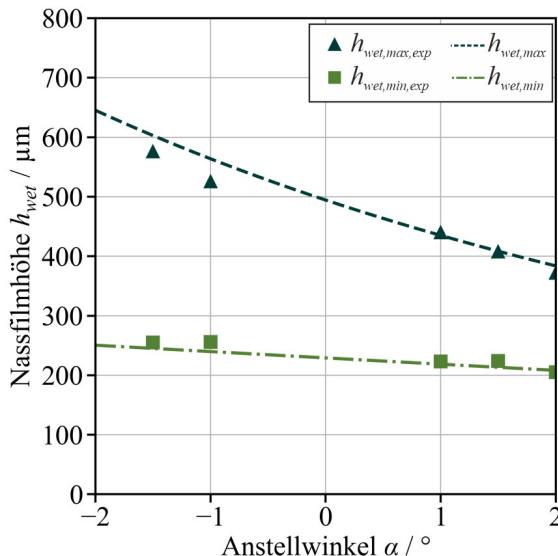


Abbildung 8.16: Beschichtungsfenster des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels α bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Fixpunkt von $h_{G,fix} = 420 \mu\text{m}$.

Wie in Abbildung 4.24 beschrieben, verschiebt sich das Beschichtungsfenster mit steigenden konvergierenden Anstellwinkeln zu kleineren minimalen und maximalen Nassfilmhöhen. Der Bereich, innerhalb dessen eine stabile Beschichtung möglich ist, wird zudem kleiner. Die obere Prozessgrenze Swelling kann den Prozess für das eingesetzte Anoden-Slurry A1 bei konvergierenden Anstellwinkeln von $\alpha > 2,0^\circ$ limitieren und bei einem eingestellten Fixpunkt von $h_{G,Fix} = 420 \mu\text{m}$ bereits bei einer Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ auftreten. Die Abweichung der experimentellen Daten von den berechneten Prozessgrenzen können analog zu Abbildung 4.24 erklärt werden.

8.4.4 Beschichtungsfenster in Abhängigkeit der Shim-Geometrie

In Abbildung 8.17 sind zwei unterschiedliche Einstellungen des Volumenstroms bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 420 \mu\text{m}$ und einer konstanten Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ gezeigt. Für diese Versuchsreihe wurde die Schlitzdüse LIB 50 (s. Kapitel 3.2.4) eingesetzt.

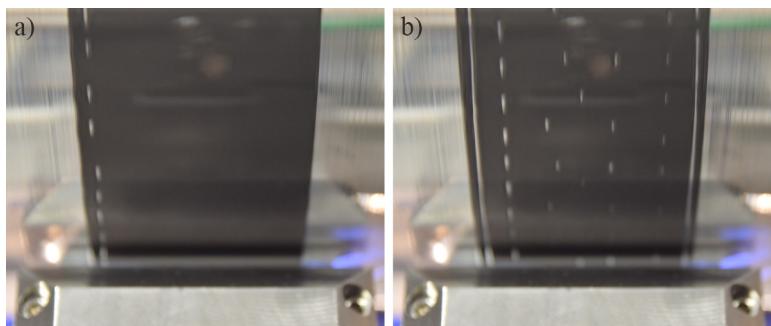


Abbildung 8.17. Beschichtungsdefekte im Randbereich bei überdimensionierter Shim-Geometrie (Fasenlänge von $l_S = 10$ mm und Fasenbreite von $b_S = 2,5$ mm) bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5\text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalten von $h_G = 420\text{ }\mu\text{m}$. a) minimale Nassfilmhöhe von $h_{wet,min} = 200\text{ }\mu\text{m}$ und b) $h_{wet,min} = 195\text{ }\mu\text{m}$.

In beiden Fällen a) und b) unterschreitet die eingestellte Nassfilmhöhe die minimale Nassfilmhöhe, wodurch Air Entrainment eintritt. Wie aus den Beschreibungen aus der Literatur erwartet, geschieht dies zuerst im Randbereich, wo die Fasen des eingesetzten Shim den Druck der Flüssigkeitsbrücke zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat beeinflussen (s. Abbildung 8.17 a). Bei weiterer Reduktion der Nassfilmhöhe treten Defekte in der Beschichtungsmitte auf (s. Abbildung 8.17 b). In Abbildung 8.18 ist die minimale Nassfilmhöhe des eingesetzten Anoden-Slurry A1 bei der Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180\text{ }\mu\text{m}$ (links) und $h_G = 420\text{ }\mu\text{m}$ (rechts) in Abhängigkeit der Fasenbreite b_S bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5\text{ m min}^{-1}$ dargestellt. Die schwarze Linie stellt jeweils die berechnete minimale Nassfilmhöhe dar. In der Berechnung wurde jeweils ein Fehler bei der Einstellung des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10\text{ }\mu\text{m}$ berücksichtigt (schwarze, gestrichelte Linie).

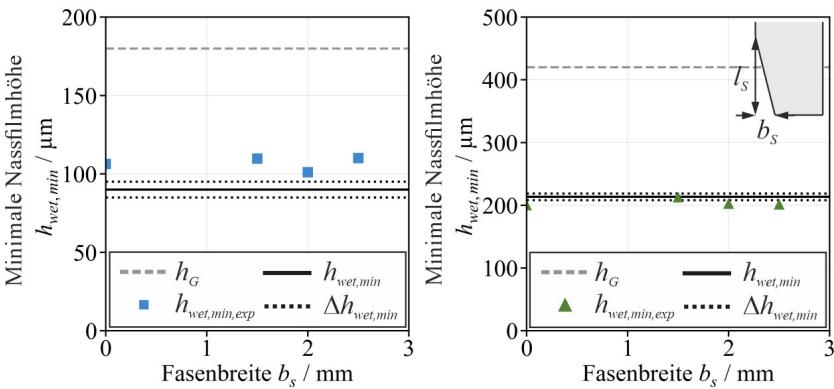


Abbildung 8.18: Beschichtungsfenster des Anoden-Slurry A1: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ in Abhängigkeit der Fasenbreite b_s bei einer konstanten Fasenlänge von $l_s = 10$ mm und einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 420 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$.

Entgegen den Erwartungen aus der Literatur konnte nicht beobachtet werden, dass die minimale Nassfilmhöhe signifikant durch das lokale Minimum im Höhenprofil der Beschichtung (s. Abbildung 4.26) beeinflusst wird. Die Abweichungen der minimalen Nassfilmhöhe bei einem Vergleich einer divergierenden Shim-Geometrie mit einer rechteckigen Standardgeometrie aus den Untersuchungen von Han et al. konnten nicht bestätigt werden.^[100] Eine Erklärung hierfür können zum einen die geringeren Dimensionen der Fasenbreite der hier untersuchten Shim-Geometrien im Vergleich zu den Untersuchungen von Han et al. sein. Zum anderen setzten sie bei ihren Versuchen newtonscche Fluide ein, die mit einer Viskosität von $\eta = 0,045 \text{ Pa s}$ im Vergleich zum hier eingesetzten Anoden-Slurry A1 ($\eta(\dot{\gamma}_{rep.} = 463 \text{ s}^{-1}) = 0,36 \text{ Pa s}$) eine ca. zehnfach niedrigere Viskosität im Beschichtungsspalt aufwiesen. Der Einfluss der Shim-Geometrie auf das Beschichtungsfenster des untersuchten, viskosen, scherverdünnenden Anoden-Slurry A1 erscheint gering und wurde für die Untersuchungen in Kapitel 4.2.4 als nicht relevant eingestuft.

8.4.5 Beurteilung des Prozessausschusses nach der Trocknung

Zur besseren Abschätzung des realen Prozessausschusses in der Elektrodenproduktion wurde ein qualitativer Trocknungsversuch durchgeführt. Dieser ermöglicht eine weitere Beurteilung über das Verhalten der Randbereiche der Beschichtung während der Trocknung.

Zur Untersuchung der Randbereiche während der Trocknung wurde eine Beschichtung mit einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 215 \mu\text{m}$ mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ und einem Beschichtungsspalt von $h_G = 250 \mu\text{m}$ auf die Beschichtungswalze des Development Coater appliziert. Im nachfolgenden Schritt wurde die Rotation der Walze gestoppt. Nachdem die Walze still stand, wurde die Messung des Höhenprofils des Randbereichs der Beschichtung mittels Lasertriangulation (s. Kapitel 3.2.1) gestartet. Die Trocknung fand bei Umgebungsbedingungen⁶ statt. In Abbildung 8.19 ist die Filmschrumpfung und die Veränderung des Höhenprofils im Randbereich der Beschichtung des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Trocknungszeit dargestellt.

⁶ Freie Konvektion ($\alpha_{FK} < 10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)¹³⁴ bei einer Raumtemperatur von $T_R = 22,3^\circ\text{C}$, einer relativen Luftfeuchte von $\varphi = 38,8 \%$ und einem Umgebungsdruck von $p_{atm} = 1014 \text{ mbar}$. Anhand der Filmschrumpfung in Abhängigkeit der Zeit wurde eine geringe Trocknungsrate von $\dot{m}_s \approx 0,025 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt.

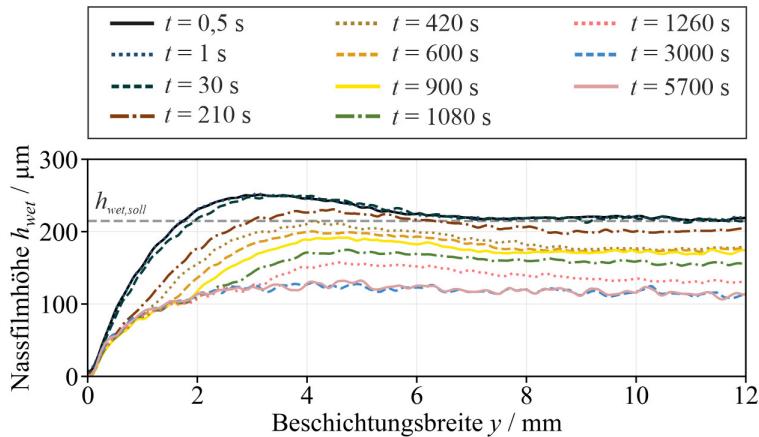


Abbildung 8.19: Filmschrumpfung und Veränderung des Höhenprofils im Randbereich der Beschichtung des Anoden-Slurry A1 während der Trocknung.

Zum Startzeitpunkt der Messung war die Oberflächenkontraktion des Randbereichs bereits abgeschlossen. Für das Anoden-Slurry A1 konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenkontraktion des Randbereichs nach ca. 1–2 s abgeschlossen ist (s. Abbildung 8.23 und Abbildung 8.24). An den ersten beiden Zeitschritten $t = 0$ s und $t = 1$ s ist ein stationärer Zustand des Höhenprofils zu erkennen. Erst bei einer Trocknungszeit von $t = 30$ s nach Beginn der Messung ist eine deutliche Veränderung im Randbereich der Beschichtung zu beobachten. Bei den weiteren Zeitschritten ist die Filmschrumpfung der Beschichtung während der Trocknung bis auf die Schichtdicke der Elektrode am Ende der Trocknungszeit von $h_{dry} = 114,2$ μm deutlich erkennbar.

In Abbildung 8.20 sind die Randhöhe, die Nassfilmhöhe, die Differenz der Randhöhe zum Nassfilmhöhenplateau Δh_{edge} und die Randbreite der Beschichtung in Abhängigkeit der Trocknungszeit dargestellt.

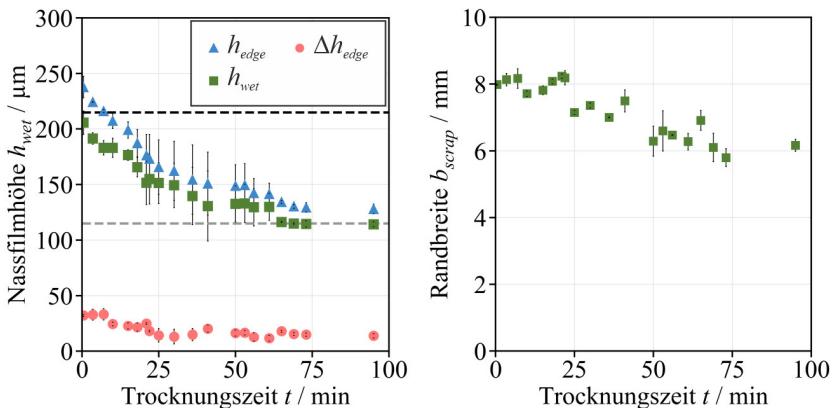


Abbildung 8.20: Randhöhe h_{edge} , Nassfilmhöhe h_{wet} , Differenz der Randhöhe zum Nassfilmhöhenplateau Δh_{edge} und Randbreite b_{scrap} der Beschichtung während der Trocknung in Abhängigkeit der Trocknungszeit t .

Die Schrumpfung der Randbereiche ist im Vergleich zur Schrumpfung des Höhenplateaus aufgrund der größeren Oberfläche im Randbereich minimal stärker ausgeprägt. Dies ist insbesondere an der Differenz der Randhöhe zur Nassfilmhöhe Δh_{edge} erkennbar. Die Filmschrumpfung der Beschichtung ist nach ca. 70 min abgeschlossen. Danach findet keine Veränderung des Höhenprofils mehr statt und folglich kann angenommen werden, dass das Höhenprofil zu diesem Zeitpunkt dem Höhenprofil einer getrockneten Elektrodenschicht entspricht. Das Höhenplateau der Beschichtung sinkt von $h_{wet} = 205,6 \mu\text{m}$ um ca. 44,5 % auf eine Schichthöhe von $h_{dry} = 114,2 \mu\text{m}$. Dabei sinkt die Randhöhe von $h_{edge} = 237,8 \mu\text{m}$ um ca. 46,1% auf eine Randhöhe von $h_{edge,dry} = 128,1 \mu\text{m}$. Daraus resultiert eine Abnahme der relativen Randhöhe um ca. 19,3 %. Die Randbreite der Beschichtung nimmt um ca. 22,7 % von 7,98 mm auf 6,17 mm ab. Die Randbreite der getrockneten Schicht entspricht hierbei dem realen Prozessausschuss dieser Elektrode während der Produktion. Der Wert von 22,7 % wird zur Abschätzung des Prozessausschusses in den Kapiteln 4.2 und 5.2 genutzt. Damit ist lediglich eine Approximation möglich, da der Einfluss der Trocknung auf die

Veränderung des Randbereichs von den Materialeigenschaften und dem Feststoffgehalt des Elektroden-Slurry abhängt. Um genaue Aussagen zu treffen, muss die Veränderung des Randbereichs der Beschichtung während der Trocknung in Abhängigkeit der Materialeigenschaften und der Trocknungsbedingungen bestimmt werden.

