

coating

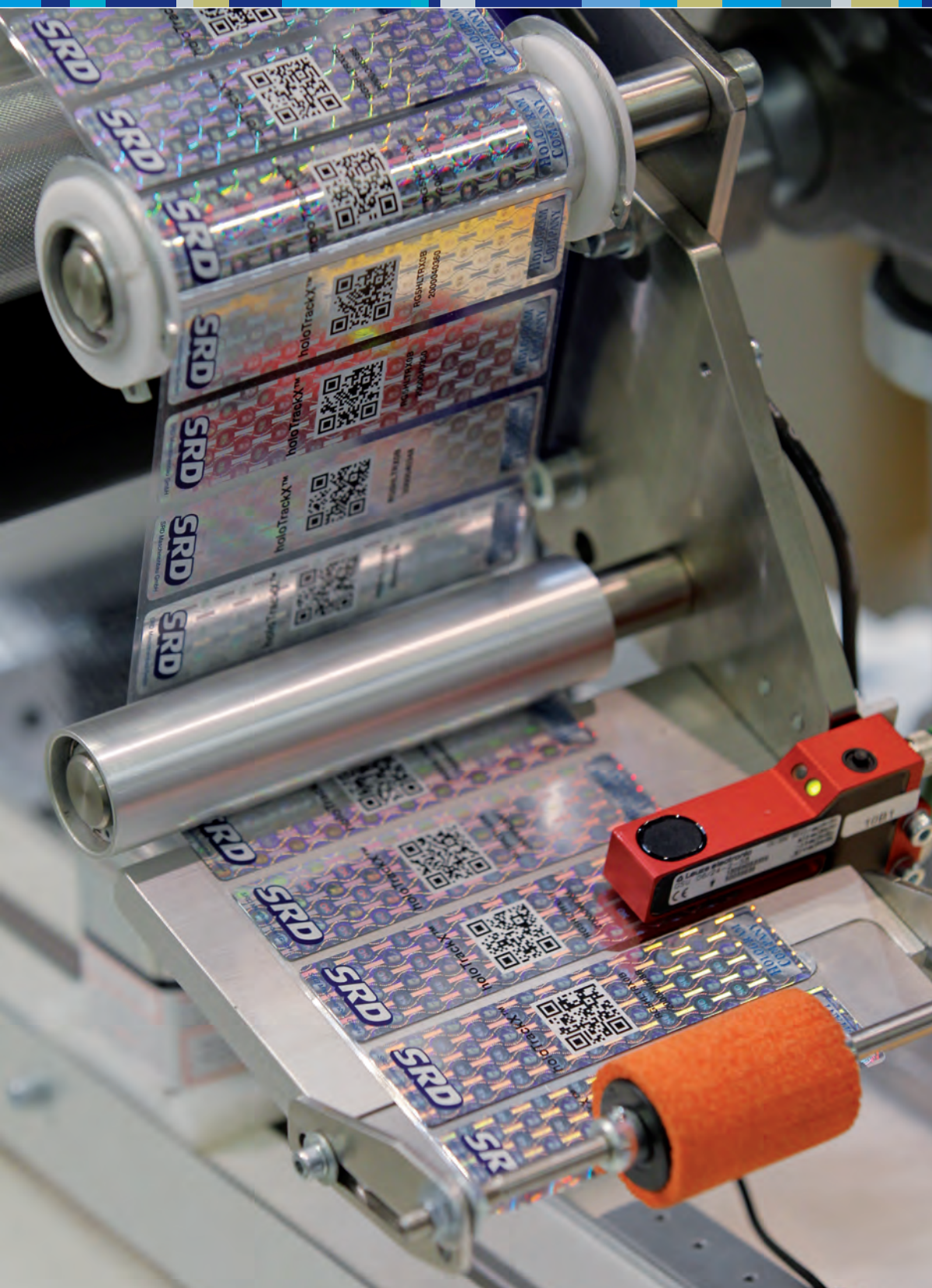
International

Anlagen und Verfahren zur Beschichtung und Veredelung

Machinery and Processing for Coating and Converting

Sonderdruck aus 9-2015

www.coating.ch



GEDRUCKTE ELEKTRONIK PRINTED ELECTRONICS

- ▶ Flexibilität in der Anwendung von intermittierenden Beschichtungsverfahren
- ▶ Flexibility in intermittent coating process applications

