

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1256006 B
CN 108701815 B

[12] **STANDARD PATENT (R) SPECIFICATION**
轉錄標準專利說明書

[21] Application no. 申請編號
18115054.1

[51] Int. Cl.
H01M 4/131 (2006.01)

[22] Date of filing 提交日期
23.11.2018

[54] METHOD OF PREPARING CATHODE FOR SECONDARY BATTERY
製備二次電池的陰極的方法

[30] Priority 優先權
12.01.2017 US 15/404,227

[43] Date of publication of application 申請發表日期
13.09.2019

[45] Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期
05.06.2020

[86] International application no. 國際申請編號
PCT/CN2018/071679

[87] International publication no. and date 國際申請發表編號及日期
WO2018/130122 19.07.2018

CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期
CN 201880001081.3 05.01.2018

CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期
CN 108701815 23.10.2018

Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期
17.09.2019

[73] Proprietor 專利所有人
GRST International Limited
皓智環球有限公司
Unit 212, 2/F, Photonics Centre, No. 2 Science Park East
Avenue, Hong Kong Science Park
Shatin, New Territories
HONG KONG

[72] Inventor 發明人
HO, Kam Piu 何錦鏢
WANG, Ranshi 王然石
SHEN, Peihua 申培華

[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址
GRST INTERNATIONAL LIMITED
Unit 212, 2/F, Photonics Centre, No. 2 Science Park East
Avenue, Hong Kong Science Park
Shatin, New Territories
HONG KONG



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108701815 B

(45)授权公告日 2019.09.17

(21)申请号 201880001081.3

(22)申请日 2018.01.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108701815 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(30)优先权数据
15/404227 2017.01.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2018/071679 2018.01.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02018/130122 EN 2018.07.19

(73)专利权人 皓智环球有限公司
地址 中国香港

(72)发明人 何锦鏢 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 罗文锋

(51)Int.Cl.
H01M 4/131(2006.01)

(56)对比文件
CN 103618063 A, 2014.03.05,
CN 103887556 A, 2014.06.25,
CN 105932226 A, 2016.09.07,
CN 106299280 A, 2017.01.04,
JP 2004355996 A, 2004.12.16,
US 2016118661 A1, 2016.04.28,

审查员 高瑜

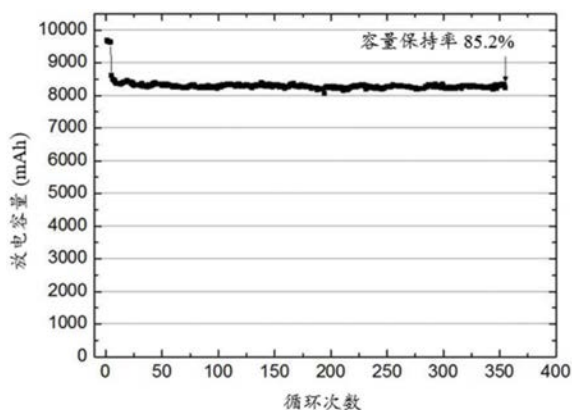
权利要求书2页 说明书25页 附图13页

(54)发明名称

制备二次电池的阴极的方法

(57)摘要

本文提供了一种基于水性浆料制备阴极电极的方法。本发明提供了包含阴极活性材料,尤其是具有改善的水稳定性的高Ni三元阴极活性材料的阴极浆料。当应用于水性浆料时,阴极活性材料展现出较低的pH变化的趋势。较低的加工温度可以避免具有高镍和/或高锰含量的阴极活性材料的不期望的分解。此外,具有通过本文所公开的方法制备的电极的电池展现出优异的能量保持率。



1. 一种制备二次电池的阴极的方法, 包含以下步骤:

- 1) 在水性溶剂中分散粘结剂材料和导电剂以形成第一悬浮液;
- 2) 在 -5°C 至 15°C 的温度下冷却所述第一悬浮液;
- 3) 将阴极活性材料加入到所述第一悬浮液中以形成第二悬浮液;
- 4) 在 -5°C 至 15°C 的温度下, 通过均质器均质化所述第二悬浮液以得到均质化的浆料;
- 5) 将所述均质化的浆料涂覆在集流器上以在所述集流器上形成涂膜; 且
- 6) 在 35°C 至 65°C 的温度下, 干燥所述集流器上的所述涂膜以形成所述阴极,

其中所述第二悬浮液被均质化0.5小时至8小时以及所述均质化的浆料的pH是7至12, 并且

其中所述水性溶剂是水且其中步骤5) 和6) 的总处理时间少于5分钟。

2. 如权利要求1所述的方法, 其中所述粘结剂材料选自由丁苯橡胶、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。

3. 如权利要求2所述的方法, 其中所述海藻酸盐包含选自由Na、Li、K、Ca、 NH_4 、Mg、Al或其组合的阳离子。

4. 如权利要求1所述的方法, 其中所述导电剂是碳。

5. 如权利要求1所述的方法, 其中所述水性溶剂进一步包含乙醇、异丙醇、甲醇、丙酮、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、二甲基酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丙酯及其组合。

6. 如权利要求1所述的方法, 其中所述阴极活性材料选自由 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 及其组合构成的群组; 其中 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 且 $a+b+c \leq 1$ 。

7. 如权利要求1所述的方法, 其中所述阴极活性材料选自由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 及其组合构成的群组。

8. 如权利要求1所述的方法, 其中所述阴极活性材料包含或其本身是具有核和壳结构的核-壳复合物, 其中所述核和所述壳中的每一者独立地包含选自由 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCrO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 及其组合构成的群组的锂过渡金属氧化物; 其中 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 且 $a+b+c \leq 1$ 。

9. 如权利要求1所述的方法, 其中通过行星式搅拌混合器、搅拌混合机、搅拌机或超声发生器均质化所述第二悬浮液。

10. 如权利要求1所述的方法, 其中在0.5kPa至10kPa的压力下, 在真空下将所述第二悬浮液脱气2分钟至5分钟。

11. 如权利要求1所述的方法, 其中所述第二悬浮液被均质化0.5小时至6小时。

12. 如权利要求1所述的方法, 其中均质化所述第二悬浮液的时段少于3小时。

13. 如权利要求1所述的方法, 其中所述均质化的浆料的粘度是 $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 至6,

000mPa · s。

14. 如权利要求1所述的方法, 其中基于所述均质化的浆料的总重量, 所述均质化的浆料的固含量是按重量计30%至60%。

15. 如权利要求1所述的方法, 其中使用刮刀涂布机、狭缝式模头涂布机、转移涂布机或喷雾涂布机将所述均质化的浆料涂覆在所述集流器上。

16. 如权利要求1所述的方法, 其中通过隧道式热风干燥炉、隧道式电阻干燥炉、隧道式电感干燥炉或隧道式微波干燥炉干燥所述涂膜。

17. 如权利要求1所述的方法, 其中步骤3) -6) 的总处理时间是2小时至6小时。

18. 如权利要求1所述的方法, 其中步骤3) -6) 的总处理时间少于5小时。

19. 如权利要求1所述的方法, 其中所述导电剂选自由炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、活性碳、介孔碳及其组合构成的群组。

20. 如权利要求1所述的方法, 其中所述导电剂选自由膨胀石墨、石墨烯、碳纳米纤维、石墨化碳片及其组合构成的群组。

21. 如权利要求1所述的方法, 其中所述导电剂是石墨烯纳米片。

22. 如权利要求1所述的方法, 其中均质化所述第二悬浮液的时段少于2小时。

23. 如权利要求1所述的方法, 其中均质化所述第二悬浮液的时段少于1小时。

24. 如权利要求1所述的方法, 其中步骤3) -6) 的总处理时间少于3小时。

制备二次电池的阴极的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池的领域。具体地,本发明涉及制备用于锂离子电池的阴极的方法。

背景技术

[0002] 在过去的数十年中,锂离子电池 (LIB) 由于其优异的能量密度、长的循环寿命和放电能力,在各种应用尤其是消费类电子产品中被广泛应用。由于电动车辆 (EV) 和电网储能的快速的市场发展,目前,高性能、低成本的LIB对大规模储能设备提供了最有前景的选择之一。

[0003] 使用例如锂镍锰钴氧化物 (NMC) 和锂镍钴铝氧化物 (NCA) 的多元锂过渡金属氧化物变得受欢迎,因为其优异的电化学性质优于例如 LiMnO_2 、 LiCoO_2 和 LiNiO_2 的传统的阴极活性材料。高镍阴极活性材料展现出高的能量密度和优异的容量性质。

[0004] 目前,通过在例如N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的有机溶剂中分散阴极活性材料、粘结剂材料和导电剂来制备阴极浆料。然后将阴极浆料涂覆在集流器上,并干燥来制备阴极。

[0005] 由于环境和处理的原因,优选使用水性溶液代替有机溶剂,且因此已经考虑了水基浆料。然而,高镍阴极活性材料对水的接触敏感。当与水接触时,阴极活性材料的表面的锂与水反应,因此导致可溶性碱的形成。可溶性碱的含量高会影响阴极浆料的pH。然而,某些范围之外的pH值可能会影响在阴极浆料中的组分(例如阴极活性材料)的分散均匀性,以及粘结剂材料的粘结力,且同样可以对电极的金属部件(例如金属集流器)有负面影响。这些因素都会导致差的电化学性能。常规地,使用pH调节剂来调节阴极浆料的pH。然而,添加剂同样可能对发生在阴极的电化学过程有不利影响,尤其是高电压和高温,其继而降低电池性能。相应地,期望在不加入任何添加剂下调节阴极浆料的pH。

[0006] 中国专利申请第105762353A号公开了一种制备具有高镍三元阴极材料的锂离子电池的方法。该方法包含在搅拌机中混合高镍三元阴极材料和导电剂来获得混合物;在搅拌下将粘结剂和水加入到混合物中;加入更多的水至混合物中直到达到一定的粘度。然而,通过这种方法制得的电池就初始容量损失20%而言,电池的循环寿命小于360次循环,这对许多例如便携式电子设备和电动车辆的预期的应用是不足够的。

[0007] 中国专利申请第105261753A号公开了一种水性阴极浆料及其制备方法。水性阴极浆料包含阴极活性材料(25%-35%)、碳纳米管(12%-20%)、导电剂(6%-10%)、水性粘结剂(4%-6%)和水(40%-50%)。该方法包含将粘结剂和水混合以得到预混合的溶液;加入碳纳米管和导电剂至预混合的溶液中以得到导电凝胶溶液;球磨导电凝胶溶液直到球磨的材料细度为 $5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$;在搅拌下加入阴极活性材料和更多的水至球磨的导电凝胶溶液中;真空泵送浆料;静置浆料一段时间以得到水性阴极浆料。然而,没有数据评估使用三元过渡金属氧化物作为阴极活性材料的电化学性能。

[0008] 鉴于上文,总是需要开发一种使用简单、快速和环境友好的方法制备用于具有良好的电化学性能的锂离子电池的高镍阴极活性材料的阴极浆料的方法。

发明内容

[0009] 通过本文所公开的各个方面和实施方式满足了前述需求。

[0010] 在一个方面中,本文提供了一种制备二次电池的阴极的方法,包含以下步骤:

[0011] 1) 在水性溶剂中分散粘结剂材料和导电剂以形成第一悬浮液;

[0012] 2) 将第一悬浮液冷却至低于或等于约15℃的温度;

[0013] 3) 将阴极活性材料加入到第一悬浮液中以形成第二悬浮液;

[0014] 4) 在低于或等于约15℃的温度下,通过均质器均质化第二悬浮液以得到均质化的浆料;

[0015] 5) 将均质化的浆料涂覆在集流器上以在集流器上形成涂膜;且

[0016] 6) 在约35℃至约65℃的温度下,干燥集流器上的涂膜以形成阴极,

[0017] 其中水性溶剂是水;其中均质化的浆料的pH是约7至约11.6;且其中将集流器上的涂膜干燥少于5分钟的时段。

[0018] 在一些实施方式中,粘结剂材料选自由丁苯橡胶、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、LA132、LA133、乳胶、海藻酸盐及其组合构成的群组。在某些实施方式中,海藻酸盐包含选自Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al及其组合构成的群组的阳离子。

[0019] 在某些实施方式中,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、活性碳、介孔碳及其组合构成的群组。

[0020] 在一些实施方式中,水性溶剂进一步包含乙醇、异丙醇、甲醇、丙酮、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、二甲基酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丙酯及其组合。

[0021] 在某些实施方式中,阴极活性材料选自由 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 及其组合构成的群组;其中 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 且 $a+b+c \leq 1$ 。在一些实施方式中,阴极活性材料选自由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 及其组合构成的群组。在其它实施方式中,阴极活性材料包含或其本身是具有核和壳结构的核-壳复合物,其中核和壳中的每一者独立地包含选自由 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCrO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 及其组合构成的群组的锂过渡金属氧化物;其中 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 且 $a+b+c \leq 1$ 。

[0022] 在一些实施方式中,通过行星式搅拌混合器、搅拌混合机、搅拌机或超声发生器均质化第二悬浮液。在一些实施方式中,第二悬浮液被均质化约0.5小时至约8小时的时段。在某些实施方式中,均质化第二悬浮液的时段少于8小时。

[0023] 在某些实施方式中,该方法进一步包含在约0.5kPa至约10kPa的压力下,在真空下将第二悬浮液脱气约2分钟至约5分钟的时段的步骤。

[0024] 在一些实施方式中,均质化的浆料的粘度是约1,000mPa·s至约6,000mPa·s。在某些实施方式中,基于均质化的浆料的总重量,均质化的浆料的固含量是按重量计约30%

至约60%。

[0025] 在某些实施方式中,使用刮刀涂布机、狭缝式模头涂布机、转移涂布机或喷雾涂布机将均质化的浆料涂覆在集流器上。在一些实施方式中,步骤5)和步骤6)的总处理时间少于5分钟。

[0026] 在一些实施方式中,均质化的浆料不含分散剂,其中分散剂是阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂或聚合酸。

[0027] 在某些实施方式中,步骤3)-6)的总处理时间是约2小时至约8小时。在一些实施方式中,步骤3)-6)的总处理时间少于5小时。

附图说明

[0028] 图1示出通过实施例1所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0029] 图2示出通过实施例2所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0030] 图3示出通过实施例3所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0031] 图4示出通过实施例4所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0032] 图5示出通过实施例5所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0033] 图6示出通过实施例6所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0034] 图7示出通过实施例7所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0035] 图8示出通过实施例8所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0036] 图9示出通过比较例1所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0037] 图10示出通过比较例2所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0038] 图11示出通过比较例3所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0039] 图12示出通过比较例4所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0040] 图13示出通过比较例5所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0041] 图14示出通过比较例6所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0042] 图15示出通过比较例7所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0043] 图16示出通过比较例8所述的方法制备的电化学电池的循环性能。

[0044] 图17示出实施例2的铝集流器的表面的图像。

[0045] 图18示出比较例2的铝集流器的表面的图像。

具体实施方式

[0046] 一般术语

[0047] 本文提供了一种制备二次电池的阴极的方法,包含以下步骤:

[0048] 1) 在水性溶剂中分散粘结剂材料和导电剂以形成第一悬浮液;

[0049] 2) 将第一悬浮液冷却至低于或等于约15℃的温度;

[0050] 3) 将阴极活性材料加入到第一悬浮液中以形成第二悬浮液;

[0051] 4) 在低于或等于约15℃的温度下,通过均质器均质化第二悬浮液以得到均质化的浆料;

