



基于相场模型的锂电池电极浆料稳定涂布窗口分析

陈育新¹, 杨家沐¹, 练成^{1,2}, 刘洪来^{1,2}

(¹华东理工大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室,

²华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 极片涂布是锂离子电池极片制造的关键工艺之一, 涂布质量决定了极片结构的均匀度, 进而影响电池的性能和寿命。针对电极浆料涂布质量控制问题, 选取狭缝涂布模头和集流体组成的局部区域为研究对象, 建立了相场-流场耦合的多物理场模型。基于该模型模拟了电极浆料的流动以及电极涂层形成, 并根据涂布质量确定了稳定的涂布窗口, 通过与实验结果的对比较验证了仿真模型的可靠性。以拓宽涂布窗口、实现高速稳定涂布为目标对涂布模头的主要尺寸进行优化。结果表明, 浆料流量过大或过小将导致气泡混入或上游溢出, 涂布过程无法达到稳定; 模头的主要几何尺寸对稳定涂布窗口有一定影响, 但仅通过对其简单增减无法将涂布窗口拓宽; 对上游模头、下游模头进行非对称式调整, 改变上下游流动阻力的相对大小, 可以将浆料流量上限提高约40%。通过数值模拟对狭缝涂布过程中的浆料流动进行了分析, 为锂电池电极浆料涂布工艺参数的优化提供了参考。

关键词: 锂离子电池; 制造工艺; 电极浆料; 狭缝涂布; 数值模拟

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0300

中图分类号: TQ 024.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2023) 07-2185-09

Analysis of stable coating window of lithium battery electrode paste based on phase field models

CHEN Yuxin¹, YANG Jiamu¹, LIAN Cheng^{1,2}, LIU Honglai^{1,2}

(¹State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, ²School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Electrode coating is one of the key processes in the manufacturing of lithium-ion battery electrodes. The coating quality determines the uniformity of the electrode structure, which in turn affects the performance and lifespan of the battery. In response to the quality control problem of electrode slurry slot die coating, this study selects a local area composed of the slot die and the fluid collector as the research object and establishes a multiphysics field model coupled with phase field and flow field. Based on this model, the slurry flow during the slit coating process was analyzed through numerical simulation, providing a reference for optimizing the coating process parameters of lithium battery electrode slurry. Similarly, a stable coating window was determined based on the coating quality. The reliability of the simulation model was verified by comparing it with experimental results. We optimized the main dimensions

收稿日期: 2023-04-29; 修改稿日期: 2023-06-21。

基金项目: 国家自然科学基金 (22278127), 中央高校基本科研业务费专项 (2022ZFJH004)。

第一作者: 陈育新 (1996—), 男, 博士研究生, 研究方向为锂离子电池极片制造工艺, E-mail: cyxin99@foxmail.com; 通讯作者: 练成, 教授, 研究方向为电池材料设计与工艺仿真, E-mail: liancheng@ecust.edu.cn。

引用本文: 陈育新, 杨家沐, 练成, 等. 基于相场模型的锂电池电极浆料稳定涂布窗口分析[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(7): 2185-2193.

Citation: CHEN Yuxin, YANG Jiamu, LIAN Cheng, et al. Analysis of stable coating window of lithium battery electrode paste based on phase field models[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(7): 2185-2193.

of the coating die with the goal of expanding the coating window and achieving high-speed and stable coating. The results indicated that excessive or insufficient slurry flow rate will cause bubbles to mix in or overflow upstream, making the coating process unstable. The main geometric dimensions of the slot die had a specific impact on the stable coating window; however, simply increasing or decreasing the geometric dimensions cannot broaden the coating window. Asymmetric adjustment of the upstream and downstream die heads could increase the upper limit of slurry flow by 40% by changing the relative magnitude of upstream and downstream flow resistance.

Keywords: lithium ion battery; manufacturing process; electrode slurry; slot die coating; numerical simulation

作为新能源领域的代表器件之一,锂离子电池因其高能量密度、长循环寿命和高工作电压等优势被广泛应用于电动汽车、大规模储能等领域^[1-4]。随着生产力的快速发展,锂离子电池的需求量与日俱增,如何提高生产效率及良品率成为了近年来的重要议题。极片的制造是锂离子电池生产流程中的核心部分,相对于静电喷涂沉积、辊磨等新工艺,狭缝涂布具有稳定可控、便于大规模生产等优点,仍然是制造锂电池极片的主流工艺^[5-8]。然而,当涂布速度过快时电极表面会形成条纹、斑点、波浪等缺陷。缺陷的存在不仅使电池性能降低,严重时还会导致安全事故^[9-10]。电极涂层缺陷的成因分为两类,分别为不合理的工艺参数组合以及其他偶然因素。其中,前者造成的缺陷范围更大,可能导致良品率的大幅下降。因此,狭缝涂布工艺参数的组合优化对于提高锂电池产率、降低综合成本有重要意义。在实际工业生产中,涂布机的宽度能够达到1 m以上,通过生产测试对涂布工艺参数进行调整将耗费大量的物料及时间成本^[7]。采用模拟仿真对电极浆料的狭缝涂布过程进行研究理想的选择。

狭缝涂布过程主要分为两个阶段,电极浆料首先经由外部管道和模头内部流道输送至出口处,然后与集流体发生接触,流经模唇并在模头外部的开放空间中自由流动形成电极涂层。对于模头内部流道的研究通常以提高浆料流动的均匀性为目标,目前已有较多研究^[11-12]。电极浆料与集流体接触后,首先在滚动的集流体和固定的模头之间形成剪切流,随后离开模头自由流动,这一过程直接决定了电极涂层的结构。因此,本文假设浆料在到达模头出口附近时稳定流动,研究后续的电极涂层形成过程。Akbarzadeh等^[13]研究了电极颗粒、浆料溶剂