8.4.6 Optimierung der Randgeometrie

Einfluss der Oberflächenspannung

In Abbildung 8.21 ist das Verhalten von zwei sich verbindenden Tropfen für unterschiedliche Modellfluide (a) NM3, b) AM1 und c) AM3) in Abhängigkeit der Zeit qualitativ dargestellt. Die Viskosität und Oberflächenspannung der eingesetzten Modellfluide sind in Kapitel 3.1 (Tabelle 3.2 und Tabelle 3.5) zu finden. Der Zeitpunkt t_0 entspricht dem Zeitpunkt unmittelbar vor dem Zusammenschluss der Tropfen.

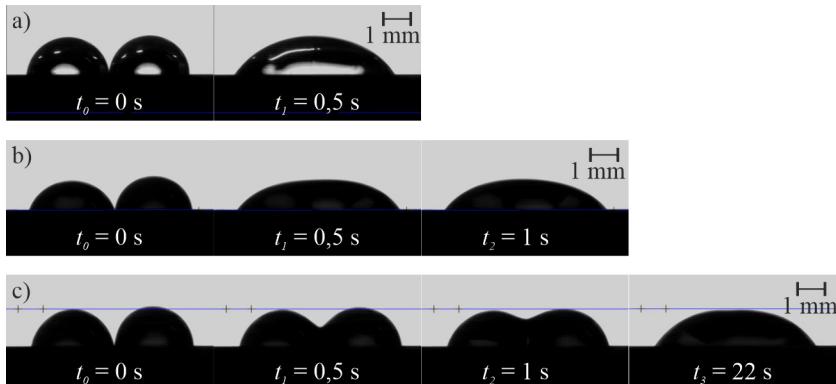


Abbildung 8.21: Zeitliches Verhalten bei der Verbindung zweier Tropfen für die Modellfluide
a) NM3, b) AM1 und c) AM3.

Wie bereits bei der Interpretation von Abbildung 4.13 erläutert, verbinden sich die Tropfen bei vergleichbar niedriger Viskosität und vergleichbar hoher Oberflächenspannung sehr schnell (s. Abbildung 8.21 a und b). Für das newtonsche Modellfluid NM3 und das scherverdünnende Modellfluid AM1 stellt sich nach sehr kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Tropfen die energetisch günstigste Form erreicht haben (NM3: $t_1 = 0,5$ s und AM1: $t_1 = 1$ s). Die Breite des zusammengeschlossenen Tropfens des newtonischen Modellfluides NM3 ist um ca. 4 % kleiner als die Breite der beiden einzelnen Tropfen zuvor, wohingegen die Abnahme der Breite des scherverdünnenden Modellfluides AM1 bei ca. 1 % liegt. Bei dem scherverdünnenden Modellfluid mit vergleichbar hoher Viskosität im niedrigen Scherratenbereich AM3 dauert das Erreichen des Gleichgewichtszustands ca. $t_3 = 22$ s (s. Abbildung 8.21 c). Eine hohe innere Reibung des Fluides aufgrund einer hohen Viskosität im niedrigen Scherratenbereich wirkt der Oberflächenspannungskontraktion entgegen. Die Änderung der Breite beim Tropfenzusammenschluss ist vernachlässigbar.

Der zeitliche Einfluss des Randbildungsmechanismus während der Beschichtung entsteht durch das Bestreben der Oberflächenspannung Rundungen im Randbereich zur Minimierung der Oberfläche bzw. der Oberflächenenergie auszubilden. Mit steigender Oberflächenspannung bei konstanter Viskosität wird die Oberflächenkontraktion im Randbereich verstärkt und folglich wird der zeitliche Einfluss auf den Randbildungsmechanismus dominanter. Dieser Effekt kann qualitativ an einem gerakelten Tropfen demonstriert werden. Dazu wurde ein Tropfen auf ein Substrat aufgebracht und mithilfe einer Rakel (ZUA 2000, Screening Eagle Technologies, Schweiz) zu einer Beschichtung mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{\text{wet}} = 110 \mu\text{m}$ ($h_G = 180 \mu\text{m}$) ausgerakelt (s. Abbildung 8.22).

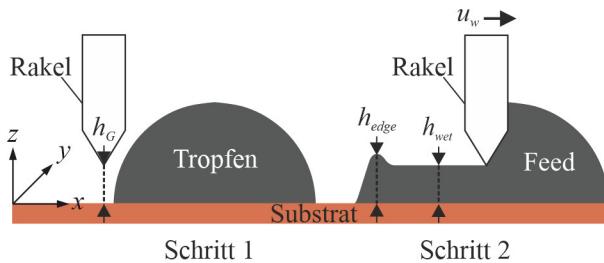
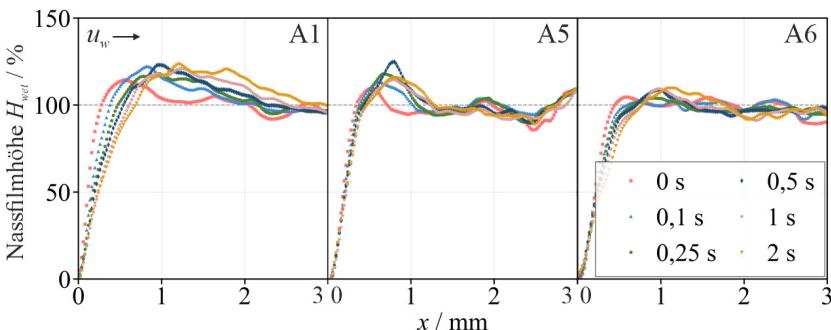


Abbildung 8.22: Schematische Darstellung des Rakelverfahrens.

Das Höhenprofil der Stoppkante der Tropfen-Beschichtung wurde mit einem Triangulationslaser (s. Kapitel 3.2.1) in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. In Abbildung 8.23 sind jeweils die normierten Höhenprofile mit der relativen Nassfilmhöhe H_{wet} (s. Gleichung (4.23)) eines auf einem Kupfersubstrat ausgerakelten Tropfens für das Anoden-Slurry A1 (links, s. Tabelle 3.8), das Anoden-Slurry A5 (Mitte, s. Tabelle 3.8) und das Anoden-Slurry A6 (rechts, s. Tabelle 3.8) für verschiedene Zeitpunkte von 0–2 s dargestellt.

Abbildung 8.23: Normierte Höhenprofile H_{wet} in x -Richtung eines jeweils ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 (links), des Anoden-Slurry A5 (mitte) und des Anoden-Slurry A6 (rechts) auf einem Kupfersubstrat für verschiedene Zeitpunkte t .

Das Randprofil eines ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A6 mit einer vergleichbar niedrigen Oberflächenspannung von $\sigma \approx 30 \text{ N m}^{-1}$ verändert sich bis zu einer Messzeit von 2 s nahezu nicht. Das Randprofil eines ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 mit einer vergleichbar hohen Oberflächenspannung von $\sigma \approx 66 \text{ N m}^{-1}$ zeigt hingegen signifikante Veränderung in Abhängigkeit der Zeit. Eine steigende Oberflächenspannung verursacht aufgrund einer schnelleren Kompensation der Oberflächenenergie eine schnellere Oberflächenkontraktion und damit ein schnelleres Wachstum der Randüberhöhungen. Dies ist qualitativ mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.13 vergleichbar, in denen gezeigt wurde, dass höhere relative Randhöhen als Resultat einer Beschichtung mit vergleichbar hoher Oberflächenspannung entstehen. Zudem konnte dieses Verhalten auch simulativ nachgewiesen werden (s. Abbildung 8.31, Abbildung 8.32 und Abbildung 8.34).

Einfluss des Benetzungsverhaltens

Der Einfluss des statischen Kontaktwinkels auf die Randbildung ist mit der dargestellten Methode des ausgerakelten Tropfens ebenfalls qualitativ darstellbar. Dazu wurde jeweils ein Tropfen des Anoden-Slurry A1 auf unterschiedliche Substrate (PET und Kupfer) aufgebracht und mithilfe einer Rakel ($h_G = 180 \mu\text{m}$) zu einer Beschichtung mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{\text{wet}} = 110 \mu\text{m}$ ausgerakelt (s. Abbildung 8.22). In Abbildung 8.24 sind jeweils die relativen Nassfilmhöhen H_{wet} (s. Gleichung (4.23)) eines auf ein PET-Substrat (rechts, s. Tabelle 3.8) und auf ein Kupfersubstrat (links, s. Tabelle 3.8) ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 für verschiedene Zeitpunkte von 0–2 s dargestellt.

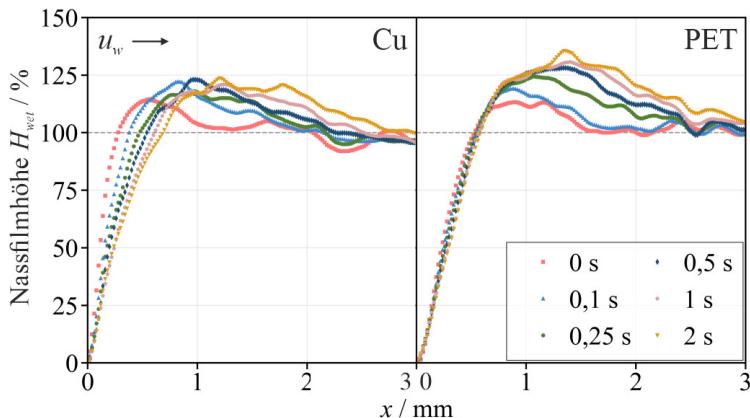


Abbildung 8.24: Normierte Höhenprofile H_{wet} in x -Richtung eines jeweils ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 auf einem Kupfersubstrat (links) und einem PET-Substrat (rechts) für verschiedene Zeitpunkte t .

Die Randhöhe eines auf ein PET-Substrat (rechts) ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 steigt im Vergleich zur Randhöhe eines auf ein Kupfersubstrat (links) ausgerakelten Tropfens des Anoden-Slurry A1 bis zu einem Zeitpunkt von $t = 2$ s stärker. Vergleichbar größere statische Kontaktwinkel stützen eine schnellere Kompensation der Oberflächenenergie durch die Oberflächenkontraktion und haben damit ein schnelleres Wachstum der Randüberhöhungen zur Folge. Dies ist qualitativ mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.16 vergleichbar, die zeigen, dass bei einer Beschichtung auf einem Substrat mit vergleichbar großen statischen Kontaktwinkeln höhere relative Randhöhen resultieren. Zudem wurde dieses Verhalten auch simulativ nachgewiesen (s. Abbildung 8.34).

Einfluss der Prozessparameter

In Abbildung 8.25 sind die aus den verschiedenen Optimierungsmaßnahmen (s. Kapitel 4.2.3 und 4.2.4) stammenden Höhenprofile für Beschichtungen von ultrahochkapazitiven Elektroden ($C_F = 7 \text{ mAh cm}^{-2}$) mit dem Anoden-Slurry A1 im Vergleich mit dem nicht optimierten Höhenprofil von Beschichtungen

mit dem Standardbeschichtungsprozess (s. Kapitel 3.2) dargestellt ($h_G = 420 \mu\text{m}$ und $G^* = 1,15$). Die Ergebnisse wurden jeweils für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 10 \text{ m min}^{-1}$ erzielt. Für die optimierte Shim-Geometrie wurde die Fasenlänge zu $l_s = 10 \text{ mm}$ und die Fasenbreite zu $b_s = 2 \text{ mm}$ modifiziert. Die Höhenprofile sind mit der relativen Nassfilmhöhe H_{wet} (s. Gleichung (4.23)) dargestellt.

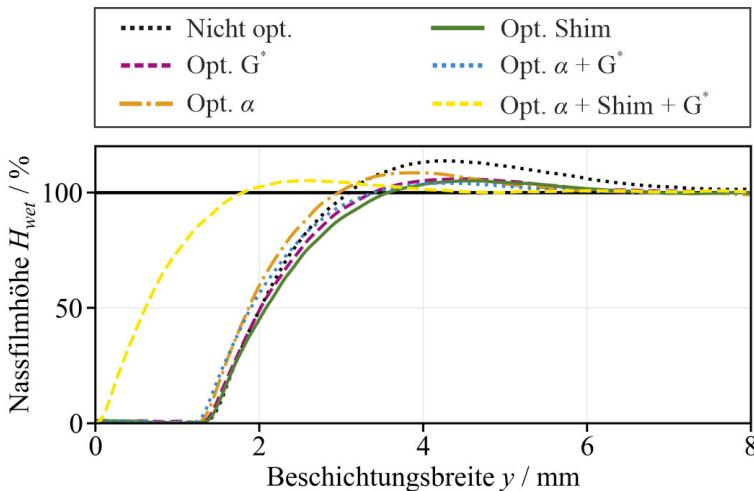


Abbildung 8.25: Normierte Höhenprofile H_{wet} der optimierten Beschichtungen für ultrahochkapazitive Elektroden mit einer Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$.

Die Randüberhöhungen der Beschichtungen für ultrahochkapazitive Elektroden konnten lediglich mit einer Kombination verschiedener Optimierungsmaßnahmen signifikant reduziert werden. Allerdings können die definierten Toleranzen von $\Delta h_{edge,dry} < 5 \mu\text{m}$ und $b_{scrap,dry} < 3 \text{ mm}$ basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2, Abbildung 8.19 und Abbildung 8.20 nicht erreicht werden. Die Geometriedaten der Höhenprofile der untersuchten ultrahochkapazitiven Elektrodenbeschichtungen sind in Tabelle 8.2 dargestellt.

Tabelle 8.2: Geometriedaten der Höhenprofile der optimierten ultrahochkapazitiven Beschichtungen.

Optimierungsmaßnahme	$H / \%$	b_{scrap} / mm	$m_{edge} / \text{mm mm}^{-1}$	b_{wide} / mm
Keine	10,52	5,61	0,268	1,52
Dimensionsloser	4,99	6,02	0,229	1,89
Spalt $G^* = 1$				
Shim-Geometrie	6,16	5,65	0,197	0,73
Anstellwinkel	7,81	4,63	0,246	1,99
$\alpha = 2^\circ$				
$\alpha = 1,5^\circ, G^* = 1,$	4,63	4,47	0,247	2,04
Shim-Geometrie				

8.4.7 Aufnahmen des Beschichtungsspalts mit einer Hochgeschwindigkeitskamera

Zur Beurteilung der qualitativen Verbreiterung der Flüssigkeitsbrücke wurde der Beschichtungsspalt während des Beschichtungsvorgangs mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera aus der Untersicht beobachtet. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 8.26 dargestellt. Der Versuchsaufbau wurde in die Pilotanlage (s. Kapitel 3.2.2) integriert.