[0052] 5) 将均质化的浆料涂覆在集流器上以在集流器上形成涂膜;且

[0053] 6) 在约35℃至约65℃的温度下,干燥集流器上的涂膜以形成阴极,

[0054] 其中水性溶剂是水；其中均质化的浆料的pH是约7至约11.6；且其中将集流器上的涂膜干燥少于5分钟的时段。

[0055] 术语“电极”是指“阴极”或“阳极”。

[0056] 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。

[0057] 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中的化学制品或物质。

[0058] 术语“导电剂”是指化学上钝性的且具有良好导电性的材料。因此，导电剂通常在形成电极时与电极活性材料混合，以改善电极的导电性。

[0059] 术语“均质器”是指可以用于材料的均质化的设备。术语“均质化”是指使物质或材料减小到小颗粒和将其均匀分布在流体中的方法。任何常规的均质器都可以用于本文所公开的方法。均质器的一些非限制性示例包括搅拌混合器、行星式搅拌混合器、混合机和超声发生器。

[0060] 术语“行星式混合器”是指可以用于混合或搅拌不同材料以产生均质化的混合物的设备，其由在容器内进行行星运动的桨组成。在一些实施方式中，行星式混合器包含至少一个行星式桨和至少一个高速分散桨。行星式桨和高速分散桨围绕自身的轴旋转且同样围绕着容器连续旋转。转速可以以单位每分钟的转数(rpm)来表示，rpm是指旋转体在一分钟内完成的旋转次数。

[0061] 术语“超声发生器”是指可以施加超声能量以搅拌样品中的颗粒的设备。任何可以分散本文所公开的浆料的超声发生器可以在本文中使用。超声发生器的一些非限制性示例包括超声波浴、探针型超声发生器和超声流动池。

[0062] 术语“超声波浴”是指借助超声波浴的容器壁使超声波能量穿过其而传递到液体样品中的设备。

[0063] 术语“探针型超声发生器”是指浸没在用于直接超声处理的介质中的超声探针。术语“直接超声处理”是指超声波直接结合到处理液体中。

[0064] 术语“超声流动池”或“超声反应器腔室”是指这样的设备：通过该设备，超声处理过程可以流通模式进行。在一些实施方式中，超声流动池是单程(single-pass)配置、多程(multiple-pass)配置或再循环配置。

[0065] 术语“施加”是指将物质铺放或铺展在表面上的动作。

[0066] 术语“集流器”是指用于涂覆电极活性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。

[0067] 术语“刮刀式涂布(doctorblading)”是指用于在刚性基底或柔性基底上制造大面积膜的方法。涂覆厚度可以通过在刮刀和涂布面之间的可调整的间隙宽度来控制，其允许可变的湿层厚度的沉积。

[0068] 术语“转移涂布”或“辊式涂布”是指用于在刚性基底或柔性基底上制造大面积膜的方法。通过在压力下从涂布辊的表面转移涂层而将浆料涂覆在基底上。涂覆厚度可以通过在刀片和涂布辊的表面之间的可调整的间隙宽度来控制，其允许可变的湿层厚度的沉积。在计量辊系统中，涂层的厚度通过调整在计量辊和涂布辊之间的间隙来控制。

[0069] 术语“室温”是指约18℃至约30℃的室内温度，例如18℃、19℃、20℃、21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃或30℃。在一些实施方式中，室温是指约20℃+/-1

℃或+/-2℃或+/-3℃的温度。在其他实施方式中，室温是指约22℃或约25℃的温度。

[0070] 术语“固含量”是指蒸发后剩余的非挥发性物质的量。

[0071] 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%或在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。

[0072] 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。

[0073] 术语“电池循环寿命”是指在其额定容量降低至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。

[0074] 术语组合物的“主要组分”是指基于组合物的总重量或总体积，按重量或体积计大于50%、大于55%、大于60%、大于65%、大于70%、大于75%、大于80%、大于85%、大于90%或大于95%的组分。

[0075] 术语组合物的“次要组分”是指基于组合物的总重量或总体积，按重量或体积计小于50%、小于45%、小于40%、小于35%、小于30%、小于25%、小于20%、小于15%、小于10%或小于5%的组分。

[0076] 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 R^L 和上限 R^U 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。

[0077] 通常来说，通过将有机浆料浇铸在金属集流器来制造锂离子电池电极。浆料包含在有机溶剂，最常见是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的电极活性材料、导电碳和粘结剂。粘结剂，最常见的是聚偏二氟乙烯(PVDF)，溶解在溶剂中，且导电添加剂和电极活性材料悬浮在浆料中。PVDF为电极材料和集流器提供了良好的电化学稳定性和高粘结性。然而，PVDF仅可以溶解在一些特定的有机溶剂中，例如易燃的和有毒的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，从而需要特定处理。

[0078] 在干燥过程期间，必须使用NMP回收系统来回收NMP蒸汽。由于这需要大量的资金投入，因此在制造过程中将产生巨额成本。优选使用便宜和环境友好的溶剂，例如水性溶剂，因为这可以减少回收系统的大量资金的开销。通过水基涂覆工艺取代有机NMP涂覆工艺的尝试已经成功地用于负极。用于阳极涂层的典型水基浆料包含羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR)。在电池内，阴极处于高电压。包含SBR在内的多数橡胶只在低的阳极电压下稳定，且会在高电压下分解。因此，与阳极相反，用于阴极的水基涂层要困难得多。

[0079] 使用水基阴极涂层的另一个考虑是许多阴极活性材料在水中不是惰性的。位于表面附近的锂是活性的。如果浆料中含有水作为溶剂，然后活性锂将与水反应，形成一些例如 Li_2CO_3 和 $LiOH$ 的无机表面化合物。由于包含这些表面化合物的阴极活性材料浸入在水中，含

Li的表面化合物,例如 Li_2CO_3 和 LiOH 溶解并导致pH的增加。另外,在表面附近的锂可以通过 Li^+-H^+ 的离子交换反应溶解。锂同样会从内部扩散到表面,在内部产生阳离子空缺。

[0080] 当使用高镍阴极活性材料时,这个现象会变得更明显。这将影响阴极活性材料的电化学性质,对电池的性能造成不利的影响。因此,制造电极的常规方法,尤其是具有高镍阴极活性材料的阴极,使用无水有机溶剂来制备浆料。该制造过程通常在严格控制环境湿度的干燥房间中进行。

[0081] 本发明可以提供包含例如锂过渡金属氧化物的阴极活性材料的水基锂离子电池阴极浆料。在一些实施方式中,在水性溶剂中分散粘结剂材料和导电剂来形成第一悬浮液。在其它实施方式中,通过向水性溶剂中依次加入粘结剂材料和导电剂来制备第一悬浮液。

[0082] 在一些实施方式中,粘结剂材料选自由丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、丙烯腈共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯腈、聚(偏二氟乙烯)-六氟丙烯(PVDF-HFP)、LA132、LA133、乳胶、海藻酸盐及其组合构成的群组。在某些实施方式中,海藻酸盐包含选自Na、Li、K、Ca、 NH_4 、Mg、Al或其组合的阳离子。

[0083] 在某些实施方式中,粘结剂材料选自由SBR、CMC、PAA、LA132、LA133、海藻酸盐或其组合。在某些实施方式中,粘结剂材料是丙烯腈共聚物。在一些实施方式中,粘结剂材料是聚丙烯腈。在某些实施方式中,粘结剂材料不含丁苯橡胶、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、LA132、LA133或海藻酸盐。在某些实施方式中,粘结剂材料不是例如PVDF、PVDF-HFP或PTFE的含氟聚合物。

[0084] 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、活性碳、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、活性碳或介孔碳。

[0085] 在某些实施方式中,水性溶液是包含作为主要组分的水和作为除了水的次要组分的挥发性溶剂,例如醇、低级脂肪酮、低级烷基乙酸酯等的溶液。在某些实施方式中,水的用量是水和水之外的溶剂的总量的至少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,水的用量是水和水之外的溶剂的总量的至多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%。在某些实施方式中,水性溶液仅仅由水组成,即,水在水性溶液中的比例是100vol.%。

[0086] 任何可与水混溶的溶剂可以用作次要组分。次要组分(即水之外的溶剂)的一些非限制性示例包括醇、低级脂肪酮、低级烷基乙酸酯及其组合。醇的一些非限制性示例包括 C_1 - C_4 醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇及其组合。低级脂肪酮的一些非限制性示例包括丙酮、二甲基酮和甲基乙基酮。低级烷基乙酸酯的一些非限制性示例包括乙酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丙酯。

[0087] 在一些实施方式中,水性溶液是水和一种或多种可与水混溶的次要组分的混合物。在某些实施方式中,水性溶液是水和选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇及其组合的次要组分的混合物。在某些实施方式中,水和次要组分的体积比是约51:49至约100:1。

[0088] 在某些实施方式中,水性溶液是水。水的一些非限制性示例包括自来水、瓶装水、

净化水、纯水、蒸馏水、去离子水、D₂O或其组合。在一些实施方式中，水性溶液是去离子水。在某些实施方式中，水性溶液不含乙醇、脂肪酮、烷基乙酸酯或其组合。

[0089] 在某些实施方式中，基于第一悬浮液的总重量，第一悬浮液中的粘结剂材料和导电剂材料中的每一者的量独立地是按重量计约1%至约25%、约1%至约15%、约1%至约10%、约1%至约5%、约3%至约20%、约5%至约20%、约5%至约10%、约10%至约20%、约10%至约15%或约15%至约20%。在一些实施方式中，基于第一悬浮液的总重量，第一悬浮液中的粘结剂材料和导电剂材料中的每一者的量独立地是按重量计少于20%、少于15%、少于10%、少于8%或少于6%。

[0090] 在一些实施方式中，基于第一悬浮液的总重量，第一悬浮液的固含量是按重量计约10%至约30%、约10%至约25%、约10%至约20%或约10%至约15%。在某些实施方式中，基于第一悬浮液的总重量，第一悬浮液的固含量是按重量计约10%、约15%、约20%、约25%或约30%。在某些实施方式中，基于第一悬浮液的总重量，第一悬浮液的固含量是按重量计少于20%、少于15%或少于10%。

[0091] 在水基涂覆期间，阴极活性材料暴露于水。锂离子电池的循环性能主要由阴极活性材料的表面性质决定。水可以损坏阴极活性材料的表面，由此导致差的循环性能。

[0092] 此外，当例如NMC的三元阴极活性材料浸入水中时，一定量的Li会经历质子的离子交换。溶解的Li导致水的pH增加。随着NMC中的Ni:Mn的比例增加，阴极容量增加。然而，随着Ni:Mn的比例增加，可进行离子交换的Li的量显著增加，引起pH值增加。因此，将水基电极涂层应用于高Ni阴极活性材料会非常困难。

[0093] 碱性pH也可能导致集流器的劣化（例如腐蚀和/或溶解）。水基浆料的高pH会造成铝集流器箔片的严重腐蚀，因为Al箔不耐受高pH的碱性溶液的腐蚀。集流器的劣化可能会导致向浆料中加入不需要的杂质，从而降低正极的性能。

[0094] 提出了几种策略来解决这些问题，例如通过加入缓冲剂或例如酸的pH调节剂来降低浆料的pH，或用保护涂层涂覆铝箔。然而，由于浆料还没有达到稳定状态，加入酸后pH值会再次升高。这种现象对例如具有高Ni:Mn比例的NCA和NMC的三元阴极活性材料是典型的。保护涂层的主要缺点是涂层的成本相对高。这在批量生产条件下很难实现。

[0095] 此外，由于粘结剂的粘接亲和力受到pH的影响，因此高pH的浆料会在涂覆期间导致问题。阴极电极层与集流器的分层或分离的出现是不利的。这些问题已经通过本发明解决。在一些实施方式中，在将阴极活性材料加入到第一悬浮液以形成第二悬浮液前，将第一悬浮液冷却至约-5℃至约20℃的温度，并通过均质器在约-5℃至约20℃的温度下将第二悬浮液均质化以得到均质化的浆料。

[0096] 惊讶地发现，第一悬浮液的温度控制和随后的均质化处理可以解决上述提及的问题。第一悬浮液的温度控制和随后的均质化处理可以减缓阴极活性材料和水反应，并提供了能够在不需要加入任何添加剂的情况下，制备稳定的水基浆料的简单的方法。

[0097] 在一些实施方式中，将第一悬浮液冷却至低于室温的温度。在某些实施方式中，将第一悬浮液冷却至约-5℃至约25℃、约-5℃至约20℃、约-5℃至约15℃、约-5℃至约10℃、约-5℃至约5℃、约-5℃至约0℃、约0℃至约25℃、约0℃至约20℃、约0℃至约15℃、约0℃至约10℃、约5℃至约20℃、约5℃至约15℃、约10℃至约25℃或约10℃至约20℃的温度。在一些实施方式中，将第一悬浮液冷却至低于或等于约25℃、低于或等于约20℃、低于或等于约

15℃、低于或等于约10℃、低于或等于约5℃或低于或等于约0℃的温度。

[0098] 本文所公开的方法特别适用于制备使用具有高镍含量的阴极活性材料的阴极。在例如高温环境的苛刻条件下操作时,通过本文所公开的方法制备的具有高镍含量的阴极具有改善的电化学性能和长期的稳定性。

[0099] 在一些实施方式中,阴极活性材料是 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333)、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622)、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、 LiCoO_2 (LCO)、 LiNiO_2 (LNO)、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 (LMO)、 Li_2MnO_3 及其组合;其中 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 和 $a+b+c \leq 1$ 。在某些实施方式中,阴极活性材料选自由 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 构成的群组;其中 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 和 $a+b+c \leq 1$ 。在一些实施方式中, a 是约0.33至约0.92、约0.33至约0.9、约0.33至约0.8、约0.5至约0.92、约0.5至约0.9、约0.5至约0.8、约0.6至约0.92或约0.6至约0.9的任何数值。在某些实施方式中, b 和 c 中的每一者独立地是约0至约0.5、约0至约0.3、约0.1至约0.5、约0.1至约0.4、约0.1至约0.3、约0.1至约0.2或约0.2至约0.5的任何数值。

[0100] 在其它实施方式中,阴极活性材料不是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 或 Li_2MnO_3 。在进一步的实施方式中,阴极活性材料不是 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0101] 在某些实施方式中,阴极活性材料包含或其本身即为具有核结构及壳结构的核-壳复合物,其中核及壳各自独立地包含锂过渡金属氧化物,其选自由 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCrO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 及其组合构成的群组;其中 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 且 $a+b+c \leq 1$ 。在其它实施方式中,核及壳各自独立地包含两种或更多种锂过渡金属氧化物。在核及壳中的两种或更多种锂过渡金属氧化物可以相同或不同或部分不同。在一些实施方式中,两种或更多种的锂过渡金属氧化物在核中均匀分布。在某些实施方式中,两种或更多种的锂过渡金属氧化物在核中分布不均匀。在一些实施方式中,阴极活性材料不是核-壳复合物。

[0102] 在一些实施方式中,核的直径为约5 μm 至约45 μm 、约5 μm 至约35 μm 、约5 μm 至约25 μm 、约10 μm 至约40 μm 或约10 μm 至约35 μm 。在某些实施方式中,壳的厚度为约3 μm 至约15 μm 、约15 μm 至约45 μm 、约15 μm 至约30 μm 、约15 μm 至约25 μm 、约20 μm 至约30 μm 或约20 μm 至约35 μm 。在某些实施方式中,核及壳的直径或厚度比处于15:85至85:15、25:75至75:25、30:70至70:30或40:60至60:40的范围内。在某些实施方式中,核及壳的体积或重量比为95:5、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60或30:70。