以及模头边界之间的相互作用,结果表明在涂布过程中电极颗粒的移动路线与浆料的流线高度重叠,并且在低流速区域内相互吸引产生团聚,导致电极颗粒分布得不均匀。因此,流体的流动情况可以体现电极颗粒的行为,保证强度适中的流动是形成稳定涂层的关键。相对于显式粒子模型,将颗粒与溶剂视为整体流体的连续介质模型能够在体现流体主要行为的同时大幅降低计算成本^[14-17]。Ahn等^[18]和Bhamidipati等^[19]分别采用牛顿流体和剪切稀化的非牛顿流体进行了狭缝涂布的实验,并采用相场-流场耦合的模型进行了数值模拟,模拟结果与实验高度一致,表明此类模型具有良好的可靠性。Pan等^[20]模拟了电极浆料的狭缝涂布过程,分析了上游模头区域、下游模头区域、自由流动区域中电极浆料流动类型的差异,提出了泊肃叶流-库埃特流-气泡流(Poiseuille-Couette-bubbly flow)的流型转化机制,为寻找稳定涂布窗口提供了理论依据。Malakhov等^[21]将涂布速度、黏度、表面张力、模头高度以及涂层膜厚进行了无量纲化,构建了低流量限制模型,预测了在特定浆料性质和模头形状下能够实现的最小无缺陷膜厚,与实验结果对比验证了其有效性。在上述研究中,没有对模头主要尺寸与稳定涂布窗口之间的关联进行系统性分析,研究结果难以直接为工业生产中涂布工艺参数优化提供借鉴。

针对上述问题,本工作基于相场-流场耦合的多物理场模型,对狭缝涂布过程中电极浆料的流动以及电极涂层的形成进行了研究。分别对狭缝宽度、模唇宽度、模头高度3个模头主要尺寸对稳定涂布窗口的影响进行了分析,并进一步设计了非对称式涂布模头。结果表明,适当增大上游阻力、减小下游阻力对于拓宽稳定涂布窗口是有利的。

1 数值模拟

1.1 模型描述

图 1(a)展示了锂电池电极浆料的狭缝涂布过程，选取图中方框内部分，即涂布模头出口与集流体平面组成的局部空间作为研究体系。本工作关注于操作参数(如涂布速度、进料速度等)改变导致的涂层结构变化，以及涂布模头结构带来的影响。通常情况下，模头宽度为100~1000 mm，远大于仅有0.1~1 mm的狭缝宽度及模头高度，可以将其视为无限长。相对于模头宽度方向上浆料流动存在的细微差距，固定的模头与匀速移动的集流体之间形成的不同类型的剪切流直接决定了浆料涂层的结构。因此，采用如图 1(b)所示的二维模型进行研究。

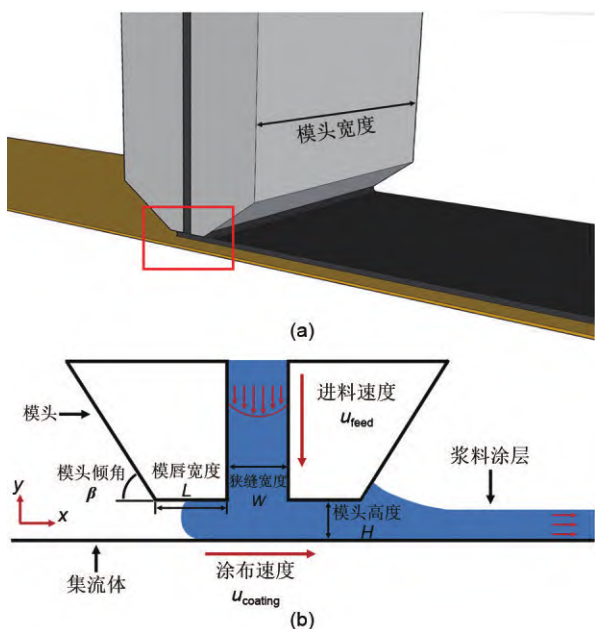


图 1 (a) 锂电池电极浆料狭缝涂布示意图；(b) 由涂布模头出口和集流体组成的二维模型示意图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the slit coating of lithium battery electrode slurry; (b) Schematic diagram of a two-dimensional model composed of the coating die outlet and the current collector

在文章中如未加说明，狭缝宽度 $W=0.5$ mm，模唇长度 $L=1.0$ mm，模头距离集流体的高度 $H=0.2$ mm，模头两侧的倾角 $\beta=45^\circ$ 。在模拟的初始阶段，仅狭缝中充满电极浆料，其余区域充满空气。

电极浆料为具有剪切稀化黏度的非牛顿流体，本工作采用 Huang 等^[16]实验测定的物性参数。浆料密度 ρ_l 为 1320 kg/m³，表面张力 σ 为 0.066 N/m，黏

度与剪切速率之间以幂律关系进行关联：

$$\mu_l = M \left(\frac{\gamma}{\gamma_{ref}} \right)^{N-1} \quad (1)$$

式中， μ_l 为浆料的黏度； γ 为剪切速率； $\gamma_{ref}=1$ s⁻¹ 为参考剪切速率； $M=3.585$ Pa·s 为流体一致性系数； $N=0.6322$ 为流动特性指数。当 $N<1$ 时，流体的黏度与剪切速率负相关，表现为剪切稀化流动。浆料与模头表面、集流体表面的接触角分别为 $\theta_1=72.5^\circ$ 和 $\theta_2=55.6^\circ$ 。空气密度为 $\rho_g=1.2$ kg/m³，空气黏度为 $\mu_g=0.02$ mPa·s。文章中使用的模型结构参数及浆料、空气的物性参数见表 1。