Flexibilität in der Anwendung von intermittierenden Beschichtungsverfahren

Flexibility in intermittent coating process applications

Von Andrea Glawe, KROENERT GmbH & Co KG und Harald Doell, TSE Troller
Andrea Glawe, KROENERT GmbH & Co KG and Harald Doell, TSE Troller

AUSGANGSSITUATION. Für die Anwendung im Bereich der Elektromobilität nehmen die Qualitätsanforderungen an Batterieelektroden zu. Für eine optimale Einstellung der Energiedichte werden die mit den Elektrodenmaterialien beschichteten Metallfolien kalandriert, d.h. die Elektrodenschicht auf der Metallfolie kompaktiert. Um einen optimalen Kalandrierprozess zu gewährleisten, wird eine beschichtungsfreie Zone zwischen den beschichteten Elektroden benötigt. Diese beschichtungsfreie Zone dient dem Ausgleich der Spannungen, die entstehen, wenn die meist sehr dicke Beschichtung auf den Metallfolien verdichtet wird. Dort, wo das Substrat beschichtet ist verhält es sich anders, als im unbeschichteten Bereich. Im Randbereich fängt die Metallfolie an Falten zu bilden und kann damit nicht mehr als elektrische Ableitungsfähne dienen. Die Ableitungsfähnen werden im Bereich der beschichtungsfreien Bereiche in Längsrichtung integriert. Schlussfolgernd aus den Anforderungen der Elektrodenhersteller nach beschichtungsfreien Zonen beschäftigen sich viele Beschichtungsanlagenbauer mit intermittierenden Beschichtungsverfahren. In Abbildung 1 ist ein Versuch zur intermittierenden Beschichtung im KROENERT Technology Center dargestellt.

Es wird eine intermittierende Beschichtung gefordert, um die Batterieelektroden in Längsrichtung dem geometrischen Maß der Batterie anzupassen. Für gewickelte Zellen entspricht die Länge der Intermittierung der Länge der gewickelten Elektrode. Mit den nachfolgenden Informationen wird eine patentierte Düsenteknologie der Firma KROENERT vorgestellt, welche auch bereits für die Applikation von Klebstoffen genutzt wird.

1. BESCHREIBUNG DER TECHNOLOGIE DER INTERMITTIERENDEN BESCHICHTUNGSDÜSE

Generell ist die Schlitzdüsenteknologie charakterisiert durch:

- Kapillar- und Druckkräfte, die zwischen Düse und Substrat wirken
- Keine überschüssigen Beschichtungsmedien im System notwendig, wie z.B. beim Walzenauftrag wo eine Befüllung der Walze aus einem Bad notwendig ist

STATEMENT OF THE SITUATION. Applications in the field of electric mobility are increasing battery electrode quality requirements. For optimal energy density setting, the metal foils coated with the electrode materials are calendered, i.e. the electrode layer is compacted onto the metal foil. In order to guarantee optimal calendering conditions, a coating-free zone between the coated electrodes is essential. This coating-free zone serves to balance out the stresses, which occur when normally very thick coating is compacted onto metal foil. The coated and uncoated areas of the substrate behave very differently. In the peripheral areas, the metal foil begins to wrinkle and is no longer able to function as a current arrester. The needed current arresters are arranged in the longitudinal direction in the coating-free zones. Due to the demands of electrode manufacturers for coating-free zones, many coating unit manufacturers are currently developing intermittent coating processes. Figure 1 shows an intermittent coating test being carried out at the KROENERT Technology Centre.