[0103] 在均质化第二悬浮液之前,在低压下将浆料脱气一段短时间来去除浆料中滞留的气泡。在一些实施方式中,在约1kPa至约10kPa、约1kPa至约5kPa或约1kPa至约3kPa的压力下将浆料脱气。在某些实施方式中,在低于10kPa、低于8kPa、低于6kPa、低于5kPa或低于1kPa的压力下将浆料脱气。在一些实施方式中,将浆料脱气约1分钟至约5分钟、约2分钟至约5分钟、约3分钟至约5分钟或约4分钟至约5分钟的时段。在某些实施方式中,将浆料脱气少于5分钟、少于4.5分钟、少于4分钟或少于3.5分钟的时段。

[0104] 通过均质器在约-5℃至约20℃的温度下均质化第二悬浮液以得到均质化的浆料。均质器配备有温度控制系统,其中通过温度控制系统控制第二悬浮液的温度。本文可以使用任何可以减少或消除颗粒凝集,和/或提高浆料成分的均质化分布的均质器。均质化分布在生产具有良好电池性能的电池中扮演了重要的角色。在一些实施方式中,均质器是行星式搅拌混合器、搅拌混合器、混合机或超声发生器。

[0105] 在某些实施方式中,可以在低于室温的任何温度下均质化第二悬浮液以得到均质化的浆料。在一些实施方式中,在约-5℃至约25℃、约-5℃至约20℃、约-5℃至约15℃、约-5℃至约10℃、约-5℃至约5℃、约-5℃至约0℃、约0℃至约25℃、约0℃至约20℃、约0℃至约15℃、约0℃至约10℃、约5℃至约25℃、约5℃至约20℃、约5℃至约15℃、约10℃至约25℃或约10℃至约20℃的温度下均质化第二悬浮液。在某些实施方式中,在低于或等于约25℃、低于或等于约20℃、低于或等于约15℃、低于或等于约10℃、低于或等于约5℃或低于或等于约0℃的温度下均质化第二悬浮液。在均质化期间降低第二悬浮液的温度可以限制阴极活性材料和水性溶剂的不想要的反应的出现。

[0106] 在一些实施方式中,行星式搅拌混合器包含至少一个行星式桨和至少一个高速分散桨。在某些实施方式中,行星式桨的转速是约20rpm至约200rpm,分散桨的转速是约1,000rpm至约3,500rpm。在一些实施方式中,行星式桨的转速是约20rpm至约200rpm、约20rpm至约150rpm、约30rpm至约150rpm或约50rpm至约100rpm。分散桨的转速是约1,000rpm至约4,000rpm、约1,000rpm至约3,000rpm、约1,000rpm至约2,000rpm、约1,500rpm至约3,000rpm或约1,500rpm至约2,500rpm。

[0107] 在某些实施方式中,超声发生器是超声波浴、探针型超声发生器或超声流动池。在一些实施方式中,超声发生器在约10W/L至约100W/L、约20W/L至约100W/L、约30W/L至约100W/L、约40W/L至约80W/L、约40W/L至约70W/L、约40W/L至约60W/L、约40W/L至约50W/L、约50W/L至约60W/L、约20W/L至约80W/L、约20W/L至约60W/L或约20W/L至约40W/L的功率密度下操作。在某些实施方式中,超声发生器在约10W/L、约20W/L、约30W/L、约40W/L、约50W/L、约60W/L、约70W/L、约80W/L、约90W/L或约100W/L的功率密度下操作。

[0108] 当阴极活性材料在水性浆料中被长时间均质化时,即使在低温搅拌的条件下,水仍可以损害阴极活性材料。在一些实施方式中,第二悬浮液被均质化约0.5小时至约8小时、约0.5小时至约6小时、约0.5小时至约5小时、约0.5小时至约4小时、约0.5小时至约3小时、约0.5小时至约2小时、约0.5小时至约1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2小时至约8小时、约2小时至约6小时或约2小时至约4小时的时段。在某些实施方式中,第二悬浮液被均质化少于8小时、少于7小时、少于6小时、少于5小时、少于4小时、少于3小时、少于2小时或少于1小时的时段。在一些实施方式中,第二悬浮液被均质化约6小时、约5小时、约4小时、约3小时、约2小时、约1小时或约0.5小时的时段。

[0109] 在均质化期间,当浆料的pH值变化且处于一定范围之外时,其可能会影响非水溶性组分(例如在浆料中的电极活性材料和导电剂)的分散均匀性和粒径分布,从而导致差的电极性能。相应地,希望在均质化期间维持浆料的pH。发现在低温下进行均质化时,浆料的pH值可以保持稳定。本发明提供了尤其是高Ni三元阴极活性材料的阴极活性材料的改善的水稳定性,当应用于浆料时表现出较低的pH变化趋势。

[0110] 在一些实施方式中,均质化的浆料的pH是约7至约12、约7至约11.6、约7至约11.5、

约7至约11、约7至约10.5、约7至约10、约7至约9.5、约7至约9、约7至约8.5、约7至约8、约7.5至约11、约7.5至约10.5、约7.5至约9.5、约8至约11.6、约8至约11、约8至约10.5、约8至约10、约8至约9、约8.5至约11、约8.5至约10.5、约9至约11.6、约9至约11、约9至约10.5、约9至约10或约9.5至约11。在某些实施方式中，均质化的浆料的pH低于12、低于11.6、低于11.5、低于11、低于10.5、低于10、低于9.5、低于9、低于8.5或低于8。在一些实施方式中，均质化的浆料的pH是约7、约7.5、约8、约8.5、约9、约9.5、约10、约10.5、约11、约11.5或约11.6。

[0111] 在某些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料中的粘结剂材料和导电剂中的每一者的量独立地是按重量计约0.5%至约10%、约0.5%至约5%、约0.5%至约3%、约1%至约10%、约1%至约8%、约1%至约6%、约1%至约5%、约2%至约8%或约2%至约6%。在一些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料中的粘结剂材料和导电剂中的每一者的量独立地是按重量计至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%或至少10%。在某些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料中的粘结剂材料和导电剂中的每一者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%或至多10%。

[0112] 在一些实施方式中，在均质化的浆料中，粘结剂材料的重量大于、小于或等于导电剂的重量。在某些实施方式中，粘结剂材料的重量和导电剂的重量比是约1:10至约10:1、约1:10至约5:1、约1:10至约1:1、约1:10至约1:5、约1:5至约5:1或约1:2至约2:1。

[0113] 在某些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料中的阴极活性材料的量是按重量计至少20%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%、至少50%、至少55%或至少60%。在一些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料中的阴极活性材料的量是按重量计至多50%、至多55%、至多60%、至多65%、至多70%、至多75%或至多80%。

[0114] 在一些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料中的阴极活性材料的量是按重量计约30%至约70%、约30%至约65%、约30%至约60%、约30%至约55%、约30%至约50%、约40%至约70%、约40%至约65%、约40%至约60%、约40%至约55%、约40%至约50%、约50%至约70%或约50%至约60%。在某些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料中的阴极活性材料的量是按重量计约30%、约45%、约50%、约65%或约70%。

[0115] 在某些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料的固含量是按重量计约30%至约60%、约30%至约55%、约30%至约50%、约40%至约60%或约50%至约60%。在一些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料的固含量是按重量计少于70%、少于65%、少于60%、少于55%、少于50%或少于45%。在某些实施方式中，基于均质化的浆料的总重量，均质化的浆料的固含量是按重量计约30%、约40%、约50%、约55%或约60%。

[0116] 高粘度的浆料使得难以分散各组分以得到均匀的浆料。本文所公开的均质化的浆料中使用的溶剂可以包含至少一种醇。加入醇可以提高浆料的可加工性和降低水的冰点。在一些实施方式中，浆料不包含醇。合适的醇的一些非限制性示例包括乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇及其组合。基于均质化的浆料的总重量，醇的总量按重量计可在约10%至约50%、约10%至约35%、约20%至约40%、约0%至约15%、约0.001%至约10%、约

0.01%至约8%或约0.1%至约5%的范围内。

[0117] 均质化的浆料的粘度优选低于约6,000mPa·s。在一些实施方式中,均质化的浆料的粘度是约1,000mPa·s至约6,000mPa·s、约1,000mPa·s至约5,000mPa·s、约1,000mPa·s至约4,000mPa·s、约1,000mPa·s至约3,000mPa·s或约1,000mPa·s至约2,000mPa·s。在某些实施方式中,均质化的浆料的粘度小于6,000mPa·s、小于5,000mPa·s、小于4,000mPa·s、小于3,000mPa·s或小于2,000mPa·s。在一些实施方式中,均质化的浆料的粘度是约1,000mPa·s、约2,000mPa·s、约3,000mPa·s、约4,000mPa·s、约5,000mPa·s或约6,000mPa·s。因此,得到的浆料可以完全混合或均质化。

[0118] 在制备阴极浆料的常规方法中,可使用分散剂来协助阴极活性材料、导电剂和粘结剂材料分散在浆料中。分散剂的一些非限制性示例包括可以降低液体和固体之间的表面张力的聚合酸和表面活性剂。在一些实施方式中,分散剂是非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂或其组合。

[0119] 本发明的一个优势是浆料的组分可以在低于室温的温度下,且不使用分散剂下均匀地分散。在一些实施方式中,本发明的方法不包含将分散剂加入到第一悬浮液、第二悬浮液或均质化的浆料的步骤。在某些实施方式中,第一悬浮液、第二悬浮液和均质化的浆料不含分散剂。

[0120] 聚合酸的一些非限制性示例包括聚乳酸、聚琥珀酸、聚马来酸、焦粘酸、聚富马酸、聚山梨酸、聚亚油酸、聚亚麻酸、聚谷氨酸、聚甲基丙烯酸、聚十八碳-三烯-4-酮酸、聚乙醇酸、聚天冬氨酸、聚酰胺酸、聚甲酸、聚乙酸、聚丙酸、聚丁酸、聚癸二酸、其共聚物及其组合。在某些实施方式中,均质化的浆料不含聚合酸。

[0121] 合适的非离子型表面活性剂的一些非限制性示例包括羧酸酯、聚乙二醇酯及其组合。

[0122] 合适的阴离子型表面活性剂的一些非限制性示例包括烷基硫酸盐、烷基聚乙氧基化醚硫酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基醚硫酸盐、磺酸盐、磺基琥珀酸酯、肌氨酸盐及其组合。在一些实施方式中,阴离子型表面活性剂包括选自自由钠、钾、铵及其组合构成的群组的阳离子。在某些实施方式中,阴离子型表面活性剂是十二烷基苯磺酸钠、硬脂酸钠、十二烷基硫酸锂或其组合。在一些实施方式中,均质化的浆料不含阴离子型表面活性剂。

[0123] 合适的阳离子型表面活性剂的一些非限制性示例包括铵盐、磷盐、咪唑盐、铈盐及其组合。合适的铵盐的一些非限制性示例包括硬脂基三甲基溴化铵(STAB)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、肉豆蔻基三甲基溴化铵(MTAB)、三甲基十六烷基氯化铵及其组合。在一些实施方式中,均质化的浆料不含阳离子型表面活性剂。

[0124] 合适的两性表面活性剂的一些非限制性示例是含有阳离子基团和阴离子基团两者的表面活性剂。该阳离子基团是铵、磷、咪唑、铈或其组合。该阴离子亲水基团是羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐或其组合。在一些实施方式中,均质化的浆料不含两性表面活性剂。

[0125] 浆料组分均匀混合后,均质化的浆料可以涂覆在集流器上以在集流器上形成涂层。集流器起到收集阴极活性材料的电化学反应产生的电子或提供电化学反应所需的电子的作用。在一些实施方式中,集流器可以是箔、片或膜的形式。在某些实施方式中,集流器是不锈钢、钛、镍、铝或导电树脂。在一些实施方式中,集流器没有涂覆保护层。在某些实施方式中,保护层包含含碳材料。

[0126] 在涂覆期间,pH是控制浆料稳定性的非常重要的参数。pH的不稳定性的风险导致需要将均质化后的浆料立即涂覆。这在大规模生产的条件下很难满足,因为在大规模生产条件下,涂覆过程通常持续数小时。如果pH改变,例如粘度和分散程度的关键性质也将改变。在涂覆期间,例如粘度的变化和分散程度的任何不稳定性将会是严重的问题,且涂覆过程会变得不稳定。因此,这些关键性质需要在均质化期间非常稳定,且在均质化后长时间保持稳定。

[0127] 此外,浆料的碱度同样对金属集流器有负面影响。例如,高碱度的pH可以氧化例如Al的集流器材料。因此,电极组分在集流器的粘附性能可能会降低。涂膜容易脱落,且同样缺少持久性。涂覆材料的不充分或不均匀的粘附也会降低正极的电导性。

[0128] 腐蚀会显著减少电池的寿命。浆料应该有稳定的pH。在一些实施方式中,均质化的浆料的pH是约8至约10。在某些实施方式中,在均质化期间观察到的pH的变化小于0.5、小于0.4、小于0.3、小于0.2或小于0.1。

[0129] 在一些实施方式中,由于厚度将会影响电池内集流器占据的体积和电极活性材料的量,进而影响电池的容量,集流器的厚度是约6 μm 至约100 μm 。

[0130] 在某些实施方式中,使用刮刀涂布机、狭缝式模头涂布机、转送涂布机、喷雾涂布机、辊涂机、凹凸涂布机、浸渍涂布机或帘幕涂布机,执行涂覆过程。在一些实施方式中,在集流器上的涂膜的厚度是约10 μm 至约300 μm 或约20 μm 至约100 μm 。

[0131] 需要蒸发溶剂以制造干燥的多孔电极来生产电池。在集流器上施加均质化的浆料之后,在集流器上的涂膜可以通过干燥器来干燥以获得电池电极。本文中可以使用任何可以干燥集流器上的涂膜的干燥器。干燥器的一些非限制性示例是分批干燥炉、隧道式干燥炉和微波干燥炉。隧道式干燥炉的一些非限制性示例包括隧道式热风干燥炉、隧道式电阻干燥炉、隧道式电感干燥炉和隧道式微波干燥炉。

[0132] 在一些实施方式中,用于干燥在集流器上的涂膜的隧道式干燥炉包括一个或多个加热段,其中各个加热段单独地被温度控制,且其中各个加热段可独立地包括受控的加热区。

[0133] 在某些实施方式中,隧道式干燥炉包括位于传送带一侧的第一加热段和位于传送带的第一加热段的相对侧的第二加热段,其中第一加热段和第二加热段中的每一者独立地包括一个或多个加热元件和温度控制系统,该温度控制系统以监控和选择性地控制各个加热段的温度的方式连接到第一加热段的加热元件和第二加热段的加热元件。

[0134] 在一些实施方式中,传送带式干燥炉包括多个加热段,其中,各个加热段包括被操作来维持加热段内的恒定温度的独立的加热元件。

[0135] 在某些实施方式中,第一加热段和第二加热段中的每一者独立地具有入口加热区和出口加热区,其中入口加热区和出口加热区分别独立地包括一个或多个加热元件和温度控制系统,该温度控制系统以监控和选择性地与其他加热区的温度控制分开控制各个加热区的温度的方式连接到入口加热区的加热元件和出口加热区的加热元件。

[0136] 在集流器上的涂膜应该在大约5分钟或更短的时间内,在大约60 $^{\circ}\text{C}$ 或更低的温度下干燥。在高于60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥涂覆的正极可能会导致阴极活性材料不期望的分解,增加浆料的pH和影响正极的性能。

