



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107871844 B

(45)授权公告日 2020.04.24

(21)申请号 201710063024.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.01.25

H01M 4/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107871844 A

(56)对比文件

CN 102496690 A, 2012.06.13,

(43)申请公布日 2018.04.03

CN 102809264 A, 2012.12.05,

(30)优先权数据

CN 102901338 A, 2013.01.30,

15/272488 2016.09.22 US

JP 4831804 B2, 2011.12.07,

(73)专利权人 皓智环球有限公司

CN 102735023 A, 2012.10.17,

地址 中国香港新界沙田香港科学园科技大学东2号光电子中心2楼212室

审查员 武绪丽

(72)发明人 何锦镖 王然石 申培华

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 徐晶 杨思捷

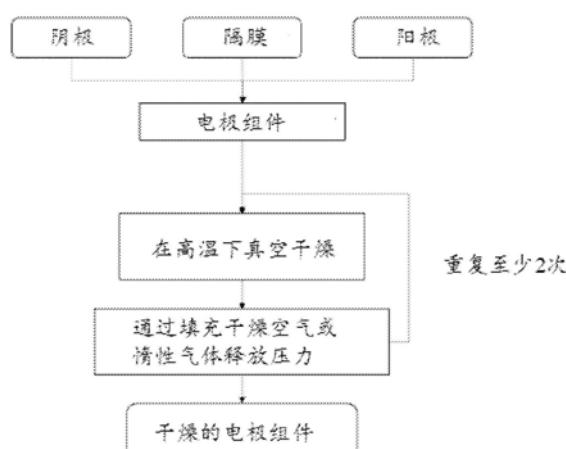
权利要求书2页 说明书19页 附图5页

(54)发明名称

干燥电极组件的方法

(57)摘要

本文提供了一种干燥锂离子电池的电极组件的方法,包括以下步骤:在高温下在干燥箱中真空干燥电极组件;用热的干燥空气或惰性气体填充干燥箱;重复真空干燥和气体填充步骤2次或更多次。本文所公开的方法可以提供具有小于20ppm的含水量的电极组件。



1. 一种干燥电极组件的方法,包括以下步骤:

1) 将至少一个阳极、至少一个阴极和插入在所述至少一个阳极和所述至少一个阴极之间的至少一个隔膜堆叠以制备电极组件;

2) 将所述电极组件放入干燥室中;

3) 在真空和80℃至155℃的温度下,干燥所述电极组件;

4) 用干燥空气或惰性气体填充所述干燥室;和

5) 重复步骤3) 和步骤4) 以获得干燥的电极组件,

其中,基于所述干燥的电极组件的总重量,所述干燥的电极组件的含水量按重量计小于20ppm。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述电极组件在真空下干燥持续5分钟至4小时的时段。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述电极组件在真空下干燥持续30分钟至2小时的时段。

4. 如权利要求1所述的方法,其中,在步骤3) 中所述干燥室中的压力降低至小于25kPa。

5. 如权利要求1所述的方法,其中,在步骤3) 中所述干燥室中的压力降低至小于15kPa。

6. 如权利要求1所述的方法,其中,在步骤3) 中所述干燥室中的压力降低至小于10kPa。

7. 如权利要求1所述的方法,其中,在步骤3) 中所述干燥室中的压力降低至小于5kPa。

8. 如权利要求1所述的方法,其中,所述干燥空气或惰性气体使所述干燥室恢复到大气压。

9. 如权利要求1所述的方法,其中,所述干燥空气或惰性气体的温度是70℃至155℃。

10. 如权利要求1所述的方法,其中,所述干燥空气或惰性气体的温度是80℃至120℃。

11. 如权利要求1所述的方法,其中,所述干燥空气或惰性气体停留在所述干燥室中持续5分钟至2小时的时段。

12. 如权利要求1所述的方法,其中,所述干燥空气或惰性气体停留在所述干燥室中持续15分钟至30分钟的时段。

13. 如权利要求1所述的方法,其中,将步骤3) 和步骤4) 重复2次至50次、2次至30次或2次至20次。

14. 如权利要求1所述的方法,其中,基于至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极的总重量,在所述干燥的电极组件中的所述至少一个阳极和所述至少一个阴极的含水量按重量计小于20ppm。

15. 如权利要求1所述的方法,其中,基于至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极的总重量,在所述干燥的电极组件中的所述至少一个阳极和所述至少一个阴极的含水量按重量计小于10ppm。

16. 如权利要求1所述的方法,其中,基于至少一个干燥的隔膜的总重量,在所述干燥的电极组件中的所述至少一个隔膜的含水量按重量计小于20ppm。

17. 如权利要求1所述的方法,其中,基于至少一个干燥的隔膜的总重量,在所述干燥的电极组件中的所述至少一个隔膜的含水量按重量计小于10ppm。

18. 如权利要求1所述的方法,其中,所述至少一个隔膜由选自由聚烯烃、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚甲

醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯及其组合构成的群组中的聚合物纤维制成。

19. 如权利要求1所述的方法，其中，所述至少一个隔膜由选自由聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/聚乙烯共聚物、聚丁烯、聚戊烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯及其组合构成的群组中的聚合物纤维制成。

20. 如权利要求1所述的方法，其中，所述至少一个隔膜由选自由高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯及其组合构成的群组中的聚合物纤维制成。

21. 如权利要求1所述的方法，其中，所述至少一个阳极和所述至少一个阴极中的每一者独立地包括选自由丁苯橡胶、丙烯腈共聚物、丁腈橡胶、丙烯酰基橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、聚丁二烯、聚氧化乙烯、氯磺化聚乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、聚苯乙烯、乳胶、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、醋酸纤维素、氰基乙基纤维素、氰基乙基蔗糖、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚羧酸、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚氨酯、氟化聚合物、氯化聚合物、海藻酸盐、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯及其组合构成的群组中的粘结剂材料。

22. 如权利要求1所述的方法，其中，所述至少一个阳极和所述至少一个阴极中的每一者独立地包括选自由丙烯酸化丁苯橡胶、腈基丁二烯橡胶、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素及其组合构成的群组中的粘结剂材料。

干燥电极组件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池领域。具体而言，本发明涉及用于干燥锂离子电池的电极组件的方法和通过本文所公开的方法制作的电极组件。

背景技术

[0002] 在过去的二十年中，锂离子电池(LIB)在便携式电子设备(例如，移动电话和笔记本电脑)的广泛应用中已经引起了广泛关注。由于电动车辆(EV)和电网储能的快速的市场发展，高性能、低成本的LIB当前对大规模储能设备提供了最有前景的选择之一。

[0003] 当前，通过将活性电池电极材料、导电剂和粘结剂材料的精细粉末分散在合适的溶剂中来制备电极。可以将该分散液涂覆在诸如铜金属箔或者铝金属箔的集流器上，然后在高温下干燥以去除溶剂。阴极板和阳极板随后与隔开阴极和阳极的隔膜堆叠或卷在一起以形成电池。

[0004] 锂离子电池制造过程对湿度敏感。高含水量的电池导致电化学性能的严重衰减且影响电池的稳定性。因此，对于LIB的生产过程必须严格控制环境湿度。大多LIB在小于1%湿度的环境下生产。然而，由于严格的无水分过程，导致高昂成本。为了解决电极组件的湿度敏感问题，重要的是，在填充电解液之前干燥电极组件以降低电池中的含水量。

[0005] 中国专利第104142045B号描述了干燥LIB的电极组件的方法。该方法包括在30°C-100°C的温度和真空下加热电极组件；将干燥空气或惰性气体填充干燥箱；将这两个步骤重复1次至10次。该方法提供的电极组件的含水量在430.5ppm和488.1ppm之间。

[0006] 中国专利申请第105115250A号描述了干燥LIB的电极组件的方法。该方法包括在85±5°C的温度和真空下加热电极组件；将热的干燥氮气填充干燥箱；将这两个步骤重复10次至20次。该方法提供的电极组件的含水量小于200ppm。

[0007] 中国专利第102735023B号描述了干燥LIB的电极组件的方法。该方法包括在20°C-70°C的温度和真空下加热电极组件；将干燥空气或干燥氮气填充干燥箱；将这两个步骤重复5次至50次。该方法提供的电极组件的含水量在110.1ppm和137.2ppm之间。

[0008] 中国专利第103344097B号描述了干燥LIB的电极组件的方法。该方法包括在75°C-85°C的温度和真空下加热电极组件；将非氧化性气体填充干燥箱；将电极组件加热至75°C-85°C；再次将电极组件真空干燥。然而，该方法没有提供用于评价干燥过程的干燥的电极组件的含水量。

[0009] 通过现有方法所干燥的电极组件的含水量在一百ppm至数百ppm之间，其会影响LIB的循环稳定性和倍率特性。鉴于上文，一直存在开发一种用于将LIB的电极组件干燥至低含水量的方法的需求。

发明内容

[0010] 通过本文所公开的各个方面和实施方式满足了前述需要。

[0011] 在一个方面中，本文提供了一种干燥电极组件的方法，包括以下步骤：

[0012] 1) 将至少一个阳极、至少一个阴极和插入在至少一个阳极和至少一个阴极之间的至少一个隔膜堆叠以制备电极组件；

[0013] 2) 将所述电极组件放入干燥室中；

[0014] 3) 在真空和约80°C至约155°C的温度下，干燥所述电极组件；

[0015] 4) 用干燥空气或惰性气体填充所述干燥室；和

[0016] 5) 重复步骤3) 和步骤4) 以获得干燥的电极组件，

[0017] 其中基于干燥的电极组件的总重量，所述干燥的电极组件的含水量按重量计小于20ppm。

[0018] 在一些实施方式中，电极组件在真空下干燥持续约5分钟至约4小时或约30分钟至约2小时的时段。

[0019] 在某些实施方式中，步骤3) 中的干燥室中的压力降低至小于25kPa、小于15kPa、小于10kPa或小于5kPa。

[0020] 在一些实施方式中，干燥空气或惰性气体使干燥室恢复到大气压。

[0021] 在某些实施方式中，干燥空气或惰性气体的温度是约70°C至约155°C或约80°C至约120°C。

[0022] 在一些实施方式中，干燥空气或惰性气体停留在干燥室中持续约5分钟至约2小时或约15分钟至约30分钟的时段。

[0023] 在某些实施方式中，步骤3) 和步骤4) 重复2次至50次、2次至30次或2次至20次。

[0024] 在一些实施方式中，干燥的电极组件包括至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极，其中基于所述至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极的总重量，所述至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极的含水量按重量计小于20ppm、小于15ppm、小于10ppm或小于5ppm。