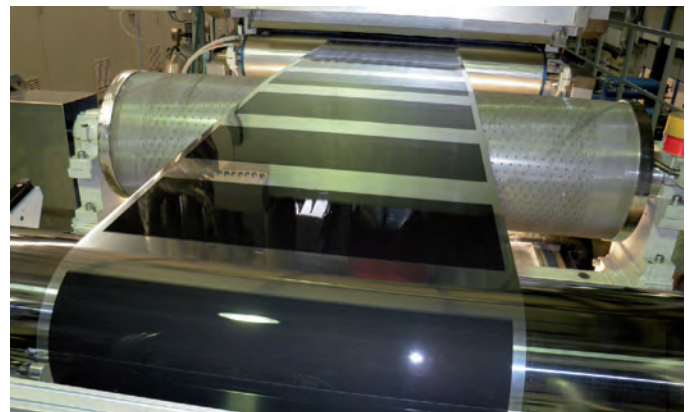


Abb. 1: Intermittierende Applikationstechnologie für die Herstellung einer Batterieelektrode

Fig. 1: Intermittent application technology for battery electrode manufacturing

An intermittent coating is also required, in order to adjust the battery electrodes in the longitudinal direction to the geometric size of

- Geschlossenes System und damit keine Verdampfung von Lösungsmitteln, keine Verunreinigung und keine Schaumbildung
- Breite Anwendung in Geschwindigkeit und Arbeitsbreite möglich.
- Möglichkeit zum Einsatz von chemisch reaktiven Materialien
- Option zur simultanen, mehrlagigen Beschichtung

Die Kontinuität im Beschichtungsgewicht in Maschinenrichtung wird dabei durch die Zuführung des Beschichtungsmediums zur Düse sowie den Bahntransport definiert. Die Genauigkeit der Beschichtung wiederum wird definiert durch:

- Die interne Auslegung der Düse
- Die Qualität der Schlitzflächen als auch der Düsenlippen
- Die Positioniergenauigkeit der Düse zur Walze
- Die Rundlaufgenauigkeit der Gegenwalze zur Düse
- Die Qualität des Substrates
- Die Präzision der Beschichtungsanlage mit Hinblick auf das Handling des Substrates (konstante Zugspannung, präzise Seitenkantensteuerung)

Weiterhin bietet eine Schlitzdüse eine hohe Variabilität in der Anwendung. Es ist möglich, einen geschlossenen Beschichtungsfilm zu übertragen, in Querrichtung zu intermittieren, Streifen in Längsrichtung zu erzeugen und in Kombination aus Intermittierung und Längsstreifen Vierecke zu applizieren.

In Zusammenarbeit mit der Firma TSE Troller wurde von KROENERT eine intermittierende Beschichtungsdüse entwickelt mit deren Einsatz es möglich ist, geometrisch genaue Vierecke entsprechend der geforderten Elektroden dimension und -präzision für Batterieelektroden herzustellen.

Die Idee der gemeinsamen Entwicklung war es, nicht durch ein externes Vorschaltventil einen Start und Stopp der Beschichtung zu realisieren, sondern durch eine Unterbrechung des Beschichtungsmediums in der Düse selbst. Dies hat den Vorteil, dass der Weg von Position der Intermittierung bis zum Übertrag auf das Substrat sehr kurz ist und damit viskoelastische Medien, wie z.B. Batterieslurries, weniger stark beansprucht werden. Weiterhin wird dadurch das Beschichtungsmedium auch nicht durch enge Wege wie z.B. in einem Ventil gelenkt.

