



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103490071 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201310446138. X

CN 103109398 A, 2013. 05. 15,

(22) 申请日 2013. 09. 23

审查员 郑雨

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学(威海)

地址 264209 山东省威海市文化西路 2 号

(72) 发明人 韩家军 林海亭 程瑾宁 仲健

(74) 专利代理机构 北京怡丰知识产权代理有限公司 11293

代理人 于振强

(51) Int. Cl.

H01M 4/60(2006. 01)

H01M 4/66(2006. 01)

H01M 4/64(2006. 01)

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

(56) 对比文件

TW 522601 B, 2003. 03. 01,

CN 101083337 A, 2007. 12. 05,

CN 202839867 U, 2013. 03. 27,

CN 102347475 A, 2012. 02. 08,

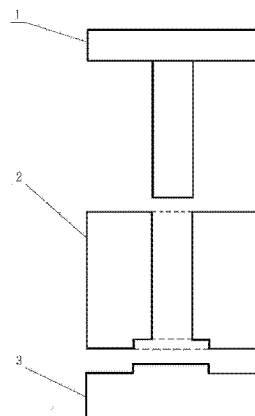
权利要求书1页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

锂-聚苯胺二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂-聚苯胺二次电池及其制备方法,其解决了现有锂电池制备方法制出的电池成本高、比能量低、寿命短、污染重的技术问题,其包括电池正极、电池负极、电解液和隔膜,电池正极为二氧化锰/聚苯胺/碳三元复合材料,电解液为弱酸性电解液,本发明可广泛应用于电池领域。



1. 一种锂-聚苯胺二次电池的制备方法,其特征是:所述锂-聚苯胺二次电池设有正极、负极、隔膜和电解液,所述正极含有高氯酸锂、聚苯胺和膨胀石墨,所述膨胀石墨与所述聚苯胺质量比 1:(1~10);所述正极的制备过程包括:(1) 制备掺杂高氯酸锂的聚苯胺;(2) 将掺杂高氯酸锂的聚苯胺和膨胀石墨压制成正极片;

所述步骤(1)中,首先,在搅拌条件下将掺杂质子酸的聚苯胺加入到氨水溶液中,搅拌反应后,抽滤,用去离子水洗涤,直至滤液的 $\text{pH} = 7 \sim 8$,得到滤饼;然后,在搅拌条件下将上述滤饼加入高氯酸锂溶液中,常温下搅拌掺杂后,用去离子水洗涤,常温真空干燥,即可得到掺杂高氯酸锂的聚苯胺。

2. 根据权利要求1所述的锂-聚苯胺二次电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)的压制过程使用压片模具在压力机上进行,所述压片磨具设有凸模、凹模和挡板;首先将所述挡板装入所述凹模中,在所述凹模中装入所述步骤(1)生成的掺杂高氯酸锂的聚苯胺粉末,使所述凸模下行进行预压;其次将所述凸模上行,在所述凹模中装入膨胀石墨,使所述凸模再次下行进行强压,使所述凸模上行,把所述挡板抽出;然后使所述凸模再次缓慢下行,把聚苯胺与膨胀石墨压片从所述凹模中挤出。

3. 根据权利要求1或2所述的锂-聚苯胺二次电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,所述高氯酸锂溶液浓度为 $0.1 \sim 3\text{mol/L}$,掺杂时间 $2 \sim 6\text{h}$,掺杂温度 $10 \sim 70^\circ\text{C}$;所述步骤(2)中,进行预压的压强为 $50 \sim 800\text{kg/cm}^2$,进行压制成型的压强为 $600 \sim 4000\text{kg/cm}^2$ 。

锂 - 聚苯胺二次电池及其制备方法

技术领域





[0001] 本发明涉及一种电池及其制备方法,特别是涉及一种锂 - 聚苯胺二次电池及其制备方法。


背景技术

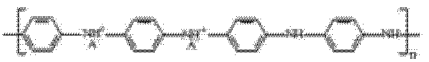
[0002] 锂离子电池的发明是二次电池历史上的一次巨大飞跃。锂离子电池的主要由四个部分构成是:阴极、阳极、电解质和隔膜。其工作原理是:锂离子电池充电或放电过程中,通过锂离子在正负极、电解质和隔膜中的定向运动实现的。充电时,外电路将正极材料中的电子移至负极,为了保证电中性,带正电荷的锂离子从正极材料中脱出,扩散到电解质中,而负极正好相反,外电路给负极“注入”电子,同样为了保持电中性,电解液中的锂离子插入到负极中。放电时,过程正好相反,正极通过外电路,从负极中获得电子,锂离子由电解液中“嵌入”到正极中;负极则失去电子,锂离子扩散到电解液中,整个充放电过程都是锂离子是在阴阳极之间来回迁移。

[0003] 当然,锂离子电池也存在缺点,主要有四个:一是成本较高,主要是正极材料的价格和电解质的成本比较高。在锂离子电池中,两项材料用量大,占总成本的 50 ~ 58% 左右。二是电池的安全性问题。导致锂离子电池安全性差的原因主要是金属锂很活泼,金属锂的电极电位为 -3.04V vs SHE ,是最活泼的金属之一,很容易被氧化;而同时电解液为有机溶剂,易燃易爆;正极过充分解导致正极活性物质脱落,电解液分解,电池鼓胀。三是生产工艺复杂,生产设备投资大;与传统电池相比较,锂离子电池的生产设备要复杂许多,需要进行球磨,涂片,卷绕等工序,而且电池的组装还必须在无氧无水的条件下进行。四是锂离子电池内阻很大,锂离子电池正极活性物质往往都是绝缘体或者半导体,其导电性极差且有机体系的电解液的电导率低(仅仅为水性电解液的十分之一),大电流放电时,电池发热明显,这迫使正极粉体必须经过反复球磨和混浆,同时正极活性物质膜的厚度仅仅为 20 ~ 100 微米,这需要高精度的涂膜设备且对集流体用量增加。

[0004] 造成上述缺点的原因是由于锂离子电池的本质特性决定的,金属锂非常活泼,因此只能能够在无氧无水真空或者氩气保护条件下操作,而且电解液必须采用不含氢离子的有机溶剂。同时,电解质六氟磷酸锂能够与水发生反应而变质,因此电解液的配制也必须在无水真空或者氩气保护下操作。正极一旦过充,轻则正极分解容量大幅度下降,重则,电池鼓胀,甚至会发生起火爆炸。从本质而言,锂离子电池上述缺陷是无法避免的,只能能够通过改变正负极材料的种类,调整电池设计和增加保护措施实现。

[0005] 聚苯胺是一种由苯胺  单体通过聚合反应得到的一种有机聚合物,它是一种“头 - 尾”相连的线型高分子,其结构式为: , 其中  是还原结构单元,  是氧化结构单元,上述重复的单元构成了聚苯胺。y 值用于表征聚苯胺的氧化还原程度。当 $y = 0$ 时为完全还原态聚苯胺,当 $y = 1$ 时,为完全氧化态聚苯胺,常见的是当 $y = 0.5$ 时的中间氧化态聚苯胺,其结构式

为：。无论是氧化态还是还原态的聚苯胺都是绝缘材料，但是聚苯胺经过掺杂后，其电导率可由掺杂前的绝缘体 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{S/cm}$ 提高到掺杂后的 $10^{-1} \sim 10^3 \text{S/cm}$ ，甚至更高，其电导率达到半导体甚至是导体的程度。例如，当 $y = 0.5$ 时的中间氧化态聚苯胺，通过质子酸 (HA) 掺杂后，其结构式如下：

。只有中间氧化态的聚苯胺才可以通过掺杂变成导体，完全还原态和完全氧化态的聚苯胺是无法经过掺杂变为导体的。

[0006] 在电池材料应用领域，聚苯胺也可以直接作为一次性电池的正极材料，陆桂林等人采用聚苯胺做正极性物质，负极采用金属锌或镁，氯化物水溶液作为电解液，组装了金属-聚苯胺一次电池，该电池具有价格低廉，比能量高，自放电小且制造工艺简单等优点（中国专利公开号：CN1037618）。

[0007] 但是，关于聚苯胺应用于锂离子电池的研究还很少，直接相关的专利更少，且将聚苯胺直接用于锂离子电池的正极材料的研究还未见报道。

发明内容

[0008] 本发明就是针对现有锂电池成本高、比能量低、安全性差、寿命短、污染严重的技术问题，提供一种价格低廉、比能量高、循环寿命长、安全性高、环保的锂-聚苯胺二次电池及其制备方法。

[0009] 为此，本发明提供一种锂-聚苯胺二次电池的制备方法，所述锂-聚苯胺二次电池设有正极、负极、隔膜和电解液，正极含有高氯酸锂、聚苯胺和膨胀石墨，膨胀石墨与聚苯胺质量比 1: (1 ~ 10)；正极的制备过程包括：(1) 制备掺杂高氯酸锂的聚苯胺；(2) 将掺杂高氯酸锂的聚苯胺和膨胀石墨压制成正极片；

[0010] 步骤 (1) 中，首先，在搅拌条件下将掺杂质子酸的聚苯胺加入到氨水溶液中，搅拌反应后，抽滤，用去离子水洗涤，直至滤液的 $\text{pH} = 7 \sim 8$ ，得到滤饼；然后，在搅拌条件下将上述滤饼加入高氯酸锂溶液中，常温下搅拌掺杂后，用去离子水洗涤，常温真空干燥，即可得到掺杂高氯酸锂的聚苯胺。

[0011] 优选地，步骤 (2) 的压制过程使用压片模具在压力机上进行，压片磨具设有凸模、凹模和挡板；首先将挡板装入凹模中，在凹模中装入步骤 (1) 生成的掺杂高氯酸锂的聚苯胺粉末，使凸模下行进行预压；其次将凸模上行，在凹模中装入膨胀石墨，使凸模再次下行进行强压，使凸模上行，把挡板抽出；然后使凸模再次缓慢下行，把聚苯胺与膨胀石墨压片从凹模中挤出。