[0025] 在某些实施方式中，干燥的电极组件包括至少一个干燥的隔膜，其中基于所述至少一个干燥的隔膜的总重量，所述至少一个干燥的隔膜的含水量按重量计小于20ppm、小于15ppm、小于10ppm或小于5ppm。

[0026] 在一些实施方式中，所述至少一个隔膜由选自由聚烯烃、聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/聚乙烯共聚物、聚丁烯、聚戊烯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚甲醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯及其组合构成的群组中的聚合物纤维制成。

[0027] 在某些实施方式中，所述至少一个阳极和至少一个阴极中的每一者独立地包括选自由丁苯橡胶、丙烯酸化丁苯橡胶、丙烯腈共聚物、丁腈橡胶、腈基丁二烯橡胶、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯酰基橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、聚丁二烯、聚氧化乙烯、氯磺化聚乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、聚乙二醇、聚醋酸乙烯酯、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、聚苯乙烯、乳胶、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、氰基乙基纤维素、氰基乙基蔗糖、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚羧酸、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚氨酯、氟化聚合物、氯

化聚合物、海藻酸盐、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯及其组合构成的群组中的粘结剂材料。

[0028] 在一些实施方式中，海藻酸盐包括选自Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al或其组合中的阳离子。

[0029] 在另一方面中，本文提供了一种包括通过本文所公开的方法所制备的电极组件的锂电池。

附图说明

[0030] 图1示出本文所公开的方法的实施方式。

[0031] 图2示出包含通过实施例2中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

[0032] 图3示出包含通过实施例4中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

[0033] 图4示出包含通过实施例6中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

[0034] 图5示出包含通过实施例8中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

[0035] 图6示出包含通过实施例10中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

[0036] 图7示出包含通过实施例11中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

[0037] 图8示出包含通过实施例12中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

[0038] 图9示出包含通过实施例13中所述的方法所制备的电极组件的电化学电池的循环性能。

具体实施方式

[0039] 本发明提供了一种干燥电极组件的方法，包括以下步骤：

[0040] 1) 将至少一个阳极、至少一个阴极和插入在至少一个阳极和至少一个阴极之间的至少一个隔膜堆叠以制备电极组件；

[0041] 2) 将所述电极组件放入干燥室中；

[0042] 3) 在真空和约80°C至约155°C的温度下，干燥所述电极组件；

[0043] 4) 用干燥空气或惰性气体填充所述干燥室；和

[0044] 5) 重复步骤3) 和步骤4) 以获得干燥的电极组件，

[0045] 其中基于干燥的电极组件的总重量，所述干燥的电极组件的含水量按重量计小于20ppm。

[0046] 术语“电极”是指“阴极”或“阳极”。

[0047] 术语“正极”与阴极可交换地使用。同样，术语“负极”与阳极可交换地使用。

[0048] 术语“粘结剂材料”是指可以用于将电极材料和导电剂保持在合适位置的化学制

品或物质。

[0049] 术语“水基粘结剂材料”是指可溶于水或可分散于水的粘结剂聚合物。水基粘结剂材料的一些非限制示例包括丁苯橡胶、丙烯酸化丁苯橡胶、丁腈橡胶、丙烯酰基橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、聚丁二烯、聚氧化乙烯、聚乙
烯吡咯烷酮、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、聚苯乙烯、乙烯/丙烯/二烯共聚物、聚乙
烯基吡啶、氯磺化聚乙烯、乳胶、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、羧甲
基纤维素、羟丙基纤维素及其组合。

[0050] 术语“有机粘结剂材料”是指溶解或分散在有机溶剂中的粘结剂，该有机溶剂特别是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。有机粘结剂材料的一些非限制示例包括聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基聚合物(PFA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)的共聚物、氟化乙烯-丙烯(FEP)共聚物和四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的三聚物及其组合。

[0051] 术语“集流器”是指用于涂覆电极材料的支撑件和用于在二次电池的放电或充电期间保持电流流至电极的化学上钝性的高电子导体。

[0052] 术语“导电剂”是指在化学上钝性的且具有良好导电性的材料。因此，导电剂在形成电极时通常与电极活性材料混合以改善电极的导电性。在一些实施方式中，导电剂是碳质材料。

[0053] 术语“电极组件”是指包括至少一个正极、至少一个负极和插入在该正极与该负极之间的至少一个隔膜的结构。

[0054] 术语“室温”是指约18°C至约30°C的室内温度，例如18°C、19°C、20°C、21°C、22°C、
23°C、24°C、25°C、26°C、27°C、28°C、29°C或30°C。在一些实施方式中，室温是指约20°C+/-1
°C或+/-2°C或+/-3°C的温度。在其他实施方式中，室温是指约22°C或约25°C的温度。

[0055] 术语“C倍率”是指在其总存储容量方面以Ah或mAh表示的电池或电池组的充电倍率或放电倍率。例如，1C的倍率意味着在一个小时内利用所有的存储能量；0.1C意味着在一个小时内利用能量的10%以及在10个小时内利用全部的能量；以及5C意味着在12分钟内利用全部的能量。

[0056] 术语“安时(Ah)”是指在说明电池的存储容量中所使用的单位。例如，1Ah容量的电
池可以提供持续1小时的1安培的电流或者提供持续两小时的0.5安培的电流等。因此，1安
时(Ah)相当于3,600库仑电荷。类似地，术语“毫安时(mAh)”也是指电池的存储容量中所使
用的单位且是安时的1/1,000。

[0057] 术语“电池循环寿命”是指在其额定容量降低低于其初始的额定容量的80%之前电
池可以执行的完全充电/放电循环的次数。

[0058] 在以下描述中，本文所公开的所有数值是近似值，而不管是否结合使用词汇“约”或“近似”。它们可以变动1%、2%、5%或者有时10%至20%。每当公开具有下限RL和上限RU的数值范围时，特别公开了落入该范围内的任何数值。具体而言，在该范围内的以下数值被具体公开： $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ ，其中k是具有1%增量的1%至100%的变量，即，k是1%、2%、3%、4%、5%、.....、50%、51%、52%、.....、95%、96%、97%、98%、99%或100%。并且，也具体公开了通过如以上所限定的两个R数值所限定的任何数值范围。

[0059] 图1示出了本文所公开的方法的实施方式。通过将多个阳极和多个阴极与插入在它们之间的隔膜堆叠，制作电极组件。在高温和真空下在干燥室中干燥该电极组件。然后将

热的干燥空气填充干燥室。重复真空干燥和压力恢复的步骤直到实现所需的含水量。

[0060] 通常,锂离子电池制造过程在干燥房间中进行,其中环境必须被小心控制以保持最佳的生产条件。空气的露点是干燥房间的质量的指标。用于电池生产的典型的露点值范围是-40°C至-65°C。在电池生产阶段测定电池的效率和使用寿命。然而,没有现有技术文献描述用于实现具有特别低的含水量(例如,小于20ppm)的电极组件的方法。

[0061] 通过依次将至少一个负极、至少一个隔膜和至少一个正极堆叠,可以构建电极组件。用于配置电极组件的至少一个正极、至少一个负极和至少一个隔膜的数量和布置没有特别限制。在一些实施方式中,电极组件具有堆叠结构,其中,两个最外层的电极包含相反的极性(即,正极和负极),例如,正极/隔膜/负极结构或者正极/隔膜/负极/隔膜/正极/隔膜/负极结构。

[0062] 在某些实施方式中,电极组件具有堆叠结构,其中,两个最外层的电极包含相同的极性(即,正极或负极),例如,正极/隔膜/负极/隔膜/正极结构或者负极/隔膜/正极/隔膜/负极结构。

[0063] 在一些实施方式中,电极组件具有隔膜被设置在最外侧中的其中一侧上的结构,例如,隔膜/正极/隔膜/负极结构或者正极/隔膜/负极/隔膜结构。在其他实施方式中,电极组件具有隔膜被设置在两个最外侧上的结构,例如,隔膜/正极/隔膜/负极/隔膜结构。

[0064] 在某些实施方式中,电极组件在严格湿度控制下装配,其中,空气具有-65°C的露点。在一些实施方式中,电极组件在干燥条件下装配,其中,空气具有-50°C、-40°C、-30°C、-20°C、-10°C、0°C、5°C或10°C的露点。在某些实施方式中,电极组件在没有控制湿度的露天中装配。

[0065] 在相对的活性的阳极表面和阴极表面之间设置的隔膜可以防止阳极和阴极之间的接触和锂离子电池的短路。在一些实施方式中,隔膜可包括织造的或非织造的聚合物纤维、天然纤维、碳纤维、玻璃纤维或陶瓷纤维。在某些实施方式中,隔膜包括织造的或非织造的聚合物纤维。

[0066] 在一些实施方式中,非织造的或织造的纤维由有机聚合物制成,例如,聚烯烃、聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/聚乙烯共聚物、聚丁烯、聚戊烯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚甲醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、其衍生物或其组合。在某些实施方式中,隔膜由选自由聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/聚乙烯共聚物及其组合构成的群组中的聚烯烃纤维制成。在一些实施方式中,隔膜由选自由聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚萘二甲酸乙二醇酯及其组合构成的群组中的聚合物纤维制成。在其他实施方式中,聚合物纤维不是聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯或聚丙烯/聚乙烯共聚物。在进一步的实施方式中,聚合物纤维不是聚缩醛、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚或聚碳酸酯。在更进一步的实施方式中,聚合物纤维不是聚酰胺、聚酰亚胺或聚醚醚酮。但是也可以使用所有其他已知的聚合物纤维或许多天然纤维。

[0067] 在某些实施方式中,本文公开的隔膜的熔点是100°C或更高、120°C或更高、140°C

或更高、160°C或更高、180°C或更高、200°C或更高或250°C或更高。在一些实施方式中，本文所公开的隔膜的熔点是140°C或更高、160°C或更高、180°C或更高、200°C或更高或250°C或更高。具有高熔点的隔膜表现出高的热稳定性和由此可以在高温下干燥而没有热收缩。这也允许更有效地进行干燥。因此，电极组件可以在较短的时间内干燥，从而导致短的生产时间。

[0068] 隔膜可以是涂覆或未涂覆的形式。在一些实施方式中，隔膜的厚度是约10μm至约200μm、约30μm至约100μm、约10μm至约75μm、约10μm至约50μm、约10μm至约20μm、约15μm至约40μm、约15μm至约35μm、约20μm至约40μm、约20μm至约35μm、约20μm至约30μm、约30μm至约60μm、约30μm至约50μm或约30μm至约40μm。