[0137] 此外,集流器的腐蚀会严重地影响电池的性能,降低可循环性和倍率性能。在低于

约60℃的较低温下干燥少于5分钟可以减少铝集流器的腐蚀。

[0138] 在一些实施方式中,可在约30℃至约60℃的温度下干燥集流器上的涂膜。在某些实施方式中,在约30℃至约55℃、约30℃至约50℃、约30℃至约45℃、约30℃至约40℃、约35℃至约45℃或约35℃至约40℃的温度下干燥集流器上的涂膜。在一些实施方式中,集流器上的涂膜可在低于65℃、低于60℃、低于55℃、低于50℃、低于45℃或低于40℃的温度下干燥。在一些实施方式中,可在约60℃、约55℃、约50℃、约45℃、约40℃或约35℃的温度下干燥集流器上的涂膜。较低的干燥温度可以避免具有高镍和/或高锰含量的阴极活性材料的不希望的分解。

[0139] 在某些实施方式中,传送带以约2米/分钟至约30米/分钟、约2米/分钟至约25米/分钟、约2米/分钟至约20米/分钟、约2米/分钟至约16米/分钟、约3米/分钟至约30米/分钟、约3米/分钟至约20米/分钟或约3米/分钟至约16米/分钟的速度移动。

[0140] 控制传送带的长度和速度可以调节涂膜的干燥时间。在一些实施方式中,集流器上的涂膜可以被干燥约2分钟至约5分钟、约2分钟至约4.5分钟、约2分钟至约4分钟、约2分钟至约3分钟、约2.5分钟至约5分钟、约2.5分钟至约4.5分钟、约2.5分钟至约4分钟、约3分钟至约5分钟、约3分钟至约4.5分钟、约3分钟至约4分钟、约3.5分钟至约5分钟或约3.5分钟至约4.5分钟的时段。在某些实施方式中,集流器上的涂膜可以被干燥少于5分钟、少于4.5分钟、少于4分钟、少于3.5分钟、少于3分钟、少于2.5分钟或少于2分钟的时段。在一些实施方式中,集流器上的涂膜可以被干燥约5分钟、约4.5分钟、约4分钟、约3.5分钟、约3分钟、约2.5分钟或约2分钟的时段。

[0141] 由于阴极活性材料具有足够的活性与水反应,有必要控制该方法的总处理时间,尤其是步骤3)-6)的总处理时间。在一些实施方式中,步骤3)-6)的总处理时间是约2小时至约8小时、约2小时至约7小时、约2小时至约6小时、约2小时至约5小时、约2小时至约4小时或约2小时至约3小时。在某些实施方式中,步骤3)-6)的总处理时间少于8小时、少于7小时、少于6小时、少于5小时、少于4小时或少于3小时。在一些实施方式中,步骤3)-6)的总处理时间是约8小时、约7小时、约6小时、约5小时、约4小时、约3小时或约2小时。

[0142] 集流器上的涂膜被干燥以后,形成阴极。在一些实施方式中,阴极被机械压缩以便提高阴极的密度。

[0143] 本文所公开的方法的优点是在制造过程中使用水性溶剂,该制造过程通过避免需要处理或循环利用危险的有机溶剂而可以节省工艺时间和设施。由于水性溶剂可以在本发明中使用,因此在干燥步骤中电极需要较少的时间和能量。此外,通过简化总工艺,降低了成本。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。

[0144] 电池即使不使用,也会随着使用和时间老化。电池的操作条件会影响老化过程。温度和充电电压是老化中最相关的一些因素。将电池暴露在高温中可能会加速其老化。一般来说,例如汽车电池的电池通常在工作时暴露于高温下。汽车电池在第一年损失其初始电池容量的约20%-30%是常见的。

[0145] 本文所公开的具有低的混合温度、减少的混合次数、受控的阴极浆料的pH、低的干燥温度和涂膜的减少的干燥次数的阴极的制备方法显著地改善了电池的高温性能。包含根据本发明制得的正极的电池在高温储存下表现出小的容量损失,和在高温条件下表现出的高循环稳定性。通过本发明实现了水基涂覆技术的发展而不降低循环性能。

[0146] 在一些实施方式中,在全电池中,电极在25℃下以1C的倍率循环300次后,可以保持其初始的储存容量的至少约90%、约91%、约92%、约93%、约94%、约95%、约96%、约97%或约98%。在某些实施方式中,在全电池中,电极在25℃下以1C的倍率循环500次后,可以保持其初始的储存容量的至少约90%、约91%、约92%、约93%、约94%或约95%。在一些实施方式中,在全电池中,电极在25℃下以1C的倍率循环1,000次后,可以保持其初始的储存容量的至少约85%、约86%、约87%、约88%、约89%、约90%、约91%、约92%、约93%、约94%或约95%。在某些实施方式中,在全电池中,电极在25℃下以1C的倍率循环1,500次后,可以保持其初始的储存容量的至少约80%、约81%、约82%、约83%、约84%、约85%、约86%、约87%、约88%、约89%或约90%。在一些实施方式中,在全电池中,电极在25℃下以1C的倍率循环2,000次后,可以保持其初始的储存容量的至少约75%、约76%、约77%、约78%、约79%、约80%、约81%、约82%、约83%、约84%或约85%。

[0147] 电池的容量保持率也同样随着储存温度而变化。如果电池在高温下储存,自放电将会加速。本文所公开的电池表现出良好的容量保持率,其在高温下储存2周后,可以维持超过其初始容量的60%。在一些实施方式中,在60℃下储存2周后,电池的容量保持率不少于其初始容量的50%、55%、60%、65%或70%。

[0148] 为了例证本发明的实施方式给出以下的实施例,其不用来将本发明限制到所列举的具体实施方式。除非相反指明,否则所有的份数和百分比是按重量计。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。

[0149] 实施例

[0150] 通过电极型pH计(ION 2700,Eutech Instruments)在均质化阴极浆料的开始和结束来测量浆料的pH值。使用旋转粘度计(NDJ-5S,Shanghai JT Electronic Technology Co.Ltd.,中国)测量浆料的粘度。

[0151] 实施例1

[0152] A) 正极的制备

[0153] 通过在3.6L去离子水中分散0.36kg炭黑(SuperP;来自Timcal Ltd,Bodio,瑞士)和0.36kg聚丙烯腈(PAN)(LA 132,Chengdu Indigo Power Sources Co.,Ltd.,中国),同时用10L行星式混合器(CMDJ-10L;来自ChienMei Co.Ltd.,中国)搅拌,随后冷却混合物至15℃来制备第一悬浮液。添加之后,将第一悬浮液在15℃、40rpm的行星式浆的速度和2,500rpm的分散浆的速度下进一步搅拌约30分钟。

[0154] 在15℃下,通过将8.28kg $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)(来自Henan Kelong NewEnergy Co.,Ltd.,Xinxiang,中国)分散在第一悬浮液中来制备第二悬浮液。随后,向第二悬浮液中加入2.4L去离子水以调节其固含量。在调节固含量后,在1,000Pa的压力下将第二悬浮液脱气4分钟。然后,在15℃、40rpm的行星式浆的速度和2,500rpm的分散浆的速度下进一步搅拌第二悬浮液约2小时。制得含55.2wt.%的NMC811、2.4wt.%的炭黑、2.4wt.%的LA132和40wt.%的去离子水的阴极浆料配方。阴极浆料在25℃时的粘度是2,350mPa·s。阴极浆料的固含量是60wt.%。实施例1的配方在下表1中示出。

[0155] 制备不久后,使用转移涂布机将阴极浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约6.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为

转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约40℃下干燥3.5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.98g/cm³。

[0156] B) 负极的制备

[0157] 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)、作为粘结剂的1.5wt.%的羧甲基纤维素(CMC, BSH-12, DKS Co.Ltd., 日本)和3.5wt.%的SBR(AL-2001, NIPPONA&LINC., 日本)和5wt.%的炭黑作为导电剂,来制备负极浆料。阳极浆料的固含量为50wt.%。通过转移涂布机将浆料涂覆在厚度为9μm的铜箔的两侧上,其中面密度为约19mg/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米长的隧道式热风干燥器在约50℃下干燥2.4分钟以获得负极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为1.8g/cm³。

[0158] C) 软包电池的装配

[0159] 干燥后,将得到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。通过交替地堆叠阴极电极片和阳极电极片然后封装在由铝-塑复合膜制成的容器(case)中,来装配软包电池。阴极和阳极片通过隔膜保持分开且该容器是预制成型的。隔膜是由无纺布(SEPARION, Evonik Industries, 德国)制成的陶瓷涂覆的微孔膜,其厚度是约35μm。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包装的电极的容器中。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。测试实施例1的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图1中示出。

[0160] 实施例2

[0161] A) 正极的制备

[0162] 通过在4.5L去离子水中分散0.3kg的炭黑和0.3kg的LA 132,同时用10L行星式混合器搅拌,随后冷却混合物至10℃来制备第一悬浮液。添加之后,将第一悬浮液在10℃、40rpm的行星式桨的速度和2,500rpm的分散桨的速度下进一步搅拌约30分钟。

[0163] 在10℃下,通过将6.9kg的NMC811分散在第一悬浮液中来制备第二悬浮液。随后,向第二悬浮液中加入3L去离子水以调节其固含量。在调节固含量后,在1,000Pa的压力下将第二悬浮液脱气4分钟。然后,在10℃、40rpm的行星式桨的速度和2,500rpm的分散桨的速度下进一步搅拌第二悬浮液约2.5小时。制得含46wt.%的NMC811、2wt.%的炭黑、2wt.%的LA132和50wt.%的去离子水的阴极浆料配方。阴极浆料在25℃时的粘度是2,760mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。实施例2的配方在下表1中示出。

[0164] 制备不久后,使用转移涂布机将阴极浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约5.7米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约37℃下干燥4.2分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.85g/cm³。

[0165] B) 负极的制备

[0166] 通过在去离子水中混合90wt.%的硬碳、5wt.%的LA132和5wt.%的炭黑来制备负极浆料。阳极浆料的固含量为50wt.%。通过转移涂布机将浆料涂覆在厚度为9μm的铜箔的两侧上,其中面密度为约19mg/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米长的隧道式热风干燥器在约50℃下干燥2.4分钟以获得负极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0167] C) 软包电池的装配

[0168] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试实施例2的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图2中示出。

[0169] 实施例3

[0170] A) 正极的制备

[0171] 正极浆料的制备方法与实施例2相同,除了在0℃而不是在10℃下制备第一悬浮液;通过加入重量比为2:1的去离子水和乙醇的混合物而不是单独加入去离子水来调节第二悬浮液的固含量;且通过循环超声流动池(NP8000,来自Guangzhou Newpower Ultrasonic Electronic Equipment Co.,Ltd.,中国)在0℃下均质化第二悬浮液3.5小时而不是通过行星式混合器在10℃下均质化第二悬浮液2.5小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是 $2,200\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。阴极浆料的固含量是50wt.%。实施例3的配方在下表1中示出。

[0172] 制备不久后,使用转移涂布机将阴极浆料涂覆在厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两侧上,其中面密度为约 $38\text{mg}/\text{cm}^2$ 。铝箔上的涂膜通过在约7.5米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约45℃下干燥3.2分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为 $2.91\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0173] B) 负极的制备

[0174] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0175] C) 软包电池的装配

[0176] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试实施例3的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图3中示出。

[0177] 实施例4

[0178] A) 正极的制备

[0179] 通过在4.05L去离子水中分散0.29kg的炭黑和0.29kg的LA 132,同时用10L行星式混合器搅拌,随后冷却混合物至15℃来制备第一悬浮液。添加之后,将第一悬浮液在15℃、40rpm的行星式桨的速度和2,500rpm的分散桨的速度下进一步搅拌约30分钟。

[0180] 在15℃下,通过将7.67kg $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) (来自Hunan Rui Xiang New Material Co.,Ltd.,Changsha,中国)分散在第一悬浮液中来制备第二悬浮液。随后,向第二悬浮液中加入2.7L去离子水以调节其固含量。在调节固含量后,在1,000Pa的压力下将第二悬浮液脱气4分钟。然后,在15℃、40rpm的行星式桨的速度和2,500rpm的分散桨的速度下进一步搅拌第二悬浮液约2.5小时。制得含51.15wt.%的NCA、1.925wt.%的炭黑、1.925wt.%的LA132和45wt.%的去离子水的阴极浆料配方。阴极浆料在25℃时的粘度是 $3,350\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。阴极浆料的固含量是55wt.%。实施例4的配方在下表1中示出。

[0181] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两侧上,其中面密度为约 $38\text{mg}/\text{cm}^2$ 。铝箔上的涂膜通过在约5.3米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约35℃下干燥4.5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0182] B) 负极的制备

[0183] 负极浆料的制备方法与实施例1相同。

[0184] C) 软包电池的装配

[0185] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试实施例4的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图4中示出。

[0186] 实施例5

[0187] A) 正极的制备

[0188] 通过在4.5L去离子水中分散0.26kg的炭黑和0.26kg的LA 132,同时用10L行星式混合器搅拌,随后冷却混合物至10℃来制备第一悬浮液。添加之后,将第一悬浮液在10℃、40rpm的行星式浆的速度和2,500rpm的分散浆的速度下进一步搅拌约30分钟。

[0189] 在10℃下,通过将6.98kg的NCA分散在第一悬浮液中来制备第二悬浮液。随后,向第二悬浮液中加入3L去离子水以调节其固含量。在调节固含量后,在1,000Pa的压力下将第二悬浮液脱气4分钟。然后,在10℃、40rpm的行星式浆的速度和2,500rpm的分散浆的速度下进一步搅拌第二悬浮液约3.2小时。制得含46.5wt.%的NCA、1.75wt.%的炭黑、1.75wt.%的LA132和50wt.%的去离子水的阴极浆料配方。阴极浆料在25℃时的粘度是2,980mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。实施例5的配方在下表1中示出。

[0190] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约7.7米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约50℃下干燥3.1分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为3.1g/cm³。

[0191] B) 负极的制备

[0192] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0193] C) 软包电池的装配

[0194] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试实施例5的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图5中示出。

[0195] 实施例6

[0196] A) 正极的制备

[0197] 正极浆料的制备方法与实施例5相同,除了在0℃而不是在10℃下制备第一悬浮液;通过加入重量比为2:1的去离子水和异丙醇(IPA)的混合物而不是单独加入去离子水来调节第二悬浮液的固含量;且通过循环超声流动池(NP8000,来自Guangzhou Newpower Ultrasonic Electronic Equipment Co.,Ltd.,中国)在0℃下均质化第二悬浮液4小时而不是通过行星式混合器在10℃下均质化第二悬浮液3.2小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是2,060mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。实施例6的配方在下表1中示出。

[0198] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约6.5米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约42℃下干燥3.7分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.95g/cm³。

[0199] B) 负极的制备

[0200] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0201] C) 软包电池的装配

[0202] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试实施例6的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图6中示出。

[0203] 实施例7

[0204] A) 正极的制备

[0205] 通过在4.5L去离子水中分散0.3kg的炭黑和0.3kg的LA 132,同时用10L行星式混合器搅拌,随后冷却混合物至10℃来制备第一悬浮液。添加之后,将第一悬浮液在10℃、40rpm的行星式浆的速度和2,500rpm的分散浆的速度下进一步搅拌约30分钟。