表 1 模型结构参数及电极浆料、空气的物性参数
Table 1 Structural parameters of model and physical properties parameters of electrode slurry and air

参数	数值
狭缝宽度 W /mm	0.3, 0.5, 0.7
模唇宽度 L /mm	0.8, 1.0, 1.5
模头高度 H /mm	0.15, 0.2, 0.3
模头倾角 β (°)	45
浆料密度 ρ_l (kg/m ³)	1320
浆料表面张力 σ (N/m)	0.066
浆料黏度 μ_l (Pa·s)	式(1)
参考剪切速率 γ_{ref} /s ⁻¹	1
流体一致性系数 M (Pa·s)	3.585
流动特性指数 N	0.6322
浆料-模头接触角 θ_1 (°)	72.5
浆料-集流体接触角 θ_2 (°)	55.6
空气密度 ρ_g (kg/m ³)	1.2
空气黏度 μ_g (mPa·s)	0.02

1.2 控制方程

对于空气和浆料组成的气液两相流，采用相场模型(Cahn-Hilliard 方程)确定体系中各点处两相的体积分数和相界面的位置，采用流场模型(Navier-Stokes 方程)计算气液两相的运动速度。相界面的位置由相场变量确定，而相场变量的值在相界面处平滑变化。Cahn-Hilliard 方程是一种基于化学势的模型，考虑了两相的分子间相互作用，是用于描述两相体系的经典模型。

相场模型：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + u \nabla \phi = \nabla \cdot (\eta \nabla G) \quad (2)$$

$$G = \lambda \left[-\nabla^2 \phi + \frac{\phi(\phi^2 - 1)}{\epsilon^2} \right] \quad (3)$$

式中， ϕ 为相场变量，在本文中 $\phi=-1$ 代表空

气, $\phi=1$ 代表浆料; u 为速度; η 为相场迁移率; G 为化学势; λ 为混合能。

流场模型:

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = \nabla \cdot [-\rho I + \mathbf{K}] + F_s \quad (4)$$

表面力:

$$F_s = \sigma \frac{\kappa \nabla \alpha_i \rho}{0.5(\rho_i + \rho_g)} \quad (5)$$

$$\kappa = \nabla \cdot (\mathbf{n}_n \cos \theta + \mathbf{n}_t \sin \theta) \quad (6)$$

式中, ρ 为混合物的密度; p 为压力; I 为单位矩阵; \mathbf{K} 为应力张量; F_s 为表面力; σ 为表面张力; κ 为界面局部曲率; \mathbf{n}_n 和 \mathbf{n}_t 分别为与壁面垂直或相切的单位法向量; θ 为接触角。

混合参数:

$$\alpha_l = \frac{1 + \phi}{2}, \quad \alpha_g = \frac{1 - \phi}{2} \quad (7)$$

$$\rho = \rho_l \alpha_l + \rho_g \alpha_g \quad (8)$$

$$\mu = \mu_l \alpha_l + \mu_g \alpha_g \quad (9)$$

式中, α_l 和 α_g 分别为浆料和空气的体积分数。

1.3 计算域和边界条件

选取垂直于模头宽度方向的界面作为研究对象, 采用如图2所示的二维模型对锂电池电极浆料的狭缝涂布过程进行模拟。其中, 在模拟开始时, 计算域A充满电极浆料, 计算域B充满空气。边界BC1为浆料入口, 设置均匀的法向入口速度 u_{feed} ; 边界BC2为模头的表面, 设置速度为0, 浆料的平衡接触角为 θ_1 ; 边界BC3为集流体表面, 设置向右的涂布速度 u_{coating} , 浆料的平衡接触角为 θ_2 ; 边界BC4设置为开放边界。其中, 边界BC2和BC3均为无滑移表面。模型在x方向上的总宽度为8.5 mm, 在y方向上的总高度为1.5 mm。

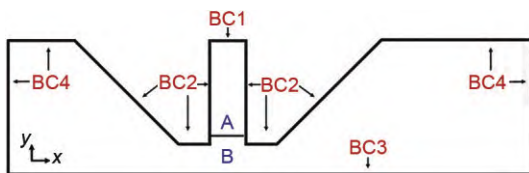


图2 二维模型的计算域和边界

Fig. 2 The computational domain and boundaries of two-dimensional models

在模拟开始后, 浆料由入口BC1处以均匀、恒定的速度流入, 一定时间与集流体表面BC3接触, 并随之向右移动。总计算时间 t_{tot} 根据涂布速度确定, 其数值为集流体移动30 mm所需的时间,

即 $t_{\text{tot}}=30 \text{ mm}/u_{\text{coating}}$, 以保证不同涂布速度下均能使浆料涂层结构充分发展。根据采用商业计算软件COMSOL Multiphysics基于有限元方法(FEM)对控制方程进行求解, 初始步长设置为0.1 ms, 最大步长及输出步长设置为 $t_{\text{tot}}/200$, 以保证计算精度, 采用向后差分公式计算时间步进, 采用向后欧拉法进行变量一致初始化。

涂布速度 u_{coating} 的范围为0.01~0.5 m/s, 进料速度设置为与涂布速度线性相关, 即 $u_{\text{feed}}=k_v u_{\text{coating}}$, 以保证速度的相对值在同一范围内。其中线性相关系数 k_v 的范围为0.1~1.0。对于涂布是否稳定的判断依据在结果部分进行详细讨论。因电极浆料密度为定值, 通过进料速度、入口面积即可计算进料的质量流量。在相同的狭缝宽度下, 浆料流量与进料速度成正比。