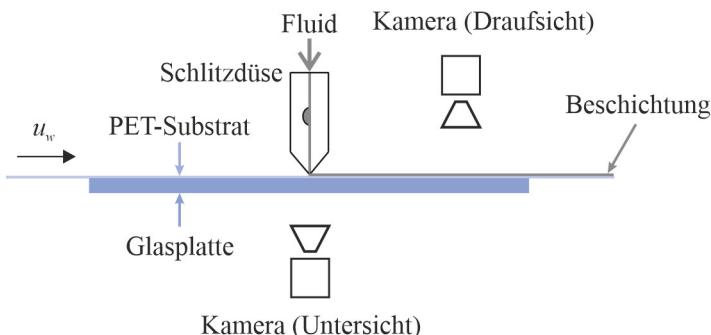


Abbildung 8.26: Kameraaufbau zur Aufklärung des Benetzungsverhaltens der Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalten zwischen der Schlitzdüse und dem Substrat.

Bei diesem Versuchsaufbau erfolgt die Beschichtung mit einer Schlitzdüse in 12-Uhr-Position (-90°) auf ein transparentes PET-Substrat (Hostaphan GN 4600, Pütz GmbH + Co. Folien KG). Das Substrat wird über eine Glasplatte geführt, unter der sich die Hochgeschwindigkeitskamera, die von unten auf den Beschichtungsspalten gerichtet ist, befindet. Damit kann die Benetzungsline, die sich zwischen dem Fluid und dem Substrat ausbildet, lokalisiert werden. Mit einer weiteren Kamera, die von oben auf die Beschichtung gerichtet ist, kann die Beschichtungsbreite ermittelt werden.

Um die Bilder einordnen zu können, wurde zu Beginn des Versuchs eine Referenzaufnahme des Beschichtungsspalts der Schlitzdüse LIB 60 (s. Kapitel 3.2.4) dokumentiert. In Abbildung 8.27 ist die Referenzaufnahme mit einer 2,5-fachen Vergrößerung im Vergleich zu den Aufnahmen der untersuchten Beschichtungen (s. Abbildung 8.28) dargestellt.

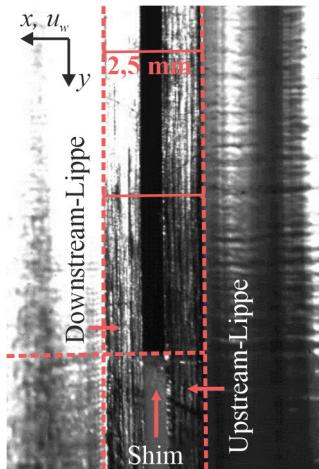


Abbildung 8.27: Referenzaufnahme des Beschichtungsspalts mit einer Hochgeschwindigkeitskamera durch ein transparentes PET-Substrat mit 2,5-facher Vergrößerung im Vergleich zu den Aufnahmen in Abbildung 8.28.

Auf der Aufnahme sind die Downstream-Lippe der Schlitzdüse auf der linken Seite des Bildes sowie die Upstream-Lippe der Schlitzdüse auf der rechten Seite des Bildes zu erkennen. Die roten, gestrichelten Linien kennzeichnen den Bereich der Schlitzdüsenlippen inklusive des Schlitzes bzw. des Shim. Dieser Bereich ist 2,5 mm breit (s. Kapitel 3.2.4). Die rote, gestrichelte Linie in Beschichtungsrichtung (x -Richtung) kennzeichnet die Position des Shim zur Beurteilung der Verbreiterung der Beschichtung. Zur Verbesserung des Kontrastes sind die Linien in den Bildern, die während des Beschichtungsvorgangs aufgenommen wurden, weiß dargestellt.

In Abbildung 8.28 sind die während des Beschichtungsvorgangs dokumentierten Aufnahmen des Beschichtungsspalts dargestellt. Der Beschichtungsvorgang erfolgte bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 3 \text{ m min}^{-1}$, einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,1$. Die Aufnahmen wurden für a) das Standardverfahren (s. Kapitel 4.2.3), b) einen divergierenden Shim mit einer

Fasenlänge von $l_s = 10$ mm und einer Fasenbreite von $b_s = 1,5$ mm, c) einen divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -0,5^\circ$ und d) einen konvergierenden Anstellwinkel von $\alpha = 0,5^\circ$ dokumentiert.

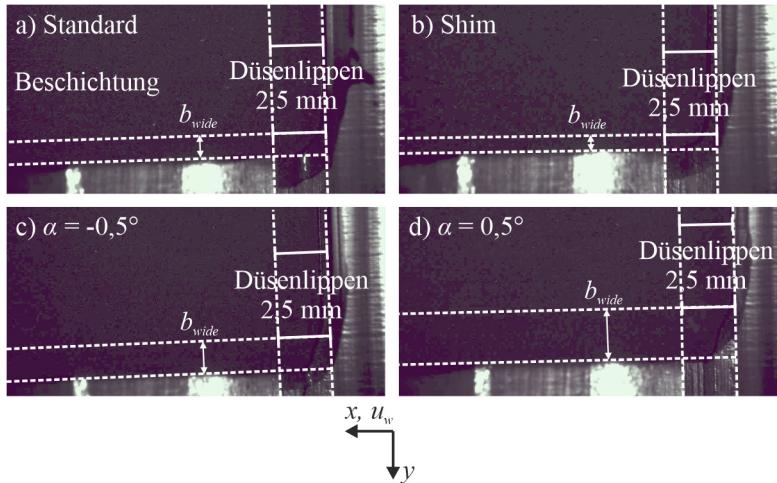


Abbildung 8.28: Aufnahmen des Beschichtungsspalts während des Beschichtungsvorgangs mit einer Hochgeschwindigkeitskamera durch ein transparentes Substrat bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 3 \text{ m min}^{-1}$, einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,1$. Die Aufnahmen wurden für a) das Standardverfahren (s. Kapitel 4.2.3), b) einen divergierenden Shim mit einer Fasenlänge von $l_s = 10$ mm und einer Fasenbreite von $b_s = 1,5$ mm, c) einen divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -0,5^\circ$ und d) einen konvergierenden Anstellwinkel von $\alpha = 0,5^\circ$ dokumentiert.

Für alle gezeigten Konfigurationen des Beschichtungssetups ist die Verbreiterung der Beschichtung bereits nach dem Austritt aus dem Beschichtungsspalt abgeschlossen. Die Verbreiterung der Beschichtung ist bei dem Einsatz eines divergierenden Shim im Vergleich zur Standardeinstellung schmäler (s. Abbildung 4.25). Die Verbreiterung der Beschichtung ist bei dem

Einsatz eines konvergierenden Anstellwinkels im Vergleich zu einem divergierenden Anstellwinkel größer (s. Abbildung 4.25).

8.4.8 Simulation der Einzellagenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren

Die Simulation der Einzellagenbeschichtung erfolgte mit der Volume-of-Fluid-Methode in OpenFOAM. In Abbildung 8.29 ist die Abstraktion der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren auf die Simulationsmodelle (2D und 3D) schematisch dargestellt.

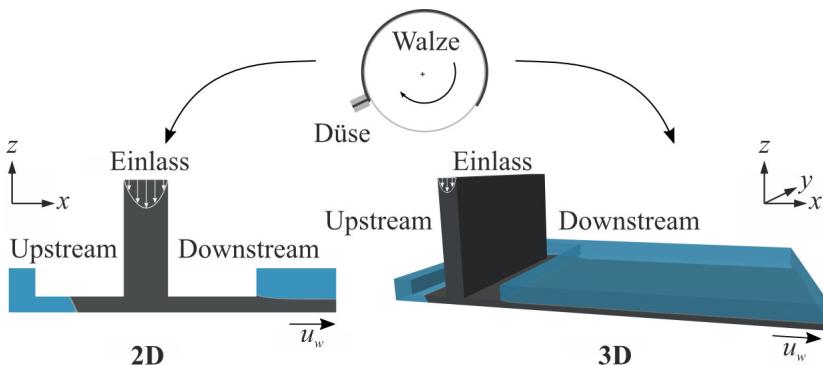


Abbildung 8.29: Abstraktion der Schlitzdüsenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren auf die Simulationsmodelle (2D und 3D).^[108]

Die Annahmen für die Simulationsmodelle sind eine senkrechte Positionierung der Schlitzdüse zum Substrat, ideal glatte Wände der Schlitzdüsenflächen und ein nach unten in Richtung der Gravitation (in z -Richtung) gerichteter Schlitz.^[108]

Das 3D-Simulationsmodell wurde für die Simulation des Nassfilmhöhenprofils und zur Abbildung des Randbildungsmechanismus eingesetzt. Die 3D-

Struktur wurde hierfür mit OpenSCAD erstellt.^[108] In Abbildung 8.30 sind die Systemgrenzen für die 3D-Simulation dargestellt.

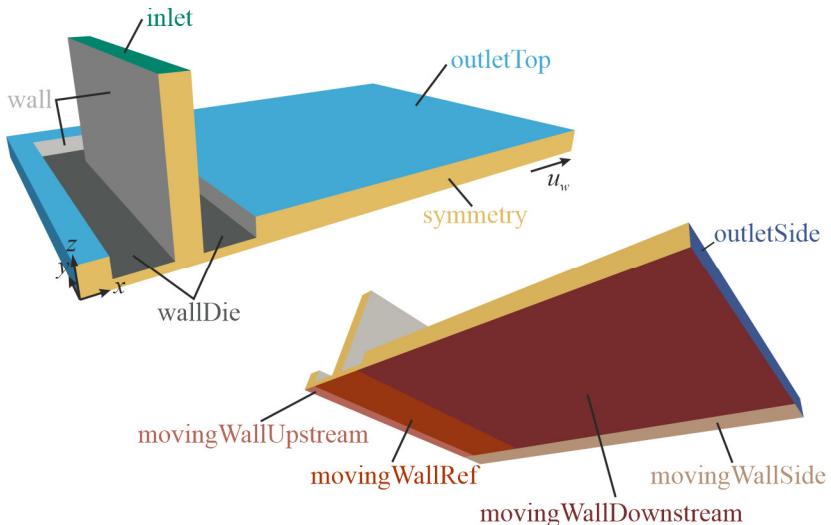


Abbildung 8.30: Definition der Systemgrenzen des 3D-Simulationsmodells. Die verwendete Abbildung (Hoffmann et al. (2022)) ist unter CC-BY-4.0 lizenziert (<https://doi.org/10.1007/s11998-022-00660-8>) und wurde in der Anordnung angepasst.^[135]

Zur Minimierung der Rechenleistung der 3D-Simulation wurde die Anzahl der Gitterzellen durch die Symmetriebedingung des Modells halbiert und eine Schlitzdüse mit einer Austrittsbreite von $b_{width} = 12$ mm simuliert.^[108] Die Randbedingungen des 3D-Simulationsmodells sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

Tabelle 8.3: Randbedingungen des 3D-Simulationsmodells.^[108,135]

Patch	p	u	α
inlet	fixedFluxPressure	fixedValue	fixedValue
wall	fixedFluxPressure	noSlip	constantAlpha-ContactAngle
wallDie	fixedFluxPressure	noSlip	constantAlpha-ContactAngle
movingWall*	fixedFluxPressure	noSlip	dynamicAlpha-ContactAngle
outletTop	totalPressure	pressureInlet-OutletVelocity	inletOutlet
outletSide	zeroGradient	pressureInlet-OutletVelocity	inletOutlet
symmetry	symmetry	symmetry	symmetry

Für die Erstellung eines Hintergrundgitters wurde die Standardmethode von OpenFOAM (blockMesh) angewandt. Zur Übertragung des Hintergrundgitters auf die exportierte 3D-Struktur aus OpenSCAD wurde SnappyHexMesh eingesetzt.^[108]

Mithilfe der 3D-Simulation des Nassfilmhöhenprofils wurde die Abhängigkeit des Randbildungsmechanismus von der Oberflächenspannung und der Zeit gezeigt. In den 3D-Simulationen wurden unterschiedliche Kontaktwinkel und Oberflächenspannungen der simulierten Beschichtungsfluide untersucht. In Abbildung 8.31 sind die Simulationsergebnisse der relativen Randhöhen in Abhängigkeit der Auslaufstrecke dargestellt. Den Simulationen wurden eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$, ein Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ vorgegeben. Zusätzlich wurde ein Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat von $\theta = 66^\circ$ und zwei verschiedene Oberflächenspannungen, die der Oberflächenspannung der Anoden-Slurries A1 und A4 (s. Tabelle 3.8) entsprechen, vorgegeben.^[108]

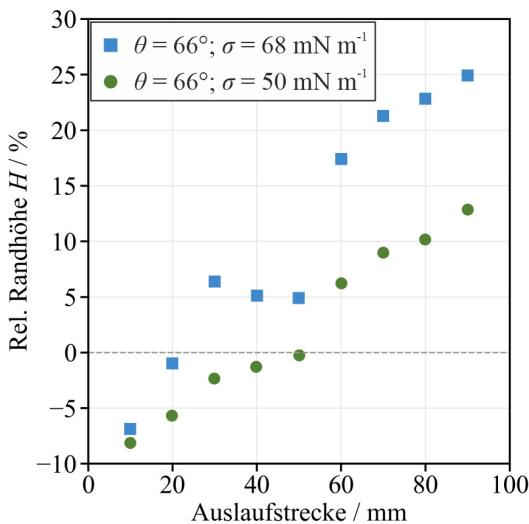


Abbildung 8.31: Simulationsergebnisse der relativen Randhöhen H in Abhängigkeit der Auslaufstrecke für unterschiedlich vorgegebene Oberflächenspannungen von $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$ und $\sigma = 68 \text{ mN m}^{-1}$ bei einem jeweils als konstant vorgegebenen Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat von $\theta = 66^\circ$.^[108]

Die Simulationsergebnisse zeigen die Ausbildung von Randüberhöhungen ab einer Auslaufstrecke von 20 mm bzw. 50 mm. Davor befindet sich die charakteristische Randhöhe jeweils unterhalb des Nassfilmhöhenplateaus (gestrichelte Linie) und es sind keine globalen Randüberhöhungen vorhanden. Die relativen Randhöhen steigen mit steigender Auslaufstrecke, nachdem die Beschichtung den Beschichtungsspalt verlassen hat und mit steigender Oberflächenspannung. Die Simulationsergebnisse stützen die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 4.13, Abbildung 4.14 und Abbildung 8.23.

Aus den simulativ erzeugten 3D-Nassfilmhöhenprofilen konnten mithilfe von Schnitten in der y - z -Ebene 2D-Nassfilmhöhenprofile extrahiert werden. Die 2D-Nassfilmhöhenprofile wurden bei einer Auslaufstrecke von 20 mm nach dem Düsenauslass extrahiert, weshalb dort, wie in Abbildung 8.31 gezeigt,

keine globalen Randüberhöhungen erkennbar sind. Dennoch ist der Einfluss der Oberflächenspannung auf den Randbereich deutlich zu erkennen. In Abbildung 8.32 sind die aus der 3D-Simulation extrahierten 2D-Nassfilmhöhenprofile mit einer vorgegebenen Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156\mu\text{m}$ für unterschiedlich vorgegebene Oberflächenspannungen des jeweils simulierten Slurry dargestellt.