[0069] 在某些实施方式中，隔膜的厚度是约15μm、约20μm或约25μm。在一些实施方式中，本发明的隔膜的厚度是小于40μm、小于35μm、小于30μm、小于25μm或小于20μm。如果隔膜足够薄，则水分可以以高的干燥速率进行蒸发。

[0070] 在一些实施方式中，电极组件被松弛地堆叠。在松弛堆叠的电极组件中，在电极层和隔膜层之间存在空隙空间，从而允许水分逸出。因此，松弛堆叠的电极组件可以在短的时段内被有效地干燥。另一方面，当电极组件在干燥之前在压力下被挤压，紧密堆积的电极组件在电极层和隔膜层之间几乎没有空隙空间或者没有空隙空间，由此降低了空气流动和干燥效率。

[0071] 在某些实施方式中，正极、隔膜和负极在干燥前被堆叠且被成螺旋形地缠绕成卷绕式(jelly-roll)配置。由于卷绕式电极组件被紧密堆积，因此在电极层和隔膜层之间也几乎没有空隙空间或没有空隙空间，由此降低了空气流动和干燥效率。

[0072] 正极包括支撑在阴极集流器上的阴极电极层。阴极电极层至少包括阴极材料和粘结剂材料。阴极电极层还可包括用于增强阴极电极层的电子导电率的导电剂。负极包括支撑在阳极集流器上的阳极电极层。阳极电极层至少包括阳极材料和粘结剂材料。阳极电极层还可包括用于增强阳极电极层的电子导电率的导电剂。

[0073] 在一些实施方式中，至少一个阴极包括阴极集流器，和包括阴极材料、粘结剂材料和导电剂的阴极电极层，以及至少一个阳极包括阳极集流器，和包括阳极材料、粘结剂材料和导电剂的阳极电极层，其中基于阴极电极层或阳极电极层的总体积，各阴极电极层和阳极电极层独立地具有小于40%、小于37%、小于35%、小于33%、小于30%、小于25%、小于20%、小于18%、小于15%、小于13%、小于10%或小于8%的空隙体积。在某些实施方式中，基于阴极电极层或阳极电极层的总体积，电极层的空隙体积是8%至40%、8%至35%、8%至30%、10%至30%、13%至30%、13%至33%、15%至30%、18%至30%、20%至30%或25%至30%。

[0074] 如果电极层的空隙体积是35%或更大，则电池的能量密度和功率输出两者都是低的。当电极层的空隙体积是10%至35%时，电池呈现出良好的锂离子扩散性和高输出性能。

[0075] 集流器用来收集由活性电池电极材料的电化学反应所生成的电子或者供给电化学反应所需的电子。在一些实施方式中，阴极集流器和阳极集流器中的每一者(可以是箔、板或膜的形式)独立地是不锈钢、钛、镍、铝、铜或导电树脂。在某些实施方式中，阴极集流器是铝薄膜。在一些实施方式中，阳极集流器是铜薄膜。

[0076] 在一些实施方式中，集流器的厚度是约6μm至约100μm。集流器的厚度将影响电池

内集流器所占据的体积和电极材料的量,从而影响电池的容量。

[0077] 在某些实施方式中,在集流器上阴极电极层和阳极电极层中的每一者的厚度独立地是约1μm至约300μm、约10μm至约300μm、约20μm至约100μm、约1μm至约100μm、约1μm至约50μm、约1μm至约40μm、约10μm至约40μm、约10μm至约30μm或约10μm至约25μm。在一些实施方式中,集流器上的电极层的厚度是约10μm、约15μm、约20μm、约25μm、约30μm、约35μm或约40μm。

[0078] 在一些实施方式中,在集流器上阴极电极层和阳极电极层中的每一者的密度独立地是约1.0g/m³至约6.5g/m³、约1.0g/m³至约5.0g/m³、约1.0g/m³至约4.0g/m³、约1.0g/m³至约3.5g/m³、约1.0g/m³至约3.0g/m³、约1.0g/m³至约2.0g/m³、约2.0g/m³至约5.0g/m³、约2.0g/m³至约4.0g/m³、约3.0g/m³至约5.0g/m³或约3.0g/m³至约6.0g/m³。类似地,电极层的密度的增大将导致在最终的电极涂层中空隙体积的减小和较致密的电极,由此实现所需的电池容量。

[0079] 在某些实施方式中,阴极材料选自由LiCO₂、LiNiO₂、LiNi_xMn_yO₂、Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O₂、LiNi_xCo_yAl_zO₂、LiV₂O₅、LiTiS₂、LiMoS₂、LiMnO₂、LiCrO₂、LiMn₂O₄、LiFeO₂、LiFePO₄及其组合构成的群组,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0.1至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。在某些实施方式中,阴极材料选自由LiCO₂、LiNiO₂、LiNi_xMn_yO₂、Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O₂、LiNi_xCo_yAl_zO₂、LiV₂O₅、LiTiS₂、LiMoS₂、LiMnO₂、LiCrO₂、LiMn₂O₄、LiFeO₂、LiFePO₄及其组合构成的群组,其中各个x独立地是0.4至0.6;各个y独立地是0.2至0.4;以及各个z独立地是0至0.1。在其他实施方式中,阴极材料不是LiCO₂、LiNiO₂、LiV₂O₅、LiTiS₂、LiMoS₂、LiMnO₂、LiCrO₂、LiMn₂O₄、LiFeO₂或LiFePO₄。在进一步的实施方式中,阴极材料不是LiNi_xMn_yO₂、Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O₂或LiNi_xCo_yAl_zO₂,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0.1至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。

[0080] 在一些实施方式中,阳极材料选自由天然石墨颗粒、合成石墨颗粒、Sn(锡)颗粒、Li₄Ti₅O₁₂颗粒、Si(硅)颗粒、Si-C复合颗粒及其组合构成的群组。在其他实施方式中,阳极材料不是天然石墨颗粒、合成石墨颗粒、Sn(锡)颗粒、Li₄Ti₅O₁₂颗粒、Si(硅)颗粒或Si-C复合颗粒。

[0081] 在某些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,阴极材料和阳极材料中的每一者的量独立地是按重量计至少50%、至少55%、至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%。在一些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,阴极材料和阳极材料中的每一者的量独立地是按重量计至多50%、至多55%、至多60%、至多65%、至多70%、至多75%、至多80%、至多85%、至多90%或至多95%。

[0082] 在一些实施方式中,导电剂选自由碳、炭黑、石墨、膨胀石墨、石墨烯、石墨烯纳米片、碳纤维、碳纳米纤维、石墨化碳片、碳管、碳纳米管、活性炭、介孔碳及其组合构成的群组。在某些实施方式中,导电剂不是碳、炭黑、石墨、膨胀石墨、石墨烯、石墨烯纳米片、碳纤维、碳纳米纤维、石墨化碳片、碳管、碳纳米管、活性炭或介孔碳。

[0083] 在某些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层和阳极电极层中的每一者中的导电剂的量独立地是按重量计至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少10%、至少15%、至少20%、至少25%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%或至少50%。在一些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电

极层和阳极电极层中的每一者中的导电剂的量独立地是按重量计至多1%、至多2%、至多3%、至多4%、至多5%、至多10%、至多15%、至多20%、至多25%、至多30%、至多35%、至多40%、至多45%或至多50%。

[0084] 在一些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层和阳极电极层中的每一者中的导电剂的量独立地是约0.05wt.%至约0.5wt.%、约0.1wt.%至约1wt.%、约0.25wt.%至约2.5wt.%、约0.5wt.%至约5wt.%、约2wt.%至约5wt.%、约3wt.%至约7wt.%或约5wt.%至约10wt.%。

[0085] 在装配电极组件之后,该电极组件被放入干燥室。在一些实施方式中,干燥室被连接到真空泵,使得可以降低该室中的压力。压力被充分降低以降低水的沸点。因此可以大幅减少干燥时间。在某些实施方式中,干燥室被连接到中央真空源(vaccum supply),由此允许多个真空干燥箱同时操作。在一些实施方式中,根据所操作的泵的数量,被连接到中央真空源的真空干燥箱的数量范围是1至20。在某些实施方式中,真空泵或中央真空源通过配备有出气阀的吸入管线被连接到干燥室。在一些实施方式中,干燥室通过配备有进气阀的导管也被连接到含有干燥空气或惰性气体的气体储存器。当出气阀关闭且进气阀打开时,在干燥室中不再是真空。阀可以是螺线管型或针型或者是大流量控制器。可以使用任何允许合适流量调整的装置。

[0086] 为了降低泵所需的功率,在干燥室和泵之间可以提供冷凝器。冷凝器冷凝水蒸气,该水蒸气随后被分离。

[0087] 在某些实施方式中,可以在真空下,在约70°C至约155°C、约80°C至约155°C、约90°C至约155°C、约100°C至约155°C、约100°C至约140°C、约100°C至约130°C、约100°C至约120°C、约100°C至约110°C或约110°C至约130°C的温度下干燥电极组件。在某些实施方式中,可以在真空下,在约80°C至约155°C的温度下干燥电极组件。在一些实施方式中,可以在真空下,在约80°C或更高、90°C或更高、100°C或更高、110°C或更高、120°C或更高、130°C或更高、140°C或更高或150°C或更高的温度下干燥电极组件。在某些实施方式中,可以在真空下,在小于155°C、小于150°C、小于145°C、小于140°C、小于135°C、小于130°C、小于125°C、小于120°C、小于115°C、小于110°C、小于105°C、小于100°C或小于90°C的温度下干燥电极组件。

[0088] 在一些实施方式中,在真空下干燥电极组件的时段是约5分钟至约12小时、约5分钟至约4小时、约5分钟至约2小时、约5分钟至约1小时、约5分钟至约30分钟、约5分钟至约15分钟、约15分钟至约1小时、约15分钟至约3小时、约1小时至约10小时、约1小时至约8小时、约1小时至约6小时、约1小时至约4小时、约1小时至约2小时、约2小时至约12小时、约2小时至约8小时、约2小时至约5小时、约2小时至约3小时或约4小时至约12小时。在一些实施方式中,在真空下干燥电极组件的时段是约5分钟至约2小时或约15分钟至约30分钟。

[0089] 本文中可以使用任何可以降低干燥室的压力的真空泵。真空泵的一些非限制示例包括干式真空泵、涡轮泵、旋片式真空泵、低温泵和吸附泵。

[0090] 在一些实施方式中,真空泵是无油泵。无油泵在泵零件不需要油的情况下操作,该泵零件暴露于被泵吸的气体或部分真空中。因此,通过泵回流的任何气体不含油蒸汽。在电极组件的表面上沉积的累积的油蒸汽会降低电池的电化学性能。该泵的示例是隔膜式真空泵。

