



(10) **DE 10 2017 208 220 A1** 2018.11.22

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2017 208 220.8**
(22) Anmeldetag: **16.05.2017**
(43) Offenlegungstag: **22.11.2018**

(51) Int Cl.: **C23C 24/06** (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München,
DE; Technische Universität Dresden, 01069
Dresden, DE**

(74) Vertreter:
**Pfenning, Meinig & Partner mbB Patentanwälte,
01067 Dresden, DE**

(72) Erfinder:
**Tschöcke, Sebastian, 01157 Dresden, DE;
Althues, Holger, Dr., 01309 Dresden, DE;
Schumm, Benjamin, Dr., 01307 Dresden, DE;
Kaskel, Stefan, Prof. Dr., 01159 Dresden, DE;
Schult, Christian, 01237 Dresden, DE; Fritsche,
Daniel, 01187 Dresden, DE; Schönherr, Kay, 01237
Dresden, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

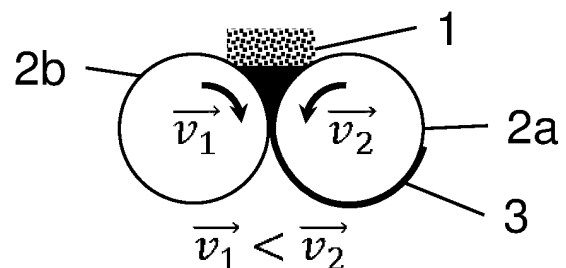
DE	10 2014 208 145	B3
US	2013 / 0 157 141	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen eines Trockenfilms sowie Trockenfilm und mit dem Trockenfilm beschichtetes Substrat**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Trockenfilms (3), bei dem eine Trockenpulvermischung durch eine Walzvorrichtung mit einer ersten Walze (2a) und einer zweiten Walze (2b) zu dem Trockenfilm (3) verarbeitet wird. Die erste Walze weist (2a) eine höhere Drehumfangsgeschwindigkeit als die zweite Walze (2b) auf und der Trockenfilm (3) wird auf der ersten Walze (2a) gelagert.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Substrats, einen Trockenfilm und ein mit dem Trockenfilm beschichtetes Substrat.

[0002] Beim Herstellen von Batterieelektroden müssen 50 µm bis 100 µm dicke Schichten mit hohen Bahngeschwindigkeiten auf metallische Stromableiter aufgetragen werden. Dies erfolgt typischerweise mittels nasschemischer Rolle-zu-Rolle-Verfahren aus Suspensionen von Aktivmaterialien in wässrigen oder organischen Lösemitteln. Hierfür ist ein hoher Energieeintrag sowohl für das Dispergieren des Aktivmaterials als auch für das Trocknen der Schicht notwendig. Es wird zunehmend angestrebt, die Beschichtung lösemittelfrei, also trocken zu realisieren. Dafür müssen trockene Pulvergemische aus Aktivmaterial, Leitadditiven und geeigneten Bindern in mechanisch belastbare Schichten überführt werden.

[0003] Aus dem Stand der Technik sind Verfahren bekannt, bei denen, wie in US 7352558 B2 offenbart, ein Verpressen zu einem freistehenden Film erfolgt. Hierzu wird gewöhnlich ein dreistufiger Prozess durchgeführt, bei dem ein Fibrillieren einer Trockenpulvermischung mittels einer Luftstrahlmühle, ein Fördern von Pulver in einen Kalanderspalt, in dem das Verpressen zu dem freistehenden Film erfolgt, und ein nachträgliches Aufbringen des freistehenden Films auf einen Stromableiter erfolgt. Dieses Verfahren ermöglicht zwar eine kontinuierliche Verarbeitung, jedoch sind die Mehrstufigkeit und vor allem der Zwischenschritt über einen schwer handhabbaren freistehenden Film problematisch.