[0012] 优选地，步骤 (1) 中，高氯酸锂溶液浓度为 $0.1 \sim 3 \text{mol/L}$ ，掺杂时间 $2 \sim 6 \text{h}$ ，掺杂温度 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ ；步骤 (2) 中，进行预压的压强为 $50 \sim 800 \text{kg/cm}^2$ ，进行压制成型的压强为 $600 \sim 4000 \text{kg/cm}^2$ 。


[0013] 本发明具体设计思路如下：

[0014] 本发明的方法包括掺杂高氯酸锂的聚苯胺作为正极，并将集流体与其一次压制成型，采用天然石墨作为负极，高氯酸锂离子电解液及双层复合隔膜。与传统锂离子电池相比较，其制造设备少，工艺简单，成本更低且安全性好。

[0015] 采用聚苯胺作为锂离子电池的正极材料，其优点是明显的，主要如下：(1) 聚

苯胺的价格低廉,从原料来看,苯胺价格为 9100 ~ 10000 元 / 吨,各种无机酸,氧化剂的价格也在数千元 / 吨,这意味着聚苯胺的成本在 15000 ~ 18000 元 / 吨左右,目前市场价在 27000-32000 元 / 吨左右,明显低于传统锂离子电池正极材料,如钴酸锂 190000 ~ 260000 元 / 吨,锰酸锂 170000 ~ 210000 元 / 吨,纳米磷酸亚铁锂 370000 ~ 460000 元 / 吨,聚苯胺的价格仅仅是其 1/5 到 1/10。(2) 优异的电化学性能,聚苯胺是一种导电有机聚合物,其经过掺杂之后,电导率可以达到 $1 \sim 200\text{S/cm}$,而传统锂离子电池正极材料都是绝缘体或者半导体,电导率只有聚苯胺的 10^{-6} ,这导致传统锂离子电池正极材料中必须加入大量的导电剂,而且正极厚度只能很薄。聚苯胺的氧化还原是通过掺杂与脱掺杂实现,类似于电容器,因此其氧化还原过程几乎不涉及物理化学变化和体积变化,其作为电池材料的循环寿命更好。(3) 更好的容量和发展潜力。与传统锂离子电池相比较,锂-聚苯胺电池的放电电压 1.8V 明显低于传统值 2.5V,更低的放电电压有利于聚苯胺释放出更多的能量,充电电压 4.5V 也比传统值 4.2V 高,这样有利于充入更多的电能。更高的充电上限电压和更低的放电下限电压都是有利于电池贮存和释放能量的,但是这也要考虑到正负极材料以及电解液的性能。天然石墨嵌锂电压很低 (-2.91V),仅仅是略高于金属锂,聚苯胺的半氧化态电压为 0.7V,如果掺杂了高氯酸根,则可以升高至 0.9V,因此电池的中位电压为 3.8V 左右,高于传统材料的 3.5V,因此充电电压也高于传统锂离子电池。同样,聚苯胺的全还原态为 -0.2V,其放电电压可以低于 2.5V,其丰富的孔隙结构,使得其具有类似于超级电容器的特点,因此其放电电压可以低至 1.8V,而且容量不会衰减。而传统锂离子电池的放电低于 2.5V 则往往由于过放导致正极活性物质晶格“坍塌”而变质,进而容量急剧衰减。同时,传统锂离子电池的正极材料容量为 120 ~ 140mAh/g,而常见的聚苯胺的失去单个电子氧化,按照半氧化的单电子计算,聚苯胺理论容量为 277mAh/g,如果全部氧化,则是失去双电子氧化,理论容量则高达 554mAh/g,远远高于传统锂离子电池的正极材料。目前聚苯胺的实际容量多为 80 ~ 130mAh/g,有很好的发展潜力。(4) 聚苯胺安全性更好,传统的锂离子电池的安全性比较差,尤其是电池过充和过放的时候。传统锂离子电池过充 0.1V,电池正极材料将会发生不可逆转的结构变化,电池容量急剧下降,过充超过 0.5V,则存在爆炸的可能,同样锂离子电池过放也会造成正极和负极材料的晶型坍塌,电池容量急剧下降。而聚苯胺过放,其将会转变为还原态聚苯胺,同时脱掺杂造成其导电性急剧下降,电池内阻迅速增加而有效抑制了过放。而聚苯胺过充的时候,聚苯胺将会继续氧化,不会发生化学变化,如果其被严重过充,聚苯胺将会由半氧化态转化为全氧化态,进而通过分解来中和过充的电量,不会发生起火爆炸。(5) 聚苯胺具有丰富的孔隙结构和比表面积,这就有利于聚苯胺吸附电解液在其空隙内部,这样不但有利于电解液的充分渗透,提高电解液利用率,还有利于减少体系中游离电解液数量,避免游离电解液渗漏问题。

[0016] 如图 1 所示,本征态的聚苯胺是绝缘体,必须通过掺杂才能转化为导电的聚合物,传统聚苯胺都是掺杂各种质子酸,如盐酸,高氯酸和柠檬酸等。如果直接将掺杂质子酸的聚苯胺用于锂离子电池正极材料,则聚苯胺分子中处于有掺杂态的质子酸,很容易发生脱掺杂反应,质子酸将会扩散到电解液中,然后质子酸中的氢离子进一步扩散到负极,与负极(金属锂或者嵌锂石墨)发生反应,氢离子被还原形成氢气,导致电池大量析氢鼓胀而损坏。因此,聚苯胺用于锂离子电池的正极材料,首先就要制备得到掺杂锂离子的聚苯胺,避免质子酸中氢离子的影响。一般化学法和电化学法得到的聚苯胺都是掺杂的都是质子酸,

所以要将此掺杂态的聚苯胺进行脱掺杂。聚苯胺的脱掺杂是采用氨水,聚苯胺分子中的质子酸将会与氨水溶液中的氢氧根发生反应而脱掺杂。脱掺杂采用的氨水浓度不宜太高,否则有刺激性气味的氨气挥发严重,操作困难;浓度也不宜太低,浓度太低不能够与聚苯胺中的质子酸反应彻底,氨水的浓度为3~5% (mass) 即可,脱掺杂的时间4~8h,时间太短,聚苯胺分子内部的质子酸无法实现脱掺杂,时间太长则浪费。经过氨水脱掺杂后,经过洗涤之后,得到本征态的聚苯胺。高氯酸锂掺杂聚苯胺的过程如图1所示,首先将本征态的聚苯胺浸泡在高氯酸锂溶液中,聚苯胺氧化官能团  中氮原子上的孤对电子能够填充到锂离子的2s空轨道中,形成配位键,此时聚苯胺分子带正电荷,因此必须由溶液中的带负电的高氯酸根来实现电中和,保持电中性,进而形成了激发态的聚苯胺极化子,该极化子不稳定,立刻转化为双极化子,然后再进行分子重排,得到掺杂高氯酸锂的聚苯胺。

[0017] 掺杂过程中,选择合适的锂盐是非常重要的。因为掺杂锂盐的聚苯胺将会应用在锂离子电池中,而锂离子电池的电解液为有机溶剂;因此常见的无机锂盐,如氯化锂和硫酸锂,难溶于锂离子电池的电解液,因此聚苯胺在脱掺杂时,氯化锂或者硫酸锂将会在电解液中析出而堵塞隔膜而导致电池内阻急剧增大。有机锂盐,尤其是能够溶解于电解液的锂盐,如最常用的六氟磷酸锂和三氟甲基磺酸锂,则很容易与水反应而变质(水解),虽然在真空无水条件下也可以实现掺杂,但是将会造成操作困难。因此本发明选择高氯酸锂作为掺杂剂,它价格比较低,而且在水溶液和锂离子电池电解液中的溶解度都比较大(25℃高氯酸锂在水溶液中的溶解度为59.6g/100g,在碳酸丙烯酯中溶解度21.4g/100g)。高氯酸锂的浓度应该适当高一些,浓度太低,掺杂不完全,聚苯胺电性能下降,浓度太高,虽然掺杂液可以循环使用,但是在随后的洗涤过程不可避免造成损失,造成高氯酸锂的浪费。因此高氯酸锂的掺杂液的浓度为0.5~1.2mol/L最好,掺杂时间越长越彻底越好;研究表明:25℃在搅拌情况下,掺杂3h,超过96%的氧化单元都实现了高氯酸锂的掺杂,考虑生产成本,掺杂时间3~4h。

[0018] 与传统锂离子电池的正极材料相比较,锂-聚苯胺电池的充放电机理截然不同。如前文所述,传统锂离子充放电过程都是锂离子在正负极之间反复迁移而实现,负离子不参与反应。如图2所示,而锂-聚苯胺电池在充电过程,负极同样也是锂离子嵌入到石墨中形成富锂材料;正极聚苯胺充电过程则是聚苯胺分子中的氮原子失去电子被氧化带正电荷,进而形成带正电荷的氧化单元,随后立刻与溶液中的高氯酸根发生掺杂反应并进行分子重排。放电则是聚苯胺中氮原子得到电子,带负电荷,为了保持电中性,高氯酸根从聚苯胺分子中脱掺杂返回到电解液中。整个过程可以简单认为如下:充电时,聚苯胺失去电子带正电荷,带负电的高氯酸根掺杂到聚苯胺分子中,保持聚苯胺的电中性;而放电时,正好相反。研究者发现:在充电过程中,能够明显观察到电池中电解液随着充电的进行而体积逐渐减少,这是因为电解液中高氯酸锂消耗导致,而且电解液的电导率明显下降;而放电时能够观察到电解液随着放电进行而增加,这是因为锂-聚苯胺电池中高氯酸锂从正负极中扩散到电解液中导致电解液体积增加,同时电解液的电导率也大幅度增加。如果是传统锂离子电池,充电过程只有锂离子在正极的脱嵌和负极的嵌入,放电过程相反,因此电解液的体积和电导率是没有变化的。