[0206] 在10℃下,通过将6.9kg $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) (来自Hunan Rui XiangNewMaterial Co.,Ltd.,Changsha,中国)分散在第一悬浮液中来制备第二悬浮液。随后,向第二悬浮液中加入3L去离子水以调节其固含量。在调节固含量后,在1,000Pa的压力下将第二悬浮液脱气4分钟。然后,在10℃、40rpm的行星式浆的速度和2,500rpm的分散浆的速度下进一步搅拌第二悬浮液约4小时。制得含46wt.%的NMC622、2wt.%的炭黑、2wt.%的LA132和50wt.%的去离子水的阴极浆料配方。阴极浆料在25℃时的粘度是2,110mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。实施例7的配方在下表1中示出。

[0207] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约6米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约45℃下干燥4分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.85g/cm³。

[0208] B) 负极的制备

[0209] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0210] C) 软包电池的装配

[0211] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试实施例7的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图7中示出。

[0212] 实施例8

[0213] A) 正极的制备

[0214] 正极浆料的制备方法与实施例7相同,除了使用核-壳阴极活性材料(C-S LNMgO)而不是NMC622作为阴极活性材料之外。核-壳阴极活性材料的核是 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ (LNMgO),并通过固相反应法制备,其中将MgO及 NiO_x ($x=1$ 至 2)与LiOH混合并随后在850℃煅烧。核-壳阴极活性材料的壳为 $\text{Li}_{0.95}\text{Co}_{1.1}\text{O}_2$,通过在核的表面形成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀以形成前驱体,将该前驱体与 Li_2CO_3 (来自Tianqi Lithium,Shenzhen,中国)混合以得到混合物,并在800℃下煅烧混合物来制备。使用气流粉碎机(LNJ-6A,来自Mianyang Liuneng Powder Equipment Co.,Ltd.,Sichuan,中国)粉碎煅烧产物约1小时,随后将粉碎产物通过270目筛网筛分得到粒径D50约33μm的阴极活性材料。在核-壳阴极活性材料中的钴含量自外层壳至内层核梯度降低。壳的厚度为约5μm。阴极浆料在25℃时的粘度是2,650mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。实施例8的配方在下表1中示出。

[0215] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约6米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约45℃下干燥4分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.78g/cm³。

[0216] B) 负极的制备

[0217] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0218] C) 软包电池的装配

[0219] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试实施例8的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图8中示出。

[0220] 比较例1

[0221] A) 正极的制备

[0222] 正极浆料的制备方法与实施例1相同,除了在25℃而不是在15℃下制备第一悬浮液;且通过循环超声流动池在25℃下均质化第二悬浮液5小时而不是通过行星式混合器在15℃下均质化第二悬浮液2小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是2,450mPa·s。阴极浆料的固含量是60wt.%。比较例1的配方在下表1中示出。

[0223] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约4.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约60℃下干燥5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.96g/cm³。

[0224] B) 负极的制备

[0225] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0226] C) 软包电池的装配

[0227] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试比较例1的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图9中示出。

[0228] 比较例2

[0229] A) 正极的制备

[0230] 正极浆料的制备方法与实施例1相同,除了在40℃而不是在15℃下制备第一悬浮液;且通过行星式混合器在40℃下均质化第二悬浮液6小时而不是在15℃下均质化第二悬浮液2小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是2,670mPa·s。阴极浆料的固含量是60wt.%。比较例2的配方在下表1中示出。

[0231] 制备不久后,使用转移涂布机将阴极浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约4.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约70℃下干燥5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.86g/cm³。

[0232] B) 负极的制备

[0233] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0234] C) 软包电池的装配

[0235] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试比较例2的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图10中示出。

[0236] 比较例3

[0237] A) 正极的制备

[0238] 正极浆料的制备方法与实施例4相同,除了在25℃而不是在15℃下制备第一悬浮液;且通过行星式混合器在25℃下均质化第二悬浮液5小时而不是在15℃下均质化第二悬

浮液2.5小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是3,050mPa·s。阴极浆料的固含量是55wt.%。比较例3的配方在下表1中示出。

[0239] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约4.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约55℃下干燥5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为3.05g/cm³。

[0240] B) 负极的制备

[0241] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0242] C) 软包电池的装配

[0243] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试比较例3的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图11中示出。

[0244] 比较例4

[0245] A) 正极的制备

[0246] 正极浆料的制备方法与实施例4相同,除了在40℃而不是在15℃下制备第一悬浮液;且通过行星式混合器在40℃下均质化第二悬浮液10小时而不是在15℃下均质化第二悬浮液2.5小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是1,940mPa·s。阴极浆料的固含量是55wt.%。比较例4的配方在下表1中示出。

[0247] 制备不久后,使用转移涂布机将阴极浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约4.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约65℃下干燥5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.86g/cm³。

[0248] B) 负极的制备

[0249] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0250] C) 软包电池的装配

[0251] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试比较例4的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图12中示出。

[0252] 比较例5

[0253] A) 正极的制备

[0254] 正极浆料的制备方法与实施例2相同,除了在15℃而不是在10℃下制备第一悬浮液;通过加入重量比为2:1的去离子水和乙醇的混合物而不是单独加入去离子水来调节第二悬浮液的固含量;且通过行星式混合器在15℃下均质化第二悬浮液3小时而不是在10℃下均质化第二悬浮液2.5小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是2,630mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。比较例5的配方在下表1中示出。

[0255] 制备不久后,使用转移涂布机将均质化的浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约4.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约80℃下干燥5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为3.11g/cm³。

[0256] B) 负极的制备

[0257] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0258] C) 软包电池的装配

[0259] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试比较例5的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图13中示出。

[0260] 比较例6

[0261] A) 正极的制备

[0262] 正极浆料的制备方法与实施例5相同,除了在15℃而不是在10℃下制备第一悬浮液;通过加入重量比为2:1的去离子水和异丙醇的混合物而不是单独加入去离子水来调节第二悬浮液的固含量;且通过行星式混合器在15℃下均质化第二悬浮液2小时而不是在10℃下均质化第二悬浮液3.2小时之外。阴极浆料在25℃时的粘度是2,770mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。比较例6的配方在下表1中示出。

[0263] 制备不久后,使用转移涂布机将阴极浆料涂覆在厚度为20μm的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约4.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约40℃下干燥15分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为3.29g/cm³。

[0264] B) 负极的制备

[0265] 负极浆料的制备方法与实施例2相同。

[0266] C) 软包电池的装配

[0267] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试比较例6的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图14中示出。

[0268] 比较例7

[0269] A) 粘结剂溶液的制备

[0270] 通过使用行星式搅拌混合器将甲基纤维素(MC) (#M0512,来自Sigma-Aldrich,美国)、聚丙烯酸钠(SPA) (432784,来自Sigma-Aldrich,美国)和丁苯橡胶(SBR) (AL-2001,来自NIPPON A&L INC.,日本)以5:2:3的重量比在水中混合来制备粘结剂溶液。粘结剂溶液和水的重量比是10:7。行星式浆的速度是40rpm,分散浆的速度是1,000rpm。

[0271] B) 导电凝胶溶液的制备

[0272] 通过30rpm的速度的行星式浆和1,800rpm的速度的分散浆的行星式搅拌混合器搅拌在粘结剂溶液中分散的碳纳米管(来自Shenzhen Nanotech Port Co.Ltd,中国)和SuperP(来自Timcal Ltd,Bodio,瑞士)来制备导电凝胶溶液。在200转每分钟的球磨机(MSK-SFM-1,来自Shenzhen Kejing StarTechnologyLtd.,中国)中研磨导电凝胶溶液,直到研磨的材料细度为5μm。

[0273] C) 阴极浆料的制备

[0274] 在25℃下,通过50rpm的速度的行星式浆和1,800rpm的速度的分散浆的行星式搅拌混合器混合阴极活性材料NMC811、水和研磨的导电凝胶溶液,直到研磨的材料细度为20μm来获得混合物。在15kPa的压力下将混合物脱气4分钟。通过搅拌混合物20分钟来得到阴极浆料。基于阴极浆料的总重量,该阴极浆料包含按重量计30%的NMC811、12%的碳纳米管、6%的Super-P、5%的水基粘结剂材料和47%的去离子水。阴极浆料在25℃时的粘度是1,560mPa·s。阴极浆料的固含量是55wt.%。比较例7的配方在下表1中示出。

[0275] D) 阴极的制备

[0276] 制备不久后,使用转移涂布机将阴极浆料涂覆在厚度为20 μm 的铝箔的两侧上,其中面密度为约38mg/cm²。铝箔上的涂膜通过在约4.8米/分钟的传送带速度下运行的,作为转送涂布机的子模块的24米长的隧道式热风干燥炉在约70℃下干燥5分钟以获得正极。然后将电极按压以增大涂层的密度,密度为2.92g/cm³。

[0277] E) 软包电池的装配

[0278] 软包电池的装配方法与实施例1相同。测试比较例7的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图15中示出。

[0279] 比较例8

[0280] 软包电池的制备方法与比较例7相同,除了使用NCA而不是NMC811作为阴极活性材料之外。软包电池的装配方法与实施例1相同。阴极浆料在25℃时的粘度是1,375mPa·s。阴极浆料的固含量是55wt.%。比较例8的配方在下表1中示出。测试比较例8的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。循环性能的测试结果在图16中示出。

[0281] 比较例9

[0282] 软包电池的制备方法与实施例2相同,除了在25℃而不是在10℃下制备第一悬浮液;且在25℃而不是在10℃下均质化第二悬浮液之外。软包电池的装配方法与实施例1相同。阴极浆料在25℃时的粘度是1,940mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。比较例9的配方在下表1中示出。测试比较例9的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。

[0283] 比较例10

[0284] 软包电池的制备方法与实施例5相同,除了在25℃而不是在10℃下制备第一悬浮液;且在25℃而不是在10℃下均质化第二悬浮液之外。软包电池的装配方法与实施例1相同。阴极浆料在25℃时的粘度是2,150mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。比较例10的配方在下表1中示出。测试比较例10的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。

[0285] 比较例11

[0286] 软包电池的制备方法与实施例2相同,除了均质化第二悬浮液8小时而不是2.5小时之外。软包电池的装配方法与实施例1相同。阴极浆料在25℃时的粘度是1,830mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。比较例11的配方在下表1中示出。测试比较例11的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。

[0287] 比较例12

[0288] 软包电池的制备方法与实施例2相同,除了在80℃而不是在37℃下干燥集流器上的涂膜之外。软包电池的装配方法与实施例1相同。阴极浆料在25℃时的粘度是2,570mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。比较例12的配方在下表1中示出。测试比较例12的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。

[0289] 比较例13

[0290] 软包电池的制备方法与实施例2相同,除了干燥集流器上的涂膜持续10分钟而不是4.2分钟之外。软包电池的装配方法与实施例1相同。阴极浆料在25℃时的粘度是2,610mPa·s。阴极浆料的固含量是50wt.%。比较例13的配方在下表1中示出。测试比较例13的软包电池的电化学性能,并在下表2中示出。

[0291]

表 1

	阴极活性材料	均质化第二悬浮液		干燥集流器上的涂膜		阴极粘结剂	溶剂	阴极浆料的 pH	
		温度 (°C)	时间 (小时)	温度 (°C)	时间 (分钟)			均质化开始	均质化结束
实施例 1	NMC811	15	2	40	3.5	LA 132	水	9.7	11.5
实施例 2	NMC811	10	2.5	37	4.2	LA 132	水	10.3	11.4
实施例 3	NMC811	0	3.5	45	3.2	LA 132	水+乙醇	10.0	11.2
实施例 4	NCA	15	2.5	35	4.5	LA 132	水	10.2	11.6
实施例 5	NCA	10	3.2	50	3.1	LA 132	水	9.5	11.5
实施例 6	NCA	0	4	42	3.7	LA 132	水+IPA	9.9	11.1
实施例 7	NMC622	10	4	45	4	LA 132	水	9.1	11.5
实施例 8	C-S LNMgO	10	4	45	4	LA 132	水	8.9	11.0
比较例 1	NMC811	25	5	60	5	LA 132	水	9.4	12.3
比较例 2	NMC811	40	6	70	5	LA 132	水	9.6	12.6
比较例 3	NCA	25	5	55	5	LA 132	水	10.4	12.4
比较例 4	NCA	40	10	65	5	LA 132	水	9.6	12.7
比较例 5	NMC811	15	3	80	5	LA 132	水+乙醇	10.3	11.8
比较例 6	NCA	15	2	40	15	LA 132	水+IPA	9.6	11.7
比较例 7	NMC811	25	1/3	70	5	MC + SBR + SPA	水	9.0	10.9
比较例 8	NCA	25	1/3	70	5	MC + SBR + SPA	水	8.7	10.8
比较例 9	NMC811	25	2.5	37	4.2	LA132	水	10.7	12.1
比较例 10	NCA	25	3.2	50	3.1	LA132	水	9.8	12.0
比较例 11	NMC811	10	8	37	4.2	LA132	水	11.0	12.0
比较例 12	NMC811	10	2.5	80	4.2	LA132	水	10.1	11.4
比较例 13	NMC811	10	2.5	37	10	LA132	水	10.6	11.5

[0292] 在3.0V至4.2V之间,在电池测试仪上(BTS-5V20A,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国),在25℃下并C/2电流密度下恒流地测试电池。实施例1-8和比较例1-13的软包电池的额定容量在下表2中示出。

[0293] 通过在约60℃的加热室(T-HWS-150U,Dongguan TIANYI Instrument Co.Ltd.,中国)中,在3.0V和4.2V之间并1C的恒定电流速率下充电和放电,来测试实施例1-8和比较例1-13的软包电池的循环性能。软包电池的循环性能的测试结果在下表2中示出。

[0294] 表2

[0295]

	测量值		通过推断的估算值	
	额定容量 (Ah)	循环次数	容量保持率 (%)	80%的容量保持率的软包电池的循环寿命
实施例 1	9.68	355	85.2	480
实施例 2	10.34	479	82.4	544
实施例 3	9.84	491	80.6	506
实施例 4	9.5	437	83.1	517
实施例 5	10.31	398	83.7	488
实施例 6	9.85	469	80.9	491
实施例 7	9.22	336	83.3	402
实施例 8	9.05	393	81.7	430
比较例 1	9.64	166	81.1	176
比较例 2	10.5	137	81.6	149
比较例 3	10.08	217	85.5	299
比较例 4	10.48	186	86.4	274
比较例 5	9.86	176	84.9	233
比较例 6	9.72	203	87.0	312
比较例 7	9.97	112	80.8	117
比较例 8	9.74	96	78.4	89
比较例 9	9.98	324	83.0	381
比较例 10	10.31	326	84.2	413
比较例 11	9.55	361	81.3	386
比较例 12	9.86	255	84.9	338
比较例 13	10.38	398	82.7	460

[0296] 实施例1-8的软包电池在高温条件下展示出优异的循环性。通过本文所公开的方法制得的电池展现出增强的性能,尤其是在高镍阴极活性材料的情况下。

[0297] 实施例2和比较例2的软包电池分别在200次和137次充电/放电循环后拆卸。检查每一个电池的铝集流器。实施例2和比较例2的铝集流器的表面的图像分别在图17和图18中示出。实施例2的铝集流器具有平滑的表面,然而,比较例2的铝集流器由于腐蚀具有带针孔的粗糙表面。在涂覆和干燥期间,阴极集流器中的铝金属会溶解和污染阴极电极层。本发明可以防止铝集流器的腐蚀。

[0298] 将实施例1-8和比较例1-13的软包电池完全充电,并在60℃下储存2周。2周后,将电池从60℃的室中取出,并在25℃下测试。电池在1C下放电,在放电期间测试剩余的容量。测试结果在下表3中示出。