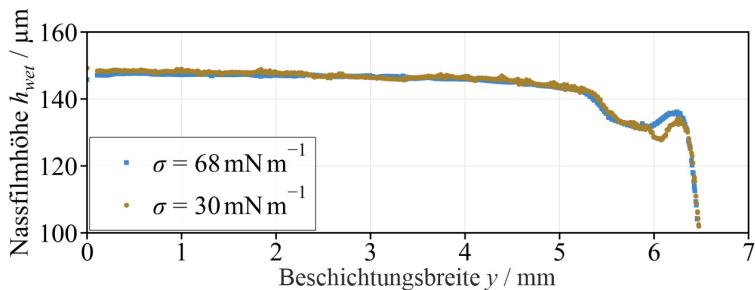


Abbildung 8.32: Extrahierte 2D-Nassfilmhöhenprofile aus der 3D-Simulation für unterschiedliche Oberflächenspannungen von $\sigma = 68 \text{ mN m}^{-1}$ und $\sigma = 30 \text{ mN m}^{-1}$.

Die charakteristische Randhöhe sowie das Minimum, das sich im simulierten Nassfilmhöhenprofil ausbildet, steigen bei gleicher Auslaufstrecke und gleichem Zeitpunkt mit steigender Oberflächenspannung. Dieses Verhalten des Randbereichs wurde in der Diskussion der experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 4.13 beschrieben und interpretiert. Die Simulationsergebnisse stützen die Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

In einem analogen Vorgehen wurden aus den gleichen Simulationsdaten 2D-Schnitte in der x - y -Ebene in der Höhe des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ extrahiert. Die x -Richtung entspricht hierbei der Richtung der Auslaufstrecke. In Abbildung 8.33 sind die extrahierten 2D-Schnitte aus der 3D-Simulation eines Nassfilms mit vorgegebener Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ für unterschiedliche Oberflächenspannungen dargestellt. Die

Außenkante der Downstream-Lippe der Schlitzdüse ist mit einer schwarzen, gestrichelten Linie dargestellt. Die Datenpunkte unterhalb der Linie entsprechen der Dreiphasengrenze unterhalb des Beschichtungsspalts zwischen der Schlitzdüse, dem Fluid und der Umgebung. Die Datenpunkte oberhalb der Linie entsprechen der Zweiphasengrenze außerhalb der Schlitzdüse in Downstream-Richtung zwischen dem Fluid und der Umgebung. In dieser Darstellung ist der Bereich der Verbreiterung unterhalb der Schlitzdüsenlippen zu erkennen ($y > 6$ mm). Der Schlitzauslass befindet sich zwischen $y = 0$ und $y = 6$ mm.

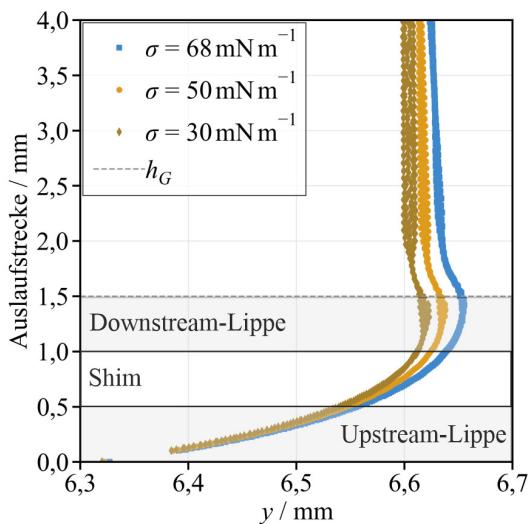


Abbildung 8.33: Extrahierte 2D-Schnitte in x - y -Ebene aus der 3D-Simulation für unterschiedliche Oberflächenspannungen von $\sigma = 68 \text{ mN m}^{-1}$, $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$ und $\sigma = 30 \text{ mN m}^{-1}$.

Mit steigender Oberflächenspannung steigt die Verbreiterung der Beschichtung unterhalb des Beschichtungsspalts (unterhalb der gestrichelten Linie) sowie die Beschichtungsbreite nach Austritt aus der Schlitzdüse

(oberhalb der gestrichelten Linie). Die Triebkraft der Fluidverbreiterung im Beschichtungsspalt ist ein mit der Oberflächenspannung steigender Kapillardruck in seitliche Richtung (y -Richtung). Der Trend der Simulationsergebnisse ist vergleichbar mit den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 4.13. Beim Verlassen des Beschichtungsspalts (s. Außenkante der Downstream-Lippe) ist die Neck-In-Strömung des Fluides sehr gut zu erkennen.

In weiteren 3D-Simulationen wurden unterschiedliche statische Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und der Schlitzdüse sowie Oberflächenspannungen der simulierten Beschichtungsfluide untersucht. Für die Simulationen wurde ein stationäres Geschwindigkeitsprofil des gesamten Nassfilms, welches dem Geschwindigkeitsvektor des Substrates entspricht, angenommen. Die Beschichtung wurde auf diese Weise als ruhender Film in einem bewegten Bezugssystem abstrahiert. In Abbildung 8.34 sind die Simulationsergebnisse der relativen Randhöhen eines simulierten, ruhenden Films in Abhängigkeit der Oberflächenspannung für unterschiedliche Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt.^[108]

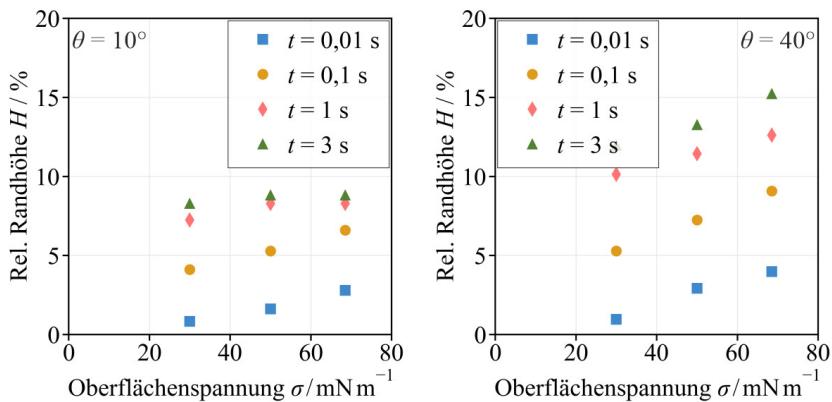


Abbildung 8.34: Simulationsergebnisse der relativen Randhöhen H eines simulierten, ruhenden Films in Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ für unterschiedliche Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat von $\theta = 10^\circ$ und $\theta = 40^\circ$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten t .^[108]

Die Simulationsergebnisse zeigen, wie bei den Simulationsergebnissen aus Abbildung 8.31 zuvor beobachtet, ein Steigen der relativen Randhöhen in Abhängigkeit der Oberflächenspannung und der Zeit. Dieses Verhalten wird durch einen steigenden Kontaktwinkel im Randbereich zwischen dem Fluid und dem Substrat verstärkt. Die Simulationsergebnisse des ruhenden Films stützen die Beobachtungen und Interpretationen der experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 4.13, Abbildung 4.14, Abbildung 4.16, Abbildung 8.23 und Abbildung 8.24.

8.5 Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren

In diesem Kapitel sind ergänzende Ergebnisse zu Kapitel 5.2 dargestellt.

8.5.1 Prozessstabilität

In Abbildung 8.35 sind die Beschichtungsdefekte, die während den Untersuchungen der Schlitzdüsenbeschichtung mit dem Tensioned-Web-Verfahren auftraten, dargestellt. Die beobachteten Defekte stimmen mit den in der Literatur beobachteten Defekten überein.

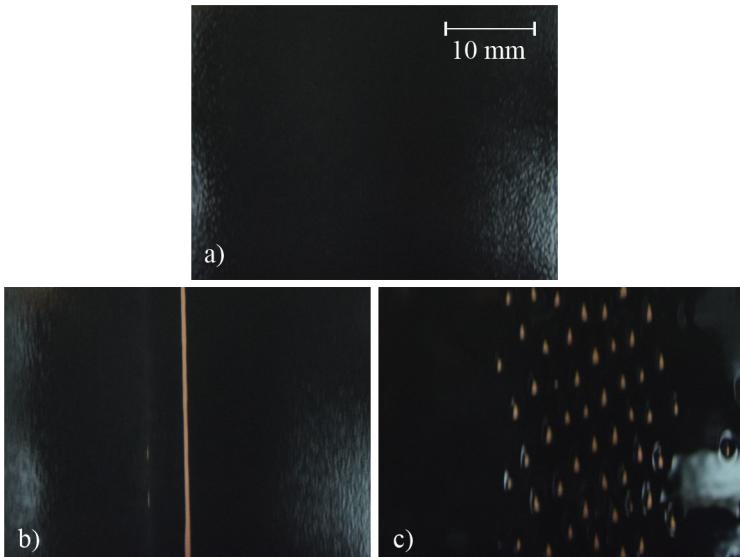


Abbildung 8.35: Beschichtungsdefekte bei der Einzellagenbeschichtung von Elektroden im Tensioned-Web-Verfahren: a) eine defektfreie Beschichtung, b) ein Streifen in Längsrichtung und c) kleine Löcher.

In Abbildung 8.35 sind a) eine defektfreie Beschichtung, b) ein Streifen in Längsrichtung und c) kleine Löcher in der Elektrodenbeschichtung zu sehen. Beide Defekte entstanden aufgrund des Defektmechanismus Air Entrainment.

Air Entrainment

Zur Validierung der Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe mithilfe des Potenzansatzes in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N (s. Kapitel 5.1.1) wurden Versuche an unterschiedlichen Anlagen (R2T2 Coater und Pilotanlage, s. Kapitel 3.2.2 und 3.2.3) mit unterschiedlichen Bahnspannungen ($50\text{--}140 \text{ N mm}^{-1}$) und Beschichtungsgeschwindigkeiten ($1\text{--}20 \text{ m min}^{-1}$) mit derselben Schlitzdüse (LIB TW, s. Kapitel 3.2.4) durchgeführt (s. Abbildung 8.36).

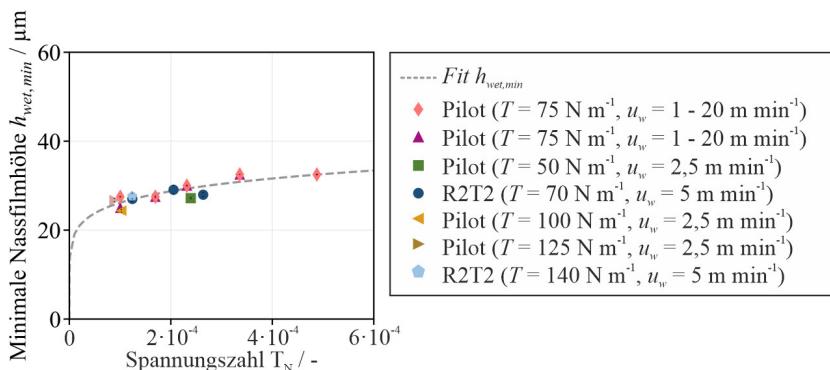


Abbildung 8.36: Minimale Nassfilmhöhe $h_{wet,min}$ der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N für unterschiedliche Beschichtungsgeschwindigkeiten u_w und Bahnspannungen T für beide eingesetzten Beschichtungsanlagen (R2T2 Coater und Pilotanlage).

Die experimentellen Daten der minimalen Nassfilmhöhe korrelieren im untersuchten Parameterraum für alle mit den beiden vorgestellten Versuchsaufbauten und der Schlitzdüse durchgeführten Versuche mit dem Potenzansatz

in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N mit den experimentell ermittelten Parametern $a_{TW} = 92,05 \mu\text{m}$ und $b_{TW} = 0,14$.

Mithilfe des experimentell ermittelten Beschichtungsspalts zwischen der Innenkante der Downstream-Lippe und dem Substrat (s. Abbildung 3.7) kann mit Gleichung (5.2) eine effektive Spannungszahl $T_{N,\text{eff}}$ berechnet werden. Mit der Annahme, dass bei einer geraden Downstream-Lippe und bei divergierenden Anstellwinkeln der Scheitelpunkt der Downstream-Lippe (niedrigster Punkt) immer an der Innenkante der Downstream-Lippe liegt, kann der Exponent b_{TW} aus Gleichung (5.3) für die eingesetzte Schlitzdüse und die untersuchten Prozessparameter als konstant betrachtet werden (s. Kapitel 5.1.1).^[125] Damit lassen sich die Beschichtungsfenster des Tensioned-Web-Verfahrens durch Anpassung des Faktors a_{TW} bei einem konstanten Exponenten $b_{TW} = 0,14$ für verschiedene divergierende Anstellwinkel in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit approximieren. In Abbildung 8.37 sind die experimentell ermittelten minimalen Nassfilmhöhen für die untersuchten divergierenden Anstellwinkel bei der Beschichtung des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Spannungszahl dargestellt. Zusätzlich sind die berechneten minimalen Nassfilmhöhen für die verschiedenen, divergierenden Anstellwinkel und der experimentell ermittelte Zusammenhang der minimalen Nassfilmhöhe in Abhängigkeit des Anstellwinkels für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahnspannung von $T = 75 \text{ N m}^{-1}$ gezeigt.

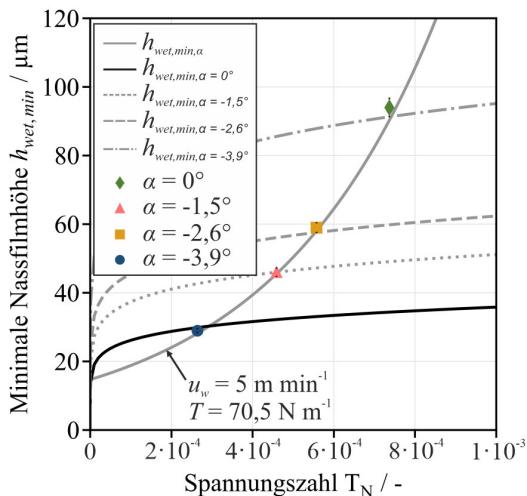


Abbildung 8.37: Exemplarisch berechnete Beschichtungsfenster für konstante Anstellwinkel von $\alpha = 0^\circ$, $\alpha = -1,5^\circ$, $\alpha = -2,6^\circ$ und $\alpha = -3,9^\circ$ in Abhängigkeit der Spannungszahl T_N . Zusätzlich ist die approximierte Berechnung für eine konstante Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ in Abhängigkeit des Anstellwinkels und der Spannungszahl eingezeichnet.

Durch die Anpassung des Faktors a_{TW} (s. Tabelle 8.4) und den experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen der minimalen Nassfilmhöhe und dem Anstellwinkel verschiebt sich das Beschichtungsfenster mit steigenden divergierenden Anstellwinkeln zu höheren minimalen Nassfilmhöhen.