[0019] 在得到掺杂高氯酸锂的聚苯胺后,关键在于如何将聚苯胺制备正极(板),这也是本发明的主要的创新之处。首先,聚苯胺具有很好的导电性。传统的锂离子电池,由于正极

材料钴酸锂, 锰酸锂和磷酸亚铁锂, 都绝缘体, 它们导电性极差, 同时锂离子电池的电解液是有机溶剂体系, 其电导率也很差, 因此锂离子电池的内阻非常大。为了减小电池内阻, 锂离子电池的正极片厚度都很小, 一般为 105 ~ 145 微米左右, 其中集流体铝箔厚度为 30 ~ 40 微米。而掺杂了高氯酸锂的聚苯胺是导电的, 其电导率远远高于传统锂离子电池的正极材料, 因此其厚度可以很厚, 甚至可以超过 3mm。这意味着, 同样的重量正极集流体, 聚苯胺的厚度是传统锂离子电池的 20 ~ 30 倍, 这大大节约了正极集流体的用量, 同时还减少了涂布工艺。次之, 聚苯胺是多孔的有机物, 它与有机溶剂电解液具有优异的亲和性, 而且多孔结构使得电解液可以渗透在孔隙中, 大大提高了反应面积, 充放电所需的正负离子可以通过孔隙中的电解液提供。最后, 聚苯胺作为一种有机聚合物, 其分子结构中有大量的碳氢键和氮氢键, 因此聚苯胺分子之间存在很强的范德华力, 在高压下, 可以直接将聚苯胺压制成型, 而无需添加任何粘结剂, 类似于常用的塑料粉末压制成型机理。经过压制成型得到的聚苯胺, 没有使用粘结剂, 这不但提高了聚苯胺的电导率, 而且节约了成本, 简化了工艺, 压制成型的聚苯胺即可使用, 不需真空干燥, 而且还减少了粘结剂(丁苯橡胶乳液)对环境的污染。

[0020] 二次电池在充放电过程中, 正负极活性物质的从集流体上的脱落是电池容量减少的主要原因, 提高电池正负极材料与集流体之间的粘结性一直是电池领域的一个矛盾问题。提高活性材料的粘结性, 这需要多加粘结剂, 但是粘结剂的增加又必然导致电池正负极材料的导电性变差, 电池内阻增加, 电池性能下降。为此, 本发明采用膨胀石墨作为集流体, 通过一次性压制成型的方法得到聚苯胺正极板。膨胀石墨, 其自身就具有一定的粘结性, 由膨胀石墨压制成型制备的石墨纸已经在各个领域得到了广泛应用。而膨胀石墨作为一种碳材料, 与有机物聚苯胺具有极好的相容性(相似相容原理); 因此, 将聚苯胺粉末与膨胀石墨一起压制成型, 不但可以不采用粘结剂, 还可以保证了两者之间的粘结性, 还简化了制备正极板的工艺。整个正极板的制备过程如下: 首先将掺杂高氯酸锂的聚苯胺粉末填充在凹模的底部, 然后凸模下行, 进行预压, 预压的压强为 50 ~ 800kg/cm², 然后凸模上行脱离凹模, 在凹模中加入膨胀石墨粉, 凸模再次下行, 将膨胀石墨粉和聚苯胺粉末一起压制成型, 压制成型的压强为 1400 ~ 3000kg/cm², 保压 10 ~ 60 秒待压强分布均匀后, 将压制成型的膨胀石墨与聚苯胺块体材料取出即可。根据组装电池的需要, 压制过程中可以适当的通过调整模具, 调节聚苯胺材料的厚度, 形状和大小尺寸, 同时预留出极耳。

[0021] 压制成型过程中, 膨胀石墨粉与聚苯胺粉末的质量比是有要求的, 如果膨胀石墨用量太少, 压制成型的正极板中, 膨胀石墨层厚度很小不利于后续组装电池, 太薄的极耳, 其结构强度是难以接受的。同样膨胀石墨用量也不宜太多, 过多的膨胀石墨, 不但造成成本增加还降低了整体电池的比能量。膨胀石墨粉与聚苯胺粉末的质量比 1:10 ~ 1:1 均可, 其中 1:8 ~ 1:5 的效果最好。在压制过程中, 对聚苯胺进行预压是有必要的, 因为聚苯胺粉末在装入凹模时, 很难保证填充均匀, 进行预压可以使得其在模具中分布均匀。进行预压的压强为 50 ~ 800kg/cm², 压强不能太大, 否则聚苯胺将会被压制成型后, 将会形成很硬的块体材料, 再加入膨胀石墨, 两者将无法通过粉末之间相互粘结成型; 只有两者都比较“软”的情况下, 压制过程中, 聚苯胺和膨胀石墨粉末相互扩散而粘结。压强太小也不好, 此时聚苯胺粉末比较蓬松, 而膨胀石墨粉的润滑性很好, 这样会导致大量的石墨粉“滑入”聚苯胺粉末中, 渗入聚苯胺粉末内部深处的膨胀石墨是无法得到利用, 这造成了膨胀石墨的浪费, 因此

预压的压强为 $100 \sim 300\text{kg}/\text{cm}^2$ 即可。最后压制成型的压强为 $600 \sim 4000\text{kg}/\text{cm}^2$ 均可, 压强太小, 聚苯胺分子之间, 膨胀石墨之间和两者之间的压强不足, 分子间距离远, 范德华力作用小, 无法成型或者成型的材料结构强度很差; 同时还造成正极的密度低, 体积大, 顶层的体积比能量减小。成型压强太大也不好, 不但造成能量的浪费, 而且得到聚苯胺孔隙少, 吸附电解液少, 严重时, 聚苯胺形成大量的闭孔, 电解液无法渗透到处于闭孔内部的聚苯胺中, 而导致该区域的聚苯胺无法得到应用, 活性物质利用率下降。所以, 聚苯胺的压制成型的压强为 $1400 \sim 3000\text{kg}/\text{cm}^2$ 得到的正极片密度适中, 结构强度也可以满足使用要求。

[0022] 锂-聚苯胺二次电池的负极制备与传统锂离子电池的工艺有所类似, 但也有明显的不同。相同之处是两者都采用的是石墨嵌锂材料作为负极主材料, 充放电机理也相同。不同之处在于, 由于正极聚苯胺的厚度是传统锂离子电池的数倍甚至数十倍, 这意味着单位面积内其容量是传统锂离子电池的数十倍。由于电极厚度的极大变化, 必然造成其组成和制备工艺也有很大的差异。本发明锂-聚苯胺二次电池负极的制备工艺如下: 在去离子水中加入羧甲基纤维素, 搅拌分散均匀后, 加热至 80°C , 搅拌直至其全部溶解, 然后再加入导电炭黑, 高速搅拌 $1 \sim 2\text{h}$ 后, 再加入天然石墨, 搅拌均匀后加入粘结剂丁苯橡胶乳液, 再搅拌 $10 \sim 30$ 分钟, 得到的浆料涂覆在铜箔上, $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 固化 $6 \sim 8\text{h}$ 即可得到负极。

[0023] 羧甲基纤维素作为增稠剂, 其用量越高, 负极浆液粘度越大, 有利于提高负极膜层厚度, 因此本发明中其用量比传统锂离子电池要多, 大约是其 $3 \sim 5$ 倍, 但是用量也不宜过多, 一般为 $20 \sim 24\text{g}/\text{L}$ 左右 (传统电池仅仅为 $5 \sim 10\text{g}/\text{L}$)。同样, 由于负极膜层厚度很大, 其导电剂用量也应该相应提高, 以确保其导电效果, 因此浓度导电炭黑浓度为 $25 \sim 100\text{g}/\text{L}$, 也远远高于传统锂离子电池; 导电炭黑用量太多了, 会降低整体电池的比能量, 但是用量太少, 负极板的导电性下降, 电池内阻增大, 所以导电炭黑的浓度为 $35 \sim 40\text{g}/\text{L}$ 效果最好。负极活性物质采用天然石墨, 其作为锂离子电池负极活性物质的使用已经比较成熟, 其优点是制备简单且价格低廉。其浓度为 $700 \sim 2500\text{g}/\text{L}$, 浓度太低, 负极比容量太低, 反之浓度太高, 其分散困难且得到负极膜层结构强度差, 容易掉粉。天然石墨浓度为 $1800 \sim 2100\text{g}/\text{L}$ 较好, 得到的膜层附着力优异且厚度适中。丁苯橡胶乳液作为粘结剂, 其用量一般为 $3 \sim 20\text{g}/\text{L}$, 用量太多, 粘结剂含量高, 负极导电性差; 用量太低, 负极粘结性差, 容易脱落, 比较好的浓度为 $8 \sim 15\text{g}/\text{L}$ 。由上述配方配制的锂离子电池的负极浆料, 其粘度要比传统负极浆料要粘稠很多, 固含量也高 $20 \sim 30\%$ 。最后, 通过涂膜器得到的负极膜层厚度为 $0.3 \sim 1.5\text{mm}$, 负极太薄, 单位面积的比容量低, 不足以满足正极的要求, 膜层太厚, 电池内阻太大, 电池的大电流放电和活性物质利用率偏低; 因此负极片的厚度为 $0.6 \sim 0.7\text{mm}$, 这是传统锂离子电池负极厚度的 5 倍以上。