[0004] Bei einem anderen Verfahren, das in DE 10 2010 044 552 B4 offenbart ist, erfolgt der Auftrag des Trockenpulvergemischs auf das Zielsubstrat mittels elektrostatischer Aufladung und nachgelagerter Wärmebehandlung zur mechanischen Stabilisierung durch einen thermoplastischen Binder. Nachteilig ist hieran, dass dem Pulverauftrag eine Nachverdichtung bzw. mechanische Stabilisierung durch Kalandrieren angeschlossen werden muss und somit ein zusätzlicher Prozessschritt nötig ist. Außerdem müssen für dieses Verfahren flächige Zielsubstrate verwendet werden.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren vorzuschlagen, das die genannten Nachteile vermeidet, mit dem also Trockenfilme in effizienter und mechanisch stabiler Weise auf ein Substrat aufgebracht werden können.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1, einen Trockenfilm nach Anspruch 13 und ein mit dem Trockenfilm beschichtetes Substrat nach Anspruch 15 gelöst. Vor-

teilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0007] Bei einem Verfahren zum Herstellen eines Trockenfilms wird eine Trockenpulvermischung durch eine Walzvorrichtung, die eine erste Walze und eine zweite Walze aufweist, zu dem Trockenfilm verarbeitet. Die erste Walze weist hierbei eine höhere Drehumfangsgeschwindigkeit als die zweite Walze auf und der entstandene Trockenfilm wird auf der ersten Walze gelagert.

[0008] Durch die mit unterschiedlichen Drehumfangsgeschwindigkeiten der beiden Walzen betriebene Walzvorrichtung wird eine mechanische Stabilisierung und Filmbildung auf der ersten Walze, die sich schneller dreht als die zweite Walze, erreicht. Somit wird ein Ausbilden eines freistehenden Films vermieden und es kann unmittelbar eine Weiterverarbeitung des auf der ersten Walze geträgerten bzw. gelagerten Trockenfilms erfolgen.

[0009] Typischerweise wird der Trockenfilm nach der Verarbeitung von den beiden Walzen auf ein Substrat aufgebracht, vorzugsweise auf das Substrat laminiert, alternativ oder zusätzlich kann dies allerdings bereits beim Generieren des Trockenfilms erfolgen. Sofern das Substrat eine ausreichende Rauigkeit aufweise, beispielsweise als Metalldrahtgewebe oder Kohlefasermatte ausgestaltet ist, kann der Trockenfilm auch aufgrund einer erfolgenden Verzahnung auch mit dem Substrat verpresst werden. Es kann allerdings auch vorgesehen sein, den Trockenfilm von der ersten Walze zu lösen, beispielsweise mittels eines Rakelmessers. Der hergestellte Trockenfilm weist, bedingt durch die unterschiedlichen Walzengeschwindigkeiten (die einen Abstand sich im Trockenfilm ausbildender Strukturen beeinflussen) und einer Presskraft (die einen Einfluss auf eine Strukturhöhe dieser Strukturen hat) typischerweise eine Fibrillenstruktur mit einer Rauheit R_a von 10 µm oder weniger auf.

[0010] Es kann vorgesehen sein, dass ein Verhältnis der Drehumfangsgeschwindigkeit der ersten Walze zu der Drehumfangsgeschwindigkeit der zweiten Walze zwischen 10:9 bis 10:1 liegt. Vorzugsweise wird ein Verhältnis von 10:7 bis 10:3, besonders vorzugsweise von 2:1 eingehalten. Hierdurch wird auf das Pulver im Spalt zwischen den beiden Walzen eine Scherkraft ausgeübt, die eine Fibrillenbildung entlang der Laufrichtung bewirkt. Somit kann der Trockenfilm mit einer Riffelstruktur ausgebildet werden, bei der bedingt durch die unterschiedlichen Walzengeschwindigkeiten eine Periodizität der Struktur erkennbar ist.

[0011] Ein Umfang der ersten Walze entspricht typischerweise einem Umfang der zweiten Walze, so dass sich ein einfacher Aufbau mit zwei Walzen glei-

chen Durchmessers ergibt. Es kann aber auch vorgesehen sein - beispielsweise um definierte Drehgeschwindigkeiten unter Berücksichtigung des jeweiligen Umfangs zu erreichen - die erste Walze und die zweite Walze mit unterschiedlichen Durchmessern und somit unterschiedlichen Walzenumfängen auszugestalten.