Tabelle 8.4: Wert des Faktors a_{TW} für verschiedene divergierende Anstellwinkel bei einem konstanten Exponenten $b_{TW} = 0,14$.

Anstellwinkel $\alpha / {}^\circ$	$a_{TW} / \mu\text{m}$
0	92,1
-1,5	131,5
-2,6	160,3
-3,9	244,6

Die approximierte Berechnung für eine konstante Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahngeschwindigkeit von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ in Abhängigkeit des Anstellwinkels und der Spannungszahl kann durch folgenden Zusammenhang dargestellt werden:

$$h_{wet,min} = 14,7 e^{2463,7 T_{N,\text{eff}}} 10^{-6} \quad (8.4)$$

Eine Validierung der Position des Downstream-Meniskus und der Abschätzung der winkelabhängigen minimalen Nassfilmhöhen mithilfe eines konstanten Exponenten b_{TW} war zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung nicht möglich.

Swelling

Bei den untersuchten Prozessbedingungen in der Anlage R2T2-Coater mit dem eingesetzten Anoden-Slurry A1 und der Schlitzdüse LIB TW (s. Kapitel 3.2.4) konnte der Defektmechanismus Swelling während der Versuchsdurchführung nicht beobachtet werden (s. Kapitel 5.2.1). Dies ist in Abbildung 8.38 a) anhand der maximalen Benetzungsposition des Upstream-Meniskus an der Upstream-Lippe für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 800 \mu\text{m}$ bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 3 \text{ m min}^{-1}$ veranschaulicht.

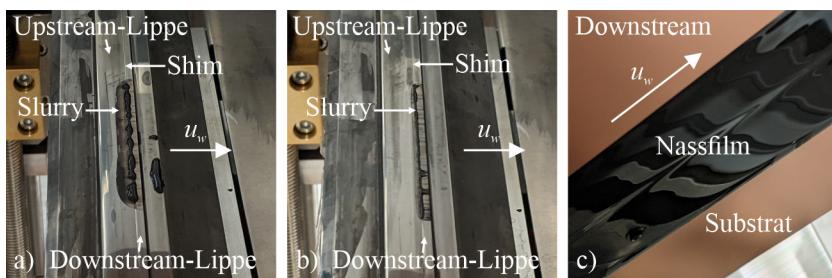


Abbildung 8.38: Benetzung der Upstream-Lippe mit dem Anoden-Slurry A1 bei einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 800 \mu\text{m}$ und bei einem Anstellwinkel von a) $\alpha = 0^\circ$ und b) $\alpha = -3,9^\circ$ und dem daraus resultierenden, streifigen Beschichtungsdefekt c).

Bei der Beschichtung mit einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 800 \mu\text{m}$ bewegt sich die Benetzungs linie des Upstream-Meniskus zwischen dem Fluid und der Upstream-Lippe der Schlitzdüse bis etwa zur Hälfte der Länge der Upstream-Lippe (s. Abbildung 8.38 a). Nassfilmhöhen in dieser Größenordnung ($h_{wet} = 800 \mu\text{m}$) sind für die Elektrodenfertigung nicht relevant. Mit einer Erhöhung des divergierenden Anstellwinkels zieht sich die Benetzungs linie in Richtung des Austrittsschlitzes der Düse zurück. Bei dieser Prozesseinstellung wurde etwa ein Drittel der Länge der Upstream-Lippe mit Slurry benetzt (s. Abbildung 8.38 b). Die limitierende Prozessgröße bei solch hohen Nassfilmhöhen ist die Beschichtungsqualität. Bei Beschichtungen ab einer Nassfilmhöhe von $h_{wet} \geq 800 \mu\text{m}$ wurde eine Streifenbildung in Beschichtungsrichtung beobachtet (s. Abbildung 8.38 c). Im Gegensatz zum Fixed-Gap-Verfahren trat ein Herausquellen des Beschichtungsfluides aus dem Beschichtungsspalt entgegen der Beschichtungsrichtung (Swelling) nicht auf.

8.5.2 Beschichtungsqualität und Randgeometrie

In diesem Kapitel sind ergänzende Ergebnisse zu Kapitel 5.2.2 dargestellt.

Einfluss der Nassfilmhöhe

In Abbildung 8.39 sind die Steigungen im unteren und oberen Abschnitt des Randbereichs der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der eingestellten Nassfilmhöhe bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahnspannung von $T = 70,5^\circ\text{N m}^{-1}$ dargestellt.

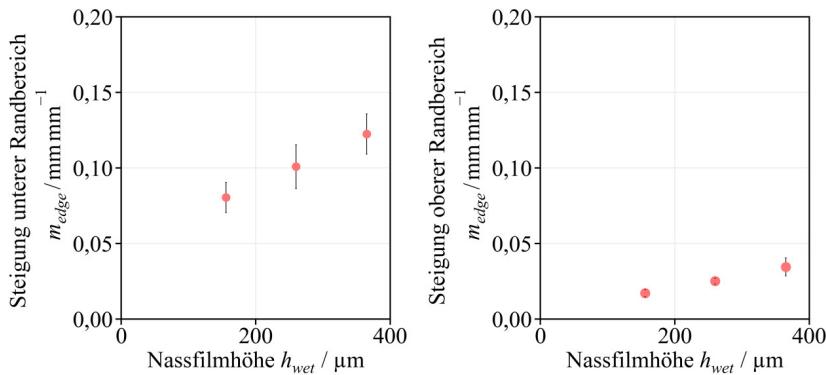


Abbildung 8.39: Steigungen im unteren sowie im oberen Abschnitt des Randbereichs m_{edge} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der eingestellten Nassfilmhöhe h_{wet} für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und eine Bahnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$.

Wie in Abbildung 5.7 beschrieben, wird das Fluid im Beschichtungsspalt durch den steigenden Fluiddruck mit steigender Nassfilmhöhe stärker in die Höhe (z -Richtung) als in die Breite der Beschichtung (y -Richtung) verteilt. Dies kann durch die Steigung des Randbereichs erklärt werden, die sowohl im unteren als auch im oberen Abschnitt des Randes der Beschichtung mit steigender Nassfilmhöhe zunimmt (s. Abbildung 8.39). Für vergleichbar niedrige Nassfilmhöhen erfolgt der Druckabbau in der Flüssigkeitsbrücke stärker in die Breite der Beschichtung, weshalb auch der dimensionslose Spalt steigt (s. Abbildung 5.8).

Einfluss des Anstellwinkels

In Abbildung 8.40 sind die Steigungen im unteren und oberen Abschnitt des Randbereichs der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 für unterschiedliche Zielnassfilmhöhen in Abhängigkeit des Anstellwinkels der Schlitzdüse dargestellt. Die Ergebnisse wurden bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ erzielt.

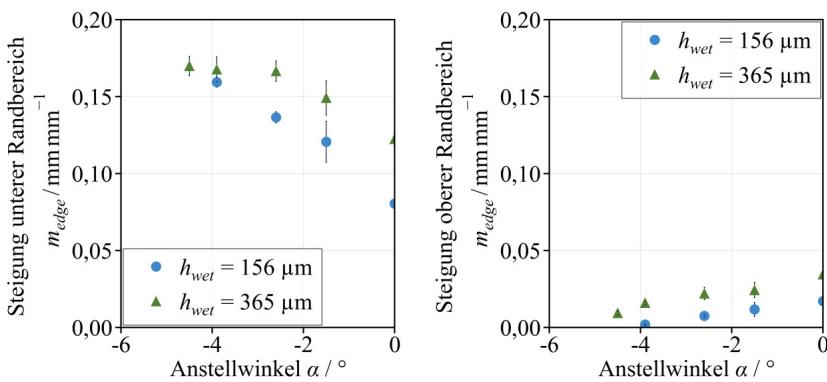


Abbildung 8.40: Steigungen im unteren sowie im oberen Abschnitt des Randbereichs der Beschichtungen m_{edge} des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit des Anstellwinkels α der Schlitzdüse für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$, eine Bahnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ und eine Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$.

Wie in Abbildung 5.9 gezeigt, steigt die relative Randhöhe der Beschichtungen mit steigendem divergierenden Anstellwinkel, während die Randbreite und die Verbreiterung der Beschichtungen sinken. Dies ist an einer zunehmenden Steigung im unteren Abschnitt des Randbereichs der Beschichtung erkennbar. Die Steigung im oberen Abschnitt des Randbereichs der Beschichtung nimmt mit steigendem divergierendem Anstellwinkel und einer zunehmenden Steigung des unteren Bereichs der Beschichtung ab. Der charakteristische Punkt der Randhöhe wird somit in z -Richtung in den Bereich der Ziennassfilmhöhe angehoben.

Einfluss der Beschichtungsgeschwindigkeit

In Abbildung 8.41 sind die relative Randhöhe und die Randbreite der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit für eine Nassfilmhöhe von $h_G = 156 \mu\text{m}$ und eine Bahnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ dargestellt. Zusätzlich sind repräsentative Randprofile von Beschichtungen mit der jeweils eingestellten Nassfilmhöhe gezeigt.

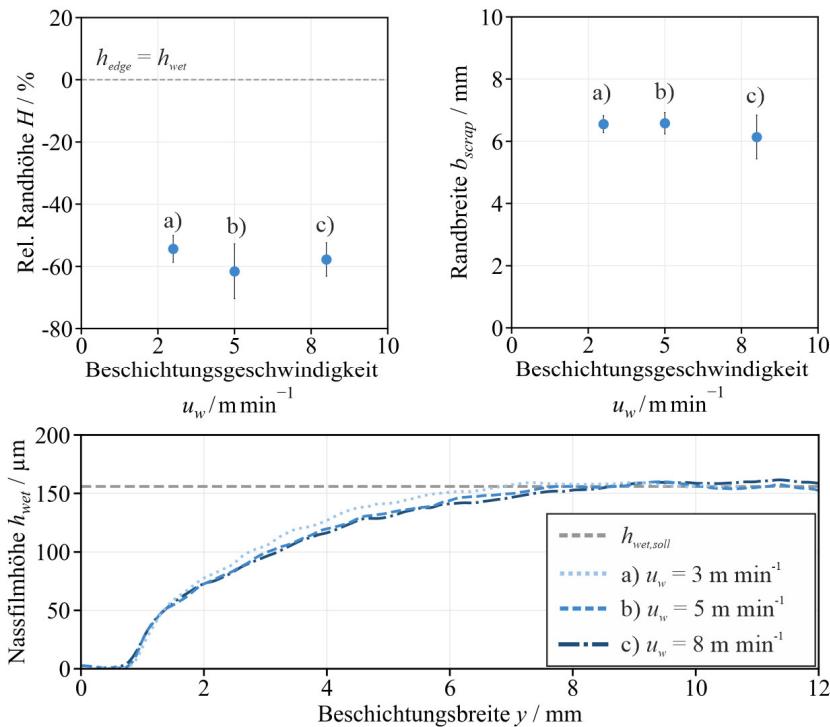


Abbildung 8.41: Relative Randhöhe H und Randbreite b_{scrap} der Beschichtungen des Anoden-Slurry A1 in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w und repräsentative Randprofile für eine Nassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ und eine Bahnnspannung von $T = 70,5^\circ\text{N m}^{-1}$.

Für die relative Randhöhe sowie die Randbreite der Beschichtungen ist im untersuchten Bereich der Beschichtungsgeschwindigkeit kein aussagekräftiger Trend erkennbar. Die Ähnlichkeit der Höhenprofile des Randbereichs der Beschichtungen ist in Abbildung 8.41 unten zu erkennen.

8.6 Exemplarischer Vergleich der optimierten Beschichtungsverfahren

Das Beschichtungs- und Trocknungsverfahren b) wird aufgrund der genannten Vorteile und der Anwendung in der Industrie für die Betrachtung eines simultan beidseitigen Beschichtungsprozesses gewählt (s. Abbildung 1.4 b). Wie erläutert, muss bei diesem Verfahren die Beschichtung der Substratrückseite im Tensioned-Web-Verfahren erfolgen (s. Kapitel 2 und 5.1). Die Herausforderungen bei der simultan beidseitigen Beschichtung sind zum einen die Optimierung der Beschichtungsqualität der Einzelbeschichtungen und zum anderen die Anpassung der Beschichtungen der beiden unterschiedlichen Beschichtungsverfahren auf die identischen Geometriedaten der Beschichtungen. (s. Kapitel 1.2 und 8.2). Neben dem Wissen und dem Verständnis über die Prozessstabilität und den Randbildungsmechanismus der beiden einzelnen Beschichtungsmethoden spielen für die beidseitige Beschichtung zudem zeitliche Effekte eine Rolle, die sich aus der Position der Beschichtungsstationen, der Beschichtungsgeschwindigkeit und den Oberflächenspannungseffekten im Randbereich der Beschichtung ergeben. In diesem Kapitel werden die beiden Beschichtungsverfahren im Hinblick auf eine simultan beidseitige Beschichtung exemplarisch miteinander verglichen.

Herausforderungen der simultan beidseitigen Beschichtung

Zur Reduktion des Prozessausschusses bei der Elektrodenproduktion sind ähnliche bzw. im Optimalfall identische Höhenprofile der Beschichtungen auf beiden Substratseiten vorteilhaft. Zur Verdeutlichung der genannten Herausforderungen bei der beidseitigen Beschichtung werden die Beschichtungen der beiden Auftragsverfahren im Standardprozess (s. Kapitel 4.2.3 und 5.2.1) exemplarisch miteinander verglichen. In Abbildung 8.42 ist eine exemplarische, aus den Einzelbeschichtungen der beiden Auftragsverfahren zusammengefügte, beidseitige Beschichtung dargestellt. Das dargestellte Höhenprofil in der oberen Hälfte des Diagramms entspricht einer Stand-der-Technik-Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren (durchgeführt am

Development Coater mit der Schlitzdüse LIB 60, s. Kapitel 3.2) bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1,15$. Das dargestellte Höhenprofil in der unteren Hälfte des Diagramms entspricht der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren (durchgeführt am R2T2-Coater mit der Schlitzdüse LIB TW, s. Kapitel 3.2) bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einer Bahnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$. Für beide Beschichtungen wurde eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ bei einer konstanten Düsenaustrittsbreite von $b_{width} = 60 \text{ mm}$ gewählt und der Abstand der Messstelle zur Schlitzdüse war identisch. Die schwarze Linie bei einem y -Achsenabschnitt von $h_{wet} = 0$ stellt exemplarisch das Substrat dar.