[0024] 更厚的正负极膜层对于锂离子电池是非常有利的, 主要有 2 个优点: 1、更厚的膜层可以大量减少正负极集流体的用量, 同样的集流体, 膜层更厚, 电池容量增加, 在额定容量不变的前提下, 其集流体用量将会减少, 节约了成本而且还提高了整个电池的比能量; 2、更厚的正负极膜层可以减少涂膜次数, 对应减少后续裁片和包膜等操作工序, 所有的设备利用率提高。锂-聚苯胺二次电池正负极膜层厚度是传统锂离子电池的数倍甚至数十倍, 这是因为正极活性材料聚苯胺的电导率远远高于传统锂离子电池的正极, 对应负极都是天然石墨或者各种石墨类材料, 其电导率也很好, 其厚度是可以相应增加的。

[0025] 在确定电池的正负极之后, 电解液也应该选择更为适合的体系。目前, 绝大部分的

锂离子电池的电解液的溶剂都采用有机锂盐 + 极性非质子溶剂。其中溶剂多采用碳酸二甲酯,碳酸丙烯酯,碳酸二甲酯和碳酸二乙酯等碳酸酯系列混合溶剂。电解质主要六氟磷酸锂 (LiPF_6) 和四氟硼酸锂 (LiBF_4) 等,其中六氟磷酸锂具有良好的导电性和电化学稳定性,是如今最常用的电解质;但六氟磷酸锂两个缺陷:一是热稳定性不佳;二是对水分和氢氟酸 (HF) 敏感,极易发生分解反应,因此这就要求锂离子电池必须在严格无水条件下组装和注入电解液。四氟硼酸锂低温性能好,但是价格过于昂贵且其在有机溶剂中的溶解度比较低。六氟砷酸锂的综合性能比较好,但是砷的氧化物的毒性非常大,这限制了它的普遍使用。本发明采用高氯酸锂 (LiClO_4) 做为电解质,碳酸丙烯酯,碳酸二甲酯和二甲基甲酰胺为混合溶剂。对于本发明而言,充放电过程涉及阴离子的掺杂与脱掺杂,这意味着阴离子的离子半径是非常重要的,阴离子半径越小,越有利于聚苯胺的掺杂与脱掺杂,高氯酸根的离子半径为 291pm ,要小于六氟磷酸锂 327pm ,而且高氯酸锂在碳酸丙烯酯,碳酸二甲酯和二甲基甲酰胺的溶解度也比较高。同样浓度的高氯酸锂电解液的电导率为 $12.2 \sim 13.0\text{mS/cm}$,比传统的六氟磷酸锂电池解液电导率 $9.5 \sim 10.5\text{mS/cm}$ 要高 30% 左右。传统锂离子电池之所以不采用高氯酸锂做为电解质是因为高氯酸锂具有一定的氧化性,能够与正极钴酸锂兼容性差,尤其浓度高且温度高时两者发生反应而导致正极材料变质,对于本发明则不存在高氯酸锂与聚苯胺兼容性问题。溶剂选择碳酸丙烯酯,碳酸二甲酯和二甲基甲酰胺混合溶剂,采用混合溶剂的原因是高氯酸锂在碳酸丙烯酯的溶解度很高,所以做为主溶剂;高氯酸锂在碳酸二甲酯中溶解度稍低一些,但是碳酸二甲酯的粘度很低,适量加入碳酸二甲酯可以降低电解液的粘度,二甲基甲酰胺极性很强,有利于促进高氯酸锂的电解,提高电解液的电导率。它们之间的质量比为 $1:0.2 \sim 0.7:0.05 \sim 0.2$ 均可。碳酸丙烯酯用量大一些,能够溶解更多的高氯酸锂,电解液的电化学性能越好;但是碳酸丙烯酯粘度 2.53cP (20°C) 比较大;而碳酸二甲酯粘度为 0.59cP (20°C) 比较小,但是不利于溶解高氯酸锂;二甲基甲酰胺的极性很强,可以很好将高氯酸锂离子离为锂离子和高氯酸根,溶液的电导率高, 0.5mol/L 的高氯酸锂溶液,其在二甲基甲酰胺的电导率为 19.3mS/cm ,高于其在碳酸丙烯酯 8.47mS/cm 和碳酸二甲酯 6.32mS/cm ,但是高氯酸锂在二甲基甲酰胺的溶解度比较小,只有 $6.1\text{g}/100\text{g}$,所有二甲基甲酰胺的用量不能太多,否则造成高氯酸锂无法溶解于混合溶剂。它们之间最佳的质量比为 $1:0.4 \sim 0.5:0.1 \sim 0.12$ 时,此时电解液的粘度比较适中,有利于电解液在电极中的渗透,其电导率和稳定性也比较好。除了溶剂和电解质之外,电解液中加入额外的添加剂是有必要的。高氯酸钠,价格低廉,其加入能够有利于提高溶液的电导率。苯甲醚是一种能够有利于负极形成 SEI 膜的有机物,对于锂 - 聚苯胺电池,由于单位面积的容量是传统电池的数十倍,因此对 SEI 的要求更高,要求 SEI 膜更厚,这可以通过加入苯甲醚来实现。甲基磷酸二甲酯是一种常用的阻燃剂,尽管锂 - 聚苯胺电池的安全性要远远高于目前常用的锂离子电池,但是甲基磷酸二甲酯的加入能够进一步提高其安全性。上述添加剂的用量都不大,高氯酸钠的浓度为 $0.04 \sim 0.08\text{mol/L}$,浓度越高,电解液的电导率增加,但是高氯酸钠在上述有机溶剂中的溶解度并不太高,无法更多的溶解;而苯甲醚浓度为 $0.7 \sim 0.8\text{g/L}$,过低的浓度,负极表面的 SEI 膜太薄,电池寿命短,反之太高,负极表面的 SEI 膜太厚,电池内阻增加,电池的比能量下降。对应甲基磷酸二甲酯浓度为 $15 \sim 20\text{g/L}$ 时,浓度过高,电解液的电导率下降且成本增加,浓度太低阻燃效果不明显。综上所述,采用上述成分,得到的电解液具有最高的电导率,成膜性能和阻燃性能。

[0026] 本发明的电解液的配制工艺如下：将上述试剂和搅拌器放置于真空手套箱中，抽真空直至真空度超过 0.9MPa 以后，注入干燥的氩气，先将高氯酸锂溶解在碳酸丙烯酯中，搅拌直至溶液澄清透明后加入碳酸二甲酯，搅拌至溶液澄清透明后，再加入二甲基甲酰胺，随后依次加入高氯酸钠，苯甲醚和甲基磷酸二甲酯，搅拌直至溶液澄清之后，最后加入少量锂箔，静置熟化 24h 后即可使用。由于锂或者嵌锂石墨的电位很低（-3V 左右），能够被空气中的氧气和氮气氧化，或者与水发生反应形成氢气，因此整个配制过程必须在真空中进行，同时充入氩气保护，否则电解液中的碳酸酯溶剂将会吸收水分和氧气。其配料顺序是因为高氯酸锂易溶与碳酸丙烯酯，所以优先将两者混合均匀，然后加入碳酸二甲酯调节溶液粘度，便于后续溶液的搅拌，高氯酸钠溶解之后，各种添加剂因为用量很少且都是溶液，所以最后加入，其加入顺序影响不大。最后的少量锂箔的加入是为了除去电解液中可能存在的水分，醇类和酚类等杂质。

[0027] 锂-聚苯胺电池的隔膜采用双层隔膜。传统锂离子电池一般是采用 1 层隔膜，而且都是聚乙烯或者聚丙烯及其两者的复合隔膜，厚度 14 ~ 18 微米，聚乙烯或者聚丙烯在锂离子电池的电解液中具有很好的稳定性、机械性能和隔离正负极的效果，可防止充电过程负极的枝晶穿透，但是吸液性不佳，而且锂离子电池的电解液电导率很低，一般为 10 ~ 20mS/cm，同时电池单位面积的容量很少，如果隔膜太厚，吸附的电解液过多，则电池内阻很大，过多的电解液将会造成浪费。而锂-聚苯胺电池正好相反，其单位面积的容量很高，这反而要求隔膜中应该吸附更多的电解液以确保充放电过程所需的电解液。当然，更厚的隔膜和更多的电解液将会导致电池的内阻增加。所以，锂-聚苯胺电池采用双层隔膜，紧贴着正极聚苯胺的是聚乙烯隔膜，利用其优异的隔离效果，但是吸附电解液比较少；而负极采用玻璃纤维纸隔膜，其吸液性非常好，但是机械性能和隔离性能较差。两种复合使用的原因是，锂-聚苯胺电池的单位面积容量很高，需要较多的电解液，所以隔膜厚度要厚一些，吸附电解液也要多一些。由于正极材料聚苯胺是多孔结构的，其空隙能已经吸附了足够的电解液，因此紧贴着正极的是聚乙烯隔膜，需要该隔膜提供隔离性能和机械性能，而负极是石墨，其空隙很少，因此需要玻璃纤维隔膜为其提供充放电所需的电解液。尽管锂-聚苯胺电池的隔膜要比传统锂离子电池厚很多，但是隔膜的总电阻并没有增加太多，这是因为其采用的是复合隔膜，而复合隔膜中，玻璃纤维纸隔膜吸液量大，孔隙多，溶液电阻低，而聚乙烯隔膜的厚度是低于传统锂离子电池的隔膜，所以隔膜的电阻并没有增加太多。传统锂离子 1.5Ah 的 18650 内阻为 0.04 ~ 0.07 欧姆，而且由于聚苯胺的导电性优异，整个电池的内阻仅 0.032 欧姆左右，反而要低于传统锂离子电池。