[0012] Die Walzvorrichtung kann als eine Kalandervorzrichtung ausgebildet sein, um durch beheizbare Walzen eine weitere Verfestigung des Trockenfilms zu erreichen. Durch beheizbare Walzen bzw. mindestens eine beheizbare Walze kann das Ausbilden der Fibrillenstruktur unterstützt werden. Bei einem Binder aus Polytetrafluorethylen (PTFE) sollte eine Temperatur der mindestens einen beheizbaren Walze zwischen 80 °C und 120 °C liegen.

[0013] In bevorzugter Weise ist die zweite Walze, die eine niedrigere Drehumfangsgeschwindigkeit als die erste Walze aufweist, mit einer Modifizierung, vorzugsweise einer Beschichtung auf ihrer Oberfläche, versehen, die gegenüber dem sich ausbildenden Trockenfilm abweisend und bzw. oder haftmindernd ist, so dass der Trockenfilm leichter entfernt werden kann. Die Beschichtung kann Polytetrafluorethylen (PTFE), Silikon und bzw. oder diamantähnlichem Kohlenstoff aufweisen bzw. daraus bestehen. Alternativ oder zusätzlich kann die erste Walze eine entsprechende Modifizierung aufweisen, die haftvermittelnd für den sich ausbildenden Trockenfilm wirkt. Die Modifizierung kann auch durch eine aufgeraute Oberfläche realisiert sein, beispielsweise indem die erste Walze eine Oberfläche mit einer größeren Rauheit als die zweite Walze aufweist. Insbesondere kann die Oberfläche der zweiten Walze glatt poliert sein.

[0014] Der Trockenfilm wird typischerweise auf ein Substrat aufgebracht, vorzugsweise laminiert, und zum Aufbringen bzw. Laminieren mit einer Geschwindigkeit bewegt, die der Drehumfangsgeschwindigkeit der ersten Walze entspricht. Dies ermöglicht einen fließenden Übertrag des Trockenfilms von der ersten Walze auf das Substrat aufgrund der einander angepassten Geschwindigkeiten.

[0015] In bevorzugter Weise wird das Substrat über die erste Walze bewegt, während der Trockenfilm auf dem Substrat ausgebildet wird. Hierdurch wird eine gleichzeitig mit dem Bewegen des Substrats erfolgende, direkte Ausbildung der Trockenschicht unterstützt. Falls das Substrat zusammen mit einer Primerfolie direkt über die erste Walze geführt wird, kann eine Haftvermittlerschicht auf das Substrat aufgebracht werden.

[0016] Es kann vorgesehen sein, dass der Trockenfilm von der ersten Walze und der zweiten Walze mit einer zwischen der ersten Walze und der zweiten

Walze im Walzenspalt wirkenden Linienkraft von 100 N/cm bis 10 kN/cm, vorzugsweise 400 N/cm ausgebildet wird, um eine ausreichende mechanische Verfestigung des Trockenfilms zu erreichen.

[0017] Typischerweise ist das Substrat aus einem metallischen Werkstoff ausgebildet bzw. weist diesen metallischen Werkstoff auf, um als Elektrode für eine Energiespeichereinheit dienen zu können.

[0018] Das Substrat kann vor dem Laminieren des Trockenfilms auf einer jeweiligen, zum Aufbringen bzw. Laminieren vorgesehenen Oberfläche mit einem Primer und bzw. oder einem Binder versehen werden. Somit wird eine verbesserte Verbindung erreicht. In bevorzugter Weise wird hierfür ein thermoplastischer Primer und bzw. oder ein thermoplastischer Binder verwendet. Alternativ oder zusätzlich kann auch ein reaktiver Primer oder ein Klebstoff Verwendung finden. Die Primerschicht kann leitfähigen Ruß und bzw. oder eine thermoplastische Komponente, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP), aufweisen. Vorzugsweise wird das Substrat aus einem Streckmetall, einem Metalldrahtgewebe, einem Vlies, einem Substrat mit einer strukturierten Oberfläche, die eine mechanische Verzahnung erlaubt, oder einer Metallfolie, vorzugsweise einer Kupferfolie oder einer Aluminiumfolie ausgebildet. In besonders bevorzugter Weise wird eine Kupferfolie oder eine Aluminiumfolie verwendet, auf die ein Kohlenstoffprimer aufgebracht wird.