[0299] 表3

在 60 °C 下储存 2 周后的 容量保持率(%)	
实施例 1	63
实施例 2	69
实施例 3	71
实施例 4	67
实施例 5	76
实施例 6	62
实施例 7	72
实施例 8	78
比较例 1	51
[0300] 比较例 2	42
比较例 3	57
比较例 4	46
比较例 5	39
比较例 6	47
比较例 7	37
比较例 8	32
比较例 9	63
比较例 10	61
比较例 11	66
比较例 12	55
比较例 13	59

[0301] 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。

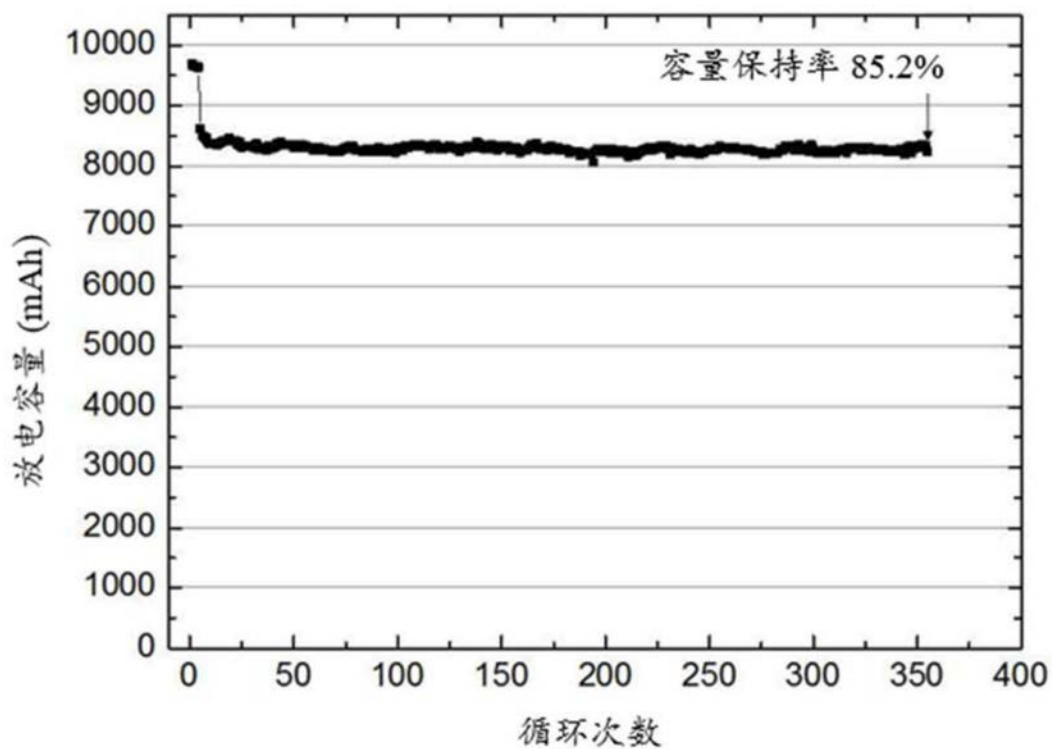


图1