[0028] 在确定了电池的正极，隔膜，负极和电解液之后，通过合适的工艺将其组装成锂-聚苯胺二次电池，该组装工艺如下：将电池正负极按照重量和数量搭配好后，按照正极，聚乙烯微孔隔膜，玻璃纤维隔膜，负极的次序，依次叠好，然后加压 10 ~ 20 秒后，压强为 20 ~ 100kPa，然后将上述组件经过缠绕制成电芯或者装入金属盒中，再送入真空手套箱，静置 12h 后，添加电解液后，再静置 12h 后密封取出即可。电池的正极，负极和隔膜化学性质稳定，可以在大气条件下进行叠片。聚乙烯隔膜和玻璃纤维隔膜具有一定的弹性，将电池叠片之后，施加适当的压强，可以使得电池的正负极与隔膜之间的接触更为紧密，装入电池盒之后，可以实现电池的紧装配，进而减少电池内阻，提高循环寿命和电池正负极的结构强度。电解液需要严格避免水分，氧气和氮气的污染，所以需要在真空手套箱中才能注入电解

液。由于电池在大气中组装,难免吸收了少量水分,氧气和氮气,因此进入真空手套箱时,需要静置一段时间静置,将电池中的水分,氧气和氮气通过真空手套箱排出后,再注入电解液。待电解液渗透充分后,将电池封口后取出即可。

[0029] 所制造出的电池的正负极搭配可以选择传统锂离子电池的一正一负的方式,也可以使用二正一负的方式。采用一正一负的正负极搭配方式是比较常用的方式,其优点是结构简单,组装方便,电池内阻低;缺点是集流体利用率低,仅仅利用率一般的面积,电池单位面积容量少,组装大容量电池困难。采用二正一负的方式结构也比较简单,负极集流体的利用率翻倍,正极集流体不变,电池单位面积容量翻倍,能够组装成大容量电池,缺点是卷绕式电池组装困难,由于两个正极之间隔了一个负极,因此负极集流体只能采用多孔的铜箔,电池的内阻增加。根据电池的用途来适当选择合适的正负极搭配方式,小容量的电池可以采用一正一负的搭配方式,而大容量电池采用二正一负的结构更为合理一些。

附图说明

- [0030] 图 1 是聚苯胺的高氯酸锂掺杂过程图;
- [0031] 图 2 是聚苯胺的充放电过程图;
- [0032] 图 3 是压片模具的结构示意图;
- [0033] 图 4 是不含膨胀石墨的扣式锂-聚苯胺电池充放电循环容量和库伦效率的比例变化图;
- [0034] 图 5 是含膨胀石墨的扣式锂-聚苯胺电池充放电循环容量和库伦效率的比例变化图;
- [0035] 图 6 为不含膨胀石墨的扣式锂-聚苯胺电池充放电电压与时间的关系图;
- [0036] 图 7 为含膨胀石墨的扣式锂-聚苯胺电池充放电电压与时间的关系图。
- [0037] 附图中符号说明:
- [0038] 1. 凸模;2. 凹模;3. 挡板。

具体实施方式

- [0039] 实施例 1
- [0040] 步骤一:制备掺杂高氯酸锂的聚苯胺。
- [0041] 配制浓度为 3.5% (mass) 的氨水溶液 1L,然后在搅拌条件下,将用化学法或者电化学法得到的掺杂质子酸的聚苯胺 0.2kg 加入到氨水溶液中,搅拌反应 6h 后,抽滤,用 2L 的去离子水反复洗涤 4~5 次,直至滤液的 pH = 7~8;另外配制 0.1mol/L 的高氯酸锂溶液 0.5L,在搅拌条件下将上述滤饼(脱掺杂的聚苯胺)加入高氯酸锂溶液中,10℃下搅拌掺杂 2h 后,用 1L 的去离子水洗涤 3 次后,常温真空干燥即可得到墨绿色的掺杂高氯酸锂的聚苯胺,经过 $2t/cm^2$ 压强下压制成型;测量其电导率为 6.7S/cm。
- [0042] 步骤二:掺杂高氯酸锂的聚苯胺和膨胀石墨压制成正极。
- [0043] 如图 3 所示的压片模具,由三部分构成,凸模 1、凹模 2 和挡板 3,使用时把凹模 2 固定连接在压力机(比如液压式压力机)的工作台面上,凸模 1 固定连接在压力机的压头上。
- [0044] 制作正极的过程是:首先将挡板 3 装入凹模 2 中,在凹模 2 中装入掺杂高氯酸锂

的聚苯胺的聚苯胺粉末 12g,凸模下行,在 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压强条件下进行预压,预压的压强为 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 聚苯胺粉末在凹模 2 中均匀分布;其次将凸模 1 上行,在凹模 2 中装入 2g 膨胀石墨,凸模 1 再次下行,压强为 $600\text{kg}/\text{cm}^2$,保持 30 秒后,凸模 1 上行 3 ~ 5mm,凹模 2 底部的挡板 3 被抽出;然后凸模 1 再次缓慢下行,聚苯胺与膨胀石墨压片从凹模中被挤出,收集被挤出的板状成型压片。

[0045] 对压制得到的压片称重,重量为 11.97g,其尺寸为 $45.5 \times 85.7 \times 2.38\text{mm}$,整个正极的密度为 $1.293\text{g}/\text{cm}^3$,通过体视显微镜测量,石墨层厚度为 0.294mm,聚苯胺的厚度为 2.086mm。

[0046] 步骤三:负极的制备。

[0047] 负极活性物质,天然石墨颗粒在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 下常压烘烤 4h,除去表面微量有机物,然后将烘烤后的石墨进行球磨(干料:磨球(陶瓷球) = 1:1.2),转速 60 转/分钟,球磨 4h,过筛分离出石墨粉。

[0048] 将 1L 去离子水加热至 80°C ,倒入搅拌机的搅拌桶中,开启搅拌机,转速为 200 转/分钟,加入羧甲基纤维素钠 22g,搅拌 60 ± 2 分钟;然后加入导电炭黑 35g,提高转速至 500 转/分钟,搅拌 120 ± 5 分钟,然后再加入上述石墨粉 2000g,增加电机功率保持转速不变,继续搅拌 480 ± 10 分钟,然后加入丁苯橡胶乳液,转速 700 转/分钟,搅拌 20 ± 1 分钟后,将负极料从搅拌罐中取出,进行磨料、过筛得到浆料。

[0049] 将上述浆料放入涂布机中,单面涂布,调节厚度和烘箱温度,第一遍涂布的厚度为总厚度的 70 ~ 80%,此时烘箱温度为 $80 \sim 120^\circ\text{C}$,强制鼓风干燥;然后进行第二遍涂布,膜厚为总厚度的 20 ~ 30%,烘箱温度为 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 。经过两次涂布之后,得到的厚度为 0.6mm(含铜箔厚度 0.06mm)。

[0050] 步骤四:电解液的配制。

[0051] 以配制 1L 电解液为例:

[0052] (1) 将称量好的电解液的各个组分和搅拌器放置于真空手套箱中,抽真空直至真空度超过 0.9MPa 以后,注入干燥的氩气;

[0053] (2) 在搅拌器中加入 600ml 的碳酸丙烯酯,在搅拌情况下将 106.5g 高氯酸锂多次少量加入,全部溶解;

[0054] (3) 加入 180ml 碳酸二甲酯,搅拌至溶液澄清透明后,再加入二甲基甲酰胺 100ml,搅拌至溶液澄清后再搅拌 30 分钟;

[0055] (4) 加入高氯酸钠 8.43g,搅拌至其全部溶解之后,再加入 16g 甲基磷酸二甲酯和 0.75g 苯甲醚,搅拌至溶液全部澄清后,将少量锂箔加入,继续搅拌 120 分钟后,将锂箔通过镊子取出,采用碳酸丙烯酯定容至 1L,然后密封熟化 24h 后即可。

[0056] 此时的电解液密度为 $1.27\text{g}/\text{cm}^3$,电导率为 $14.2\text{mS}/\text{cm}$,水分含量 15.1ppm。

[0057] 步骤五:锂-聚苯胺电池的组装。

[0058] 将步骤二得到的正极、步骤三得到的负极和两种隔膜用冲床上利用模具冲成圆片。正极的直径为 18mm,负极为 18.5mm;两种隔膜的直径都为 20mm,隔膜的紧贴着负极的玻璃纤维隔膜的厚度为 0.02mm,紧贴正极的聚乙烯微孔隔膜的厚度为 0.01mm;正极总重量为 0.755g,其中掺杂高氯酸锂的聚苯胺含量为 0.602g,厚度为 2.48mm;负极总重量为 0.416g,其中天然石墨含量为 0.311g,厚度为 0.63mm。

[0059] 用丙酮清洗正极、负极、隔膜和扣式电池上下盖,在 80℃条件下,真空干燥 4 小时后,与封口机,注射器(含电解液)和镊子等工具放入手套箱中保存。同时,用步骤四所述的电解液将正极和负极充分浸泡 4h。将电池上盖平整的放在工作台上,电池上盖上放上正极片,保持正极片在上盖的正中心位置,然后用注射器针筒往正极片上滴入两滴电解液。用镊子夹起一片聚乙烯隔膜,覆盖在正极片上面,等隔膜被电解液浸润后,再往隔膜上补 1 滴电解液,然后再盖上一片玻璃纤维隔膜,然后滴入 4~5 滴电解液,待电解液将隔膜充分润湿之后,用镊子夹起一片锂片,轻轻放在隔膜上面,用镊子将锂片轻轻按平,然后将电池下盖从上往下盖住电池。重复上述工作,直到所有的扣式电池组装完毕。