[0019] Der Trockenfilm wird typischerweise mit einer Dicke kleiner 500 µm, vorzugsweise kleiner 300 µm, besonders vorzugsweise kleiner 150 µm ausgebildet, um einen möglichst dünnen und gleichzeitig mechanisch stabilen Trockenfilm zu erhalten.

[0020] Typischerweise wird eine Trockenpulvermischung eingesetzt, die Polytetrafluorethylen, ein Leitadditiv, beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren, porösen Kohlenstoff, ein Übergangsmetalloxid und bzw. oder Schwefel enthält bzw. aufweist. Für eine Kohlenstoff/Schwefel-Kathode kann die Trockenpulvermischung porösen Kohlenstoff (beispielsweise porösen Ruß oder Kohlenstoffnanoröhren), Schwefel, Polytetrafluorethylen und gegebenenfalls ein weiteres Leitadditiv aufweisen. Für eine Lithium-Ionen-Elektrode kann neben Polytetrafluorethylen und einem zusätzlichen Leitadditiv noch ein Aktivmaterial, vorzugsweise Lithium-Eisenphosphat (LFP), Lithiummanganoxid (LMO), Nickel-Mangan-Cobalt (NMC), nickelreiches Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC 622 oder NMC 811), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA), Lithium-Cobalt-Oxid (LCO), Lithium-Mangan-Nickeloxid (LMNO) und bzw. oder Lithiumtitanat (LTO) verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist das beschriebene Verfahren für Kathodenwerkstoffe in Lithium-Ionen-Batterien, da diese nur selten wässrig verarbeitet werden.

[0021] Ein Trockenfilm weist anisotrop ausgebildete Fibrillen auf. Durch Scherung im Walzenspalt bilden sich diese Fibrillen bevorzugt anisotrop in Laufrichtung der ersten Walze und der zweiten Walze aus. Eine Länge der Fibrillen liegt im Bereich zwischen 0,1 μm und 1000 μm . Alternativ oder zusätzlich kann der Trockenfilm mit den Fibrillen eine Rauheit R_a von unter 10 μm aufweisen. Der Trockenfilm ist typischerweise auf einem Substrat angeordnet.

[0022] Vorzugsweise weist ein elektrochemischer Speicher oder ein elektrochemischer Wandler einen Trockenfilm mit den beschriebenen Eigenschaften oder ein mit dem Trockenfilm versehenes Substrat mit den beschriebenen Eigenschaften auf.

[0023] Der Trockenfilm und das Substrat mit dem Trockenfilm sind bevorzugt nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt, das beschriebene Verfahren ist also zum Herstellen des Trockenfilms und des Substrats mit dem Trockenfilm ausgebildet.

[0024] Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend anhand der **Fig. 1** bis **Fig. 3** erläutert.

[0025] Es zeigen:

Fig. 1 eine seitliche schematische Ansicht einer Walzvorrichtung;

Fig. 2 eine **Fig. 1** entsprechende Ansicht einer Doppelwalzvorrichtung und

Fig. 3 eine **Fig. 1** entsprechende Ansicht der Walzvorrichtung mit Substratzuführung.

[0026] In **Fig. 1** ist in einer schematischen seitlichen Ansicht eine Walzvorrichtung dargestellt, bei der aus einem Pulverförderer **1** eine in dem Pulverförderer **1** gelagerte Trockenpulvermischung auf zwei in ihren Abmessungen identische verchromte Kalandervalzen **2a** und **2b** gelangt und von diesen mittels wirkender Press- und Scherkräfte in einen stabilen Zustand überführt wird. Die erste Kalandervalze **2a** wird hierbei mit einer höheren Drehgeschwindigkeit betrieben als die zweite Kalandervalze **2b**, so dass ein sich ausbildender Trockenfilm **3** auf der ersten Kalandervalze **2a** nach dem kombinierten Press- und Schervorgang verbleibt.

