

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410098199.2

[51] Int. Cl.

H01M 2/16 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1327547C

[22] 申请日 2004.9.24

[21] 申请号 200410098199.2

[30] 优先权

[32] 2003.9.25 [33] JP [31] 333763/03

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 稻垣直子 明石宽之

[56] 参考文献

US 5,385,777 A 1995.1.31

JP 4-212265 A 1992.8.3

JP 11-102683 A 1999.4.13

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 8 页

[54] 发明名称

二次电池及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种包括隔板材料的二次电池及其制备方法,所述隔板材料能够实现具有优异高温循环特性和较高能量密度的二次电池。隔板通过热解气相色谱分析法(热解+GC/MS)评价和选出。在适宜的隔板中,隔板之热解物的总离子色谱图(TIC)中(表示1-癸烯的峰1的面积)/(表示1-辛烯的峰2的面积)的值为2.05或更小。更优选的是,选取(峰1的面积)/(峰2面积)的值为2.00或更小,(峰1的面积)/(表示1-壬烯的峰3的面积)的值为1.87或更小,且(峰3的面积)/(峰2面积)的值为1.05或更小的材料,并将其用作隔板。

1、一种二次电池，包括：

阳极；

阴极；及

设置在阳极和阴极之间包含聚乙烯的隔板，

其中在隔板材料热解物的总离子色谱图中，表示 1-癸烯质谱图的峰 1 的积分/表示 1-辛烯质谱图的峰 2 的积分的值，作为峰 1 的积分与峰 2 的积分之间的比值，为 2.00 或更小。

2、根据权利要求 1 的二次电池，其中在隔板材料热解物的总离子色谱图中，表示 1-壬烯质谱图的峰 3 的积分/表示 1-辛烯质谱图的峰 2 的积分的值，作为峰 3 的积分与峰 2 的积分之间的比值，为 1.05 或更小。

3、根据权利要求 2 的二次电池，其中在隔板材料热解物的总离子色谱图中，表示 1-癸烯质谱图的峰 1 的积分/表示 1-壬烯质谱图的峰 3 的积分的值，作为峰 1 的积分与峰 3 的积分之间的比值，为 1.87 或更小。

4、根据权利要求 1 的二次电池，其中该二次电池是包含非水电解液的非水二次电池。

5、根据权利要求 1 的二次电池，其中该二次电池是采用能够嵌入和脱出锂的碳质材料作为阳极材料的非水二次电池。

6、根据权利要求 1 的二次电池，其中该二次电池是采用碳质材料作为阳极材料的非水二次电池。

7、根据权利要求 6 的二次电池，其中该二次电池是采用非石墨化的碳材料、石墨化的碳材料或石墨材料作为阳极材料的非水二次电池。

8、根据权利要求 1 的二次电池，其中该二次电池是包含如下阳极活性物质的非水二次电池，该阳极活性物质是由包含能够与锂形成合金的金属或金属化合物的材料制成的。

9、根据权利要求 1 的二次电池，其中该二次电池是包含如下阳极活性物质的非水二次电池，该阳极活性物质是由包含短式周期表中 4B 族的金属或准金属元素本身或者该金属或准金属元素的化合物的材料制成的。

10、根据权利要求 9 的二次电池，其中采用 Si(硅)或 Sn(锡)作为所述短式周期表中 4B 族的金属或准金属元素。

11、根据权利要求4的二次电池，其中所述阳极的容量由轻金属的嵌入和脱出的容量分量与轻金属的沉积和溶解的容量分量的总和表示，且所述轻金属为Li(锂)。

12、一种制备二次电池的方法，包括如下步骤：

通过热解气相色谱/质谱分析法，评价二次电池中设置在阳极和阴极之间的隔板材料的化学结构，从而依据该评价选取用作二次电池中的隔板的材料，其中所述隔板材料的化学结构是根据其热解物的总离子色谱图进行评价的。

13、根据权利要求12的制备二次电池的方法，其中将如下的材料评价为包含聚乙烯的隔板所需的化学结构的材料，在该材料的热解物的总离子色谱图中，表示1-癸烯质谱图的峰1的积分/表示1-辛烯质谱图的峰2的积分的值，作为峰1的积分与峰2的积分之间的比值，为2.00或更小。

14、根据权利要求13的制备二次电池的方法，其中将如下的材料评价为具有隔板所需化学结构的材料，在该材料的热解物的总离子色谱图中，表示1-壬烯质谱图的峰3的积分/表示1-辛烯质谱图的峰2的积分的值，作为峰3的积分与峰2的积分之间的比值，为1.05或更小。