[0091] 在某些实施方式中,可以通过使用二级泵送系统抽空干燥室,来实现高真空。泵送

系统包括与高真空泵(例如涡轮分子泵)串联设置的初级真空泵(例如旋转泵或隔膜泵)。

[0092] 在一些实施方式中,电极组件在大气压下被干燥。在某些实施方式中,在真空状态下进行干燥。在进一步的实施方式中,真空状态被维持在约 1×10^{-1} Pa至约 1×10^{-4} Pa、约10Pa至约 1×10^{-1} Pa、约 1×10^3 pa至约10Pa或约 2.5×10^4 pa至约 1×10^3 Pa范围内的压力下。在更进一步的实施方式中,真空状态处于约 1×10^3 Pa、约 2×10^3 Pa、约 5×10^3 pa、约 1×10^4 Pa或约 2×10^4 pa的压力下。

[0093] 在预定的干燥时段之后,干燥室借助进气阀直接通向含有干燥空气或惰性气体的气体储存器。在一些实施方式中,气体储存器是氮气容器。在某些实施方式中,惰性气体选自由氦气、氩气、氖气、氪气、氙气、氮气、二氧化碳及其组合构成的群组。在一些实施方式中,干燥空气或惰性气体的含水量被维持小于或等于10ppm、小于或等于8ppm、小于或等于5ppm、小于或等于4ppm、小于或等于3ppm、小于或等于2ppm或小于或等于1ppm。

[0094] 在一些实施方式中,干燥空气或惰性气体在进入干燥室之前被预热。在某些实施方式中,干燥空气或惰性气体的温度是约70℃至约130℃、约70℃至约110℃、约70℃至约100℃、约70℃至约90℃、约70℃至约80℃、约80℃至约155℃、约80℃至约120℃、约80℃至约100℃、约90℃至约155℃、约90℃至约130℃、约90℃至约100℃、约70℃至约155℃、约100℃至约130℃或约100℃至约120℃。在一些实施方式中,干燥空气或惰性气体在进入干燥室之前被预热至约70℃至约155℃的温度。

[0095] 在某些实施方式中,干燥空气或惰性气体停留在干燥室中持续的时段是约30秒至约2小时、约1分钟至约1小时、约5分钟至约30分钟、约5分钟至约15分钟、约5分钟至约10分钟、约10分钟至约30分钟、约10分钟至约20分钟、约10分钟至约15分钟、约15分钟至约1小时、约15分钟至约30分钟、约15分钟至约20分钟或约30分钟至约1小时。在一些实施方式中,干燥空气或惰性气体停留在干燥室中持续的时段是约30秒至约2小时、约5分钟至约2小时或约15分钟至约30分钟。

[0096] 在一些实施方式中,在用干燥气体养护电极组件持续预定时间之后,电极组件可以在真空下进一步干燥。该步骤可以根据需要重复多次,以将电极组件的水分含量降低到合适水平。在某些实施方式中,该步骤可以被重复约2次至50次,直到基于干燥的电极组件的总重量,电极组件中的水分含量小于40ppm、小于30ppm、小于20ppm、小于15ppm、小于10ppm或小于5ppm。

[0097] 在某些实施方式中,真空干燥和气体填充的步骤可以被重复至少2次、至少3次、至少4次、至少5次、至少6次、至少7次、至少8次、至少9次、至少10次、至少12次、至少14次、至少16次、至少18次、至少20次、至少22次、至少24次、至少26次、至少28次或至少30次。在一些实施方式中,真空干燥和气体填充的步骤可以被重复2次至50次、2次至30次、2次至20次、2次至10次、5次至30次、5次至20次或2次至10次。在某些实施方式中,真空干燥和气体填充的步骤可以被重复2次或更多次。

[0098] 在一些实施方式中,用于干燥电极组件的过程包括真空干燥,随后热风干燥。在一些实施方式中,干燥室从上方和/或从下方朝向电极组件吹热空气。在某些实施方式中,热风干燥在约1米/秒至约50米/秒、约1米/秒至约40米/秒、约1米/秒至约30米/秒、约1米/秒至约20米/秒、约1米/秒至约10米/秒、约10米/秒至约50米/秒、约10米/秒至约40米/秒、约10米/秒至约30米/秒、约10米/秒至约20米/秒、约20米/秒至约30米/秒、约30米/秒至约40

米/秒或约40米/秒至约50米/秒的气体速率下进行。在其他实施方式中,使用热的惰性气体(即,氦气、氩气)代替热空气。

[0099] 干燥气体可以通过热交换表面被预热。在一些实施方式中,热空气的温度范围是约50°C至约155°C、约60°C至约150°C、约80°C至约150°C、约100°C至约150°C、约70°C至约150°C、约70°C至约130°C、约70°C至约100°C、约80°C至约150°C、约80°C至约130°C、约80°C至约110°C、约100°C至约140°C或约100°C至约120°C。

[0100] 在某些实施方式中,用于热风干燥的时段是约1分钟至约2小时、约1分钟至约1小时、约1分钟至约30分钟、约1分钟至约15分钟、约5分钟至约30分钟、约5分钟至约20分钟、约1分钟至约15分钟、约5分钟至约10分钟、约10分钟至约1小时、约10分钟至约30分钟、约10分钟至约20分钟、约15分钟至约1小时或约15分钟至约30分钟。

[0101] 在一些实施方式中,在吹热空气持续预定时间之后,电极组件可以在真空下被进一步干燥。该步骤可以根据需要重复多次,以降低电极组件的水分含量到合适水平,例如40ppm、30ppm、20ppm、15ppm、10ppm或5ppm。

[0102] 目前,在锂离子电池的有机生产过程中,水是需要严格控制的关键因素。具有高含水量的电池可导致电化学性能的严重衰减以及影响电池的稳定性。

[0103] 本发明的优点是大多数制造可以发生在干燥房间之外。在一些实施方式中,装配过程可以发生在干燥房间或者手套箱之外。在某些实施方式中,只有用于填充电解液的步骤或用于干燥电极组件和填充电解液的两个步骤在干燥房间或者手套箱中进行。因此,可以避免工厂中的湿度控制,明显降低了投资成本。

[0104] 水分的存在不利于电池的操作。通常,基于电极组件的总重量,通过常规方法所制备的电极组件中的含水量含有按重量计大于100ppm的水量。即使初始电池性能是可接受的,电池性能的衰减速率也是不可以接受的。为了能够实现足够高的电池性能,因此在电池中具有低含水量是有利的。

[0105] 通过本文所公开的方法所制备的电极组件具有特别低的含水量,这有助于锂离子电池的可靠性能。在一些实施方式中,基于干燥的电极组件的总重量,干燥的电极组件中的含水量是按重量计约5ppm至约50ppm、约5ppm至约40ppm、约5ppm至约30ppm、约5ppm至约20ppm、约5ppm至约10ppm、约3ppm至约30ppm、约3ppm至约20ppm或约3ppm至约10ppm。

[0106] 在某些实施方式中,基于干燥的电极组件的总重量,干燥的电极组件中的含水量是按重量计小于50ppm、小于40ppm、小于30ppm、小于20ppm、小于10ppm、小于5ppm、小于4ppm、小于3ppm、小于2ppm或小于1ppm。在一些实施方式中,基于干燥的电极组件的总重量,本文所公开的干燥的电极组件中的含水量是按重量计不大于约5ppm。

[0107] 在一些实施方式中,干燥的电极组件包括至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极,其中基于至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极的总重量,至少一个干燥的阳极和至少一个干燥的阴极的含水量按重量计小于50ppm、小于40ppm、小于30ppm、小于20ppm、小于10ppm或小于5ppm。

[0108] 在某些实施方式中,干燥的电极组件包括至少一个干燥的隔膜,其中基于至少一个干燥的隔膜的总重量,至少一个干燥的隔膜的含水量按重量计小于50ppm、小于40ppm、小于30ppm、小于20ppm、小于10ppm或小于5ppm。

[0109] 在干燥步骤之后,电极组件在从干燥室移除之前可以被自然冷却至50°C或更低。

在一些实施方式中,电极组件在从干燥室移除之前被冷却至45°C或更低、40°C或更低、35°C或更低、30°C或更低或25°C或更低。在某些实施方式中,电极组件被冷却到室温。在某些实施方式中,通过吹入干燥气体或惰性气体,电极组件被冷却以便更快地达到目标温度。

[0110] 在电极层中的粘结剂材料起到将电极材料和导电剂一起粘结到集流器上的作用。在某些实施方式中,至少一个阳极和至少一个阴极中的每一者独立地包括粘结剂材料,该粘结剂材料选自由有机粘结剂材料、水基粘结剂材料以及水基粘结剂材料和有机粘结剂材料的混合物构成的群组。

[0111] 在一些实施方式中,在阴极电极层和阳极电极层中的各粘结剂材料独立地选自由丁苯橡胶、丙烯酸化丁苯橡胶、丙烯腈共聚物、丁腈橡胶、腈基丁二烯橡胶、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯酰基橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、聚丁二烯、聚氧化乙烯、氯磺化聚乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、聚苯乙烯、乳胶、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、氰基乙基纤维素、氰基乙基蔗糖、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚羧酸、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚氨酯、氟化聚合物、氯化聚合物、海藻酸盐、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯及其组合构成的群组。在进一步的实施方式中,海藻酸盐包括选自Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al或其组合中的阳离子。

[0112] 在某些实施方式中,在阴极电极层和阳极电极层中的各粘结剂材料独立地选自由丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚偏二氟乙烯、丙烯腈共聚物、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯、乳胶、海藻酸盐及其组合构成的群组。

[0113] 在一些实施方式中,在阴极电极层和阳极电极层中的各粘结剂材料独立地选自SBR、CMC、PAA、海藻酸盐或其组合。在某些实施方式中,在阴极电极层和阳极电极层中的各粘结剂材料独立地是丙烯腈共聚物。在一些实施方式中,在阴极电极层和阳极电极层中的各粘结剂材料独立地是聚丙烯腈。在某些实施方式中,在阴极电极层和阳极电极层中的各粘结剂材料独立地不含丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚偏二氟乙烯、丙烯腈共聚物、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯、乳胶或海藻酸盐。