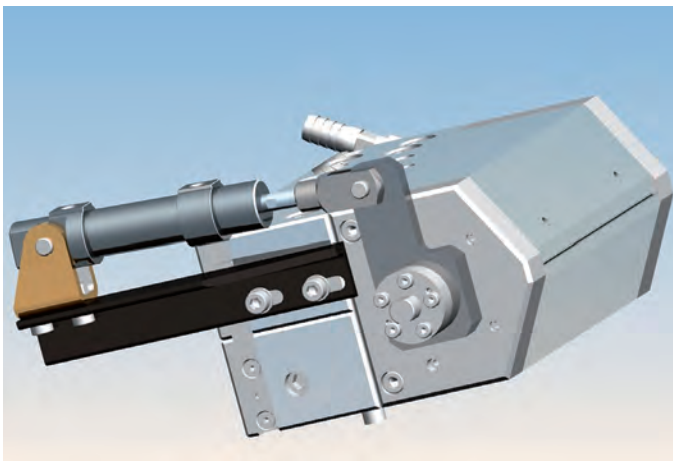


Abb.3: 3D-Zeichnung zum Funktionsprinzip der Drehstabdüse
Fig.3: 3D diagram of torsion bar die working principles

the battery. In spirally wound cells, the intermittence length corresponds to the length of the spirally wound electrode. The following information applies to a KROENERT patented die technology that has already successfully been used for the application of adhesives.

1. DESCRIPTION OF THE INTERMITTENT COATING DIE TECHNOLOGY

Slotted die technology is generally characterised by:

- capillary and pressure forces acting between the die and the substrate
- no excess coating media being required in the system (as is the case, for example, with roller applications, in which the roller must be filled from a bath)
- the system being closed and therefore not affected by solvent evaporation, contamination or foaming
- a wide range of applications in respect of speed and operating width
- options for chemically-reactive materials to be used
- options for simultaneous, multi-layer coating

Coating weight continuity in the machine direction is a function of web velocity and the conditions under which the coating medium is fed to the die. Coating precision is in turn defined by:

- the internal design of the die
- the quality of the slot surfaces and the lips of the die
- the positional accuracy of the die to the drum
- the concentricity of the counter roller to the die
- the quality of the substrate
- the accuracy of the coating unit in respect of substrate handling (constant tension, edge control)

Slot dies also offer a high level of application flexibility. It is possible to apply closed coating films, to coat intermittently in the transverse direction, to create strips in the longitudinal direction and to create combination squares with both longitudinal strips and transverse intermittence.

Together with TSE Troller, KROENERT has developed an intermittent coating die able to create geometrically accurate squares corresponding to the required electrode dimensions and precision.

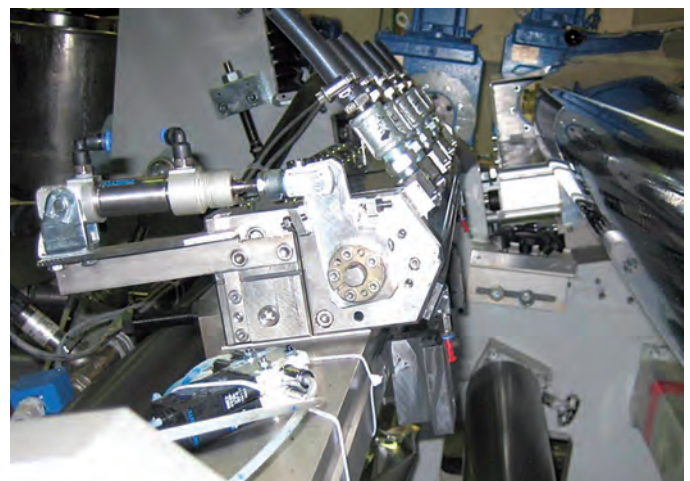


Abb.2: Einbausituation der intermittierenden Beschichtungsdüse bei Versuchen im Technology Center der Firma KROENERT in Hamburg

Fig.2: Positioning of the intermittent coating die in tests carried out at the KROENERT Technology Centre in Hamburg

Die Intermittierung wird erreicht durch eine im Zentrum der Düse vor dem zweiten Verteilerkanal angeordneten, geschlitzten Drehachse. Diese Achse wird oszillierend bewegt und verschließt und öffnet damit alternierend den Fluss des Beschichtungsmediums durch die Düse. Die Düse wird bei KROENERT und TSE Troller mit der Bezeichnung «Drehstabdüse» geführt.