15、根据权利要求14的制备二次电池的方法，其中将如下的材料评价为具有隔板所需化学结构的材料，在该材料的热解物的总离子色谱图中，表示1-癸烯质谱图的峰1的积分/表示1-壬烯质谱图的峰3的积分的值，作为峰1的积分与峰3的积分之间的比值，为1.87或更小。

16、根据权利要求12的制备二次电池的方法，其中该二次电池是包括非水电解液的非水二次电池。

17、根据权利要求12的制备二次电池的方法，其中该二次电池是采用能够嵌入和脱出锂的碳质材料作为阳极材料的非水二次电池。

18、根据权利要求12的制备二次电池的方法，其中该二次电池是采用碳质材料作为阳极材料的非水二次电池。

19、根据权利要求18的制备二次电池的方法，其中该二次电池是采用非石墨化的碳材料、石墨化的碳材料或石墨材料作为阳极材料的非水二次电池。

20、根据权利要求12的制备二次电池的方法，其中该二次电池是包含如下阳极活性物质的非水二次电池，该阳极活性物质是由包含能够与锂形成

合金的金属或金属化合物的材料制成的。

21、根据权利要求 12 的制备二次电池的方法，其中该二次电池是包含如下阳极活性物质的非水二次电池，该阳极活性物质是由包含短式周期表中 4B 族的金属或准金属元素本身或者该金属或准金属的化合物的材料制成的。

22、根据权利要求 21 的制备二次电池的方法，其中采用 Si(硅)或 Sn(锡)作为所述短式周期表中 4B 族的金属或准金属元素。

23、根据权利要求 16 的制备二次电池的方法，其中所述阳极的容量由轻金属的嵌入和脱出的容量分量与轻金属的沉积和溶解的容量分量的总和表示，且所述轻金属为 Li(锂)。

二次电池及其制备方法

技术领域

本发明涉及二次电池如非水二次电池及其制备方法，该二次电池包括，例如能够嵌入和脱出锂的阳极、阴极、设置在阳极和阴极之间的隔板和非水电解液。

背景技术

在近几年，已经减小了便携式电子设备如便携式摄像机、蜂窝电话和便携膝上式电脑的尺寸和重量。作为适用于这些设备的电源，尤其经常使用二次电池。

在这样的便携式电子设备中，希望使用尺寸小、重量轻且容量大的二次电池作为电源。因此，已经积极地从事提高二次电池能量密度的研制。

在近几年，与常规水溶液电解质电池如铅酸电池和镍镉电池相比，作为可以获得极高能量密度的电池，二次电池中尤其锂离子电池具有很大希望。而且，锂离子二次电池具有放电电压高、自放电低、循环特性优异以及能量密度高的优点，因此锂离子二次电池用在了各种领域，并且特别是在近几年，锂离子二次电池作为电源经常用于在户外使用的各种便携式电子设备如蜂窝电话、笔记本电脑(个人电脑)和数码照相机。即使这些设备放在室内如汽车、自助餐厅或办公室，也可以将它们放置在例如强光线照射的窗户附近的位置。例如，在夏季，汽车仪表板上的温度可以升到80℃或更高。而且，在近几年，随着便携式电子设备的广泛使用，更多的电子设备使用者携带设备海外旅行、海外商务旅行等，因此，在中东灼热的阳光下或在东南亚高温和潮湿的条件下，使用便携式电子设备是常见的。在这些情况下，即使锂离子二次电池长时间放置在高温条件中，或在高温条件下充电或放电，也迫切需要阻止锂离子二次电池的电池性能衰退，也就是说，需要改善高温存储性能和高温循环特性。

然而，当在高温条件下长时间使用常规锂离子二次电池，或当在高温条件下进行充放电循环时，也会出现常规锂离子二次电池的性能衰退。

可以考虑到由高温引起的性能衰退的一些情况,以及并没有解释引起衰退的所有机构。然而,通常,认为在高温条件下一部分非水电解液分解,由此分解的非水电解液对电池性能有负作用。而且,假设存在极少量的金属成分被洗提出来而引起非常弱的短路这种情况。

根据含有三维结构的隔板的化学结构如组成、物理性质、厚度和交联,可以改变这些现象对电池性能的影响程度,并且假定高温性能中的至少一个衰退的主要因素仅对阳极或阴极的单个电极没有影响,并且一个主要因素由阳极和阴极之间的相互作用产生。通常,作为非水电解液二次电池中使用的隔板材料,经常使用常用的微孔聚乙烯膜,其成本较低,具有良好的生产稳定性、优异的电化学稳定性以及广泛的变体。在通用的微孔聚乙烯膜中,在高温条件下存储性能或充电-放电循环特性并不差;然而,随着电池容量的增加,难以确保足够的高温性能。为了解决这个问题,考虑增加隔板的厚度。