[0114] 在某些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层和阳极电极层中的每一者中的粘结剂材料的量独立地是按重量计至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少10%、至少15%、至少20%、至少25%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%或至少50%。在一些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层和阳极电极层中的每一者中的粘结剂材料的量独立地是按重量计至多1%、至多2%、至多3%、至多4%、至多5%、至多10%、至多15%、至多20%、至多25%、至多30%、至多35%、至多40%、至多45%或至多50%。

[0115] 在一些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层和阳极电极层中的每一者中的粘结剂材料的量独立地是约2wt.%至约10wt.%、约3wt.%至约6wt.%、约5wt.%至约10wt.%、约7.5wt.%至约15wt.%、约10wt.%至约20wt.%、约15wt.%至约25wt.%、约20wt.%至约40wt.%或约35wt.%至约50wt.%。

[0116] 为了防止水分存在于密封的容器内,填充电解液的步骤在干燥房间中进行。在干燥之后,电极组件被放入容器内然后在密封之前在惰性气氛下,加入电解液以填充所有的

隔膜和电极的层的孔以及在电极组件中的正极、负极和隔膜之间的每个间隙。

[0117] 本文所公开的方法通过消耗更少的能量降低了锂离子电池的生产成本以及缩短了干燥所需的制造时间。因此，该方法由于其低成本和容易处理而尤其适于工业化过程。

[0118] 在另一方面中，本文提供了一种通过本文所公开的方法所制备的用于非水性电解液的二次电池的电极组件，其包括至少一个阳极、至少一个阴极和插入在该至少一个阳极和该至少一个阴极之间的至少一个隔膜，其中基于电极组件的总重量，电极组件的含水量按重量计小于20ppm。在一些实施方式中，基于电极组件的总重量，电极组件的含水量按重量计小于15ppm、小于10ppm或小于5ppm。

[0119] 在一些实施方式中，至少一个阴极包括阴极集流器，和包括阴极材料、粘结剂材料和导电剂的阴极电极层，以及至少一个阳极包括阳极集流器，和包括阳极材料、粘结剂材料和导电剂的阳极电极层，其中基于阴极电极层或阳极电极层的总体积，阴极电极层和阳极电极层中的每一者独立地具有小于40%、小于35%、小于33%、小于30%、小于25%、小于20%或小于15%的空隙体积。

[0120] 本文还提供了一种包括通过本文所公开的方法所制备的电极组件的锂电池。

[0121] 为了例证本发明的实施方式给出以下的实施例。所有的数值是近似值。当给出数值范围时，应该理解，所声明的范围之外的实施方式仍落在本发明的范围内。在各个实施例中描述的特定细节不应该被理解成本发明的必要特征。

[0122] 实施例

[0123] 通过Karl-fisher滴定法测量电极组件中的含水量。电极组件在充满氩气的手套箱中被切割成1cm×1cm的小片。所切割的具有1cm×1cm尺寸的电极组件在样品瓶中被称重。所称量的电极组件随后被加入滴定容器中，以使用Karl Fisher库仑法水分测定仪(831 KF电量计，Metrohm，瑞士)用于Karl-fisher滴定。重复测量3次以得到平均值。

[0124] 在电极或隔膜中的含水量通过Karl-fisher滴定法测量。电极组件在充满氩气的手套箱中被切割成1cm×1cm的小片。电极组件被分成阳极层、阴极层和隔膜层。所分离的电极层和隔膜层的含水量分别通过Karl-fisher滴定法分析。重复测量3次以得到平均值。

[0125] 实施例1

[0126] A) 正极浆料的制备

[0127] 通过混合94wt.%的阴极材料(LNMC TLM 310，来自新乡天力能源有限公司，中国)、3wt.%的作为导电剂的炭黑(SuperP；来自Timcal Ltd, Bodio, 瑞士)和作为粘结剂的0.8wt.%的聚丙烯酸(PAA, #181285, 来自Sigma-Aldrich, 美国)、1.5wt.%的丁苯橡胶(SBR, AL-2001, 来自NIPPONA&L INC., 日本)和0.7wt.%的聚偏二氟乙烯(PVDF；Solef[®] 5130, 来自Solvay S.A., 比利时)(这些物质被分散在去离子水中以形成具有50wt.%固含量的浆料)，来制备正极浆料。该浆料通过行星式搅拌混合器被均质化。

[0128] B) 正极的制备

[0129] 使用转送涂布机(ZY-TSF6-6518, 来自金帆展宇新能源科技有限公司, 中国)将该均质化的浆料涂覆在具有20μm的厚度的铝箔的两侧上，其中面密度为约26mg/cm²。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约8米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥3分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度，其中，温度从60℃的入口温度逐渐升高至75℃的出口温度。

[0130] C) 负极的制备

[0131] 通过在去离子水中混合90wt.%的硬碳(HC; 99.5%纯度, 来自Ruifute Technology有限公司, 深圳, 广东, 中国)、5wt.%的炭黑和5wt.%的聚丙烯腈以形成具有50wt.%的固含量的浆料, 来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有9μm的厚度的铜箔的两侧上, 其中面密度为约15mg/cm²。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约50°C下干燥2.4分钟以获得负极。

[0132] 实施例2

[0133] 电极组件的装配

[0134] 在干燥之后, 得到的实施例1的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别用来制备阴极和阳极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜, 来制备电极组件。隔膜是由PET无纺布制成的微孔膜(来自MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, 日本), 其厚度是30μm。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在5×10³Pa的压力和100°C的温度下被干燥2小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和90°C的温度的热的干燥空气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留15分钟。该循环重复10次。

[0135] 电极组件、电极和隔膜的水分含量

[0136] 电极组件、电极和隔膜的水分含量的平均值分别是9ppm、4ppm和5ppm。

[0137] 软包电池的装配

[0138] 通过将干燥的电极组件封装在由铝-塑复合膜制成的容器(case)中, 来装配软包电池。阴极电极板和阳极电极板通过隔膜被保持分开且该容器是预制成型的。然后在具有湿度和氧含量小于1ppm的高纯度氩气气氛下, 将电解液填充到容纳所封装的电极的容器中。电解液是在以体积比为1:1:1的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合物中的LiPF₆(1M)的溶液。在电解液装满之后, 软包电池被真空密封然后使用具有标准方形的冲压工具机械按压。

[0139] 实施例2的电化学测量

[0140] I) 额定容量

[0141] 在电池测试仪(BTS-5V20A, 来自Neware Electronics有限公司, 中国)上, 在25°C下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池, 电压在3.0V和4.2V之间。额定容量是约10Ah。

[0142] II) 循环性能

[0143] 通过在3.0V和4.2V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电, 测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图2中示出。在500次循环之后的容量保持率是初始值的约93.1%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0144] 实施例3

[0145] A) 正极浆料的制备

[0146] 通过混合92wt.%的阴极材料(LiMn₂O₄, 来自HuaGuan HengYuan LiTech有限公司, 青岛, 中国)、4wt.%的作为导电剂的炭黑(SuperP; 来自Timcal Ltd, Bodio, 瑞士)和4wt.%的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVDF; Solef[®] 5130, 来自Solvay S.A., 比利时)(这些物质被分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP; 纯度≥99%, Sigma-Aldrich, 美国)中以形成具有50wt.%固含量的浆料), 来制备正极浆料。该浆料通过行星式搅拌混合器被均质化。

[0147] B) 正极的制备

[0148] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有 $20\mu\text{m}$ 的厚度的铝箔的两侧上, 其中面密度为约 40mg/cm^2 。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约4米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥6分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度, 其中, 温度从 65°C 的入口温度逐渐升高至 80°C 的出口温度。

[0149] C) 负极的制备

[0150] 通过混合90wt.%的硬碳(HC; 99.5%纯度, 来自Ruifute Technology有限公司, 深圳, 广东, 中国)与作为粘结剂的1.5wt.%的羧甲基纤维素(CMC, BSH-12, DKS有限公司, 日本)和3.5wt.%的SBR(AL-2001, NIPPON A&L INC., 日本)以及5wt.%的作为导电剂的炭黑(这些物质被分散在去离子水中以形成具有50wt.%固含量的另一浆料), 来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有 $9\mu\text{m}$ 的厚度的铜箔的两侧上, 其中面密度为约 15mg/cm^2 。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约 50°C 下干燥2.4分钟以获得负极。

[0151] 实施例4

[0152] 电极组件的装配

[0153] 在干燥之后, 得到的实施例3的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜, 来制备电极组件。隔膜是由具有 $25\mu\text{m}$ 的厚度的聚乙烯制成的微孔膜(Celgard, LLC, 美国)。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在 $1 \times 10^4\text{Pa}$ 的压力和 92°C 的温度下被干燥3小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和 85°C 的温度的热的干燥氮气。该热的干燥氮气在排出干燥室之前在干燥室中保留5分钟。该循环重复5次。

[0154] 电极组件、电极和隔膜的水分含量

[0155] 电极组件、电极和隔膜的水分含量的平均值分别是113ppm、93ppm和110ppm。

[0156] 实施例4的电化学测量

[0157] I) 额定容量

[0158] 根据在实施例2中所述的方法装配包含通过实施例4中所述的方法所制备的干燥的电极组件的软包电池。在电池测试仪上, 在 25°C 下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池, 电压在3.0V和4.2V之间。额定容量是约8.5Ah。

[0159] II) 循环性能

[0160] 通过在3.0V和4.2V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电, 测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图3中示出。在1,500次循环之后的容量保持率是初始值的约79.6%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0161] 实施例5

[0162] A) 正极浆料的制备

[0163] 通过混合94wt.%的阴极材料LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂(来自深圳天骄技术有限公司, 中国)、3wt.%的作为导电剂的炭黑(SuperP; 来自Timcal Ltd, Bodio, 瑞士)和作为粘结剂的1.5wt.%的聚丙烯酸(PAA, #181285, 来自Sigma-Aldrich, 美国)和1.5wt.%的聚丙烯腈(LA 132, 来自成都茵地乐电源科技有限公司, 中国)(这些物质被分散在去离子水中以形成

具有50wt.%固含量的浆料),来制备正极浆料。该浆料通过行星式搅拌混合器被均质化。

[0164] B) 正极的制备

[0165] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有 $20\mu\text{m}$ 的厚度的铝箔的两侧上,其中面密度为约 32mg/cm^2 。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约6米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥4分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度,其中,温度从 60°C 的入口温度逐渐升高至 75°C 的出口温度。

[0166] C) 负极的制备

[0167] 通过在去离子水中混合90wt.%的硬碳、5wt.%的炭黑和5wt.%的聚丙烯腈以形成具有50wt.%的固含量的浆料,来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有 $9\mu\text{m}$ 的厚度的铜箔的两侧上,其中面密度为约 15mg/cm^2 。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约 50°C 下干燥2.4分钟以获得负极。