Durch eine oszillierende Bewegung des Drehstabs in der Düse ist es möglich, die Beschichtung präzise zu starten und zu stoppen. Diese Bewegung kann angepasst an die Geschwindigkeit der Beschichtungsanlage variabel verändert werden. Sobald die Düse geschlossen ist, fließt das Beschichtungsmedium in einem Bypass zurück in den Vorratsbehälter des Beschichtungsrohstoffs. Damit ist gegeben, dass die meist scherverdünnenden Batteriepasten immer in Bewegung sind und eine konstante Viskosität erreicht werden kann. Weiterhin sind die Druckverhältnisse in der Düse immer gleich.

Durch die Optimierung der internen Verteilgeometrie und hochpräzise Schlitzflächen wird eine sehr gute Querverteilung für einen breiten Anwendungsbereich erreicht, die zu einer höheren Energiedichte innerhalb der fertigen Batteriezelle führt. Auch wird durch die Auslegung sichergestellt, dass sich die Verteilkanäle im Betrieb nicht mit Partikeln aus der Batterieslurry zusetzen, was dann Störungen im Produktionsprozess zur Folge hätte.

2. VERSUCHE ZUM AUSTESTEN DER DÜSE. Zur Veranschaulichung von Versuchsergebnissen der intermittierenden Beschichtung sind einige Bilder von Versuchen zusammenfassend dargestellt. Ergebnisse aus Versuchen ergaben einen sehr sauberen Auftrag, eine hohe Kantengenauigkeit und eine präzise Reproduzierbarkeit der Herstellung der Elektroden.

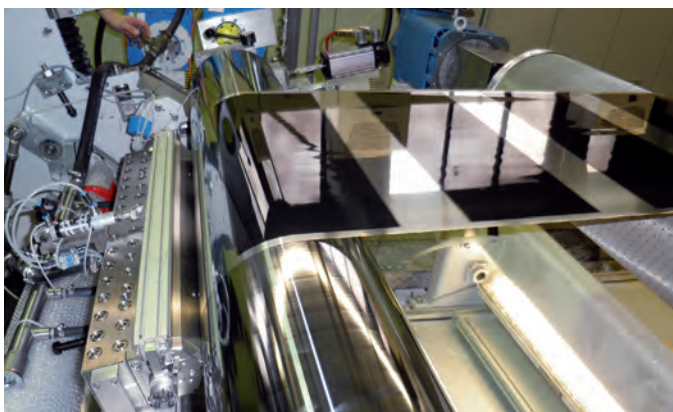


Abb. 4: Versuche im Technology Center der Firma KROENERT
Fig. 4: Coating trials at the KROENERT Technology Centre

Es wurden Messreihen realisiert mit einem Oberflächenprofilscanner. Dabei wurde ein Optisches Profilometer eingesetzt, welches das Prinzip der chromatischen Abstandsmessung nutzt. Das Licht einer Hochleistungs-LED wird bei diesem Messverfahren mit einem Messkopf mit stark wellenlängenabhängiger Brennweite auf die Oberfläche fokussiert. Das Spektrum des an der Oberfläche gestreuten Lichtes zeigt einen charakteristischen Peak auf, aus dessen Wellenlänge die Höhe auf der Probe bestimmt wird [Informationsquelle: Firmenprospekt der Firma FRT]. Das ermittelte Höhenprofil kann dann softwareseitig in 2 und 3 D Bildern dargestellt werden.

The idea of joint development was not to control stopping and starting of the coating process by means of an external upstream valve, but to interrupt the flow of the coating medium in the die. This has the advantage of making the route from the point of intermittence to the substrate transfer point very short, thereby reducing the stresses on visco-elastic media, such as battery slurry. It also means there is no need to direct the coating medium through narrow channels, such as those commonly found in valves.

Intermittence is achieved by means of a slotted shaft in the centre of the die, positioned in front of the second distribution channel. This shaft has an oscillatory motion, opening and closing to alternate the flow of the coating medium through the die. The die is referred to by KROENERT and TSE Troller as the «torsion bar die».