[0060] 将上述得到的扣式电池置于封口机下(下盖面位置朝上),垫一层保鲜膜,转动封口机手柄,快速将电池进行封口,如此重复,直到所有的电池封口完毕。将扣式电池从真空手套箱中取出,擦去表面溢出电解液后,静置 4h 即可直接使用。从图 5 和图 7 可以看出,电池的容量(以聚苯胺计算),第二周期容量提升到了 141.19mAh/g,而且经过了 400 个循环,其容量为 126.51mAh/g,容量保持率为 89.6%,此时仍然比示例 5 不加膨胀石墨的初期容量还要高约 20%。

[0061] 需要说明的是,如果在正极制备过程中不加入膨胀石墨,那么从图 4 和图 6 就可以看出,电池的容量(以聚苯胺计算),从第一周期的 108.36mAh/g,循环 400 周期以后,容量仍然为 90.76mAh/g,容量保持率 83.8%。

[0062] 实施例 2

[0063] 步骤一:制备掺杂高氯酸锂的聚苯胺。

[0064] 配制浓度为 3.5% (mass) 的氨水溶液 1L,然后在搅拌条件下,将用化学法或者电化学法得到的掺杂质子酸的聚苯胺 0.2kg 加入到氨水溶液中,搅拌反应 6h 后,抽滤,用 2L 的去离子水反复洗涤 4~5 次,直至滤液的 pH = 7~8;另外配制 0.3mol/L 的高氯酸锂溶液 0.5L,在搅拌条件下将上述滤饼(脱掺杂的聚苯胺)加入高氯酸锂溶液中,70℃下搅拌掺杂 6h 后,用 1L 的去离子水洗涤 3 次后,常温真空干燥即可得到墨绿色的掺杂高氯酸锂的聚苯胺,经过 2t/cm²压强下压制成型;测量其电导率为 6.7S/cm。

[0065] 步骤二:掺杂高氯酸锂的聚苯胺和膨胀石墨压制成正极。

[0066] 如图 3 所示的压片模具,由三部分构成,凸模 1、凹模 2 和挡板 3,使用时把凹模 2 固定连接在压力机(比如液压式压力机)的工作台面上,凸模 1 固定连接在压力机的压头上。

[0067] 制作正极的过程是:首先将挡板 3 装入凹模 2 中,在凹模 2 中装入掺杂高氯酸锂的聚苯胺的聚苯胺粉末 12g,凸模下行,在 150kg/cm²的压强条件下进行预压,预压的压强为 800kg/cm²聚苯胺粉末在凹模 2 中均匀分布;其次将凸模 1 上行,在凹模 2 中装入 2g 膨胀石墨,凸模 1 再次下行,压强为 4000kg/cm²,保持 30 秒后,凸模 1 上行 3~5mm,凹模 2 底部的挡板 3 被抽出;然后凸模 1 再次缓慢下行,聚苯胺与膨胀石墨压片从凹模中被挤出,收集被挤出的板状成型压片。

[0068] 对压制得到的压片称重,重量为 11.97g,其尺寸为 45.5×85.7×2.38mm,整个正极的密度为 1.293g/cm³,通过体视显微镜测量,石墨层厚度为 0.294mm,聚苯胺的厚度为 2.086mm。

[0069] 步骤三:负极的制备。

[0070] 负极活性物质,天然石墨颗粒在 300 ~ 400℃下常压烘烤 4h,除去表面微量有机物,然后将烘烤后的石墨进行球磨(干料:磨球(陶瓷球)=1:1.2),转速 60 转/分钟,球磨 4h,过筛分离出石墨粉。

[0071] 将 1L 去离子水加热至 80℃,倒入搅拌机的搅拌桶中,开启搅拌机,转速为 200 转/分钟,加入羧甲基纤维素钠 22g,搅拌 60±2 分钟;然后加入导电炭黑 35g,提高转速至 500 转/分钟,搅拌 120±5 分钟,然后再加入上述石墨粉 2000g,增加电机功率保持转速不变,继续搅拌 480±10 分钟,然后加入丁苯橡胶乳液,转速 700 转/分钟,搅拌 20±1 分钟后,将负极料从搅拌罐中取出,进行磨料、过筛得到浆料。

[0072] 将上述浆料放入涂布机中,单面涂布,调节厚度和烘箱温度,第一遍涂布的厚度为总厚度的 70 ~ 80%,此时烘箱温度为 80 ~ 120℃,强制鼓风干燥;然后进行第二遍涂布,膜厚为总厚度的 20 ~ 30%,烘箱温度为 70 ~ 100℃。经过两次涂布之后,得到的厚度为 0.7mm(含铜箔厚度 0.06mm)。

[0073] 步骤四:电解液的配制。

[0074] 以配制 1L 电解液为例:

[0075] (1) 将称量好的电解液的各个组分和搅拌器放置于真空手套箱中,抽真空直至真空度超过 0.9MPa 以后,注入干燥的氩气;

[0076] (2) 在搅拌器中加入 600ml 的碳酸丙烯酯,在搅拌情况下将 106.5g 高氯酸锂多次少量加入,全部溶解;

[0077] (3) 加入 180ml 碳酸二甲酯,搅拌至溶液澄清透明后,再加入二甲基甲酰胺 100ml,搅拌至溶液澄清后再搅拌 30 分钟;

[0078] (4) 加入高氯酸钠 8.43g,搅拌至其全部溶解之后,再加入 16g 甲基磷酸二甲酯和 0.75g 苯甲醚,搅拌至溶液全部澄清后,将少量锂箔加入,继续搅拌 120 分钟后,将锂箔通过镊子取出,采用碳酸丙烯酯定容至 1L,然后密封熟化 24h 后即可。

[0079] 此时的电解液密度为 1.27g/cm³,电导率为 14.2mS/cm,水分含量 15.1ppm。

[0080] 步骤五:锂-聚苯胺电池的组装。

[0081] 将步骤二得到的正极、步骤三得到的负极和两种隔膜用冲床上利用模具冲成圆片。正极的直径为 18mm,负极为 18.5mm;两种隔膜的直径都为 20mm,隔膜的紧贴着负极的玻璃纤维隔膜的厚度为 0.3mm,紧贴正极的聚乙烯微孔隔膜的厚度为 0.03mm;正极总重量为 0.755g,其中掺杂高氯酸锂的聚苯胺含量为 0.602g,厚度为 2.48mm;负极总重量为 0.416g,其中天然石墨含量为 0.311g,厚度为 0.63mm。

[0082] 用丙酮清洗正极、负极、隔膜和扣式电池上下盖,在 80℃条件下,真空干燥 4 小时后,与封口机,注射器(含电解液)和镊子等工具放入手套箱中保存。同时,用步骤四所述的电解液将正极和负极充分浸泡 4h。将电池上盖平整的放在工作台上,电池上盖上放上正极片,保持正极片在上盖的正中心位置,然后用注射器针筒往正极片上滴入两滴电解液。用镊子夹起一片聚乙烯隔膜,覆盖在正极片上面,等隔膜被电解液浸润后,再往隔膜上补 1 滴电解液,然后再盖上一片玻璃纤维隔膜,然后滴入 4 ~ 5 滴电解液,待电解液将隔膜充分润湿之后,用镊子夹起一片锂片,轻轻放在隔膜上面,用镊子将锂片轻轻按平,然后将电池下盖从上往下盖住电池。重复上述工作,直到所有的扣式电池组装完毕。

[0083] 将上述得到的扣式电池置于封口机下(下盖面位置朝上),垫一层保鲜膜,转动封

口机手柄,快速将电池进行封口,如此重复,直到所有的电池封口完毕。将扣式电池从真空手套箱中取出,擦去表面溢出电解液后,静置 4h 即可直接使用。从图 5 和图 7 可以看出,电池的容量(以聚苯胺计算),第二周期容量提升到了 141.19mAh/g,而且经过了 400 个循环,其容量为 126.51mAh/g,容量保持率为 89.6%,此时仍然比示例 5 不加膨胀石墨的初期容量还要高约 20%。

[0084] 实施例 3

[0085] 步骤一:制备掺杂高氯酸锂的聚苯胺。

[0086] 配制浓度为 3.5% (mass) 的氨水溶液 1L,然后在搅拌条件下,将用化学法或者电化学法得到的掺杂质子酸的聚苯胺 0.2kg 加入到氨水溶液中,搅拌反应 6h 后,抽滤,用 2L 的去离子水反复洗涤 4~5 次,直至滤液的 pH = 7~8;另外配制 0.2mol/L 的高氯酸锂溶液 0.5L,在搅拌条件下将上述滤饼(脱掺杂的聚苯胺)加入高氯酸锂溶液中,40℃下搅拌掺杂 3h 后,用 1L 的去离子水洗涤 3 次后,常温真空干燥即可得到墨绿色的掺杂高氯酸锂的聚苯胺,经过 2t/cm²压强下压制成型;测量其电导率为 6.7S/cm。

[0087] 步骤二:掺杂高氯酸锂的聚苯胺和膨胀石墨压制成正极。

[0088] 如图 3 所示的压片模具,由三部分构成,凸模 1、凹模 2 和挡板 3,使用时把凹模 2 固定连接在压力机(比如液压式压力机)的工作台面上,凸模 1 固定连接在压力机的压头上。

[0089] 制作正极的过程是:首先将挡板 3 装入凹模 2 中,在凹模 2 中装入掺杂高氯酸锂的聚苯胺的聚苯胺粉末 12g,凸模下行,在 150kg/cm²的压强条件下进行预压,预压的压强为 300kg/cm²聚苯胺粉末在凹模 2 中均匀分布;其次将凸模 1 上行,在凹模 2 中装入 2g 膨胀石墨,凸模 1 再次下行,压强为 2000kg/cm²,保持 30 秒后,凸模 1 上行 3~5mm,凹模 2 底部的挡板 3 被抽出;然后凸模 1 再次缓慢下行,聚苯胺与膨胀石墨压片从凹模中被挤出,收集被挤出的板状成型压片。