[0027] Das verwendete Trockenpulver liegt in dem dargestellten Ausführungsbeispiel vorgemischt vor und weist **90** Gewichtsprozent Ketjenblack/Schwefel auf (1:2 m/m), **3** Gewichtsprozent Polytetrafluorethylen (PTFE) und **7** Gewichtsprozent mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT). Für eine Lithium-Ionen-Elektrode wird typischerweise **95** Gewichtsprozent Lithium-Mangan-Oxid, **3** Gewichtsprozent eines Leitadditivs (in diesem Fall mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, MWCNT) und **2** Gewichtsprozent PTFE verwendet. In einem zwischen der ersten Wal-

ze **2a** und der zweiten Walze **2b** befindlichen Kalenderspalt erfolgt ein Fibrillieren des Trockenpulvergemischs, wodurch der geschlossene Trockenfilm **3** erzeugt wird.

[0028] Die Drehgeschwindigkeiten der ersten Walze **2a** und der zweiten Walze **2b** liegen in einem Bereich zwischen 10:9 und 10:4, im gezeigten Ausführungsbeispiel bei 2:1 nämlich entweder 10 mm/s:5 mm/s oder 20 mm/s:10 mm/s. In weiteren Ausführungsbeispielen können je nach Parameterfenster und Pulverzustand aber auch 80 mm/s:40 mm/s als Drehgeschwindigkeiten verwendet werden. Höhere Drehgeschwindigkeiten resultieren hierbei in dünneren Trockenfilmen mit einer geringer ausgeprägten Riffelstruktur bzw. geringer ausgeprägten Fibrillen, also einer geringeren Oberflächenrauheit R_a . Die Fibrillen weisen im gezeigten Ausführungsbeispiel eine Länge von im Durchschnitt **10** μm auf und sind anisotrop in Laufrichtung der Walzen **2a** und **2b** ausgebildet. Durch die Drehgeschwindigkeiten wird auf das Pulver im Walzenspalt, der eine Breite von 50 μm im dargestellten Ausführungsbeispiel aufweist, aber auch zwischen 10 μm und 300 μm breit sein kann, eine Scherkraft ausgeübt, die eine Fibrillenbildung entlang der Laufrichtung bewirkt. Dies hat eine mechanische Stabilisierung und Filmbildung auf der mit höherer Geschwindigkeit rotierenden ersten Walze **2a** zur Folge und ein Ausbilden eines freistehenden Films wird vermieden (kann jedoch bei Bedarf durch mechanische Entfernung, beispielsweise mittels eines Rakelmessers, von der Walze **2a** erreicht werden). Stattdessen wird ein auf der schnelleren Walze **2a** getragener Trockenfilm **3** erhalten, was speziell für Trockenfilme mit einer Dicke kleiner 200 μm aufgrund der begrenzten mechanischen Stabilität von Vorteil ist.

[0029] Die erste Walze **2a** und die zweite Walze **2b** können im dargestellten Ausführungsbeispiel jeweils auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt werden. Zudem kann die erste Walze **2a** mit einer haftvermittelnden Oberfläche versehen sein, an der der Trockenfilm **3** anhaftet, während die zweite Walze **2b** eine für den Trockenfilm **3** haftvermindernde Oberfläche aufweist. Eine wirkende Linienkraft zwischen der ersten Walze **2a** und der zweiten Walze **2b** beträgt im dargestellten Ausführungsbeispiel 400 N.

[0030] Durch anschließendes Laminieren auf einen mit thermoplastischen Primer bzw. Binder versehenen Stromableiter kann der Trockenfilm **3** von der ersten Walze **2a** entfernt und somit beispielsweise eine lösungsmittelfrei gefertigte Elektrode generiert werden.

[0031] In **Fig. 2** ist in einer **Fig. 1** entsprechenden Ansicht ein Ausführungsbeispiel wiedergegeben, bei der ein symmetrischer Aufbau aus zwei der in **Fig. 1** gezeigten Walzvorrichtung vorliegt. Wiederkehrende

Merkmale sind in dieser Figur wie auch in der folgenden Figur mit identischen Bezugszeichen versehen.