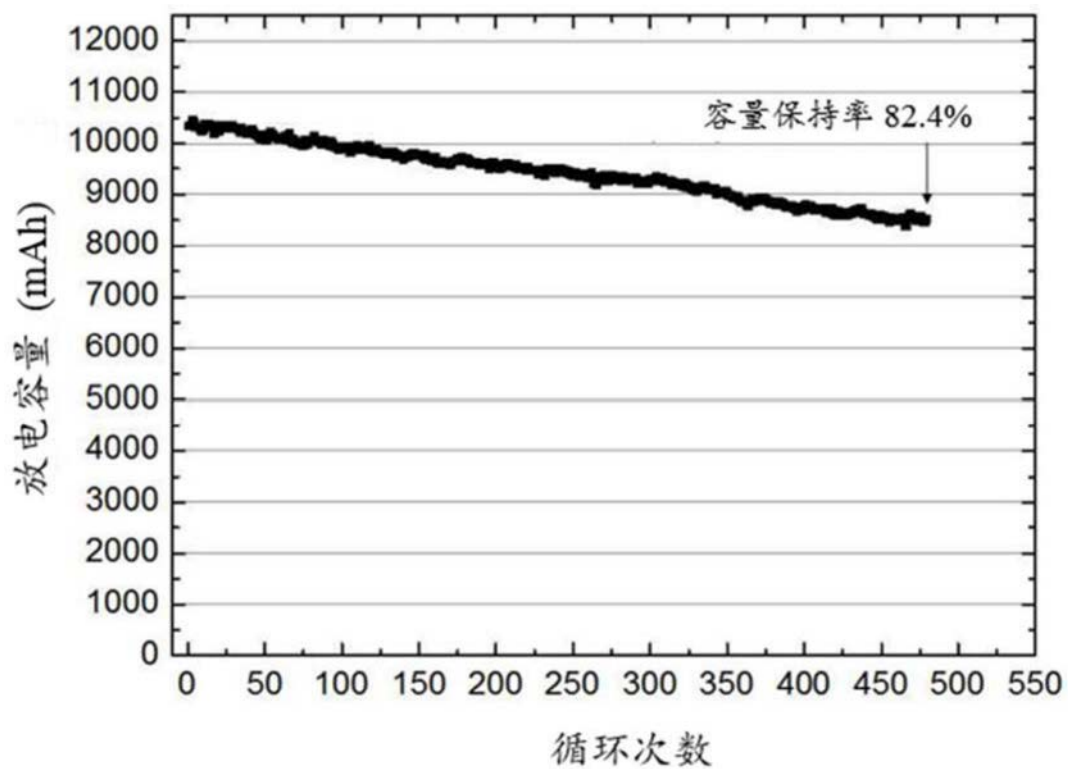


图2

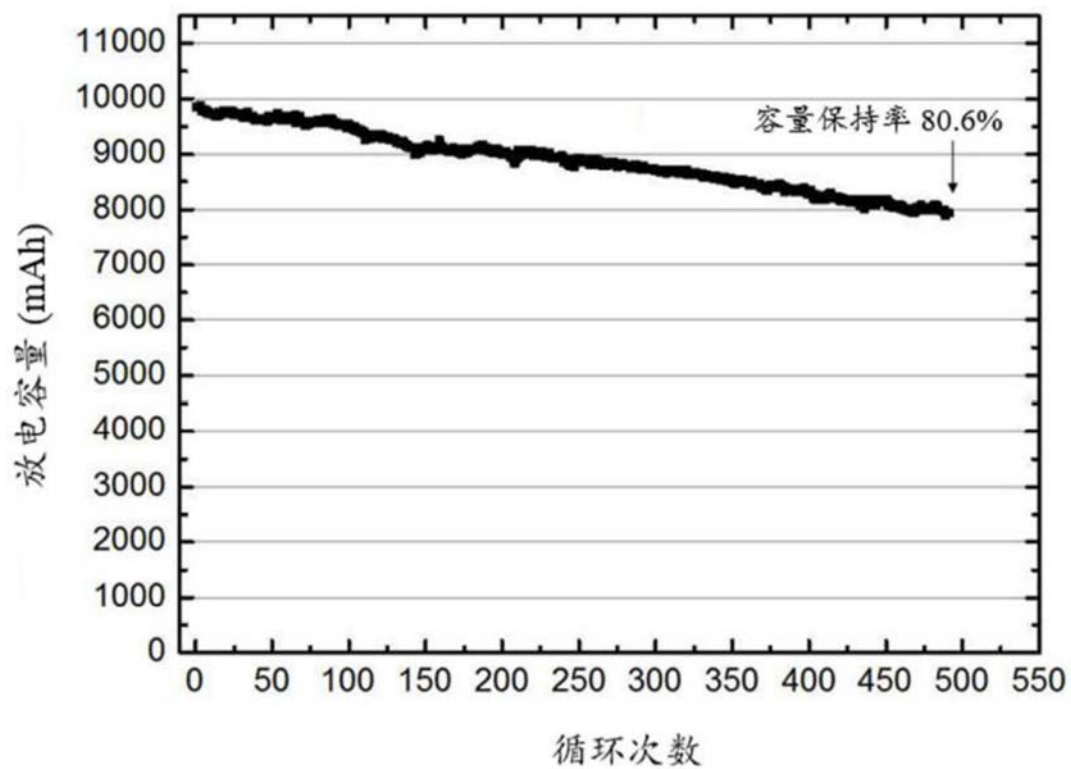


图3

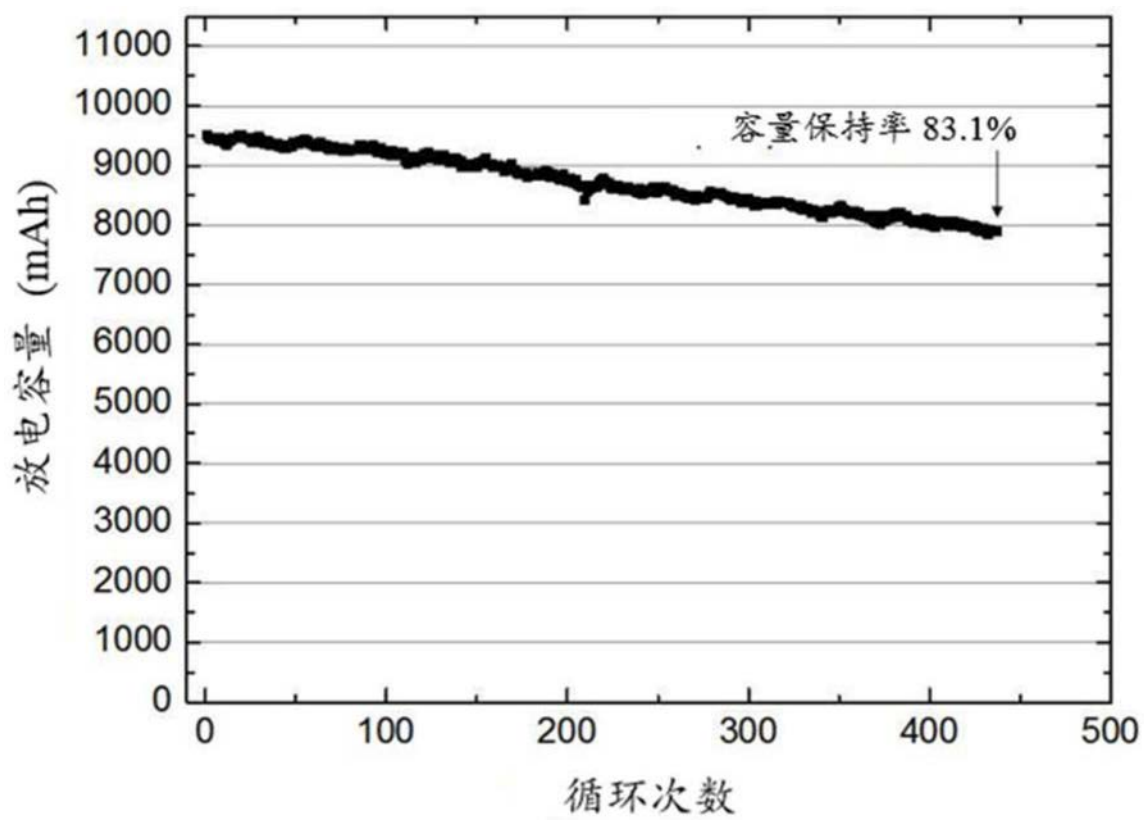


图4

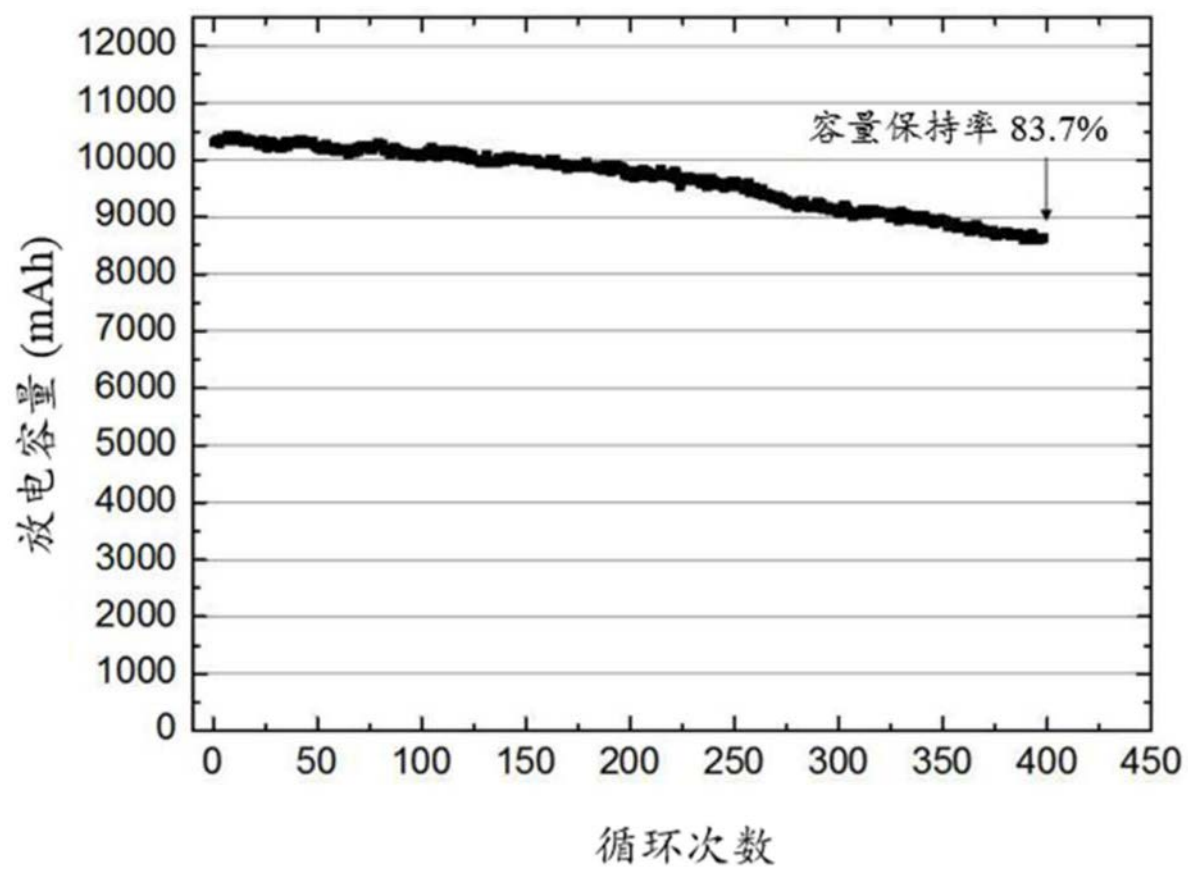


图5

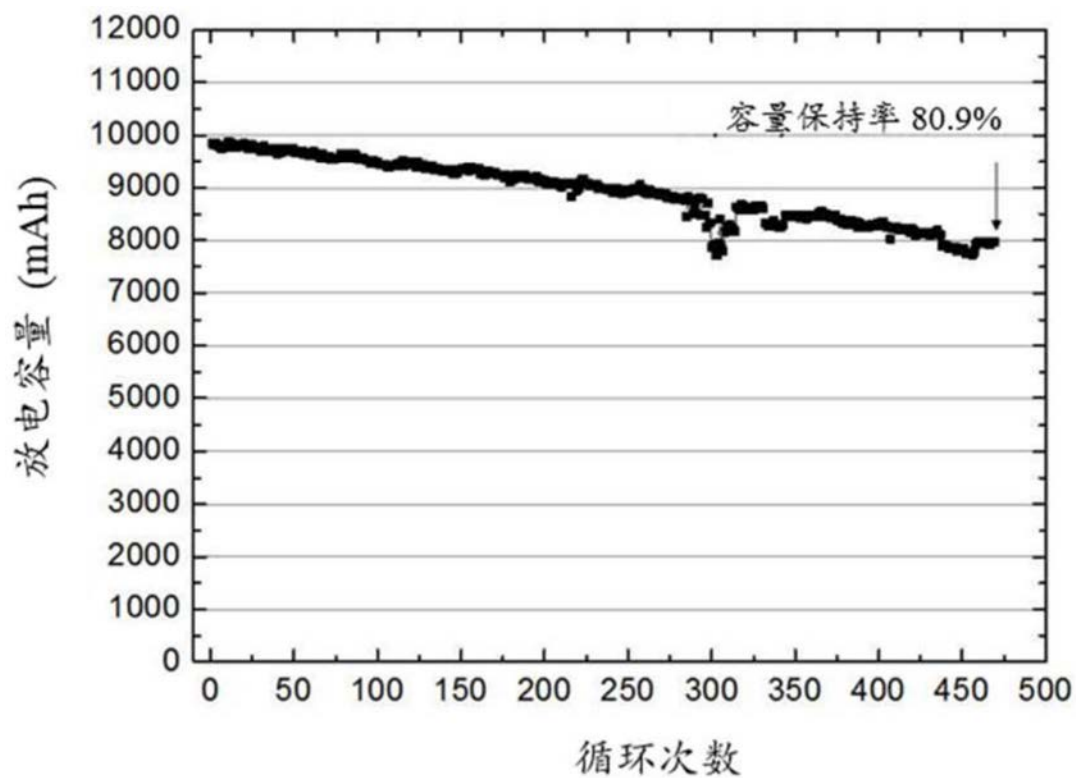


图6

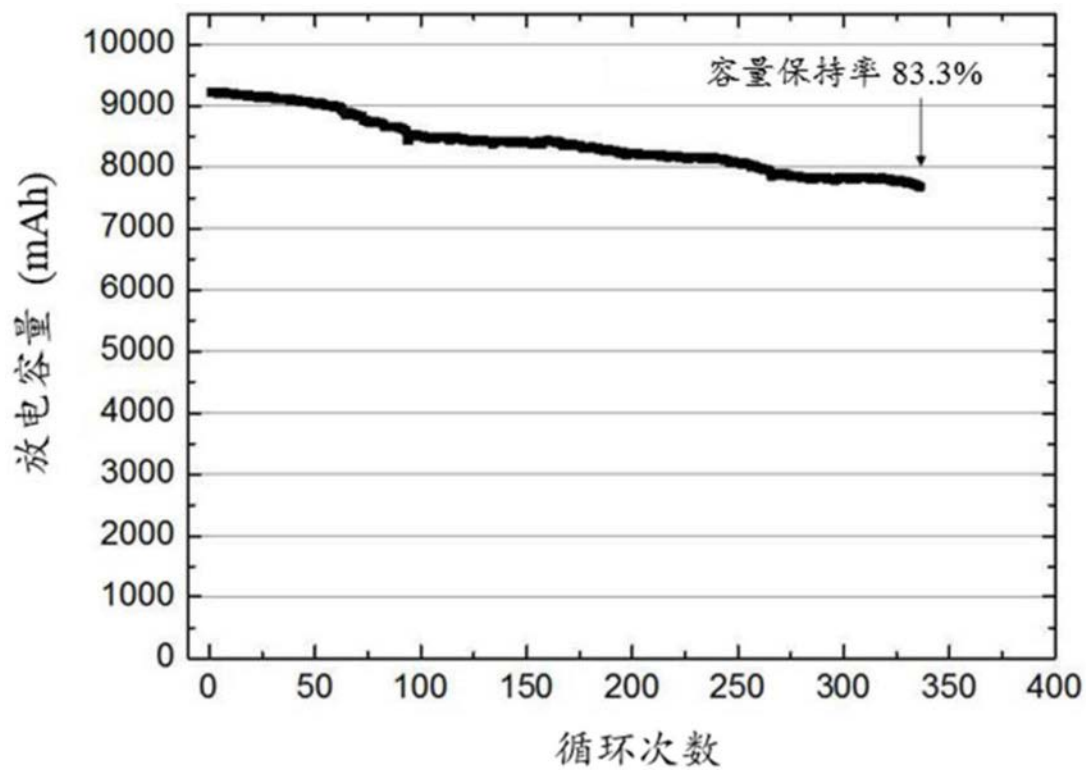


图7

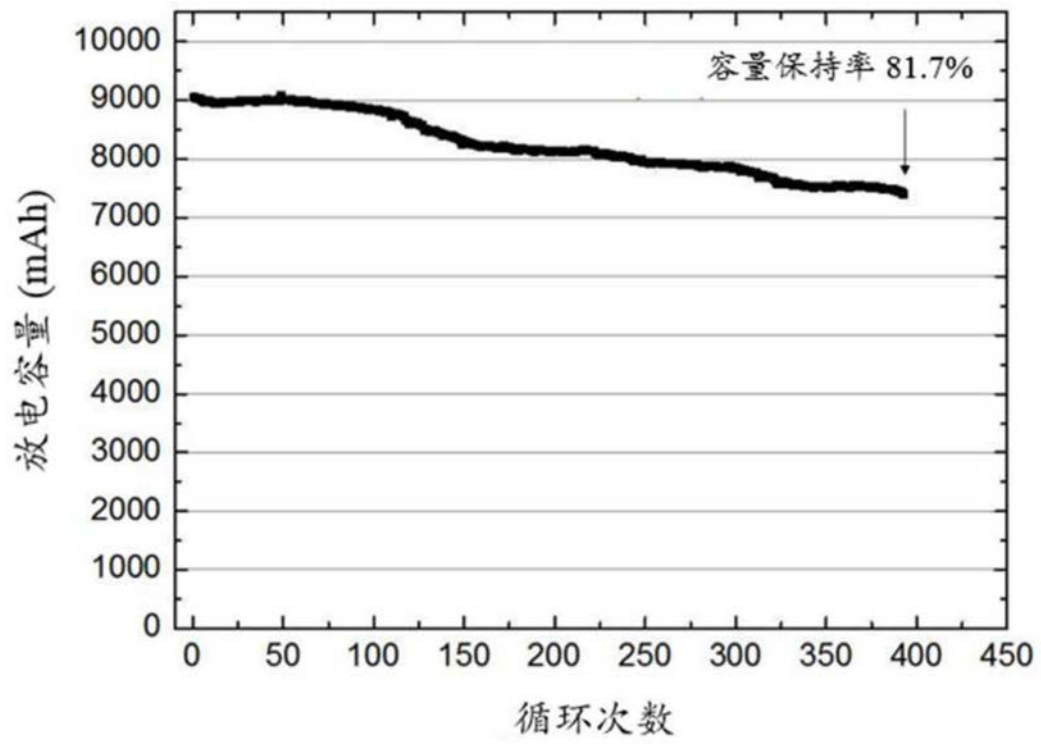


图8

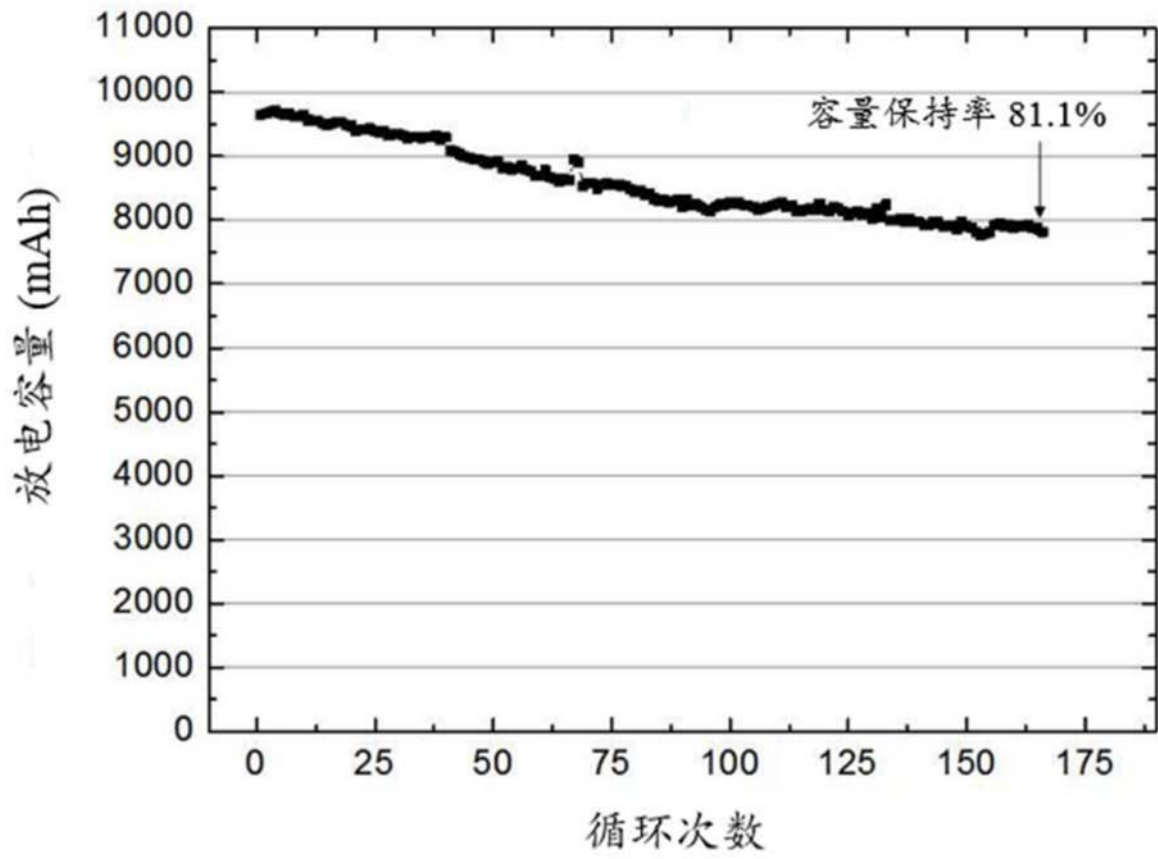