1.4 模型验证

根据文献[8-9]中的实验工况, 采用二维模型进行有限元模拟。模拟中所采用的控制方程、边界条件以及空气的物性参数均与上文中一致, 模型的几何尺寸及浆料的物性参数的设置与文献一致: 在与Ahn等^[18]的实验结果进行对比时, 狭缝宽度、模头高度、表面张力均与本工作所采用的一致, 浆料为 $\mu_l=0.045 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的牛顿流体, 浆料与模头、集流体之间的接触角均为 60° ; 在与Bhamidipati等^[19]的实验结果进行对比时, 狭缝宽度为0.25 mm, 模头高度为0.25 mm, 浆料的流体一致性系数为 $8.07 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 流动特性指数为0.83, 表面张力为0.047 N/m, 浆料与模头、集流体之间的接触角分别为 69° 和 62° 。稳定涂布窗口即为每个涂布速度所对应的使涂布稳定进行的进料速度的范围, 具体的判定标准在下文详细叙述。通过模拟结果与文献中实验结果确定的稳定涂布窗口如图3所示, 本文中的模型展现出较高的准确性和通用性。

2 结果与分析

2.1 浆料流速与速度梯度

首先保持进料速度为0.04 m/s不变, 对模头与集流体之间狭窄区域内浆料的流动情况进行分析。选取涂布模头下游距离狭缝出口0.5 mm处。如图4(a)所示, 涂布速度为0.1 m/s时浆料涂层达到了稳定状态。模头下游涂层厚度均匀, 上游液弯恰好位于出口处, 没有溢出。系统中浆料的速度分布

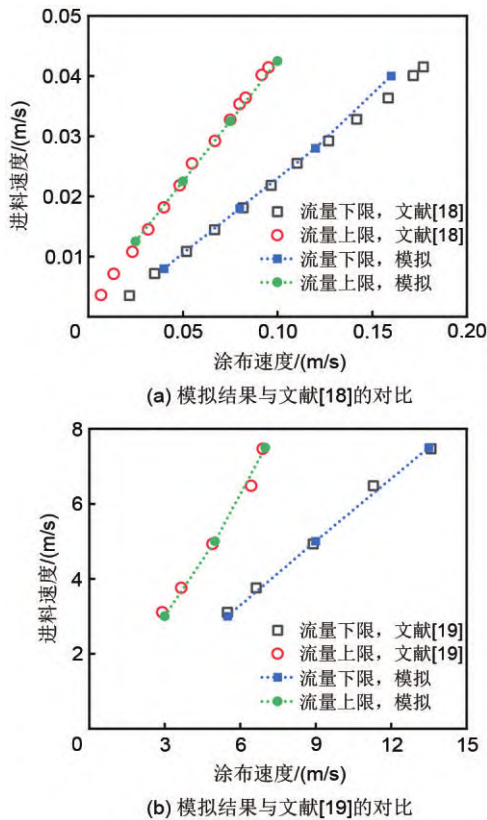


图 3 模拟确定的稳定涂布窗口与文献中实验结果的对比
 Fig. 3 Comparison of stable coating windows determined through simulation and experiments in literature

如图 4(b)所示，集流体表面的速度为涂布速度，模头表面处速度为 0，浆料在二者之间形成剪切流。

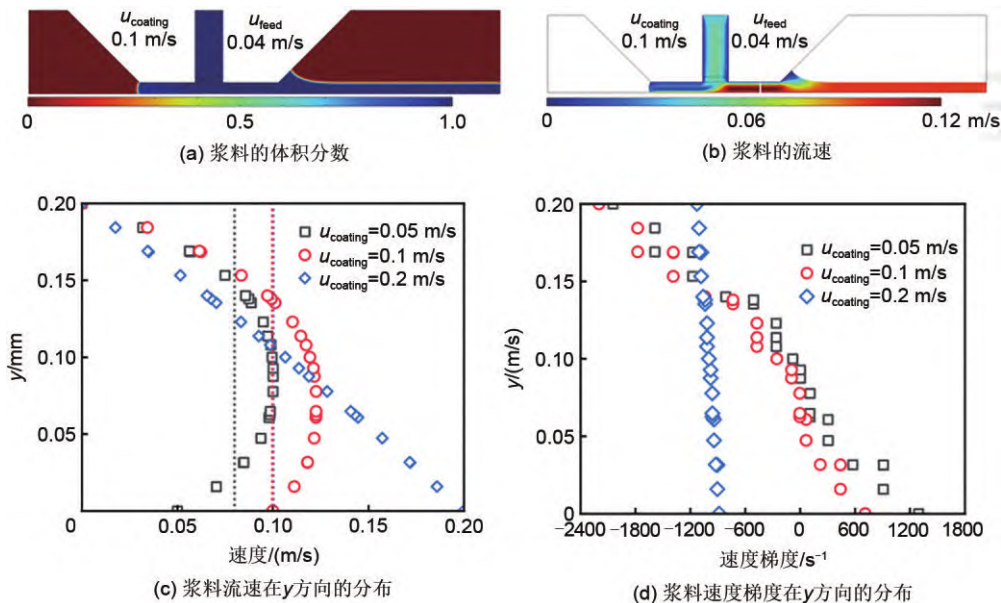


图 4 电极浆料的 (a) 体积分数和 (b) 流速的分布，以及 (c) 浆料流速和 (d) 速度梯度在 y 方向上的分布
 Fig. 4 The distribution of (a) volume fraction and (b) flow rate of electrode slurry, with (c) slurry flow rate and (d) velocity gradient in the y-direction