[0090] 对压制得到的压片称重,重量为 11.97g,其尺寸为 45.5×85.7×2.38mm,整个正极的密度为 1.293g/cm³,通过体视显微镜测量,石墨层厚度为 0.294mm,聚苯胺的厚度为 2.086mm。

[0091] 步骤三:负极的制备。

[0092] 负极活性物质,天然石墨颗粒在 300~400℃下常压烘烤 4h,除去表面微量有机物,然后将烘烤后的石墨进行球磨(干料:磨球(陶瓷球)=1:1.2),转速 60 转/分钟,球磨 4h,过筛分离出石墨粉。

[0093] 将 1L 去离子水加热至 80℃,倒入搅拌机的搅拌桶中,开启搅拌机,转速为 200 转/分钟,加入羧甲基纤维素钠 22g,搅拌 60±2 分钟;然后加入导电炭黑 35g,提高转速至 500 转/分钟,搅拌 120±5 分钟,然后再加入上述石墨粉 2000g,增加电机功率保持转速不变,继续搅拌 480±10 分钟,然后加入丁苯橡胶乳液,转速 700 转/分钟,搅拌 20±1 分钟后,将负极料从搅拌罐中取出,进行磨料、过筛得到浆料。

[0094] 将上述浆料放入涂布机中,单面涂布,调节厚度和烘箱温度,第一遍涂布的厚度为总厚度的 70~80%,此时烘箱温度为 80~120℃,强制鼓风干燥;然后进行第二遍涂布,膜厚为总厚度的 20~30%,烘箱温度为 70~100℃。经过两次涂布之后,得到的厚度为 0.65mm(含铜箔厚度 0.06mm)。

[0095] 步骤四：电解液的配制。

[0096] 以配制 1L 电解液为例：

[0097] (1) 将称量好的电解液的各个组分和搅拌器放置于真空手套箱中，抽真空直至真空度超过 0.9MPa 以后，注入干燥的氩气；

[0098] (2) 在搅拌器中加入 600ml 的碳酸丙烯酯，在搅拌情况下将 106.5g 高氯酸锂多次少量加入，全部溶解；

[0099] (3) 加入 180ml 碳酸二甲酯，搅拌至溶液澄清透明后，再加入二甲基甲酰胺 100ml，搅拌至溶液澄清后再搅拌 30 分钟；

[0100] (4) 加入高氯酸钠 8.43g，搅拌至其全部溶解之后，再加入 16g 甲基磷酸二甲酯和 0.75g 苯甲醚，搅拌至溶液全部澄清后，将少量锂箔加入，继续搅拌 120 分钟后，将锂箔通过镊子取出，采用碳酸丙烯酯定容至 1L，然后密封熟化 24h 后即可。

[0101] 此时的电解液密度为 $1.27\text{g}/\text{cm}^3$ ，电导率为 $14.2\text{mS}/\text{cm}$ ，水分含量 15.1ppm。

[0102] 步骤五：锂-聚苯胺电池的组装。

[0103] 将步骤二得到的正极、步骤三得到的负极和两种隔膜用冲床上利用模具冲成圆片。正极的直径为 18mm，负极为 18.5mm；两种隔膜的直径都为 20mm，隔膜的紧贴着负极的玻璃纤维隔膜的厚度为 0.15mm，紧贴正极的聚乙烯微孔隔膜的厚度为 0.012mm；正极总重量为 0.755g，其中掺杂高氯酸锂的聚苯胺含量为 0.602g，厚度为 2.48mm；负极总重量为 0.416g，其中天然石墨含量为 0.311g，厚度为 0.63mm。

[0104] 用丙酮清洗正极、负极、隔膜和扣式电池上下盖，在 80°C 条件下，真空干燥 4 小时后，与封口机，注射器（含电解液）和镊子等工具放入手套箱中保存。同时，用步骤四所述的电解液将正极和负极充分浸泡 4h。将电池上盖平整的放在工作台上，电池上盖上放上正极片，保持正极片在上盖的正中心位置，然后用注射器针筒往正极片上滴入两滴电解液。用镊子夹起一片聚乙烯隔膜，覆盖在正极片上面，等隔膜被电解液浸润后，再往隔膜上补 1 滴电解液，然后再盖上一片玻璃纤维隔膜，然后滴入 4~5 滴电解液，待电解液将隔膜充分润湿之后，用镊子夹起一片锂片，轻轻放在隔膜上面，用镊子将锂片轻轻按平，然后将电池下盖从上往下盖住电池。重复上述工作，直到所有的扣式电池组装完毕。

[0105] 将上述得到的扣式电池置于封口机下（下盖面位置朝上），垫一层保鲜膜，转动封口机手柄，快速将电池进行封口，如此重复，直到所有的电池封口完毕。将扣式电池从真空手套箱中取出，擦去表面溢出电解液后，静置 4h 即可直接使用。从图 5 和图 7 可以看出，电池的容量（以聚苯胺计算），第二周期容量提升到了 $141.19\text{mAh}/\text{g}$ ，而且经过了 400 个循环，其容量为 $126.51\text{mAh}/\text{g}$ ，容量保持率为 89.6%，此时仍然比示例 5 不加膨胀石墨的初期容量还要高约 20%。

[0106] 实施例 4

[0107] 步骤一：制备掺杂高氯酸锂的聚苯胺。

[0108] 配制浓度为 3.5% (mass) 的氨水溶液 1L，然后在搅拌条件下，将用化学法或者电化学法得到的掺杂质子酸的聚苯胺 0.2kg 加入到氨水溶液中，搅拌反应 6h 后，抽滤，用 2L 的去离子水反复洗涤 4~5 次，直至滤液的 $\text{pH} = 7 \sim 8$ ；另外配制 0.2mol/L 的高氯酸锂溶液 0.5L，在搅拌条件下将上述滤饼（脱掺杂的聚苯胺）加入高氯酸锂溶液中， 40°C 下搅拌掺杂 3h 后，用 1L 的去离子水洗涤 3 次后，常温真空干燥即可得到墨绿色的掺杂高氯酸锂的聚

苯胺,经过 $2\text{t}/\text{cm}^2$ 压强下压制成型;测量其电导率为 $6.7\text{S}/\text{cm}$ 。

[0109] 步骤二:掺杂高氯酸锂的聚苯胺和膨胀石墨压制成正极。

[0110] 如图 3 所示的压片模具,由三部分构成,凸模 1、凹模 2 和挡板 3,使用时把凹模 2 固定连接在压力机(比如液压式压力机)的工作台面上,凸模 1 固定连接在压力机的压头上。

[0111] 制作正极的过程是:首先将挡板 3 装入凹模 2 中,在凹模 2 中装入掺杂高氯酸锂的聚苯胺的聚苯胺粉末 12g ,凸模下行,在 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压强条件下进行预压,预压的压强为 $300\text{kg}/\text{cm}^2$,聚苯胺粉末在凹模 2 中均匀分布;其次将凸模 1 上行,在凹模 2 中装入 2g 膨胀石墨,凸模 1 再次下行,压强为 $2000\text{kg}/\text{cm}^2$,保持 30 秒后,凸模 1 上行 $3\sim 5\text{mm}$,凹模 2 底部的挡板 3 被抽出;然后凸模 1 再次缓慢下行,聚苯胺与膨胀石墨压片从凹模中被挤出,收集被挤出的板状成型压片。

[0112] 对压制得到的压片称重,重量为 11.97g ,其尺寸为 $45.5\times 85.7\times 2.38\text{mm}$,整个正极的密度为 $1.293\text{g}/\text{cm}^3$,通过体视显微镜测量,石墨层厚度为 0.294mm ,聚苯胺的厚度为 2.086mm 。

[0113] 步骤三:负极的制备。

[0114] 负极活性物质,天然石墨颗粒在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 下常压烘烤 4h,除去表面微量有机物,然后将烘烤后的石墨进行球磨(干料:磨球(陶瓷球) = $1:1.2$),转速 60 转/分钟,球磨 4h,过筛分离出石墨粉。

[0115] 将 1L 去离子水加热至 80°C ,倒入搅拌机的搅拌桶中,开启搅拌机,转速为 200 转/分钟,加入羧甲基纤维素钠 22g ,搅拌 60 ± 2 分钟;然后加入导电炭黑 35g ,提高转速至 500 转/分钟,搅拌 120 ± 5 分钟,然后再加入上述石墨粉 2000g ,增加电机功率保持转速不变,继续搅拌 480 ± 10 分钟,然后加入丁苯橡胶乳液,转速 700 转/分钟,搅拌 20 ± 1 分钟后,将负极料从搅拌罐中取出,进行磨料、过筛得到浆料。

[0116] 将上述浆料放入涂布机中,单面涂布,调节厚度和烘箱温度,第一遍涂布的厚度为总厚度的 $70\sim 80\%$,此时烘箱温度为 $80\sim 120^\circ\text{C}$,强制鼓风干燥;然后进行第二遍涂布,膜厚为总厚度的 $20\sim 30\%$,烘箱温度为 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 。经过两次涂布之后,得到的厚度为 0.65mm (含铜箔厚度 0.06mm)。

[0117] 步骤四:电解液的配制。

[0118] 以配制 1L 电解液为例:

[0119] (1) 将称量好的电解液的各个组分和搅拌器放置于真空手套箱中,抽真空直至真空度超过 0.9MPa 以后,注入干燥的氩气;

[0120] (2) 在搅拌器中加入 600ml 的碳酸丙烯酯,在搅拌情况下将 106.5g 高氯酸锂多次少量加入,全部溶解;

[0121] (3) 加入 180ml 碳酸二甲酯,搅拌至溶液澄清透明后,再加入二甲基甲酰胺 100ml ,搅拌至溶液澄清后再搅拌 30 分钟;