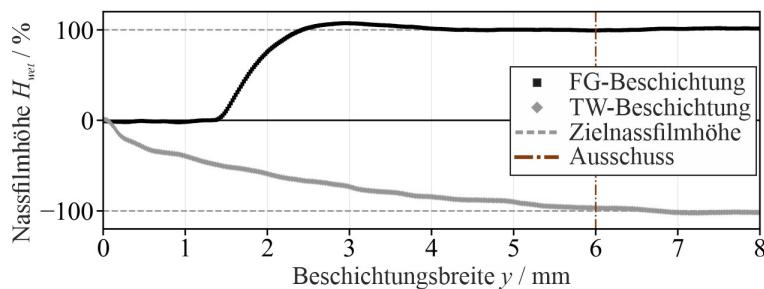


Abbildung 8.42: Exemplarische, aus den Einzelbeschichtungen der beiden Auftragsverfahren zusammengefügte, beidseitige Beschichtung zweier Stand-der-Technik-Beschichtungen der jeweiligen Auftragsmethode im definierten Standardverfahren. Die Höhenprofile H_{wet} sind auf die jeweilige Zielnassfilmhöhe $h_{wet,soll}$ normiert (s. Gleichung (4.23)).

Die beiden Beschichtungen im Standardverfahren (ohne Optimierung) sind bei gleicher Düsenaustrittsbreite von $b_{width} = 60 \text{ mm}$ unterschiedlich breit. Die Erklärung hierfür ist die starke Verbreiterung des Randbereichs der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren mit niedriger Steigung im Randbereich aufgrund des elastohydrodynamischen Gleichgewichts im Beschichtungsspalt (s. Kapitel 5.2). Bei der Beschichtung im Fixed-Gap-

Verfahren bildet sich eine Randüberhöhung aus, der Randbereich wird schmäler und besitzt eine größere Steigung (s. Kapitel 4.2). Der Prozessausschuss der exemplarisch zusammengesetzten, beidseitigen Beschichtung wird durch die Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren aufgrund des breiten Randbereichs ($b_{scrap} = 6 \text{ mm}$) bestimmt. Der Ausschuss der Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren wäre als Einzellage aufgrund des weniger breiten Randbereichs von $b_{scrap} = 2,6 \text{ mm}$ trotz Randüberhöhung deutlich geringer. An diesem Beispiel wird deutlich, dass neben einer Optimierung der Einzelbeschichtungen der beiden Auftragsverfahren eine Anpassung der Beschichtungsbreite zueinander notwendig ist.

Exemplarischer Vergleich der optimierten Beschichtungsverfahren

Zur Reduktion des Prozessausschusses der exemplarisch zusammengesetzten, beidseitigen Elektrodenbeschichtung müssen die Einzelbeschichtungen der beiden Auftragsverfahren optimiert werden. Geeignete Methoden und Kombinationen zur Optimierung der Randgeometrie wurden in Kapitel 4.2 und 5.2.2 vorgestellt und erläutert. Zur Nachbildung einer beidseitigen Elektrodenbeschichtung werden die erfolgreichsten Optimierungen der jeweiligen Einzellagenbeschichtung zu einer exemplarisch zusammengesetzten, beidseitigen Beschichtung kombiniert (s. Abbildung 8.43). Das dargestellte Höhenprofil in der oberen Hälfte des Diagramms entspricht der Stand-der-Technik-Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$ und einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1$. Das dargestellte Höhenprofil in der unteren Hälfte des Diagramms entspricht der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$, einer Bahngeschwindigkeit von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ und einem divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -3,9^\circ$. Für beide Beschichtungen wurde eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 156 \mu\text{m}$ gewählt. Die schwarze Linie bei einem y -Achsenabschnitt von $h_{wet} = 0$ stellt das Substrat exemplarisch dar.

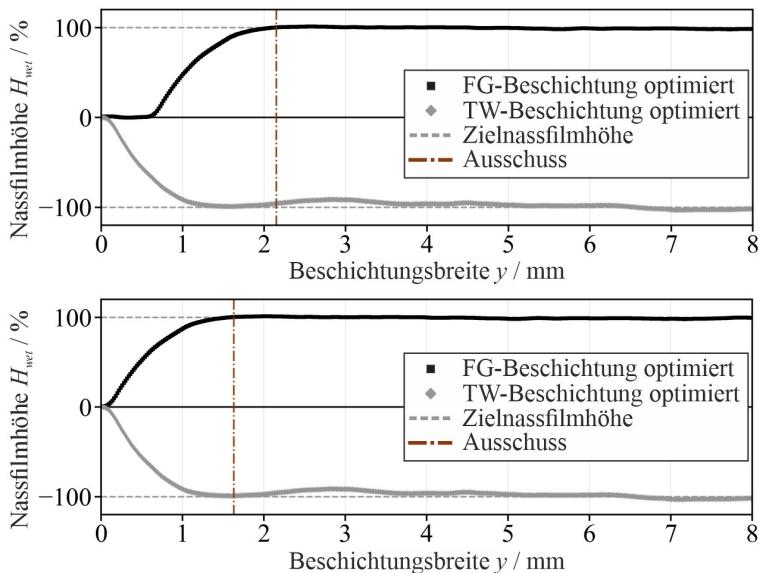


Abbildung 8.43: Exemplarische, aus den jeweiligen Einzelbeschichtungen der beiden Auftragsverfahren zusammengefügte, beidseitige Beschichtung zweier Standard-Technik-Beschichtungen der jeweiligen Auftragsmethode mit Optimierung (oben) und mit einer Anpassung der Austrittsbreite der Schlitzdüse (unten). Die Höhenprofile H_{wet} sind auf die jeweilige Zielnassfilmhöhe $h_{wet,soll}$ normiert (s. Gleichung (4.23)).

Analog zu den beiden in Abbildung 8.42 beschriebenen Beschichtungen ohne Optimierung sind die beiden optimierten Beschichtungen in Abbildung 8.43 (oben) bei gleicher Düsenaustrittsbreite von $b_{width} = 60$ mm unterschiedlich breit. Auch hierfür ist die Erklärung eine starke Verbreiterung des Randbereichs bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren. Die Düsenaustrittsbreite der beiden Beschichtungsmethoden muss aneinander angeglichen werden, um eine identische Beschichtungsbreite der jeweiligen Einzellagenbeschichtung zu gewährleisten. In Abbildung 8.43 (unten) sind Beschichtungen mit den gleichen Höhenprofilen und einer exemplarischen Verkleinerung der Düsenaustrittsbreite bei der Tensioned-Web-Beschichtung

um 1,09 mm auf $b_{width} = 58,91$ mm dargestellt. Die Verkleinerung entspricht der Halbierung der Differenz der Beschichtungsbreiten der beiden Auftragsverfahren für eine Düsenaustrittsbreite von $b_{width} = 60$ mm. Nach dieser Maßnahme würde der Ausschuss der exemplarisch zusammengesetzten, beidseitigen Beschichtung dem Ausschuss der Einzellagenbeschichtung im Fixed-Gap-Verfahren entsprechen, welcher in diesem Fall für den gesamten Prozessausschuss bestimend ist, da der Randbereich der Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren im Vergleich zu der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren mit $b_{scrap} = 1,63$ mm breiter ist. Dennoch ist die Steigung des Randbereichs der beiden Beschichtungen ähnlich groß (Fixed-Gap-Verfahren: $m_{edge} = 0,156 \text{ mm mm}^{-1}$, Tensioned-Web-Verfahren: $m_{edge} = 0,160 \text{ mm mm}^{-1}$).

In Abbildung 8.44 ist eine exemplarische, aus den jeweiligen Einzelbeschichtungen der beiden Auftragsverfahren zusammengefügte, beidseitige Beschichtung aus optimierten, ultrahochkapazitiven Beschichtungen dargestellt. Das dargestellte Höhenprofil in der oberen Hälfte des Diagramms entspricht der ultrahochkapazitiven Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$, einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 1$, einem konvergierenden Anstellwinkel von $\alpha = 1,5^\circ$ und einer optimierten Shim-Geometrie mit einer Fasenlänge von $l_s = 10 \text{ mm}$ und einer Fasenbreite von $b_s = 2 \text{ mm}$. Das dargestellte Höhenprofil in der unteren Hälfte des Diagramms entspricht der ultrahochkapazitiven Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 5 \text{ m min}^{-1}$, einer Bahnspannung von $T = 70,5 \text{ N m}^{-1}$ und einem divergierenden Anstellwinkel von $\alpha = -4,5^\circ$. Für beide Beschichtungen wurde eine Zielnassfilmhöhe von $h_{wet} = 365 \mu\text{m}$ gewählt. Die schwarze Linie bei einem y -Achsenabschnitt von $h_{wet} = 0$ stellt exemplarisch das Substrat dar.

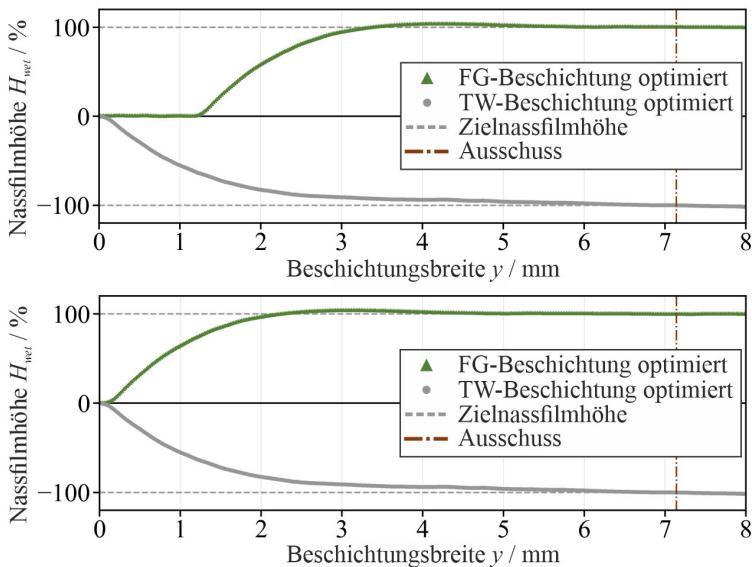


Abbildung 8.44: Exemplarische, aus den jeweiligen Einzelbeschichtungen der beiden Beschichtungsverfahren zusammengefügte, beidseitige Beschichtung zweier ultrahochkapazitiver Beschichtungen der jeweiligen Auftragsmethode mit Optimierung (oben) und mit einer Anpassung der Austrittsbreite der Schlitzdüse (unten). Die Höhenprofile H_{wet} sind auf die jeweilige Zielnassfilmhöhe $h_{wet,soll}$ normiert (s. Gleichung (4.23)).

Die beiden optimierten ultrahochkapazitiven Beschichtungen in Abbildung 8.43 (oben) sind bei gleicher Düsenaustrittsbreite von $b_{width} = 60$ mm unterschiedlich breit. Die Erklärung ist, wie zuvor beschrieben, eine starke Verbreiterung des Randbereichs bei der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren. Die Steigung des Randbereichs bei der Tensioned-Web-Beschichtung ist mit $m_{edge} = 0,170 \text{ mm mm}^{-1}$ im Vergleich zur Steigung des Randbereichs bei der Fixed-Gap-Beschichtung mit $m_{edge} = 0,282 \text{ mm mm}^{-1}$ deutlich flacher. Die Düsenaustrittsbreite der beiden Beschichtungsmethoden muss aneinander angeglichen werden, um die identische Beschichtungsbreite zu gewährleisten. In Abbildung 8.44 (unten) sind Beschichtungen mit gleichen

Höhenprofilen und einer exemplarischen Verkleinerung der Düsenaustrittsbreite der Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren um 1,17 mm auf $b_{width} = 58,83$ mm dargestellt. Die Verkleinerung entspricht der Halbierung der Differenz der Beschichtungsbreiten der beiden Auftragsverfahren für eine Düsenaustrittsbreite von $b_{width} = 60$ mm. Der Ausschuss der exemplarisch zusammengesetzten, beidseitigen Beschichtung würde dem Ausschuss der Einzellagenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren aufgrund der höheren Randbreite von $b_{scrap} = 7,14$ mm entsprechen. Der Prozessausschuss ist sehr hoch, obwohl der Ausschuss der Beschichtung im Fixed-Gap-Verfahren als Einzellage deutlich geringer wäre ($b_{scrap} = 4,47$ mm). Wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, war die Optimierung der Randgeometrie der ultrahochkapazitiven Beschichtung im Tensioned-Web-Verfahren durch den maximal möglichen, einstellbaren Anstellwinkel limitiert. Deshalb stellt die Tensioned-Web-Beschichtung in diesem Fall aufgrund der hohen Randbreite die Limitierung für den Prozessausschuss der exemplarischen zusammengesetzten, beidseitigen Beschichtung dar.

Für eine qualitativ hochwertige, ultrahochkapazitive Elektrodenbeschichtung muss die Schlitzdüsenbeschichtung im Tensioned-Web-Verfahren weiter optimiert werden. Neben dem Anstellwinkel ist eine Anpassung der Bahnnspannung und des Designs der Schlitzdüsenlippen denkbar. Die Möglichkeiten zur Anpassung der Bahnnspannung sind aufgrund des nachfolgenden Schwebetrockners jedoch eingeschränkt.^[30]

8.7 Beschichtung von Primer-Lagen⁷

In diesem Kapitel sind ergänzende Ergebnisse zu Kapitel 6.3 dargestellt.

In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass nach Erreichen des spezifischen Übergangsbereichs (abhängig von Viskosität und Beschichtungsspalte) die minimale Nassfilmhöhe gemäß dem ECW mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit zu sinken beginnt. Der Schnittpunkt des Low-Flow-Limit (LFL) aus der Berechnung des VCM und des ECW stellt den Übergangsbereich dar, ab dem die Trägheitskraft über die Kapillarkraft ($We \gg 1$) und über die viskose Kraft ($Re \gg 1$) dominiert. Zur Visualisierung dieses Effekts sind die Weberzahl, die Reynoldszahl und die Kapillarzahl in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit in Abbildung 8.45 beispielhaft dargestellt.

⁷ Teile der Ergebnisse sind bereits publiziert und werden in den folgenden Kapiteln mit weiterführenden Ergebnissen ergänzt und interpretiert:

S. Spiegel, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel (2024). High-speed slot-die coating of primer layers for Li-ion battery electrodes: model calculations and experimental validation of the extended coating window depending on coating speed, coating gap and viscosity. In: J Coat Technol Res. DOI: 10.1007/s11998-023-00877-1.

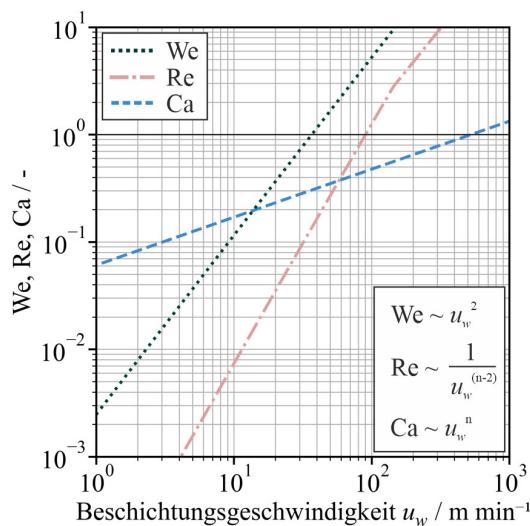


Abbildung 8.45 Exemplarische Darstellung der Weberzahl We , der Reynoldszahl Re und der Kapillarzahl Ca in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit u_w .