值得注意的是，在下游模头与集流体之间的部分区域，浆料的速度达到 0.12 m/s，超过了涂布速度。

在狭缝中心右侧 1 mm 处[即图 4(b)中白线位置]对浆料的流速以及速度梯度进行了分析。图 4(c)展示了不用涂布速度下浆料流速在 y 方向上的分布，其中虚线为平均速度。根据进料速度与模头尺寸可以算出，当浆料完全流向下游时浆料的平均速度为 0.1 m/s。当涂布速度为 0.05 m/s 时，浆料的平均速度低于 0.1 m/s，说明部分浆料持续向上游流动，最终溢出。值得注意的是，当涂布速度为 0.05 和 0.1 m/s 时，浆料流速沿 y 轴方向并非单调下降，而是在中间区域达到最大值，图 4(d)所示的速度梯度更加直观地体现了这种差异。随着涂布速度增大，速度梯度趋于均匀，浆料的流型也将产生变化。

2.2 涂层流型与稳定涂布窗口

为了方便比较涂布速度与进料速度的相对大小，定义相关系数 $k_v = u_{feed} / u_{coating}$ 。如图 5 所示，随着 k_v 逐渐增大，浆料展现出不同的流型。由质量衡算可得到，平均涂层厚度 $h_{ave} = u_{feed} W / u_{coating}$ ，将之与模头高度相比即可得到无量纲膜厚 $H^* = h_{ave} / H$ 。当 $k_v = 0.1$ 时， H^* 仅为 0.25，模头与集流体之间的缝隙中空气占据了大部分空间，并不可避免地混入了浆料涂层。由于夹带了大量的空气，浆料涂层无法保持连续，此时浆料呈现出气泡流。 k_v 增大至 0.3，库埃特流占主导地位，

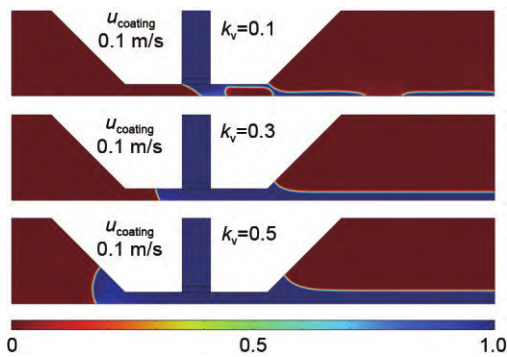
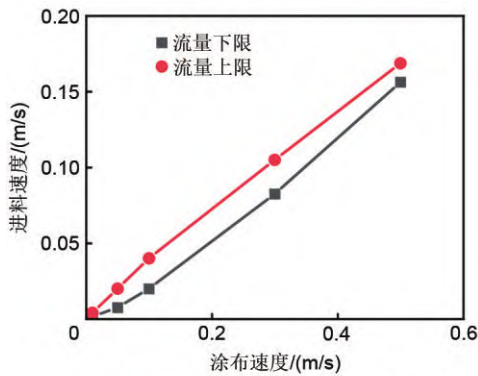


图5 不同进料速度下电极涂层的结构

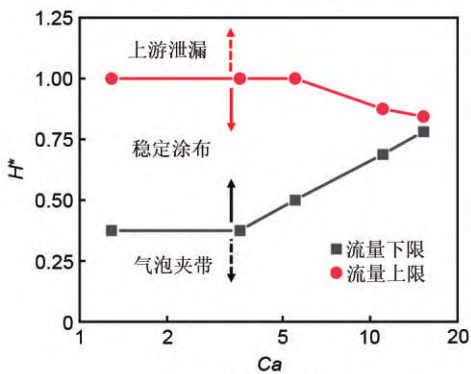
Fig. 5 Structure of electrode coatings at different feed rates

电极浆料在模头下游形成了均匀稳定的涂层。 k_v 进一步增大至0.5,此时泊肃叶流占主导,浆料不可避免地由上游出口溢出。

在不同涂布速度、进料速度下对电极浆料涂层的结构进行分析,即可得到如图6(a)所示的进料速度上下限。其中,稳定窗口的上下边界由涂布稳定性被打破来界定,即不造成涂布缺陷的操作参数最大范围。进一步采用毛细管数 $Ca = \mu u_{coating} / \sigma$ 与无量纲膜厚 H^* 对涂布窗口进行了定义[图6(b)]。图中横坐标



(a) 不同涂布速度下的进料速度上下限



(b) 稳定涂布窗口范围

图6 稳定涂布窗口的范围

Fig. 6 Stable coating window range

体现了浆料的黏度、表面张力以及涂布速度,纵坐标体现了进料速度、狭缝宽度、涂层厚度等参数。相对于直接以进料速度和涂布速度对涂布窗口进行定义,无量纲数包含了电极浆料的部分物性参数和模头结构参数,使得涂布窗口具有一定的普适性。毛细管数很小时涂布窗口较大,此时稳定的狭缝涂布容易实现。随着毛细管数增大,即涂布速度提高,稳定涂布窗口逐渐收窄,最终在任意进料速度下均无法获得均匀稳定的浆料涂层结构。为提高涂布效率及良品率,需要对涂布模头进行调整,以拓宽涂布窗口。