[0032] Das Substrat **4** wird in dem dargestellten Ausführungsbeispiel zwischen zwei Walzvorrichtungen hindurchgeführt, die spiegelsymmetrisch zueinander angeordnet sind. Die beiden ersten Walzen **2a**, auf denen jeweils einer der Trockenfilme **3** geführt ist, sind einander zugewandt, so dass das Substrat **4** beidseitig mit dem Trockenfilm **3** versehen werden kann, da beide Oberflächen jeweils einer der Walzen **2a** zugewandt sind. Das Substrat **4** wird hierzu mit einer Geschwindigkeit bewegt, die gerade der Drehumfangsgeschwindigkeit der beiden ersten Walzen **2a** entspricht. Die beiden Walzvorrichtungen sind in dem gezeigten Ausführungsbeispiel bis auf die spiegelsymmetrische Anordnung identisch aufgebaut, weisen also insbesondere gleiche Abmessungen auf, und werden mit gleichen Drehgeschwindigkeiten bzw. Drehumfangsgeschwindigkeiten betrieben. In weiteren Ausführungsbeispielen können auch in ihrer Zusammensetzung sich voneinander unterscheidende Trockenfilme **3** auf das Substrat **4** aufgebracht werden, in dem in **Fig. 2** wiedergegebenen Ausführungsbeispiel sind die Trockenfilme **3** jedoch identisch.

[0033] Das beschriebene Verfahren erlaubt zudem die Herstellung einer Elektrode mit alternativen Stromableitern als Substrat **4**, z. B. perforierten Substraten mit geringem Flächengewicht wie perforierte Metallfolien oder leitfähigen Geweben. In dem in **Fig. 2** gezeigten Ausführungsbeispiel ist das Substrat **4** eine Aluminiumfolie mit einem Kohlenstoffprimer als beidseitiger Beschichtung.

[0034] Es wird somit eine kontinuierliche Filmherstellung für Batterieelektroden für Primär- und Sekundärbatterien, z. B. Lithium-Ionen-Batterien, Lithium-Schwefel-Batterien, Natrium-Schwefel-Batterien, Festkörperbatterien, Supercapacitoren, Elektroden für Brennstoffzellen, Elektroden für Elektrolysezellen, Elektroden für weitere elektrochemische Elemente, aber auch Filtermembranen oder adsorptive Beschichtungen durch Verwendung von porösen Partikeln, dekorative Schichten, optische Schichten für Absorption und bzw. oder Schichten aus feuchtigkeitsempfindlichen oder lösemittelempfindlichen Werkstoffen ermöglicht.

[0035] **Fig. 3** zeigt in einer **Fig. 1** entsprechenden schematischen seitlichen Ansicht ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung, bei dem auf einer Substratrolle **5** das Substrat **4** in Form einer Folie aufgewickelt ist und in Folienform in den Walzenspalt eingebracht wird, so dass der sich ausbildende Trockenfilm **3** direkt im Walzenspalt auf das Substrat **4** laminiert wird. Der Trockenfilm **3** wird bei diesem Ausführungsbeispiel nicht mehr direkt, also in unmittelbarem berührenden Kontakt auf der ersten Walze **2a** gela-

gert, sondern nur noch indirekt auf der ersten Walze **2a** geführt und auf einer weiteren Walze **2a** aufgewickelt.

[0036] Das beschriebene Verfahren erlaubt daher eine Elektrodenherstellung direkt aus einem vorgegebenen Trockenfilmpulver ohne zusätzliche Schritte zur Fibrillierung, so dass auch kein freistehender Film geformt werden muss. Das Verfahren kann für eine Vorfibrillierung genutzt werden, bei der eine Erhöhung der mechanischen Stabilität des Trockenfilms möglich ist. Zudem kann der freistehende Film durch Ablösen von der Trägerrolle realisiert werden. Durch die Umlaufgeschwindigkeit bzw. die Drehumfangsgeschwindigkeiten der ersten Walze **2a** und der zweiten Walze **2b** und der in Richtung des Kalenderspalts bzw. Walzenspalts wirkenden Presskraft kann eine Beladung und Dichte eingestellt werden. Die Trockenfilmbildung erfolgt selbstdosierend, die resultierende Schichtdicke ergibt sich aus der verwendeten Presskraft der beiden Walzen **2a** und **2b**. Über einen kontinuierlichen Eintrag einer bestimmten (an Prozessparameter angepassten) Pulvermenge, beispielsweise über den Pulverförderer **1** oder ein Fördersubstrat erfolgt eine Vordosierung. Auf diese Weise kann ebenfalls Einfluss auf die Schichtdicke genommen werden.