图9

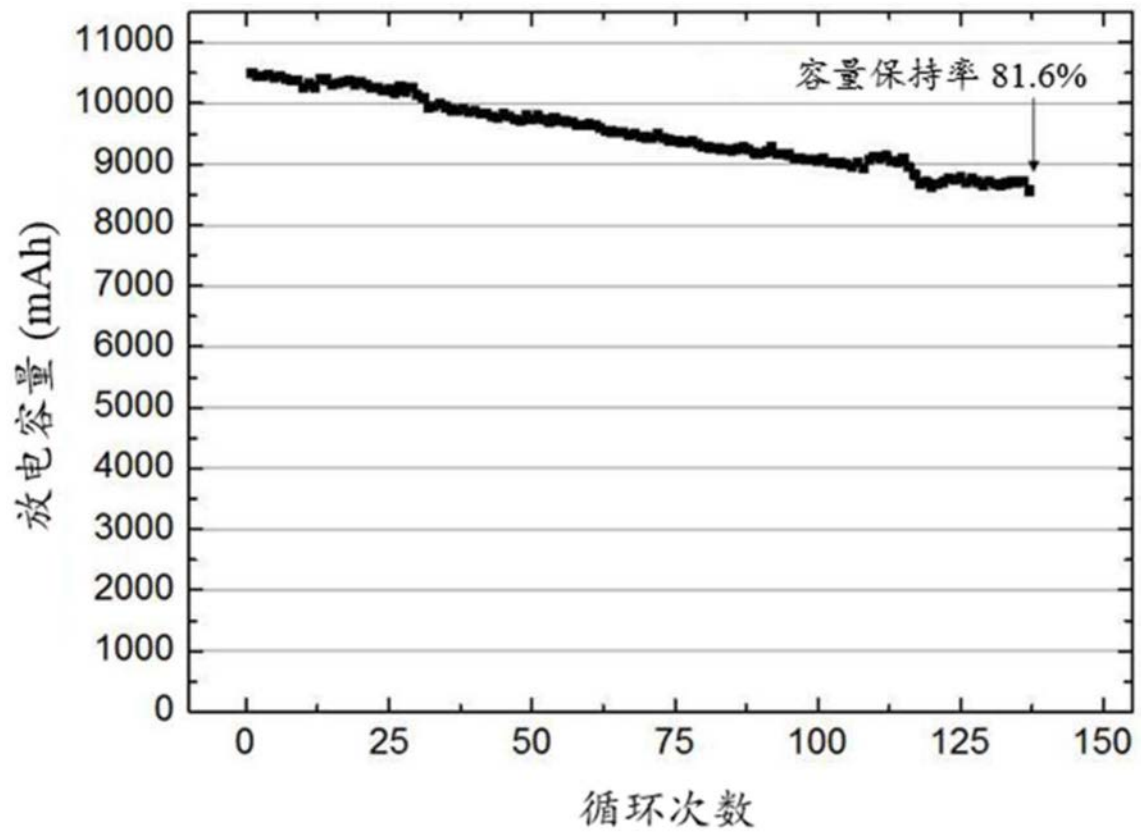


图10

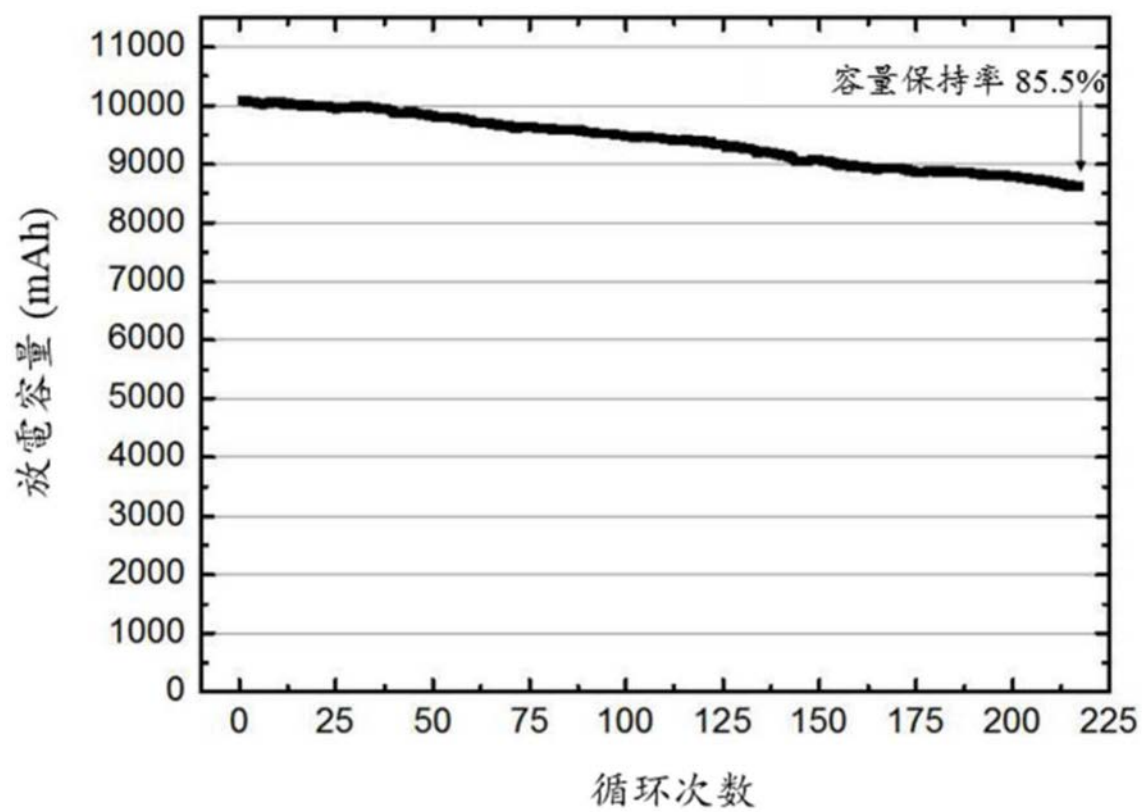


图11

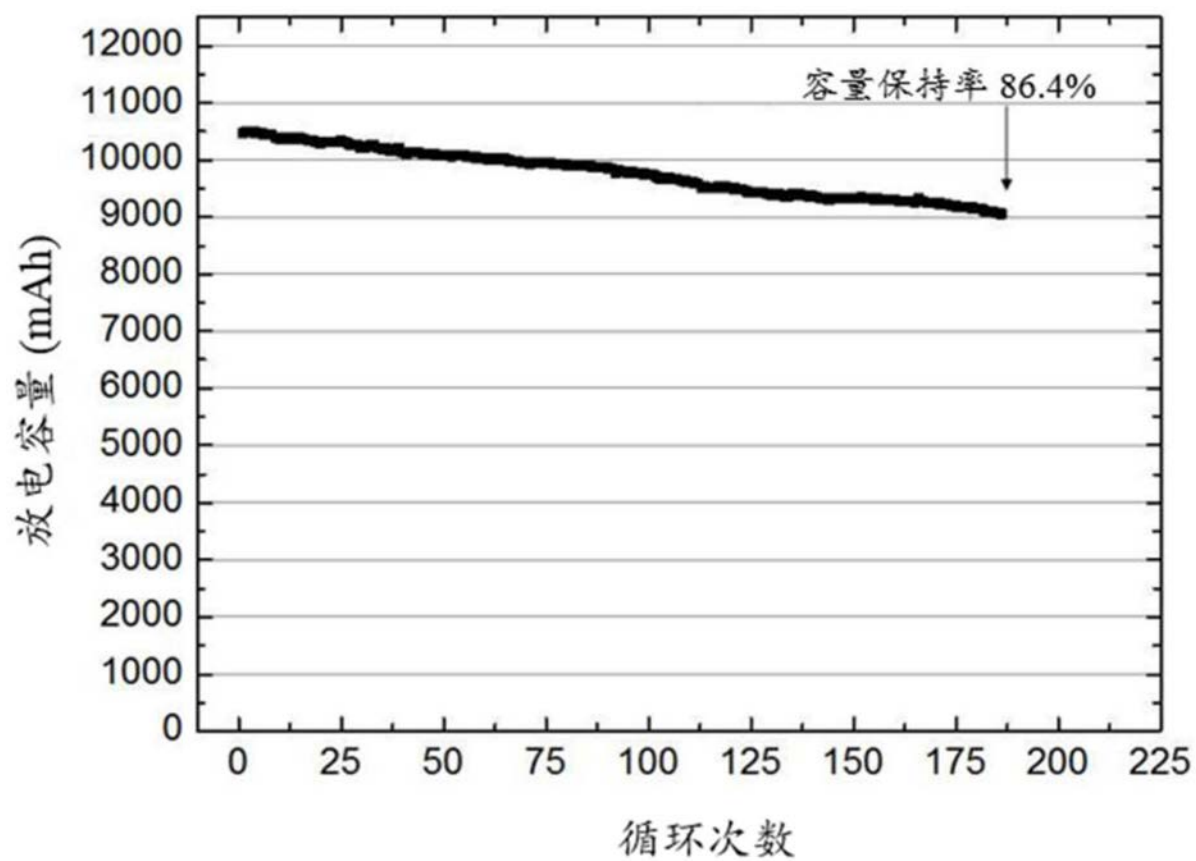


图12

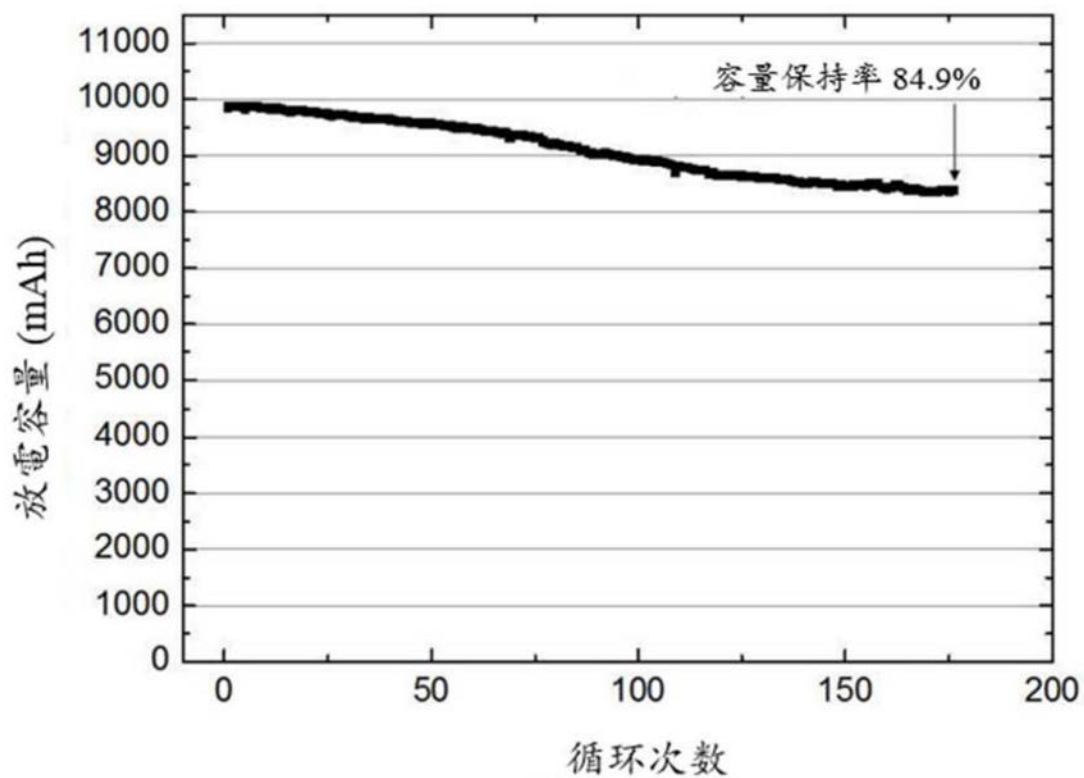


图13

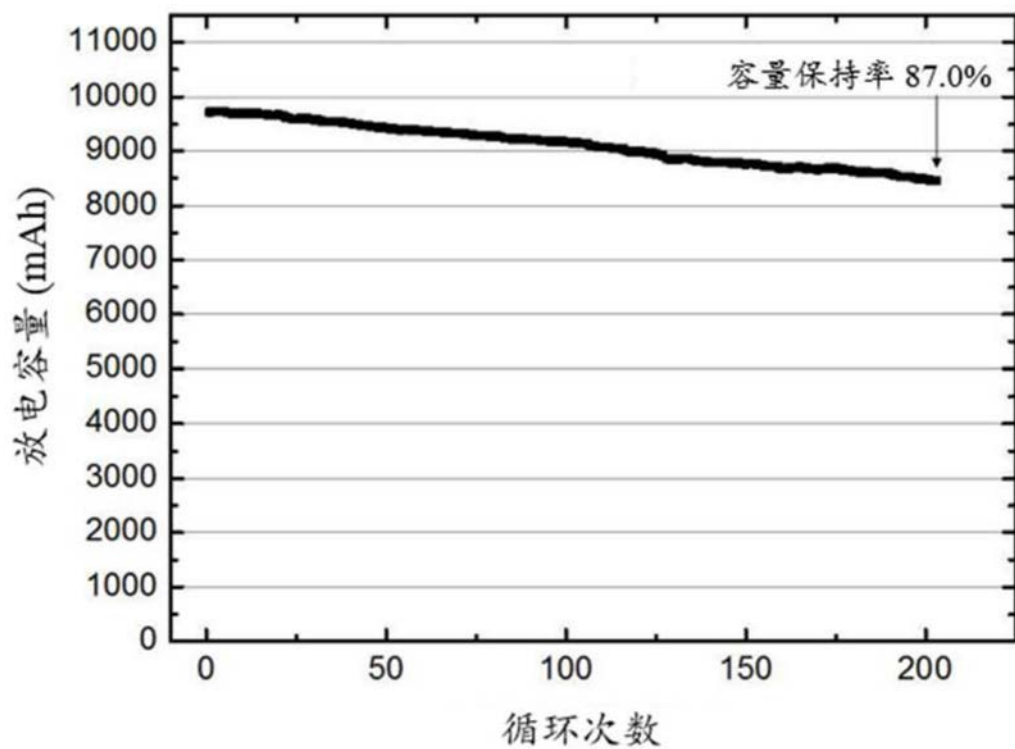


图14

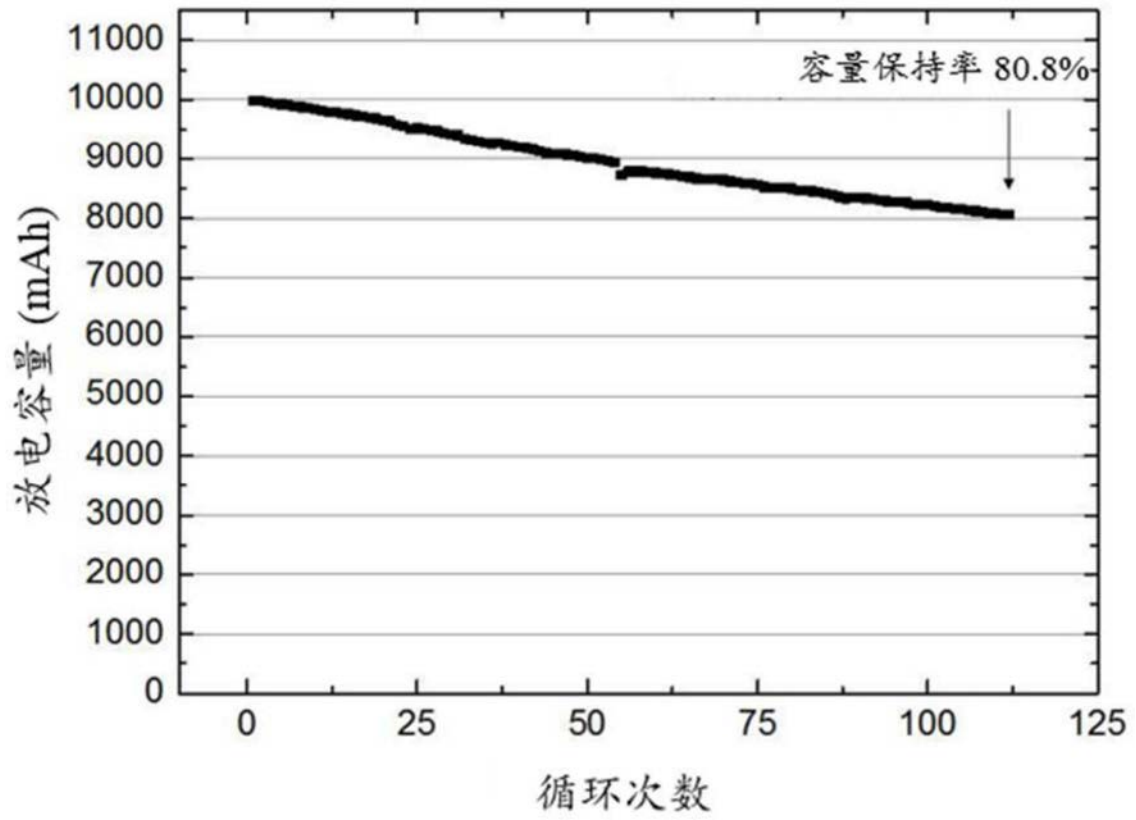


图15

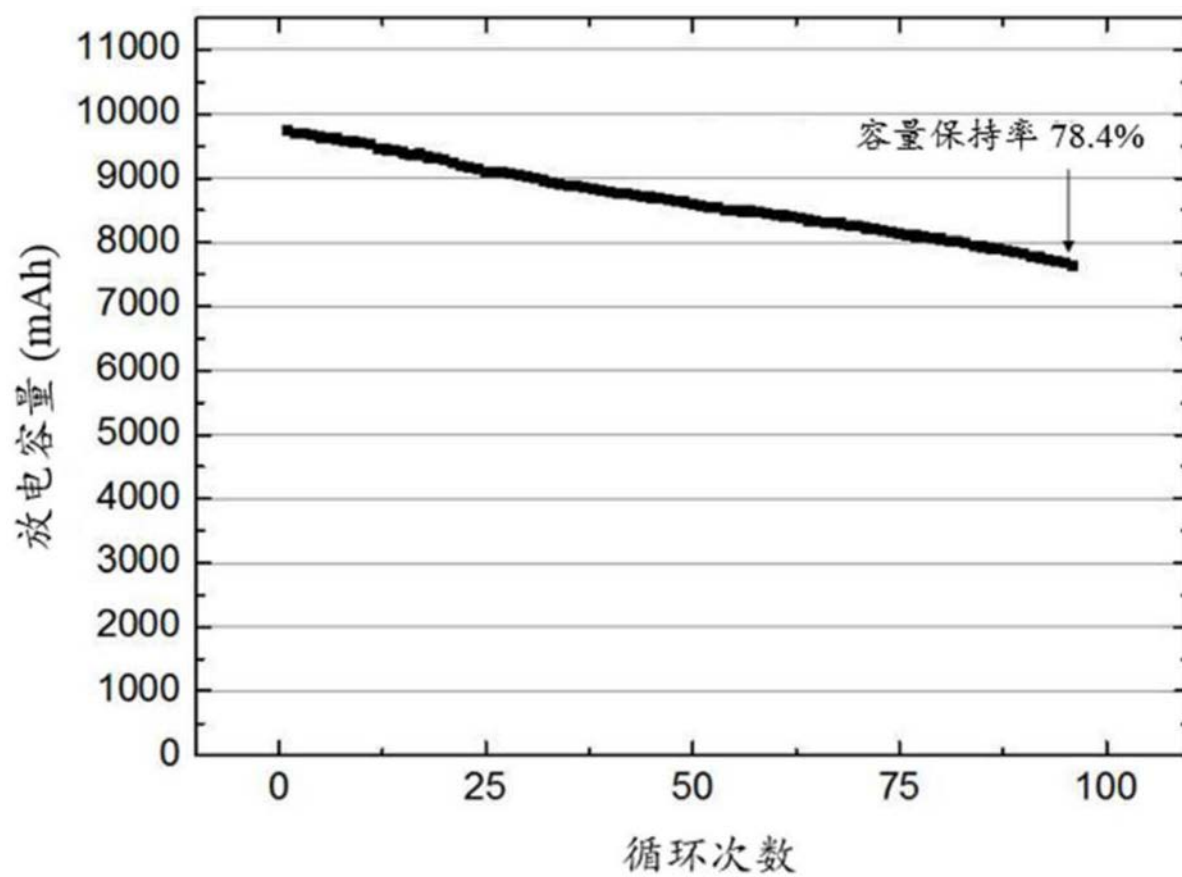


图16



图17



图18