2.3 模头主要尺寸的影响

对于模头出口段而言,最重要的尺寸参数包括模头与集流体的间距(即模头高度)、模头狭缝的宽度、模唇的宽度。分别对以上参数进行调整并进行狭缝涂布模拟,每组调整的参数见表2。图7展示了由每组模拟结果得到的涂布窗口与对照组的对比,总体而言未能实现拓宽涂布窗口的目的。在较大的涂布速度下,模头高度与浆料流量下限存在相关性,增大模头高度对抑制高速涂布时的气泡流有一定效果。当狭缝宽度收窄至0.3 mm时,高速涂布稳定性大幅下降,当涂布速度达到0.3 m/s时搭配任意浆料流量均无法实现稳定涂布。可能的原因是电极浆料在模头出口处与集流体发生接触时水平方向的速度梯度增大,流动稳定性降低。与之相反的是,增大模唇宽度后由于液弯发展至模头上游出口的距离也随之增大,高速涂布时的流量上限有所提高。

表2 每组调整的主要几何参数

Table 2 Main geometric parameters adjusted for each group

分组	调整的模头尺寸	数值
H1-1	模头高度 H /mm	0.3
H1-2	模头高度 H /mm	0.15
W1-1	狭缝宽度 W /mm	0.7
W1-2	狭缝宽度 W /mm	0.3
L1-1	模唇宽度 L /mm	1.5
L1-2	模唇宽度 L /mm	0.8

2.4 模头非对称性的影响

在理想情况下,狭缝涂布进行至一定时间后电极浆料应完全流入下游。因此,提高上游与下游流动阻力的相对大小有利于形成稳定的浆料涂层结构。为此将上游和下游的模唇宽度及模头高度进行独立调节,设计了非对称式模头并用于狭缝涂布的模拟(图8)。4组非对称式模头改变的主要几何参数见表3。

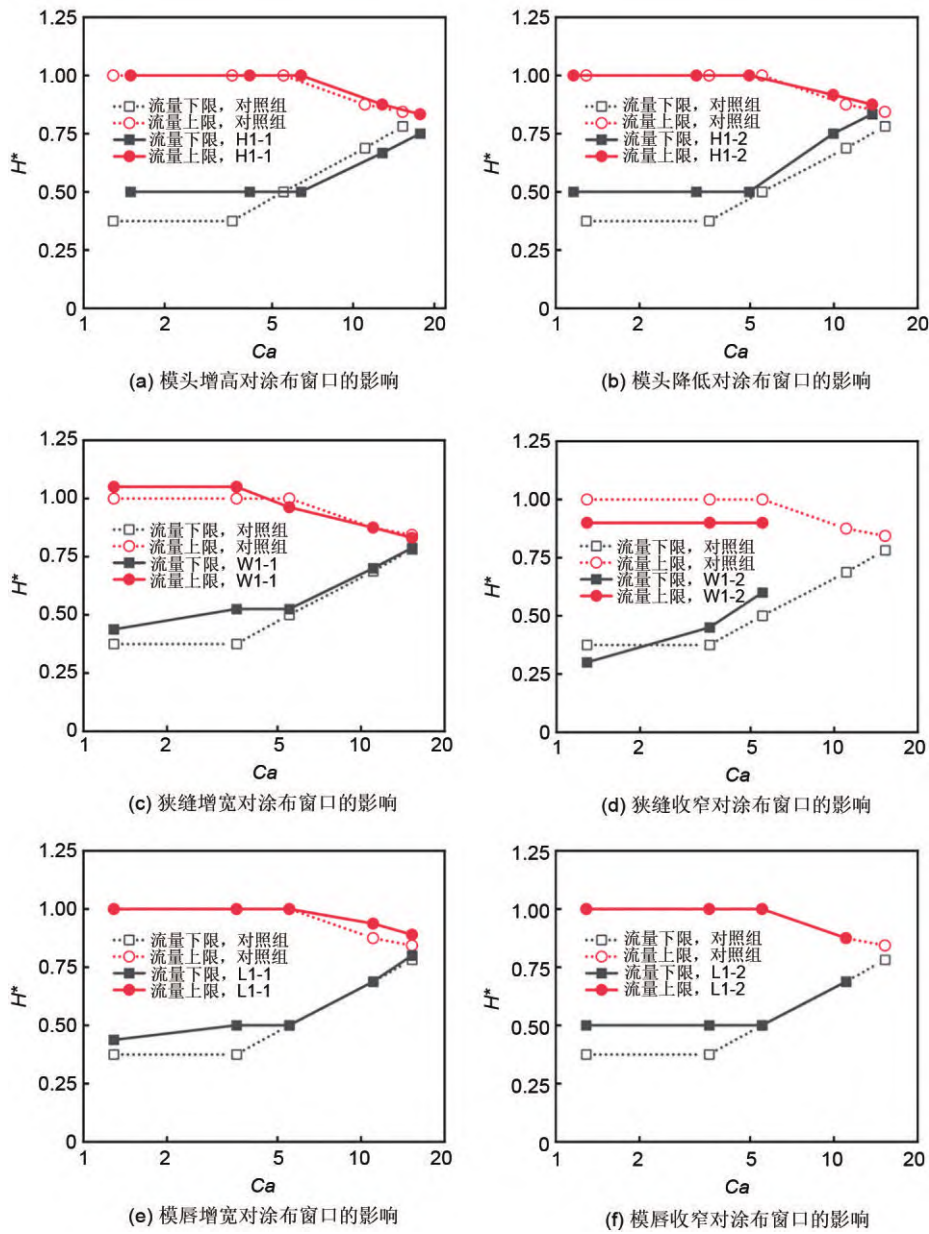


图 7 改变涂布模头的主要尺寸对稳定涂布窗口的影响

Fig. 7 The influence of changing the main size of the coating die on the stable coating window