然而,通过上述方法,并不能充分地保持或提高高温性能,尤其是使用厚隔板时,必须降低填充在电池中的活性物质的量,因而难以获得大容量(即高能量密度)的二次电池。而且,新的隔板材料如聚酰亚胺具有大量未知的材料(或在二次电池中的电化学性能)因素,并且该材料通常很昂贵,因此这与成本降低相抵触。鉴于这种观点,需要使用已经使用过的通用聚乙烯材料。

然而,当使用通用的聚乙烯基材料作隔板时,采用该材料的二次电池会具有不充分的高温性能,并且直到二次电池完成时才能评价这种高温性能。因此,在完成二次电池之后评价高温性能,并发现评价结果实际上并不充分的情况下,浪费了所有工艺中使用的各种原材料以及用于制备所需工艺中的时间和成本等。而且,即使隔板材料是在同一批次中制备的,当其在规定的材料公差范围内包含于二次电池中时,材料的电化学性质也会出现显著的变化。然而,目前尚没有在隔板材料包含于二次电池中之前,准确地评价隔板材料性能(即隔板材料的数值方式的化学结构)的技术。

发明内容

鉴于上述情况,本发明的目的是提供一种制备二次电池的方法,以及通过该方法制备的二次电池。该方法包括评价隔板材料的步骤,其中在装入隔板材料以完成二次电池之前,可以准确地评价能够获得具有优异高温循环特性和高能量密度的二次电池的隔板材料。

根据本发明的制备二次电池的方法，包括通过热解气相色谱分析法(热解 + GC/MS)，评价二次电池中设置在阳极和阴极之间的隔板的化学结构，进而根据该评价选取用作二次电池隔板的材料的步骤，其中隔板材料的化学结构是根据隔板材料的热解物的总离子色谱图进行评价的。

而且，在根据本发明的二次电池中，在隔板材料热解物的总离子色谱图中，表示 1-癸烯 MS 谱图的峰 1 的积分/表示 1-辛烯 MS 谱图的峰 2 的积分的值，作为峰 1 的积分与峰 2 的积分之间的比值，为 2.00 或更小。而且，在根据本发明的二次电池中，在隔板材料热解物的总离子色谱图中，表示 1-壬烯 MS 谱图的峰 3 的积分/表示 1-辛烯 MS 谱图的峰 2 的积分的值，作为峰 3 的积分与峰 2 的积分之间的比值，为 1.05 或更小。此外，在根据本发明的二次电池中，在隔板材料热解物的总离子色谱图中，表示 1-癸烯 MS 谱图的峰 1 的积分/表示 1-壬烯 MS 谱图的峰 3 的积分的值，作为峰 1 的积分与峰 3 的积分之间的比值，为 1.87 或更小。

在二次电池或根据本发明的二次电池的制备方法中，置于二次电池阳极和阴极之间的隔板的结构，是根据该隔板材料之热解物的总离子色谱图进行评价的，因此，在将该隔板装入二次电池中之前，即可准确地评价隔板的化学结构是否有利于提高二次电池的高温循环特性。

评价根据本发明的制备二次电池的方法和二次电池的步骤中的主要部分主要是在实验中确认的，所以，上述的根据隔板材料热解物的总离子色谱图而获得的隔板化学结构有利于提高二次电池的高温循环特性的主要原理仍未得到证实。不过，可以假设它是因为下述作用。

会存在这样的情形，即聚合前聚乙烯基隔板中包含非常少量的环烯烃如降冰片烯材料，并且在聚合之后，在包含环状烯烃和不包含环状烯烃的两种情形之间，聚乙烯的化学结构(包括三维结构如交联结构)存在差异。而且，在聚合前包含非常少量环烯烃如降冰片烯材料的情形中，部分环烯烃在聚合后可能变成无环烯烃，且该组分的交联结构并不总是均匀的，从而使得极少量的金属组分的影响取决于该交联结构，所述金属组分因阴极和阳极间的相互作用而导致非常小的短路。因此，可以认为，当隔板装入二次电池中时，上述作用致使二次电池的高温特性发生变化。考虑到这种作用，假设在交联之后根据隔板热解物的总离子色谱图获得有关隔板化学结构的信息，则可以根据所得到的信息，预先评价隔板装入二次电池中时的高温性能。