Die Steigungen der Weber- und der Reynoldszahl sind im Vergleich zur Kapillarzahl deutlich steiler. Im Bereich der Beschichtungsgeschwindigkeit von $30\text{--}100 \text{ m min}^{-1}$ übersteigen die Weber- und die Reynoldszahl den Wert 1, der den Übergang zur Dominanz der Trägheitskraft über die Kapillarkraft und die viskose Kraft indiziert.

8.7.1 Berechnung des Beschichtungsfensters eines newtonschen Primer-Modellfluides

Zur Validierung des Modells zur Berechnung der Beschichtungsfenster bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung wurde ein Gemisch aus deionisiertem Wasser und Polyvinylacetat (PVA Mowiol 4-88, Sigma Aldrich) mit einem Feststoffgehalt von $x_{FG} = 25\%$ als newtonsches Modellfluid (PNM) eingesetzt. Zur Einstellung der Oberflächenspannung wurde ein Tensid (Triton X-100,

Carl Roth GmbH + Co. KG) hinzugegeben. Bei der Verwendung des Tensids muss zudem ein Entschäumer (Surfynol® MD20, Evonik Industries AG eingesetzt werden. Zur besseren Visualisierung der Beschichtungsdefekte wurde dem Gemisch DSBB hinzugefügt. In Tabelle 8.5 ist die Zusammensetzung des PNM dargestellt.

Tabelle 8.5: Zusammensetzung des newtonschen Modellfluides PNM.

PNM	
PVA / wt-%	95,5
DSBB / wt-%	0,5
Triton / wt-%	4,0

Mit dieser Zusammensetzung ergab sich eine Viskosität von $\eta = 2,25 \text{ mPa s}$ und eine Oberflächenspannung von $\sigma = 30 \text{ mN m}^{-1}$ bei einer Dichte von $\rho = 1004,6 \text{ kg m}^{-3}$.

In Abbildung 8.46 sind die theoretischen Berechnungen des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des Low-Flow-Limit (LFL) gemäß dem VCM und des LFL im Extended Coating Window (ECW) bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 110 \mu\text{m}$ für das newtonscbe Modellfluid PNM dargestellt. Für diese Versuchsreihe wurde die Schlitzdüse LIB 150 (s. Kapitel 3.2.4) mit einer Schlitzweite von $l_{shim} = 100 \mu\text{m}$ eingesetzt. Das Beschichtungsfenster ist in entdimensionierter Form (links) und in dimensionsbehafteter Form (rechts) gezeigt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, die bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen können. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der berechneten Linie für das newtonscbe Modellfluid PNM transparent dargestellt.

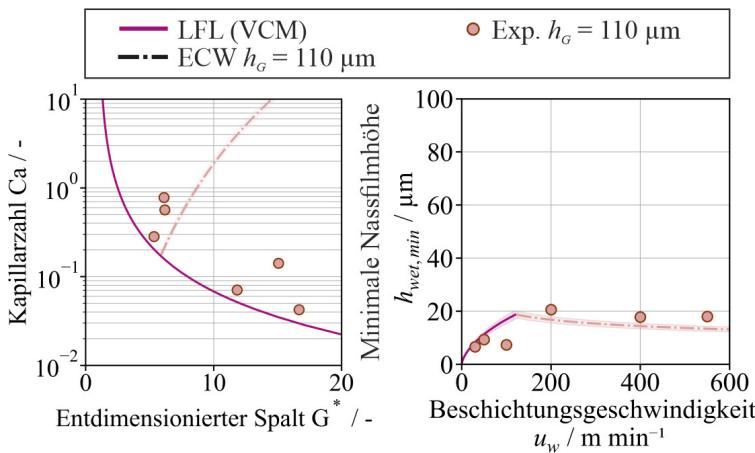


Abbildung 8.46: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für das newtonscche Modellfluid PNM bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 110 \mu\text{m}$.

Bis auf einen Ausreißerwert bei einem dimensionslosen Spalt von $G^* = 15$ bzw. einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 100 \text{ m min}^{-1}$ stimmen die experimentell ermittelten Daten der minimalen Nassfilmhöhe sehr gut mit der Berechnung des LFL (VCM) überein. Die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe im ECW unterschätzt die experimentell ermittelten Werte. Wie bereits in der Interpretation von Abbildung 6.7 erläutert, könnte ein zu hoher Druckverlust im Beschichtungsspalt bei niedrigen Einstellungen des Beschichtungsspalts ($h_G = 110 \mu\text{m}$) für die Abweichungen der Berechnung des ECW verantwortlich sein. In der Berechnung des ECW (s. Kapitel 6.2) wird der Druckverlust vernachlässigt.

8.7.2 Einfluss des Beschichtungsspalts

In Abbildung 8.47 sind die theoretischen Berechnungen des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW für drei Einstellungen des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$ für das Primer-Modellfluid PM2 dargestellt. Das Beschichtungsfenster ist in entdimensionierter Form (links) und in dimensionsbehafteter Form (rechts) gezeigt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, die bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen können. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der jeweils berechneten Linie für das Primer-Modellfluid PM2 transparent dargestellt.

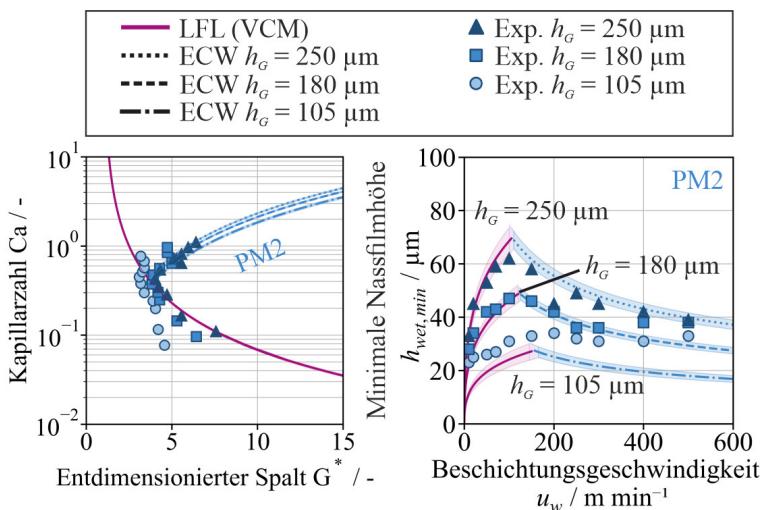


Abbildung 8.47: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($\text{Ca} = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{\text{wet}} = f(u_w)$, rechts) für das Primer-Modellfluid PM2 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$, $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 250 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).⁷

Bis auf die ermittelten Daten bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$ prognostiziert das Modell den Übergangsbereich sowie den Verlauf des LFL gemäß dem VCM und des LFL im ECW in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts und der Beschichtungsgeschwindigkeit mit sehr guter Genauigkeit. Für eine Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$ unterschätzt die jeweilige Berechnung für das LFL (VCM) und das LFL im ECW die experimentell ermittelten Werte. Ab einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 400 \text{ m min}^{-1}$ unterschätzt die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe im ECW ebenfalls die experimentell ermittelten Werte für eine Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$. Wie bereits in der Interpretation von Abbildung 6.7 erläutert, könnte ein zu hoher Druckverlust im Beschichtungsspalt bei niedrigen Einstellungen des Beschichtungsspalts ($h_G = 105 \mu\text{m}$) für die Abweichungen der Berechnung des LFL im ECW verantwortlich sein. In der Berechnung des ECW (s. Kapitel 6.2) wird der Druckverlust vernachlässigt. Aufgrund der geringen Einstellung des Beschichtungsspalts wird zudem vermutet, dass das für die Berechnung des LFL angewandte VCM ungültig wird (s. Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8) und die Berechnung die experimentell ermittelten Werte des LFL (VCM) nicht abbilden kann.

8.7.3 Einfluss der Viskosität

In Abbildung 8.48 sind die theoretischen Berechnungen des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW sowie die experimentell ermittelten Daten der minimalen Nassfilmhöhe für die Primer-Modellfluide PM1, PM2 und PM3 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (oben) und $h_G = 105 \mu\text{m}$ (unten) dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, die bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen können. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der jeweils berechneten Linie transparent dargestellt.

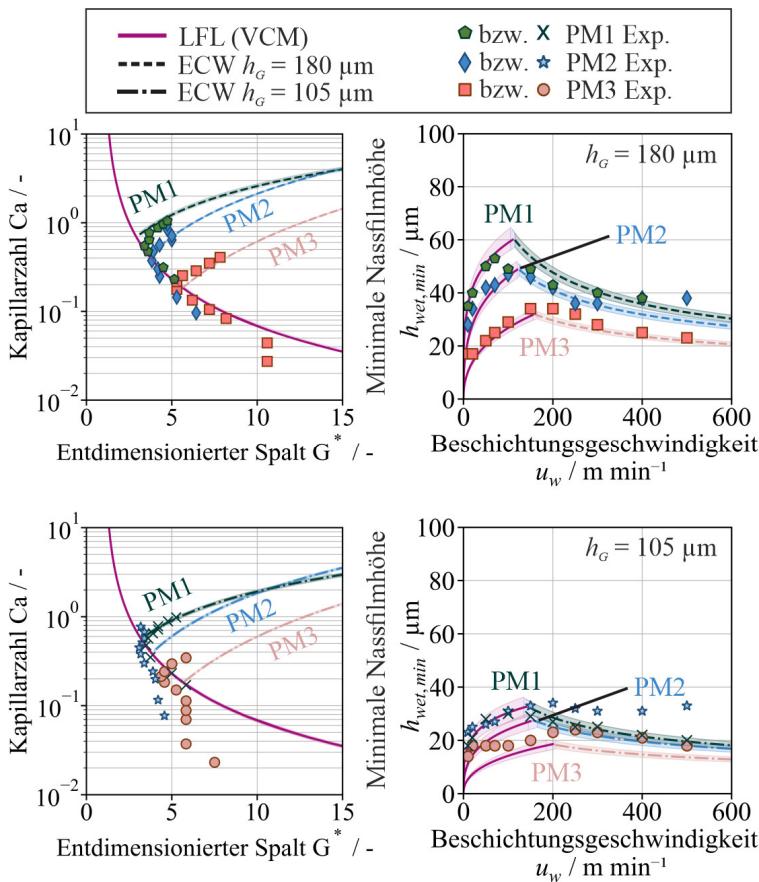


Abbildung 8.48: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für die Primer-Modellfluide PM1, PM2 und PM3 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ und $h_G = 105 \mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).⁷

Bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (Abbildung 8.48 oben) prognostiziert das Modell den Übergangsbereich sowie den Verlauf

des LFL (VCM) zum LFL im ECW in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts und der Beschichtungsgeschwindigkeit mit sehr guter Genauigkeit. Die experimentell ermittelten Daten der minimalen Nassfilmhöhe stimmen innerhalb der Fehlertoleranz von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ mit den Berechnungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW überein. Für das Primer-Modellfluid PM3 mit der vergleichbar niedrigsten Viskosität im betrachteten Scherratenbereich weicht die Berechnung des LFL gemäß dem VCM jedoch von den experimentell ermittelten Daten ab. Dies ist besonders gut in der ent-dimensionierten Darstellung des Beschichtungsfensters bei Werten des dimensionslosen Spalts von $G^* > 10$ zu erkennen. Für das Primer-Modellfluid PM2 weicht die Berechnung des ECW ab einer Beschichtungsgeschwindigkeit von $u_w = 400 \text{ m min}^{-1}$ von den experimentell ermittelten Daten ab (vgl. Abbildung 8.47). Bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$ (Abbildung 8.48 unten) weichen die Berechnungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW sowohl für das Primer-Modellfluid PM2 als auch für das Primer-Modellfluid PM3 deutlich von den experimentell ermittelten Daten ab. Die experimentellen Daten für das Primer-Modellfluid PM1 können hingegen mit sehr guter Genauigkeit durch die Berechnungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW abgebildet werden. Auch hier liegt nahe, dass, wie bereits in der Interpretation von Abbildung 6.7 erläutert, ein zu hoher Druckverlust im Beschichtungsspalt bei einer niedrigen Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$ für die Abweichungen der Berechnungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW verantwortlich ist. Dies wird zudem von der Tatsache belegt, dass die Abweichungen mit sinkendem Beschichtungsspalt zunehmen.

8.7.4 Einfluss der Oberflächenspannung

In Abbildung 8.49 sind die theoretischen Berechnungen des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW sowie die experimentell ermittelten Daten der minimalen Nassfilmhöhe für die Primer-Modellfluide PM3, PM4 und PM5 bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 180 \mu\text{m}$ (oben) und $h_G = 105 \mu\text{m}$ (unten) dargestellt. Zusätzlich sind die

Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10\mu\text{m}$ berücksichtigt, die bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen können. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der jeweils berechneten Linie transparent dargestellt.

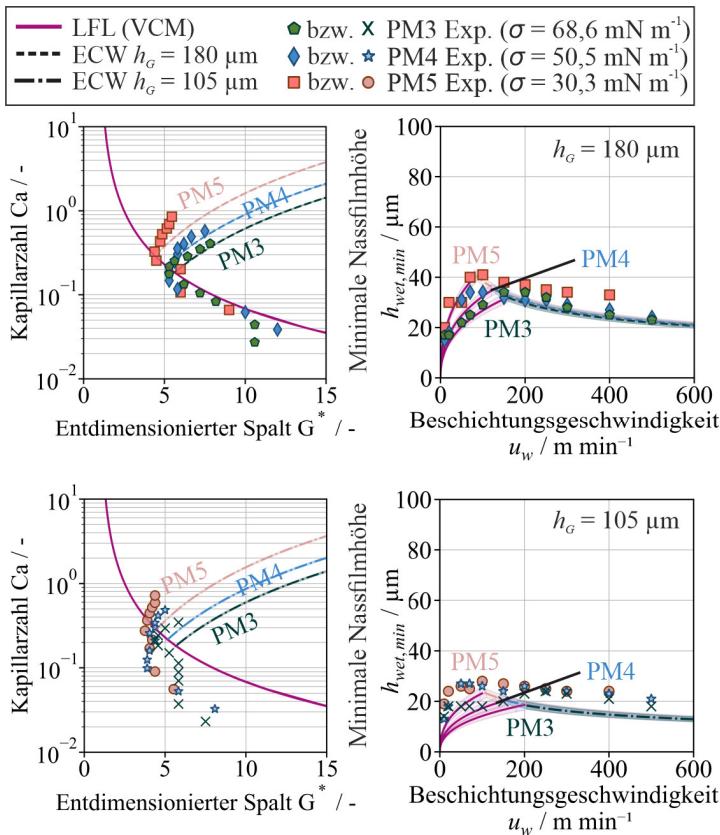


Abbildung 8.49: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($\text{Ca} = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für die Primer-Modellfluide PM3, PM4 und PM5 bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180\mu\text{m}$ und $h_G = 105\mu\text{m}$. Die Messdaten sind teilweise veröffentlicht (Spiegel et al., 2024).⁷

Bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 180 \mu\text{m}$ prognostiziert das Modell den Übergangsbereich vom LFL (VCM) zum LFL im ECW sowie den Verlauf der minimalen Nassfilmhöhe in Abhängigkeit des dimensionslosen Spalts und der Beschichtungsgeschwindigkeit mit sehr guter Genauigkeit. Für das Primer-Modellfluid PM5 mit der vergleichbar niedrigsten Oberflächenspannung weicht die Berechnung des LFL im ECW von den experimentell ermittelten Daten ab. Bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 105 \mu\text{m}$ weichen die Berechnungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW aufgrund der zuvor erläuterten Gründe von den experimentell ermittelten Daten ab. Unabhängig davon ist anhand der experimentellen Daten und der Berechnung die Unabhängigkeit der minimalen Nassfilmhöhe im ECW von der Oberflächenspannung zu erkennen. Wie bereits in der Interpretation von Abbildung 6.12 diskutiert, ist das Verhältnis der Trägheitskraft zur Oberflächenspannungskraft sehr groß ($\text{We} \gg 1$), wodurch der Einfluss der Oberflächenspannung im ECW vernachlässigbar ist. Dieses Verhalten konnte für die eingesetzten Primer-Modellfluide PM3-PM5 bei allen Einstellungen des Beschichtungsspalts nachgewiesen werden.