[0037] Die mechanische Stabilität des Trockenfilms **3** wird durch die verwendeten Presskräfte und Rotationsgeschwindigkeiten (Scherraten) eingestellt. Im Vergleich zu freistehenden Filmen, die im Walzenspalt bei gleichen Rotationsgeschwindigkeiten der Walzen **2a** und **2b** lediglich gepresst wurden, weisen die mit dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten Trockenfilme **3** eine erheblich gesteigerte mechanische Stabilität auf.

[0038] Lediglich in den Ausführungsbeispielen offenbarte Merkmale der verschiedenen Ausführungsformen können miteinander kombiniert und einzeln beansprucht werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 7352558 B2 [0003]
- DE 102010044552 B4 [0004]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Trockenfilms (3), bei dem eine Trockenpulvermischung durch eine Walzvorrichtung mit einer ersten Walze (2a) und einer zweiten Walze (2b) zu dem Trockenfilm (3) verarbeitet wird, wobei

die erste Walze (2a) eine höhere Drehumfangsgeschwindigkeit als die zweite Walze (2b) aufweist und der Trockenfilm (3) auf der ersten Walze (2a) gelagert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Verhältnis der Drehumfangsgeschwindigkeit der ersten Walze (2a) zu der Drehumfangsgeschwindigkeit der zweiten Walze (2b) von 10:9 bis 10:1, vorzugsweise 10:7 bis 10:3, besonders vorzugsweise 2:1, eingehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Walzvorrichtung eine Kalandерwalzvorrichtung ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Walze (2a) mit einer haftvermittelnden Modifizierung versehen ist und/oder die zweite Walze (2b) mit einer haftmindernden Modifizierung versehen ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Trockenfilm (3) auf ein Substrat (4) aufgebracht wird, wobei vorzugsweise das Substrat (4) zum Aufbringen mit einer Geschwindigkeit bewegt wird, die der Drehumfangsgeschwindigkeit der ersten Walze (2a) entspricht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (4) über die erste Walze (2a) bewegt wird, während der Trockenfilm (3) auf dem Substrat (4) ausgebildet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Trockenfilm (3) von der ersten Walze (2a) und der zweiten Walze (2b) mit einer zwischen den Walzen im Walzenspalt wirkenden Linienkraft von 100 N/cm bis 10 kN/cm, vorzugsweise 400 N/cm ausgebildet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (4) aus einem metallischen Werkstoff eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (4) vor dem Laminieren des Trockenfilms (3) auf einer jeweiligen Oberfläche mit einem, vorzugsweise thermoplastischen, Primer und/oder einem, vorzugsweise thermoplastischen, Binder versehen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (4) aus einem Streckmetall, einem Metalldrahtgewebe, einem Vlies, einer Kupferfolie oder einer Aluminiumfolie mit einem aufgetragenen Kohlenstoffprimer eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Trockenfilm (3) mit einer Dicke kleiner 500 µm, vorzugsweise kleiner 300 µm, besonders vorzugsweise kleiner 150 µm ausgebildet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Trockenpulvermischung eingesetzt wird, die Polytetrafluorethylen, ein Leitadditiv, porösen Kohlenstoff, ein Übergangsmetalloxid und/oder Schwefel enthält.

13. Trockenfilm (3), der anisotrop ausgebildete Fibrillen aufweist.

14. Trockenfilm nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Fibrillen eine Länge von 0,1 µm bis 1000 µm aufweisen.

15. Substrat (4) mit einem Trockenfilm nach Anspruch 13.

16. Elektrochemischer Speicher oder elektrochemischer Wandler, der einen Trockenfilm nach einem der Ansprüche 13 oder 14 oder ein Substrat nach Anspruch 15 aufweist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