[0168] 实施例6

[0169] 电极组件的装配

[0170] 在干燥之后,得到的实施例5的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜,来制备电极组件。隔膜是由聚酰亚胺制成的微孔膜(江西先进纳米纤维技术有限公司,中国),其厚度是 $20\mu\text{m}$ 。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在 $1 \times 10^3\text{Pa}$ 的压力和 110°C 的温度下被干燥2小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和 100°C 的温度的热的干燥空气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留10分钟。该循环重复10次。

[0171] 电极组件的水分含量

[0172] 电极组件的水分含量的平均值是5ppm。

[0173] 实施例6的电化学测量

[0174] I) 额定容量

[0175] 根据在实施例2中所述的方法装配包含通过实施例6中所述的方法所制备的干燥的电极组件的软包电池。在电池测试仪上,在 25°C 下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池,电压在3.0V和4.2V之间。额定容量是约10Ah。

[0176] II) 循环性能

[0177] 通过在3.0V和4.2V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电,测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图4中示出。在1,200次循环之后的容量保持率是初始值的约87.7%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0178] 实施例7

[0179] A) 正极浆料的制备

[0180] 通过混合91wt.%的阴极材料LiFePO₄(来自厦门钨业有限公司,中国)、5wt.%的作为导电剂的炭黑(SuperP;来自Timcal Ltd,Bodio,瑞士)和4wt.%的作为粘结剂的聚丙烯腈(LA 132,来自成都茵地乐电源科技有限公司,中国)(这些物质被分散在去离子水中以形成具有50wt.%固含量的浆料),来制备正极浆料。该浆料通过行星式搅拌混合器被均质化。

[0181] B) 正极的制备

[0182] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有30 μm 的厚度的铝箔的两侧上, 其中面密度为约56mg/cm²。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约4米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥6分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度, 其中, 温度从75°C的入口温度逐渐升高至90°C的出口温度。

[0183] C) 负极的制备

[0184] 通过混合90wt.%的硬碳(HC; 99.5%纯度, 来自Ruifute Technology有限公司, 中国)、作为粘结剂的1.5wt.%的CMC(BSH-12, DKS有限公司, 日本)和3.5wt.%的SBR(AL-2001, NIPPON A&L INC, 日本)和5wt.%的作为导电剂的炭黑(这些物质被分散在去离子水中以形成具有50wt.%固含量的另一浆料), 来制备负极。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有9 μm 的厚度的铜箔的两侧上, 其中面密度为约15mg/cm²。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约50°C下干燥2.4分钟以获得负极。

[0185] 实施例8

[0186] 电极组件的装配

[0187] 在干燥之后, 得到的实施例7的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜, 来制备电极组件。隔膜是由无纺布制成的陶瓷涂覆的微孔膜(SEPARION, Evonik Industries, 德国), 其厚度是约35 μm 。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在1×10³Pa的压力和120°C的温度下被干燥4小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和110°C的温度的热的干燥空气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留5分钟。该循环重复7次。

[0188] 电极组件的水分含量

[0189] 电极组件的水分含量的平均值是4ppm。

[0190] 实施例8的电化学测量

[0191] I) 额定容量

[0192] 根据在实施例2中所述的方法装配包含通过实施例8中所述的方法所制备的干燥的电极组件的软包电池。在电池测试仪上, 在25°C下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池, 电压在2.5V和3.6V之间。额定容量是约4.6Ah。

[0193] II) 循环性能

[0194] 通过在2.5V和3.6V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电, 测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图5中示出。在1,850次循环之后的容量保持率是初始值的约82.6%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0195] 实施例9

[0196] A) 正极浆料的制备

[0197] 通过混合92wt.%的阴极材料LiCoO₂(来自厦门钨业有限公司, 中国)、3wt.%的作为导电剂的炭黑(SuperP; 来自Timcal Ltd, Bodio, 瑞士)以及作为粘结剂的1wt.%的CMC(BSH-12, DKS Co.Ltd, 日本)、2wt.%的SBR(AL-2001, NIPPON A&L INC, 日本)和2wt.%的聚偏二氟乙烯(PVDF; Solef[®] 5130, 来自Solvay S.A., 比利时)(这些物质被分散在去离子水

中以形成具有50wt.%固含量的浆料),来制备正极浆料。该浆料通过行星式搅拌混合器被均质化。

[0198] B) 正极的制备

[0199] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有20 μm 的厚度的铝箔的两侧上,其中面密度为约32mg/cm²。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约6米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥4分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度,其中,温度从60°C的入口温度逐渐升高至75°C的出口温度。

[0200] C) 负极的制备

[0201] 通过在去离子水中混合90wt.%的硬碳、5wt.%的炭黑和5wt.%的聚丙烯腈以形成具有50wt.%的固含量的浆料,来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有9 μm 的厚度的铜箔的两侧上,其中面密度为约15mg/cm²。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约50°C下干燥2.4分钟以获得负极。

[0202] 实施例10

[0203] 电极组件的装配

[0204] 在干燥之后,得到的实施例9的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜,来制备电极组件。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在5×10⁴Pa的压力和95°C的温度下被干燥1.5小时。隔膜是由PVDF和PET制成的微孔膜(Symmetrix, NEPTCO Corporation, 美国),其厚度是30 μm 。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和90°C的温度的热的干燥空气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留30分钟。该循环重复10次。

[0205] 电极组件的水分含量

[0206] 电极组件的水分含量的平均值是7ppm。

[0207] 实施例10的电化学测量

[0208] I) 额定容量

[0209] 根据在实施例2中所述的方法装配包含通过实施例10中所述的方法所制备的干燥的电极组件的软包电池。在电池测试仪上,在25°C下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池,电压在3.0V和4.2V之间。额定容量是约10Ah。

[0210] II) 循环性能

[0211] 通过在3.0V和4.2V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电,测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图6中示出。在1,000次循环之后的容量保持率是初始值的约89.2%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0212] 实施例11

[0213] 电极组件的装配

[0214] 通过实施例9中所述的方法制备正极和负极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜,来制备电极组件。隔膜是由PVDF和PET制成的微孔膜(Symmetrix, NEPTCO Corporation, 美国),其厚度是30 μm 。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在3×10³Pa的压力和105°C的温度下被干燥1.5小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和100°C的温度的热的干燥空气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中

保留10分钟。该循环重复10次。

[0215] 电极组件的水分含量

[0216] 电极组件的水分含量的平均值是6ppm。

[0217] 实施例11的电化学测量

[0218] I) 额定容量

[0219] 根据在实施例2中所述的方法装配包含通过实施例11中所述的方法所制备的干燥的电极组件的软包电池。在电池测试仪上,在25℃下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池,电压在3.0V和4.2V之间。额定容量是约10Ah。

[0220] II) 循环性能

[0221] 通过在3.0V和4.2V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电,测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图7中示出。在1,000次循环之后的容量保持率是初始值的约91.9%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0222] 实施例12

[0223] 电极组件的装配

[0224] 通过实施例5中所述的方法制备正极和负极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜,来制备电极组件。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在 2×10^3 Pa的压力和125℃的温度下被干燥1小时。隔膜是由聚酰亚胺制成的微孔膜(江西先进纳米纤维技术有限公司,中国),其厚度是20μm。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和120℃的温度的热的干燥空气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留15分钟。该循环重复10次。

[0225] 电极组件的水分含量

[0226] 电极组件的水分含量的平均值是5ppm。

[0227] 实施例12的电化学测量

[0228] I) 额定容量

[0229] 根据在实施例2中所述的方法装配包含通过实施例12中所述的方法所制备的干燥的电极组件的软包电池。在电池测试仪上,在25℃下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池,电压在3.0V和4.2V之间。额定容量是约10Ah。

[0230] II) 循环性能

[0231] 通过在3.0V和4.2V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电,测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图8中示出。在950次循环之后的容量保持率是初始值的约89.4%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0232] 实施例13

[0233] 电极组件的装配

[0234] 通过实施例7中所述的方法制备正极和负极。通过在没有控制湿度的露天下堆叠阳极、阴极和插入在正极和负极之间的隔膜,来制备电极组件。隔膜是由无纺布制成的陶瓷涂覆的微孔膜(SEPARION, Evonik Industries, 德国),其厚度是约35μm。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在 1×10^4 Pa的压力和135℃的温度下被干燥2小时。干燥室然后填充具有

5ppm的含水量和120°C的温度的热的干燥空气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留5分钟。该循环重复5次。

[0235] 电极组件的水分含量

[0236] 电极组件的水分含量的平均值是3ppm。

[0237] 实施例13的电化学测量

[0238] I) 额定容量

[0239] 根据在实施例2中所述的方法装配包含通过实施例13中所述的方法所制备的干燥的电极组件的软包电池。在电池测试仪上,在25°C下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池,电压在2.5V和3.6V之间。额定容量是约4.6Ah。

[0240] II) 循环性能

[0241] 通过在2.5V和3.6V之间在1C的恒定电流倍率下充电和放电,测试软包电池的循环性能。循环性能的测试结果在图9中示出。在1,650次循环之后的容量保持率是初始值的约88.3%。该电化学测试显示出电池在宽范围电势中的良好的电化学稳定性以及优异的循环性能。

[0242] 尽管结合有限数量的实施方式已经描述了本发明,然而一个实施方式的特定特征不应该限定本发明的其他实施方式。在一些实施方式中,所述方法可包括大量的本文没有提及的步骤。在其他实施方式中,所述方法不包括或者基本上不含有本文没有列举的任何步骤。存在来自于所描述的实施方式的变型和变化。所附的权利要求书意在涵盖落在本发明的范围内的所有这些变化和变型。