[0122] (4) 加入高氯酸钠 8.43g ,搅拌至其全部溶解之后,再加入 16g 甲基磷酸二甲酯和 0.75g 苯甲醚,搅拌至溶液全部澄清后,将少量锂箔加入,继续搅拌 120 分钟后,将锂箔通过镊子取出,采用碳酸丙烯酯定容至 1L ,然后密封熟化 24h 后即可。

[0123] 此时的电解液密度为 $1.27\text{g}/\text{cm}^3$,电导率为 $14.2\text{mS}/\text{cm}$,水分含量 15.1ppm 。

[0124] 步骤五：锂-聚苯胺电池的组装。

[0125] 将步骤二得到的正极、步骤三得到的负极和两种隔膜用冲床上利用模具冲成圆片。正极的直径为18mm，负极为18.5mm；两种隔膜的直径都为20mm，隔膜的紧贴着负极的玻璃纤维隔膜的厚度为0.1mm，紧贴正极的聚乙烯微孔隔膜的厚度为0.012mm；正极总重量为0.755g，其中掺杂高氯酸锂的聚苯胺含量为0.602g，厚度为2.48mm；负极总重量为0.416g，其中天然石墨含量为0.311g，厚度为0.63mm。

[0126] 用丙酮清洗正极、负极、隔膜和扣式电池上下盖，在80℃条件下，真空干燥4小时后，与封口机，注射器（含电解液）和镊子等工具放入手套箱中保存。同时，用步骤四所述的电解液将正极和负极充分浸泡4h。将电池上盖平整的放在工作台上，电池上盖上放上正极片，保持正极片在上盖的正中心位置，然后用注射器针筒往正极片上滴入两滴电解液。用镊子夹起一片聚乙烯隔膜，覆盖在正极片上面，等隔膜被电解液浸润后，再往隔膜上补1滴电解液，然后再盖上一片玻璃纤维隔膜，然后滴入4~5滴电解液，待电解液将隔膜充分润湿之后，用镊子夹起一片锂片，轻轻放在隔膜上面，用镊子将锂片轻轻按平，然后将电池下盖从上往下盖住电池。重复上述工作，直到所有的扣式电池组装完毕。

[0127] 将上述得到的扣式电池置于封口机下（下盖面位置朝上），垫一层保鲜膜，转动封口机手柄，快速将电池进行封口，如此重复，直到所有的电池封口完毕。将扣式电池从真空手套箱中取出，擦去表面溢出电解液后，静置4h即可直接使用。

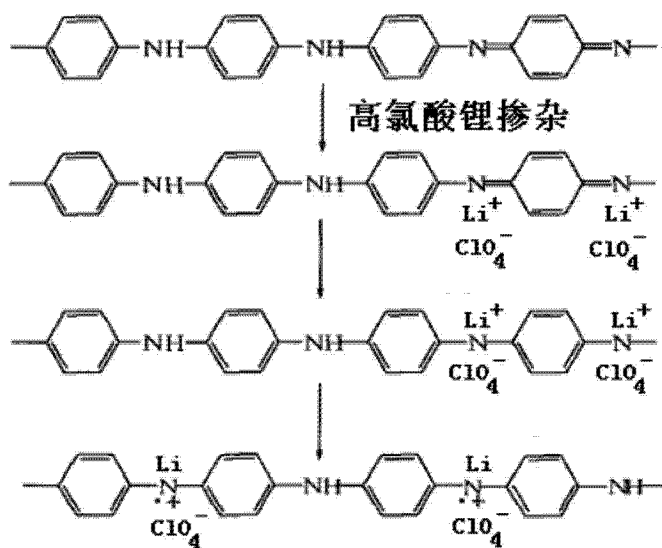


图 1

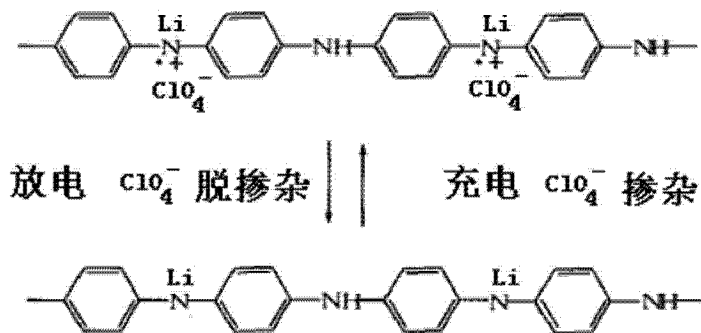


图 2

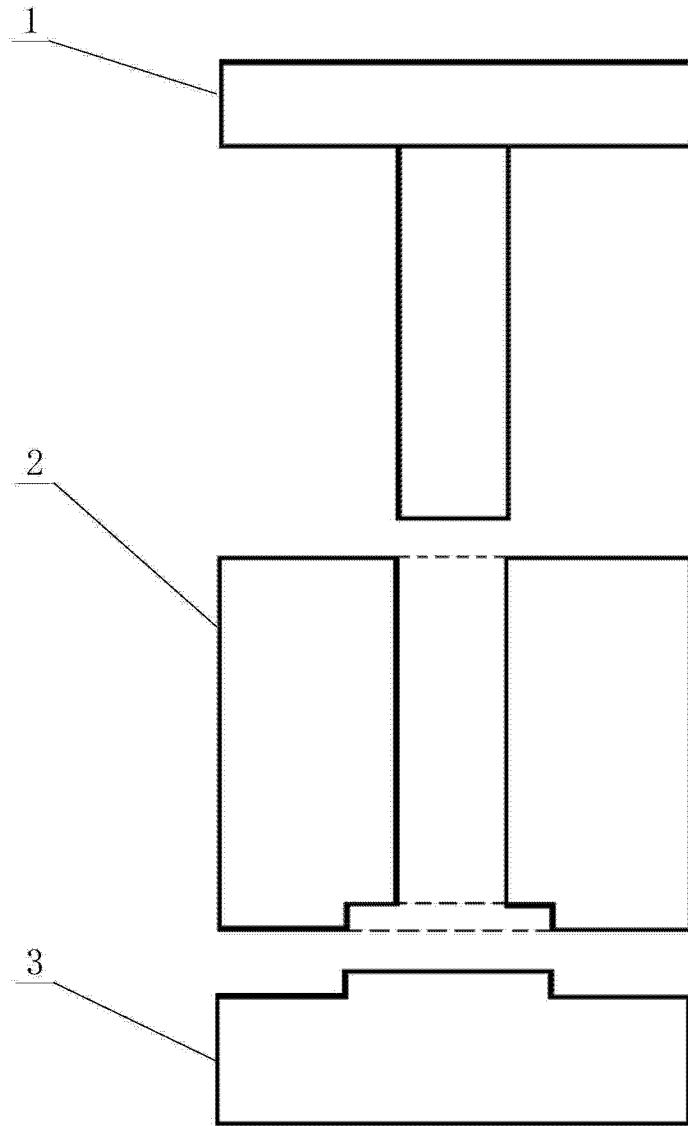


图 3

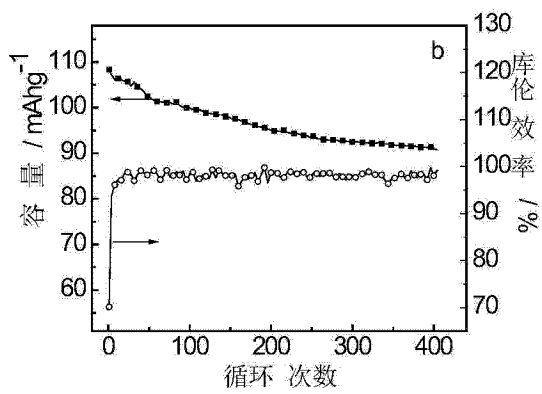


图 4

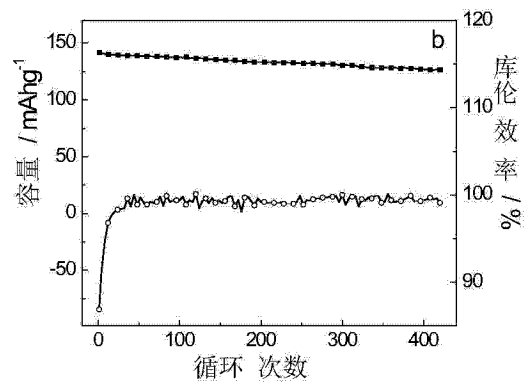


图 5

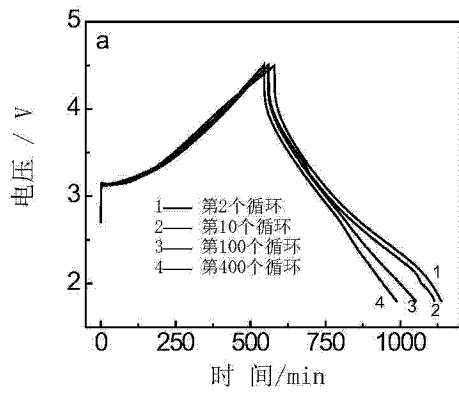


图 6

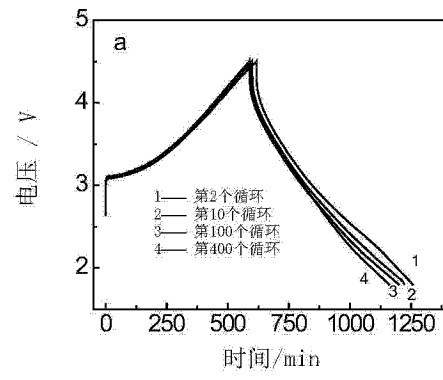


图 7