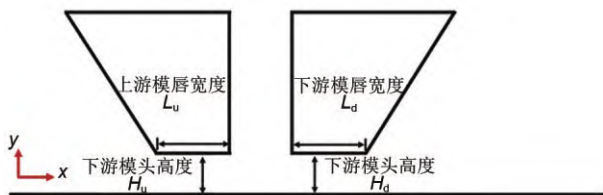


图 8 上下游非对称式模头

Fig. 8 Schematic diagram of upstream and downstream asymmetric die heads

与预测结果一致的是，当上游的流动阻力大于下游时，稳定涂布窗口显著增大[图 9(a)、(d)]。相

表 3 每组非对称式模头调整的主要几何参数

Table 3 Main geometric parameters for adjusting each group of asymmetric die heads

分组	调整的模头尺寸	数值
L2-1	上游模唇宽度 L_u /mm	1.5
	下游模唇宽度 L_d /mm	0.8
L2-2	上游模唇宽度 L_u /mm	0.8
	下游模唇宽度 L_d /mm	1.5
H2-1	上游模头高度 H_d /mm	0.3
	下游模头高度 H_d /mm	0.15
H2-2	上游模头高度 H_d /mm	0.15
	下游模头高度 H_d /mm	0.3

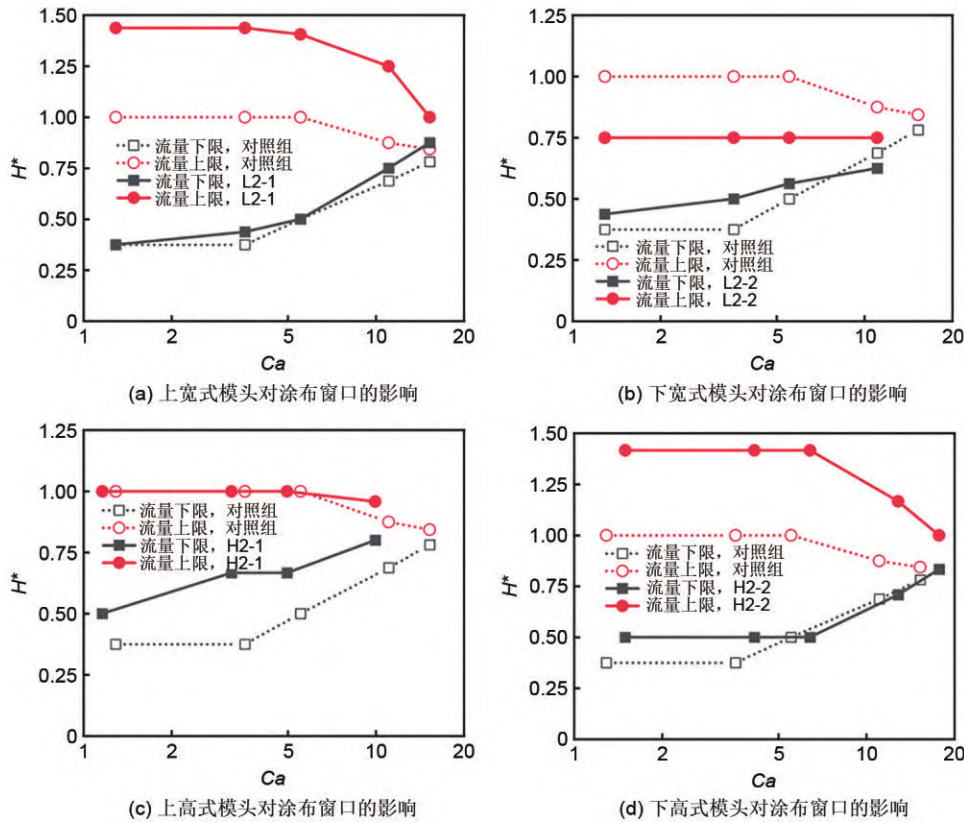


图9 采用非对称式模头对稳定涂布窗口的影响
 Fig. 9 The influence of asymmetric die heads on stable coating windows

对于对照组，L2-1组和H2-2组在较低涂布速度下的最大无量纲膜厚均由1.0提升至约1.4，即进料流量上限提高了约40%。在L2-2组中，由于上游模唇宽度比下游更窄，电极浆料倾向于流向上游，且上游液弯由狭缝发展至模头上游出口的距离更短，两种因素共同导致了流量上限的大幅降低。在H2-1组中，上游模头高度提高导致进入模头与集流体之间的空气流量增大，浆料涂层更易发展为气泡流，因此流量下限升高。

3 结 论

基于相场-流场耦合的多物理场模型研究了锂电池电极浆料的狭缝涂布过程。分析了浆料的流动情况及其形成的涂层结构，并以此确定了稳定涂布窗口，主要结论如下。

- (1) 进料速度和涂布速度的比值 k_v 是决定浆料流型的关键因素， k_v 过小或过大将分别导致气泡夹带或上游浆料溢出，无法形成均匀稳定的涂层结构。
- (2) 研究了狭缝涂布模头的3个主要几何尺寸对稳定涂布窗口的影响，其中增大模头高度或模唇

宽度在高速涂布情况下能够将涂布窗口略微拓宽，过小的狭缝宽度会导致涂布速度严重受限。

- (3) 采用非对称式涂布模头以增大上游和下游流动阻力的比值能够大幅度拓宽稳定涂布窗口。

符号说明

- F ——外力, N/m^3
- G ——化学势, N/m^3
- H ——模头高度, mm
- I ——单位矩阵
- K ——应力张量, N/m^2
- L ——模唇宽度, mm
- M ——流体一致性系数, $Pa \cdot s$
- N ——流动特性指数
- p ——压力, Pa
- t ——时间, s
- u ——速度, m/s
- W ——狭缝宽度, mm
- α ——体积分
- β ——模头倾角, ($^\circ$)
- ϕ ——相场变量