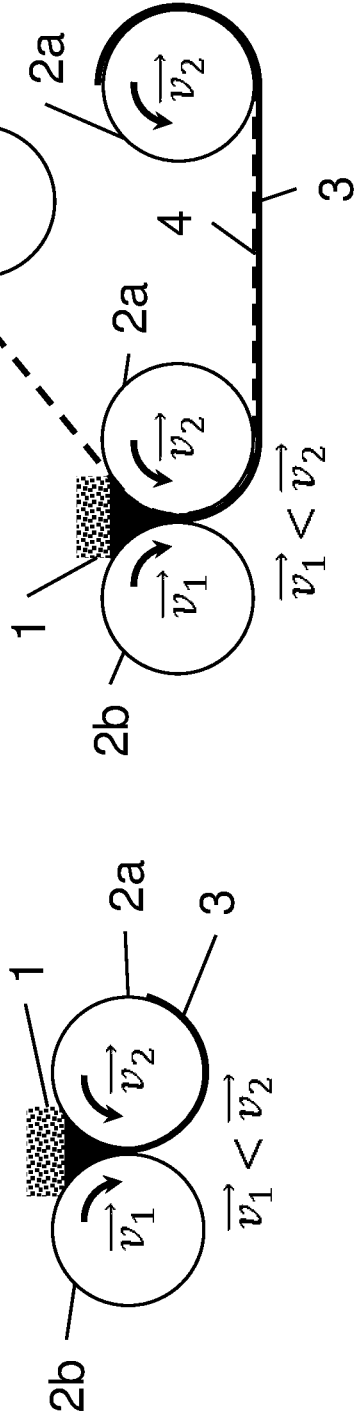


Fig. 1

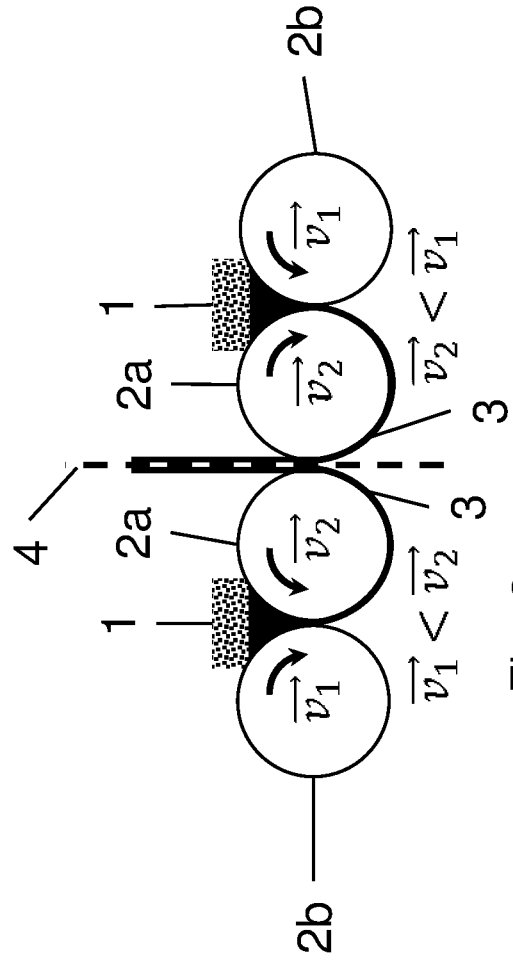


Fig. 2

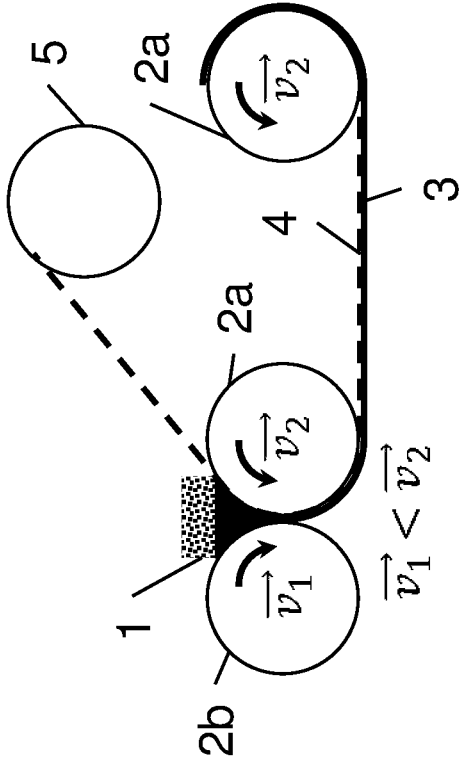


Fig. 3