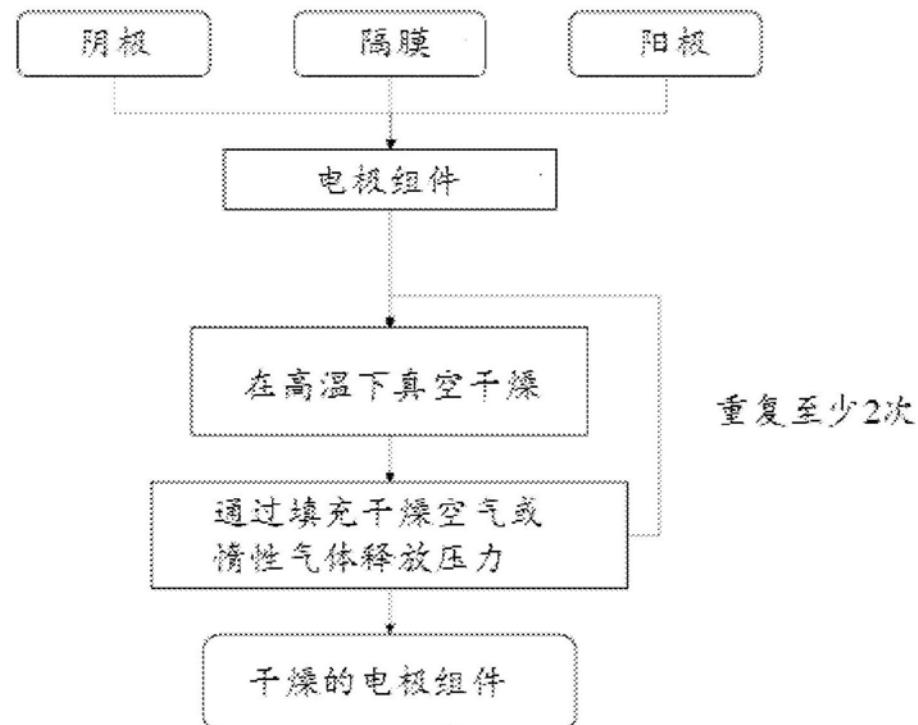


图1

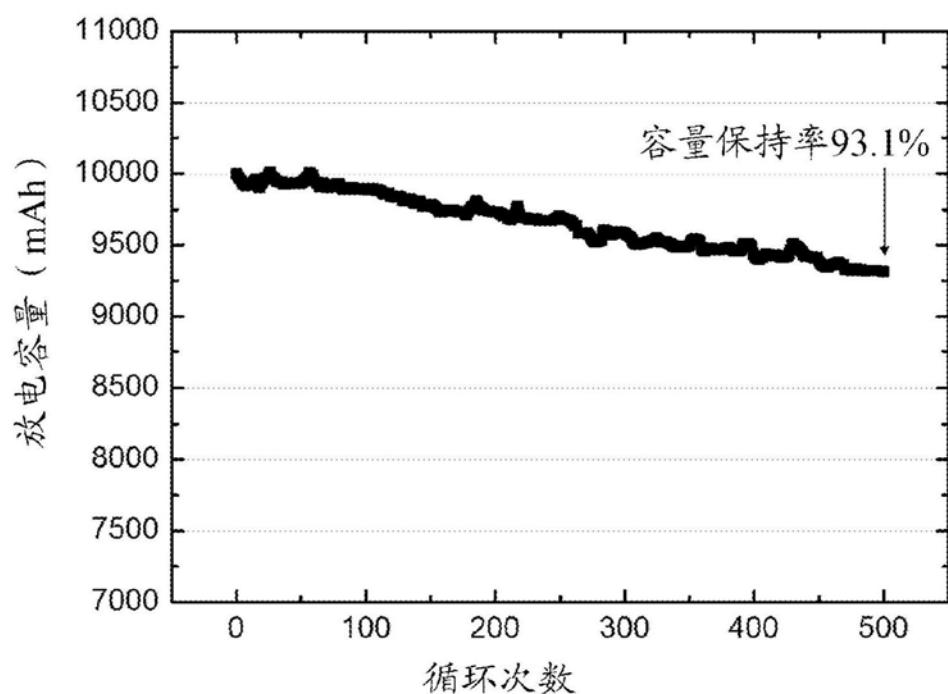


图2

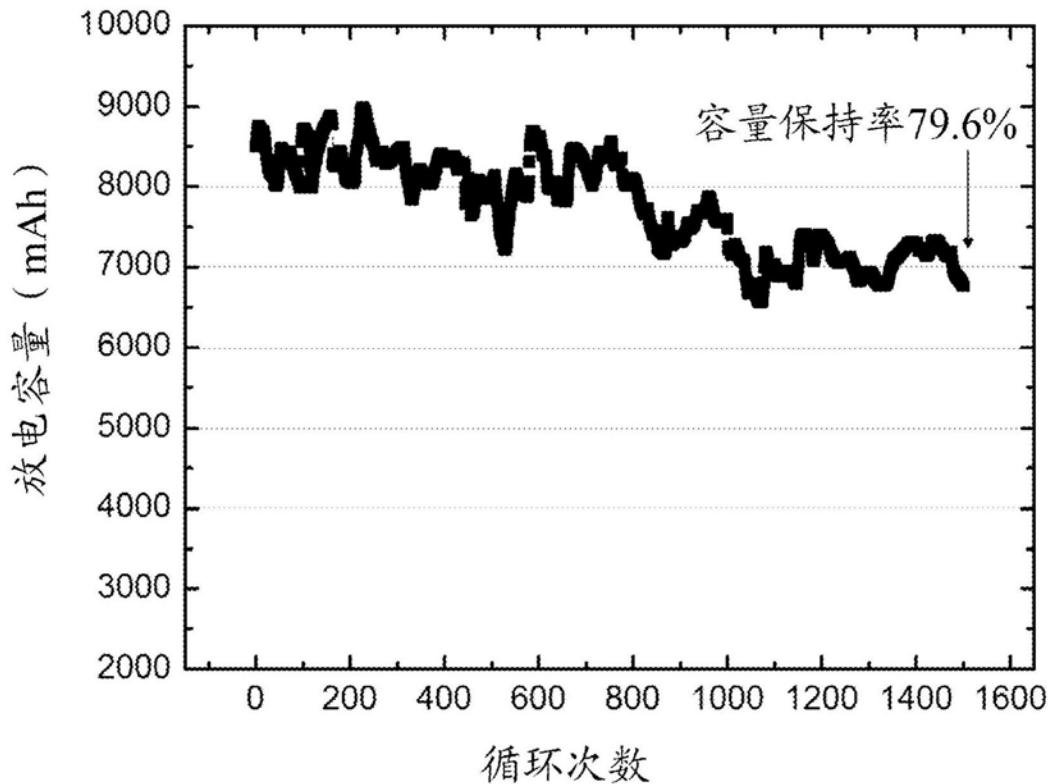


图3

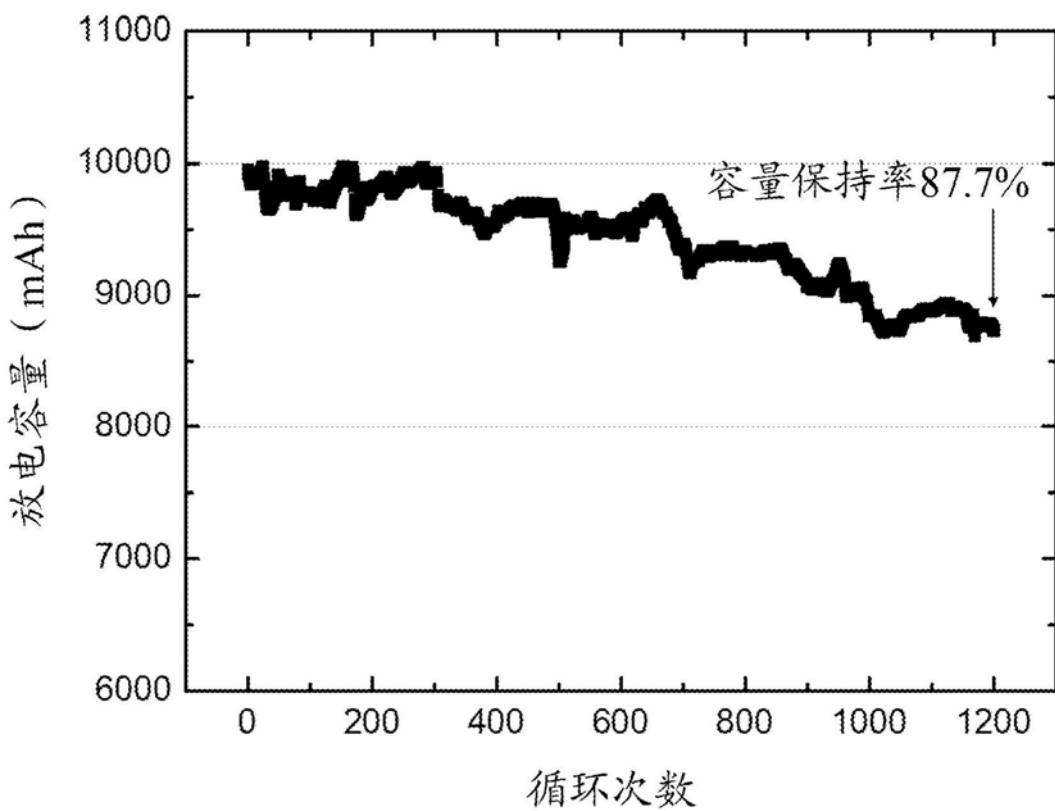


图4

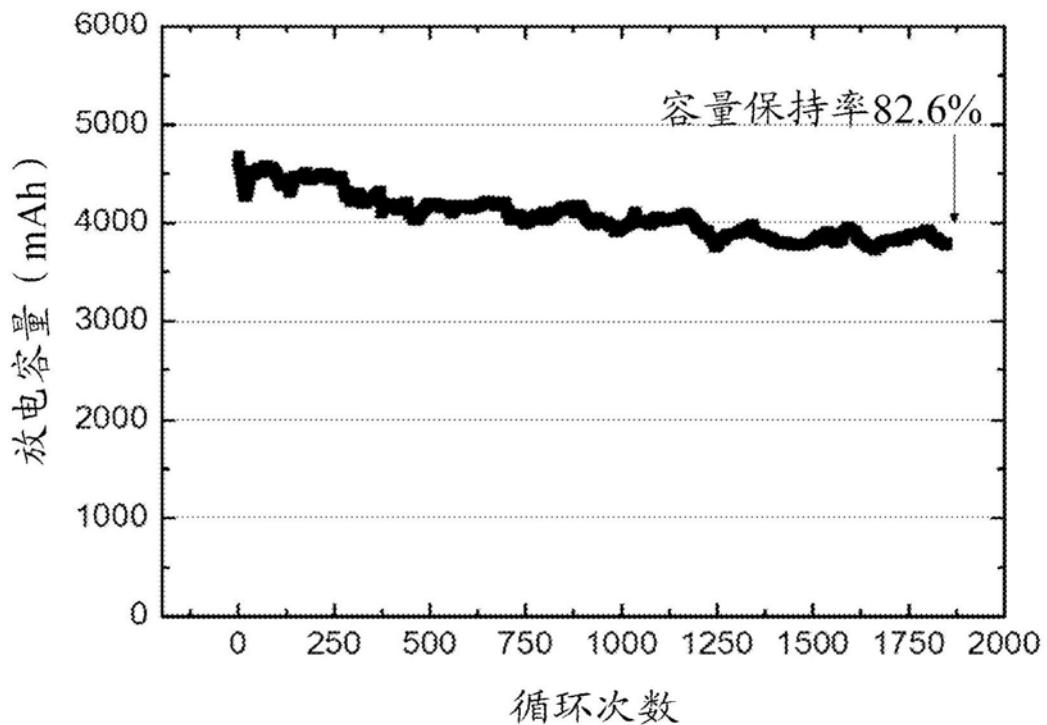