γ —— 剪切速率, s^{-1}
 η —— 相场迁移率, $m^5/(N \cdot s)$
 κ —— 界面局部曲率, m^{-1}
 λ —— 混合能, N/m
 μ —— 黏度, $Pa \cdot s$
 θ —— 接触角, ($^\circ$)
 ρ —— 密度, kg/m^3
 σ —— 表面张力, N/m

下标

coating —— 涂布
coll —— 集流体
die —— 模头
feed —— 进料
g —— 空气
l —— 浆料
n —— 切向
ref —— 参考值
s —— 表面
t —— 法向
tot —— 总计值

参 考 文 献

- [1] 吴敬华, 杨菁, 刘高瞻, 等. 固态锂电池十年(2011—2021)回顾与展望[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2713-2745.
WU J H, YANG J, LIU G Z, et al. Review and prospective of solid-state lithium batteries in the past decade(2011—2021)[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2713-2745.
- [2] 李文俊, 徐航宇, 杨琪, 等. 高能量密度锂电池开发策略[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 448-478.
LI W J, XU H Y, YANG Q, et al. Development of strategies for high-energy-density lithium batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(2): 448-478.
- [3] 缪平, 姚祯, JOHN Lemmon, 等. 电池储能技术研究进展及展望[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 670-678.
MIAO P, YAO Z, JOHN L, et al. Current situations and prospects of energy storage batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(3): 670-678.
- [4] ZHANG X Q, ZHAO C Z, HUANG J Q, et al. Recent advances in energy chemical engineering of next-generation lithium batteries[J]. Engineering, 2018, 4(6): 831-847.
- [5] 郭德超, 郭义敏, 张啟文, 等. 锂离子电池用无溶剂干法电极的制备及其性能研究[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(4): 1311-1316.
GUO D C, GUO Y M, ZHANG Q W, et al. Preparation and characterization of solvent-free dry electrodes for lithium ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(4): 1311-1316.
- [6] 梁卫华, 吴大勇, 舒均国. 逗号刮刀涂布流场理论分析与数值模拟[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(2): 565-576.
LIANG W H, WU D Y, SHU J G. Theoretical analysis and numerical simulation of flow field in comma scraper coating[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(2): 565-576.
- [7] RYU M, HONG Y K, LEE S Y, et al. Ultrahigh loading dry-process for solvent-free lithium-ion battery electrode fabrication[J]. Nature Communications, 2023, 14: 1316.
- [8] CHENG P, LIN Y Z, ZAWACKA N K, et al. Comparison of additive amount used in spin-coated and roll-coated organic solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(45): 19542-19549.
- [9] SPIEGEL S, HOFFMANN A, KLEMENS J, et al. Optimization of edge quality in the slot-die coating process of high-capacity lithium-ion battery electrodes[J]. Energy Technology, 2023, 11(5): doi: 10.1002/ente.202200684.
- [10] 闫晓清, 胡志宇, 刘凤泉, 等. 锂离子电池内隔膜褶皱的原因及消除[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(1): 156-162.
YAN X Q, HU Z Y, LIU F Q, et al. Causes and elimination of internal diaphragm wrinkles in lithium ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(1): 156-162.
- [11] 谭鹏辉. 锂离子电池极片高效挤压涂布数值模拟及工艺基础[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
TAN P H. Numerical simulation and technological basis of efficient extrusion coating of lithium ion battery pole pieces[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
- [12] 林黎明. 动力锂电池浆料狭缝式挤压涂布流场数值模拟研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
LIN L M. Numerical simulation of flow field in slit extrusion coating of power lithium battery slurry[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.
- [13] AKBARZADEH V, HRYMAK A N. Coupled fluid-particle modeling of a slot die coating system[J]. AIChE Journal, 2016, 62(6): 1933-1939.
- [14] 杜江龙, 林伊婷, 杨雯棋, 等. 模拟仿真在锂离子电池热安全设计中的应用[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(3): 866-877.
DU J L, LIN Y T, YANG W Q, et al. Application of simulation in thermal safety design of lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(3): 866-877.
- [15] DU J L, TAO H L, CHEN Y X, et al. Thermal management of air-cooling lithium-ion battery pack[J]. Chinese Physics Letters, 2021, 38(11): 122-135.
- [16] HUANG T L, TAN P H, ZHONG Z Y, et al. Numerical and experimental investigation on the defect formation in lithium-ion-battery electrode-slot coating[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 258: doi: 10.1016/j.ces.2022.117744.
- [17] TAN P H, DIAO S M, HUANG T L, et al. Numerical and experimental study on coating uniformity control in simultaneous double-sided slot coating with a novel contacted slot die[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 222: doi: 10.1016/j.ces.2020.115716.
- [18] AHN W G, LEE S H, NAM J, et al. Effect of upstream meniscus shape on dynamic wetting and operating limits of Newtonian coating liquids in slot coating bead flows[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(5): 1067-1076.
- [19] BHAMIDIPATI K L, DIDARI S, BEDELL P, et al. Wetting phenomena during processing of high-viscosity shear-thinning fluid[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2011, 166(12/13): 723-733.
- [20] PAN W T, CHEN Z K, CHEN X L, et al. Slot die coating window for a uniform fuel cell ink dispersion[J]. AIChE Journal, 2022, 68(8): e17719.
- [21] MALAKHOV R, TJIPTOWIDJOJO K, SCHUNK P R. Mechanics of the low-flow limit in slot-die coating with no vacuum[J]. AIChE Journal, 2019, 65(6): e16593.