Für die weitere Validierung des Berechnungsmodells wurden die Prozessgrenzen des ECW bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung des Primer-Slurry P (s. Abbildung 3.3, Tabelle 3.10 und Tabelle 3.11) anhand aus der Literatur stammender Daten berechnet. In Abbildung 8.50 sind die theoretischen Berechnungen des Beschichtungsfensters mit den Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW sowie die experimentellen Daten der minimalen Nassfilmhöhe für das Primer-Realstoffsystem P bei einem Beschichtungsspalt von $h_G = 110 \mu\text{m}$ dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche für einen Fehler des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10 \mu\text{m}$ berücksichtigt, die bei der Referenzierung des Beschichtungsspalts entstehen können. Die Fehlerbereiche sind in der Farbe der berechneten Linien für das Primer-Slurry P transparent dargestellt.

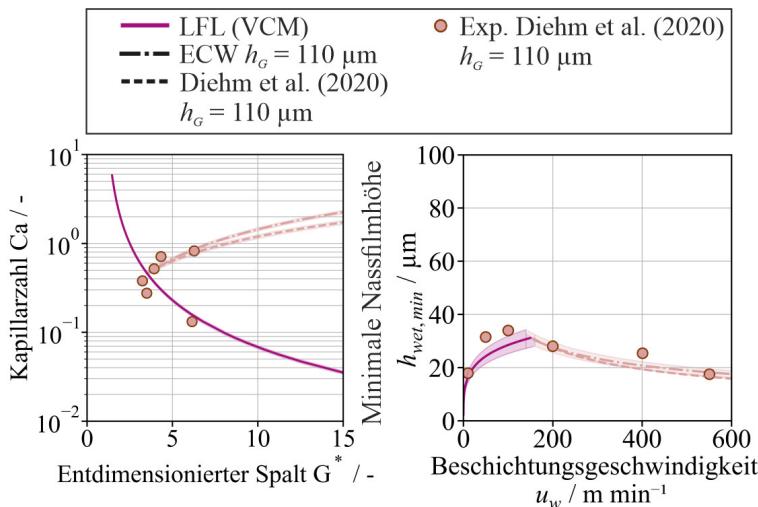


Abbildung 8.50: Berechnung und experimentelle Datenpunkte der Prozesslimitierungen des LFL (VCM) und des LFL im ECW in entdimensionierter Form ($Ca = f(G^*)$, links) und dimensionsbehafteter Form ($h_{wet} = f(u_w)$, rechts) für das Primer-Slurry P bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $h_G = 110 \mu\text{m}$. Die Daten für die Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe sowie für die experimentell ermittelte minimale Nassfilmhöhe für das Primer-Slurry P stammen aus der Publikation von Diehm et al.^[69]

Als Vergleich ist die Berechnung nach Diehm et al. (gestrichelte Linie) im Diagramm dargestellt. Diese berücksichtigt jedoch nicht die Abhängigkeit des LFL im ECW von der Viskosität und dem Beschichtungsspalt. Zur Berechnung der minimalen Nassfilmhöhe im ECW wurde in Gleichung (8.5) ein Proportionalitätsfaktor κ_{ecw} eingeführt.^[69] Dieser muss jedoch experimentell bestimmt werden.

$$h_{wet,min} = \kappa_{ecw} u_{web}^{-\frac{1}{2}} \quad (8.5)$$

mit $\kappa_{ecw} = 50 - 52,4 \mu\text{m} \sqrt{\text{m min}^{-1}}$ ^[45,69]

Die Daten aus der Literatur tragen zusätzlich zur Validierung des in dieser Arbeit entwickelten Modells bei. Der Übergang des LFL (VCM) zum LFL im ECW sowie der Verlauf des LFL (VCM) und des LFL im ECW können mit dem Modell und der angenommenen Fehlertoleranz bei einer Einstellung des Beschichtungsspalts von $\Delta h_G = \pm 10\mu\text{m}$ sehr gut abgebildet werden.

Publikationen

- **S. Spiegel**, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel (2024). *High-speed slot-die coating of primer layers for Li-ion battery electrodes: model calculations and experimental validation of the extended coating window depending on coating speed, coating gap and viscosity.* In: J Coat Technol Res 21, 493–505. DOI: 10.1007/s11998-023-00877-1.
- **S. Spiegel**, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel (2022b). *Optimization of Edge Quality in the Slot-Die Coating Process of High-Capacity Lithium-Ion Battery Electrodes.* In: Energy Technol. DOI: 10.1002/ente.202200684.
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel (2022a). *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-w.
- J. Klemens, D. Burger, L. Schneider, **S. Spiegel**, M. Müller, N. Bohn, W. Bauer, H. Ehrenberg, P. Scharfer, W. Schabel (2023). *Drying of Compact and Porous NCM Cathode Electrodes in Different Multilayer Architecture – Influence of Layer Configuration and Drying Rate on Electrode Properties.* In: Energy Technol. DOI: 10.1002/ente202300267.
- A. Altvater, T. Heckmann, J. C. Eser, **S. Spiegel**, P. Scharfer, W. Schabel (2022). *(Near-) Infrared Drying of Lithium-Ion Battery Electrodes: Influence of Energy Input on Process Speed and Electrode Adhesion.* In: Energy Technol. 2200785. DOI: 10.1002/ente.202200785.

- A. Hoffmann, **S. Spiegel**, T. Heckmann, P. Scharfer, W. Schabel (2022). *CFD model of slot die coating for lithium-ion battery electrodes in 2D and 3D with load balanced dynamic mesh refinement enabled with a local-slip boundary condition in OpenFOAM*. In: J Coat Technol Res. DOI: 10.1007/s11998-022-00660-8.
- J. Ruhland, T. Storz, F. Kößler, A. Ebel, J. Sawodny, J. Hillenbrand, P. Gönninger, L. Overbeck, G. Lanza, M. Hagen, J. Tübke, J. Gandert, S. Paarmann, T. Wetzel, J. Mohacs, A. Altvater, **S. Spiegel**, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel, K. Nowoseltschenko, P. Müller-Welt, K. Bause, A. Albers, D. Schall, T. Grün, M. Hiller, A. Schmidt, A. Weber, L. de Biasi, H. Ehrenberg, J. Fleischer (2022). *Development of a Parallel Product-Production Co-design for an Agile Battery Cell Production System*. In: A.-L. Andersen et al. Towards Sustainable Customization: Bridging Smart Products and Manufacturing Systems. CARV MCPC 2021 2021. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-030-90700-6_10.
- 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. 8, 202000259. DOI: 10.1002/ente.202000259.
- 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.

Konferenzbeiträge

- **S. Spiegel**, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel: *Simultaneous double-sided coating of Li-ion battery electrodes: Investigation of edge formation for conventional and tensioned-web slot die coating (Vortrag)*, 21st International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), Minneapolis, USA, 2022
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Hoffmann, P. Scharfer, W. Schabel: *Simultaneous double-sided coating of Li-ion battery electrodes: simulation and experimental studies (Poster)*, 21st International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), Minneapolis, USA, 2022
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Hoffmann, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel: *Recent Advances in Battery-Electrode Coating and Experimental and Simulative Edge Formation Aspects (Poster)*, Batterieforum Deutschland, virtuelle Veranstaltung, 2022
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Optimization of edge quality in the coating of Li-ion-battery electrodes (Poster + Vortrag)*, International Battery Production Conference (IBPC), Braunschweig, 2021
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Study of Edge Formation during Slot Die Coating of Li-Ion Battery Electrodes (Vortrag)*, 14th European Coating Symposium (ECS), Brüssel, Belgien, 2021
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Development and investigation of a simultaneous double-sided coating process (Poster)*, 13th Advanced Battery Power, virtuelle Veranstaltung, 2021

- **S. Spiegel**, T. Heckmann, J. Klemens, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Recent Advances in Battery-Electrode Coating and Edge Formation (Poster)*, Batterieforum Deutschland, virtuelle Veranstaltung, 2021
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, C. Wachsmann, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Edge Formation during the Coating Process of Li-Ion Battery Electrodes (Poster)*, International Battery Production Conference (IBPC), virtuelle Veranstaltung, 2020
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, C. Wachsmann, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Investigation of edge formation during the coating process of li-ion battery electrodes (Vortrag)*, 20th International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), virtuelle Veranstaltung, 2020
- T. Heckmann, **S. Spiegel**, C. Wachsmann, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Modeling of Edge Formation during the Slot-Die Coating of Lithium-Ion Battery Electrodes Based on CFD-Simulations (Poster)*, 20th International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), virtuelle Veranstaltung, 2020
- **S. Spiegel**, A. Altvater, P. Scharfer, W. Schabel: *Investigations of Format-Flexible Coating Processes with Quality Impact on Electrodes (Poster)*, International Battery Production Conference (IBPC), Braunschweig, 2019
- **S. Spiegel**, A. Altvater, J. Klemens, P. Scharfer, W. Schabel: *SmartBatteryMaker—Development of a Flexible Coating and Drying Process (Poster)*, 13th European Coating Symposium (ECS), Heidelberg, 2019
- R. Diehm, **S. Spiegel**, H. Weinmann, T. Storz, P. Scharfer, W. Schabel: *Developing Technology for Tomorrow—Intermittent Coating (Messestand)*, Battery China, Peking, China, 2019

- **S. Spiegel**, R. Diehm, J. Kumberg, P. Scharfer, W. Schabel: *Double-Sided Coating and Drying of Lithium-Ion-Battery-Electrodes* (**Vortrag**), DAAD Research Exchange Germany/Taiwan, Taipei, Taiwan, 2019
- **S. Spiegel**, R. Diehm, J. Kumberg, P. Scharfer, W. Schabel: *Mechanical Properties of High Capacity Electrodes for Lithium-Ion-Batteries* (**Poster**), 19th International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), Long Beach, USA, 2018
- **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, Merseburg, 2018

Vortragseinladungen

- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Simultaneous double-sided Coating of LiB Electrodes* (**Vortrag**), 6th Thin Film Technology Forum, virtuelle Veranstaltung, 2022
- **S. Spiegel**, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *High-speed slot-die coating and extended coating window* (**Vortrag**), 13th Short Course of Coating and Drying of Thin Films, virtuelle Veranstaltung, 2022
- **S. Spiegel**, T. Heckmann, A. Altvater, R. Diehm, P. Scharfer, W. Schabel: *Simultaneous double-sided Coating of LiB Electrodes* (**Vortrag**), 5th Thin Film Technology Forum, virtuelle Veranstaltung, 2022

Betreute studentische Arbeiten

Hauptbetreuung:

- David Backes: *Untersuchung der Strukturoptimierung und der Beschichtungsstabilität von mehrlagigen Elektroden für Li-Ionen-Batterien* (2022, Masterarbeit)
- Moritz Böhme: *Untersuchung der Prozessstabilität der Tensioned-Web-Schlitzgussbeschichtung von Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden* (2021, Bachelorarbeit)
- Wenhan Deng: *Untersuchung der Schlitzgussbeschichtung von simultanen Multilagen für Lithium-Ionen-Batterien* (2021, Masterarbeit)
- Alexander Hoffmann: *Simulation des Nassfilmhöhenprofils bei der Schlitzgussbeschichtung von Li-Ionen-Batterieelektroden* (2021, Masterarbeit)
- Christian Wachsmann: *Weiterentwicklung eines theoretischen Modells zur Beschreibung der Randbereiche bei der Schlitzgussbeschichtung* (2020, Masterarbeit)
- Thomas Seimen: *Entwicklung und Validierung eines theoretischen Modells zur Beschreibung der Randbereiche bei der Schlitzgussbeschichtung* (2020, Masterarbeit)
- Caterina Peither: *Analyse des Stabilitäts- und Benetzungsverhaltens im Beschichtungsspalt bei Schlitzdüsenbeschichtung niederviskoser Fluide für Biosensoranwendungen* (2019, Bachelorarbeit)

- Lukas Hilpert: *Experimentelle Untersuchung zum Einfluss des Bindersystems auf die mechanischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Batterie Elektroden* (2018, Bachelorarbeit)

Zweitbetreuung:

- Özge Karaağac: *Untersuchung des Einflusses von rheologischen Fluideigenschaften auf die Prozessstabilität von simultanen Mehrlagenbeschichtungen (für Li-Ionen-Batterie-Elektroden)* (2022, Bachelorarbeit)
- Lucas Schmid: *Erweiterung und Optimierung einer Versuchsanlage zur Herstellung von Elektrodeneinzelschichten* (2021, Bachelorarbeit)
- Thomas Renaldy: *Produktqualität bei der Trocknung zweiseitiger Elektrodenbeschichtungen für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien* (2019, Bachelorarbeit)
- Joshua Möhrmann: *Evaluierung der Anforderungen partikulärer Siebdrucktinten flüssigprozessierter TEGs* (2018, Masterarbeit)
- Nils Joachim Müller: *Entwicklung und Validierung eines theoretischen Modells zur Beschreibung des Benetzungsverhaltens der Düsenlippen bei streifiger Schlitzgussbeschichtung* (2018, Masterarbeit)
- Tobias Wirsching: *Untersuchung zum Sorptionsgleichgewicht und Stofftransport von Wasser in porösen Strukturen für Li-Ionen-Batterien* (2018, Masterarbeit)