图5

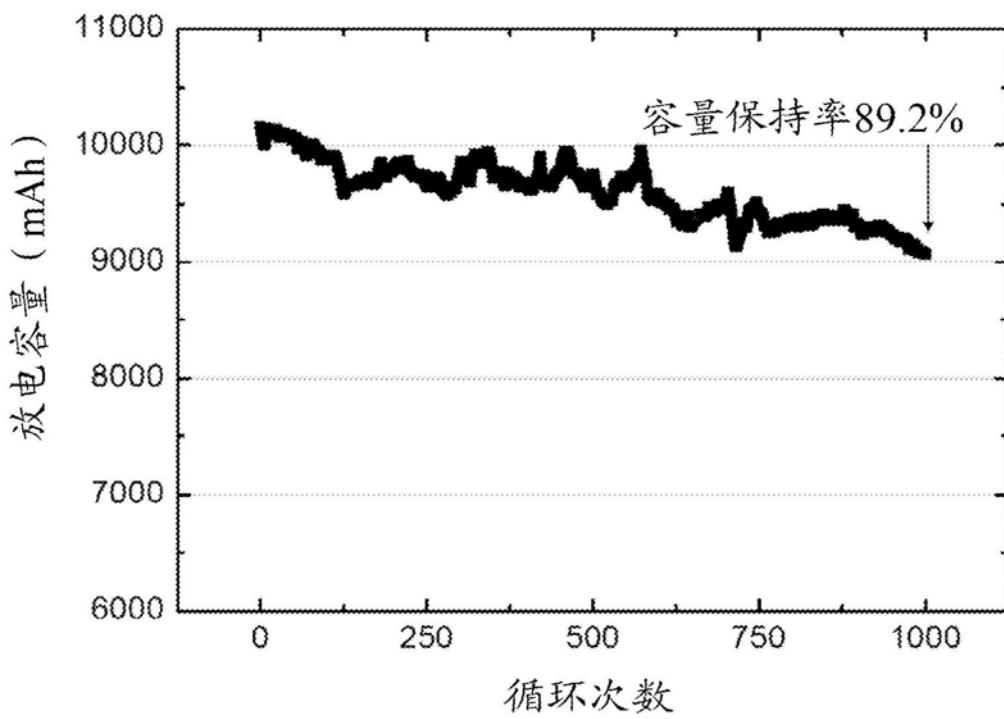


图6

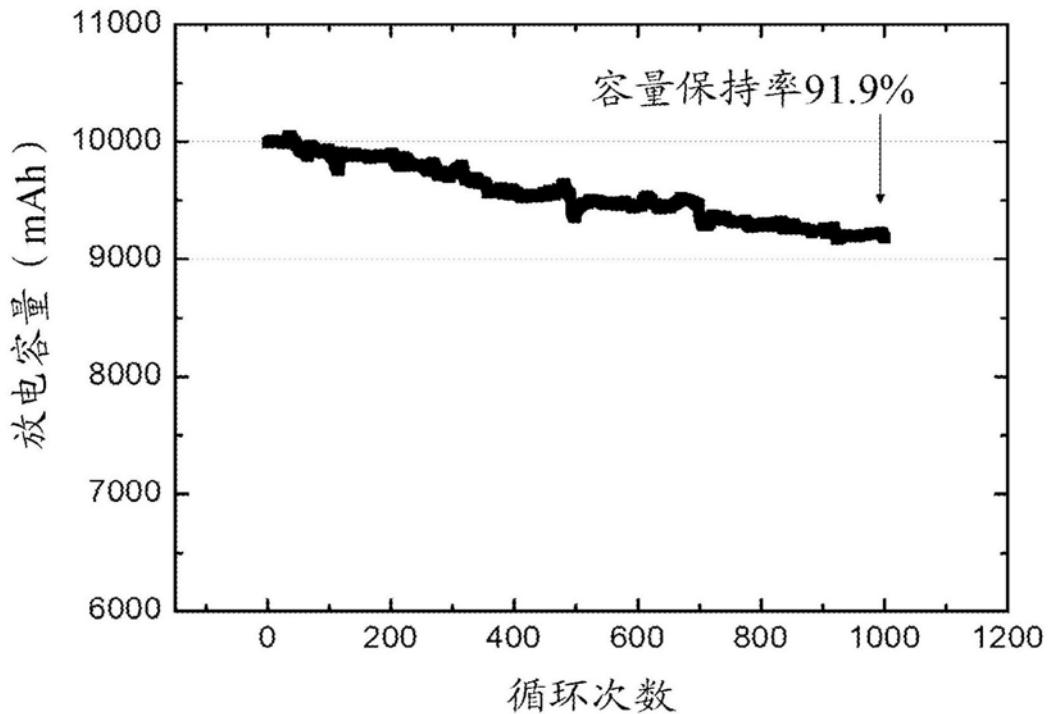


图7

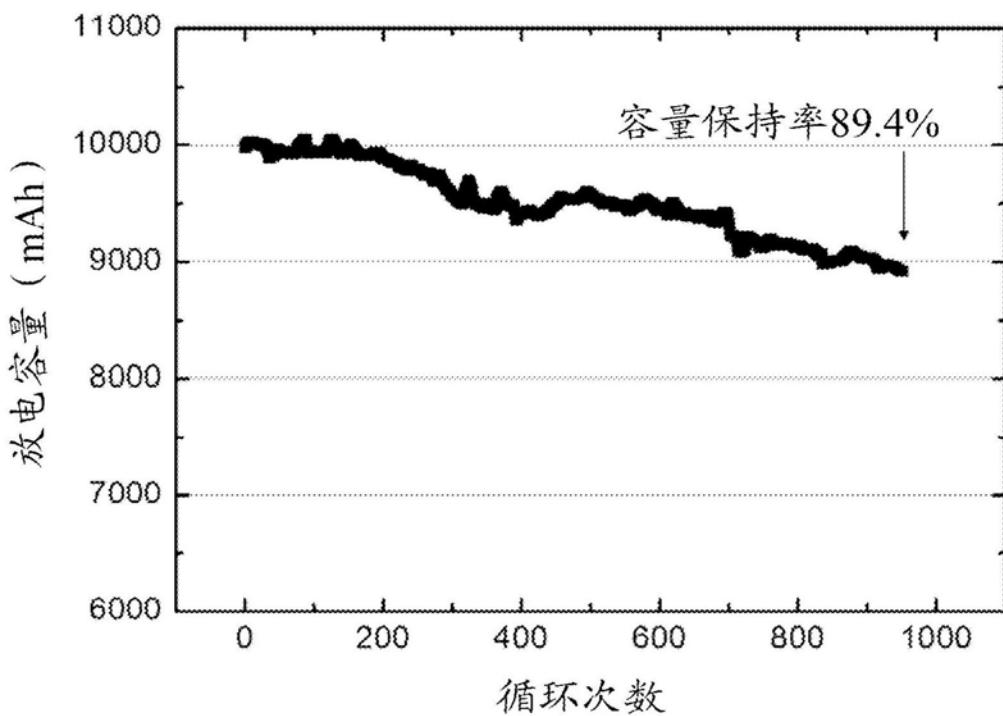


图8

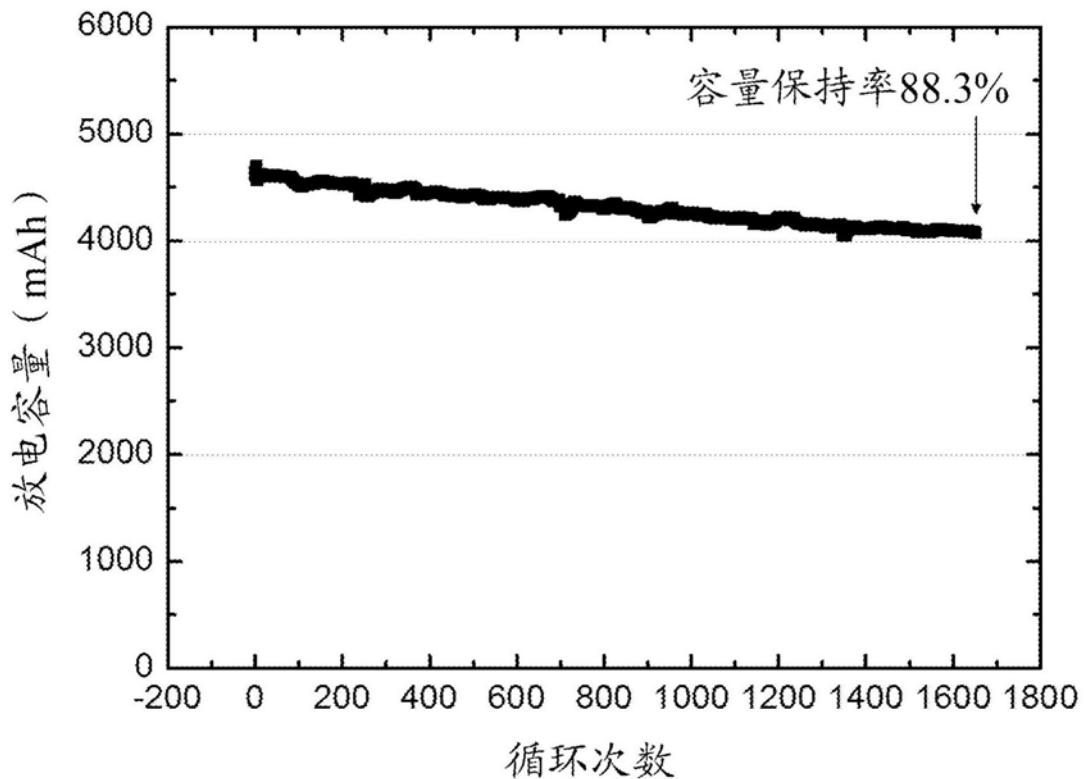


图9