The oscillating motion of the torsion bar in the die allows the coating process to be accurately started and stopped. This motion can be variably adjusted to the speed of the coating unit. As soon as the die has closed, the coating medium returns via a bypass circuit to the coating material storage container. This means that the mostly shear-thinning battery pastes are continually in motion and constant viscosity can therefore be achieved. Furthermore, the pressure ratios in the die are always the same.

Very good transverse distribution suiting a wide range of applications is obtained by optimising internal distribution geometry and ensuring high slot surface accuracy. This results in higher energy density within the finished battery cell. The layout also ensures that, when in operation, the distribution channels are not clogged by particles from the battery slurry, as this can lead to malfunctions in the production process.

2. DIE DEBUGGING TRIALS. A few photographs of the trials are included to elucidate the intermittent coating test results. The trials resulted in very clean application, high edge accuracy and precise electrode manufacturing reproducibility.

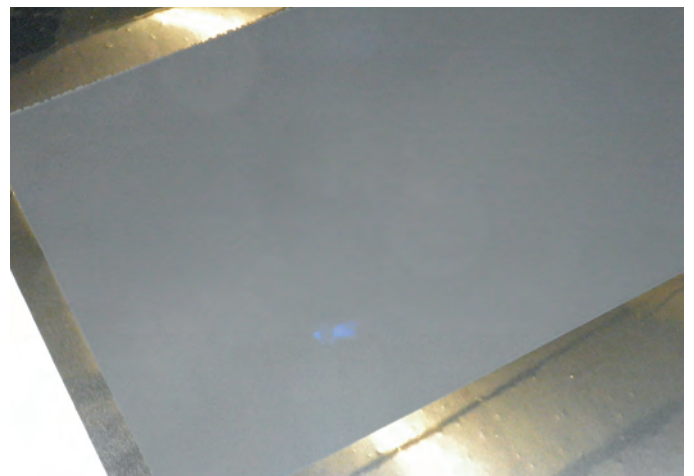


Abb. 5: Kantenbeschaffenheit einer sehr geraden Beschichtungskante
Fig. 5: Edge quality – a very straight coating edge

A series of measurements was taken using a surface profile scanner. An optical profilometer employing the chromatic distance measuring principle was used. The technique involves focusing the light from a high-power LED onto the surface of a detector

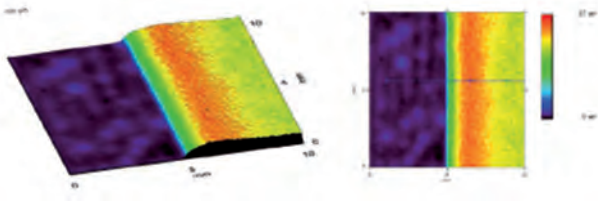


Abb. 6: Messergebnisse zur Ermittlung der Oberflächentopografie

Fig.6: Surface topography investigation results

Aus den Messergebnissen in Abbildung 6 ist ersichtlich, dass nur eine leichte Erhöhung der Startkante bei Freischaltung des Massesflusses aus der Düse zu verzeichnen war. Das Längsprofil der Beschichtung kann über die Auftragsmenge beeinflusst werden. Konstante Verhältnisse bei der Zufuhr der Beschichtungslösung zur Düse vorausgesetzt, bleibt auch das Längsprofil konstant.

Bei geänderter Bahngeschwindigkeit ändert sich natürlich auch der Volumenstrom durch die Düse. Die geänderten Scherraten bewirken geänderte Viskositäten, die beachtet werden müssen, damit nicht allzu unterschiedliche Ausströmprofile erzeugt werden.

3. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK. Eine optimale Verarbeitung einer Batteriebeschichtungsmasse hängt von vielen Faktoren ab. Schon kleinste Änderungen in der Zusammensetzung der Masse, dem Feststoffgehalt als auch der Dauer der Lagerung vor der Verarbeitung können zu einer gravierenden Änderung des Verarbeitungsverhaltens führen. Zielstellung bei der Entwicklung von neuen Beschichtungsverfahren und -technologien sollte es aus dieser Sicht immer sein, die beeinflussenden Faktoren resultierend aus der Verfahrenstechnologie möglichst gering zu halten. Die Beschichtungstechnologie kann entsprechend der Anforderungen des Marktes bei der Herstellung von Batterieelektroden in höchster Genauigkeit für den Einsatz in der Elektromobilität mit optimalen Ergebnissen aufwarten. Mittlerweile konnte die intermittierende Düse bereits für andere Anwendungen erfolgreich ausgetestet werden. Versuche zur Klebstoffapplikation wurden durchgeführt als auch zur Beschichtung von PEDOT-PSS. Klebstoffe konnten optimal übertragen werden. Die Querstreifen wurden präzise ohne Ziehen von Fäden, wie bei Klebstoff theoretisch zu erwarten, appliziert. Bei ersten Versuchen mit PEDOT-PSS wurden die Grenzen des Systems dargestellt hinsichtlich der Viskosität. Es konnte kein Abriss der Beschichtung beim Schließen der Düse erreicht werden. Es wird angenommen, dass insbesondere die Dominanz der Oberflächenspannung problematisch ist, die verhindert, dass der Meniskus nach der Düse abreißt. Es müsste möglich sein, den Flüssigkeitsfilm in den Schlitz zurückziehen zu können. Eine hinreichend hohe Viskosität ist damit Voraussetzung für einen optimalen Einsatz der Drehstabdüse. Weitere Entwicklungen mit führenden Deutschen Forschungsinstituten werden derzeit realisiert. ↩

KROENERT GmbH & Co KG,
D-22761 Hamburg, Germany
www.kroenert.de
TSE Troller AG, CH-4853 Murgenthal
www.tse-coating.ch

head with heavily wavelength-dependent focal length. The spectrum of the light dispersed at the surface has a characteristic peak, the wavelength of which allows the height on the sample to be determined [information source: FRT company brochures]. The calculated height profile can then be depicted by software as 2D and 3D images.

It can be seen from the results in Figure 6, that only marginal elevation of the starting edge was detectable on releasing the fluid mass from the die. The longitudinal profile of the coating can be affected by the quantity applied. Provided the ratios are kept constant when feeding the coating solution to the die, the longitudinal profile will also remain constant.

Alterations in web velocity naturally result in corresponding changes to the volume flow rate through the die. Altered shear rates bring about changes in viscosity. This must not be overlooked, as it can lead to the creation of very different outlet profiles.

3. SUMMARY AND OUTLOOK. The optimal processing of battery coating media is dependent on many factors. Even minor alterations to the composition of the medium – changes in solid content, or even the lengthening of storage periods prior to application – can result in major differences in processing behaviour. From this perspective, the aim when developing new coating procedures and technologies should always be to minimise the factors influencing the process. The coating technology is able to deliver the highest levels of precision required by battery electrode manufacturers supplying the electric mobility market and ensures optimal results. Intermittent dies are already being trialled successfully for other applications. Tests on adhesives and PEDOT: PSS coatings have also been carried out. Adhesives were found to be an optimal application. Transverse strips could be applied precisely, with none of the stringing normally associated with adhesives. The first tests on PEDOT: PSS coatings were undertaken. They established the system limits in respect of viscosity. No tearing of the coating took place when closing the die. It is assumed, that especially the dominance of surface tension would be problematic and would prevent the meniscus breaking off behind the die. It has to be possible to pull the liquid film back into the slot. Sufficiently high viscosity is, therefore, the prerequisite for optimal deployment of the torsion bar die. Further development work with leading German research institutes is currently being undertaken. ↩

KROENERT GmbH & Co KG,
D-22761 Hamburg, Germany
www.kroenert.de
TSE Troller AG, CH-4853 Murgenthal
www.tse-coating.ch