在根据本发明的包括评价隔板材料之步骤的制备二次电池的方法中，以及根据本发明的二次电池中，可以在隔板装入二次电池中之前，通过由热解气相色谱分析法而得到的总离子色谱(TIC)，准确地评价隔板材料的化学结构，所以能够可靠地得到具有优异高温性能的二次电池。

从下面的描述中将更全面地给出本发明的其它和进一步的目的、特征和优点。

附图说明

图 1 是隔板热解物的总离子色谱的曲线图；

图 2 是隔板热解物总离子色谱之峰部分的放大的曲线图；

图 3 是峰值的积分方法(积分范围)的曲线图；

图 4 是作为谱图 A 的峰 1 的 MS 光谱的曲线图；

图 5 是作为谱图 B 的峰 2 的 MS 光谱的曲线图；

图 6 是作为谱图 C 的峰 3 的 MS 光谱的曲线图；

图 7 是各热解物的峰面积(积分)的比值表；

图 8 是实施例 1 到 3 以及对比例 1 和 2 中高温循环放电容量保持率的测量结果表；

图 9 是实施例 4 到 6 以及对比例 3 和 4 中高温循环放电容量保持率的测量结果表；及

图 10 是实施例 7 到 9 和对比例 5 和 6 中高温循环放电容量保持率的测量结果表。

具体实施方式

下面将详细地描述根据本发明制备二次电池的方法，和根据实施例的二次电池，其中制备二次电池的方法包括评价隔板的步骤。

作为可用于二次电池(其是利用通过评价步骤而选取的隔板制备的)中的阳极，可以提及能够嵌入和脱出锂的碳质材料、能够与锂形成合金的金属或包含该金属的合金化合物。本文中的合金化合物是化学式 $M_xM'_yLi_z$ 所示的化合物，式中 M 是能够与锂形成合金的金属元素(M'是除 Li 和 M 之外的一种或多种金属元素，x 的值大于 0，y 和 z 的值为 0 或更大)。而且，在本发明中，作为金属元素，包括诸如 B、Si 和 As 等准金属元素。金属元素的例

子包括金属元素 Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr 和 Y 及其合金化合物, Li-Al, Li-Al-M (M 包括选自 2A 族元素、3B 族元素、4B 族元素和过渡金属中的一种或多种元素), AlSb, CuMgSb 等。作为能够与锂形成合金的元素, 优选使用 4B 族的典型元素, 更优选使用 Si 或 Sn。合金化合物的例子包括 M_xSi 或 M_xSn 所示的化合物 (M 为除 Si 或 Sn 之外的一种或多种金属元素)。更具体地为 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 等。

而且, 可以使用包含除碳之外的 4B 族元素和一种或多种非金属作为本发明的阳极。该化合物的例子包括 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 、 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnO_x ($0 < x \leq 2$)、 $LiSiO$ 、 $LiSnO$ 等。作为形成上述阳极材料的方法, 例如, 可以使用机械合金化法 (混合化合物材料并在惰性气氛中加热该混合材料的方法)、熔融纺丝法、气体雾化法、水雾化法等。然而, 并不局限于这些方法。此外, 上述阳极材料可以研磨或不研磨。而且, 在本发明的阳极中, 可以混合两种或多种上述材料。

形成电池之后, 锂可以通过电化学作用掺杂电池中的上述材料中, 或者锂也可以在形成电池之后或之前, 通过阴极或除阴极之外的锂源供给而进行电化学掺杂。而且, 合成含锂的材料, 并且在形成电池时, 该合成材料可以包含在阳极中。

除了上述阳极活性物质和粘结剂之外, 阳极还可以包括其他材料。例如, 可以包括碳质材料。作为碳质材料, 可以使用选自下列中的至少一种: 非石墨化碳、人造石墨、天然石墨、热解碳类、焦炭类 (沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等)、石墨类、玻璃碳类、高分子量有机化合物烧结体 (在足以碳化的温度下烧结的酚醛树脂、呋喃树脂等)、活性炭、纤维状碳等。而且, 可以包含对充电和放电无贡献的材料。当用这类材料形成阳极时, 可以添加普通的粘结剂等。

作为电解液, 可以使用电解质盐溶解在非水溶剂中的非水电解质溶液、包括电解质盐的固体电解液、非水溶剂和电解质盐浸透有机高分子的凝胶电解液等。

通过适当地组合有机溶剂和电解液制备非水电解质溶液, 并且可以使用这种电池中使用的任何有机溶剂。例如, 碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二

乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、乙酸酯、丁酸酯、丙酸酯等。

作为固体电解液，可以使用无机固体电解液或固体高分子电解液，只要该电解液具有锂离子传导性。作为无机固体电解液，可以列举氯化锂和碘化锂。固体高分子电解液由电解质盐和高分子化合物制成，且电解质盐溶解在高分子化合物中，作为高分子量化合物，可以单独使用醚基高分子如聚(环氧乙烷)或者包含聚(环氧乙烷)、聚(甲基丙烯酸酯)、丙烯酸的交联物等，也可以通过共聚或分子混合来使用它们。

作为凝胶电解液的基质，可以使用能够吸附需要进行凝胶化的上述非水电解质溶液的各种高分子。例如，可以使用氟基高分子如聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯-六氟丙烯的共聚物，醚基高分子如聚(环氧乙烷)，或包含聚(环氧乙烷)、聚丙烯腈等的交联物。更具体地，出于氧化-还原稳定性方面的考虑，优选氟基高分子。凝胶电解液包含电解质盐以具有离子导电性。作为上述电解液中使用的电解质盐，可以使用这类电池中使用的任何电解质盐。电解质盐的实例包括 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等。

根据目标电池的类型，阴极可以包括金属氧化物、金属硫化物或特定的聚合物作为阴极活性物质。作为阴极活性物质，可以使用主要成分不含锂的金属硫化物或金属氧化物如 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 或 V_2O_5 、由 Li_xMO_2 (其中 M 表示一种或多种过渡金属，x 值取决于电池的充电-放电条件，通常 $0.05 \leq x < 1.10$) 表示的锂复合氧化物。

作为锂复合氧化物的过渡金属 M，优选 Co、Ni、Mn 等。锂复合氧化物的具体例子包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (其中 x 值和 y 值取决于电池的充电-放电条件，并且通常分别为 $0 < x < 1$ ， $0.7 < y < 1.02$)、具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物等。这些锂复合氧化物是能够产生高电压并且具有优异能量密度的阴极活性物质。对于阴极，可以使用包括多种阴极活性物质的混合物。而且，当使用上述阴极活性物质形成阴极时，可以添加增加常用的导电剂和常用的粘结剂。

根据本发明实施方案的二次电池的外形(电池形状)并不局限于特定的类型。根据本发明实施方案的二次电池可以具有各种形状如圆柱形、棱柱形、

硬币形、纽扣形或薄膜形。而且，一个电池系统中存在的所有锂不必都是由阴极或阳极提供的，且在电池系统的电极或整个电池系统的制备步骤中，锂可以通过电化学反应掺杂到阴极或阳极中。而且，根据本发明实施方案的二次电池可以如此设计，以便在充电期间于阳极上沉积轻金属，且阳极的容量可以包括上述轻金属的沉积和溶解容量分量。作为轻金属，优选含 Li 的轻金属。

根据本发明实施方案的二次电池包括阴极，阳极，设置在阴极和阳极之间的隔板，及非水电解液，且在热解物形式的隔板(其可以在下面的条件 1 下通过热解气相色谱分析法(热解 + GC/MS)测量和评价隔板时得到)中，图 1 和 2 所示的总离子色谱图(下文中称之为 TIC)中的(峰 1 的面积)/(峰 2 的面积)的值为 2.05 或更小。换句话说，评价并选择这样的材料用作二次电池中的隔板。

更优选(峰 1 的面积)/(峰 2 的面积)的值为 2.00 或更小，(峰 1 的面积)/(峰 3 的面积)的值为 1.87 或更小，及(峰 3 的面积)/(峰 2 的面积)的值为 1.05 或更小。

在本文中，峰 1 代表图 4 中所示的光谱 A 所代表的 MS 光谱，并且属于化学式 1 所代表的 1-癸烯： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；峰 2 代表图 5 中所示的光谱 B 所代表的 MS 光谱，并且属于化学式 2 所代表的 1-辛烯： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；及峰 3 代表图 6 中所示的光谱 C 所代表的 MS 光谱，并且属于化学式 3 所代表的 1-壬烯： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

对于由 TIC 的上述评价，优选在下述条件下进行测量。

<条件 1>

设备：HP5890/597X GC/MS(X=1, 2, 3)或 HP6890/5973

柱子：HP5MS 或低流出 5%-联苯-95%-二甲基硅氧烷柱子

热解温度和时间：590°C，12 秒

GC 入口温度：250°C

分流比：50:1

GC 初始温度：30°C(保持 2 分钟)

GC 加热速率：20°C/分钟

GC 最终温度：280°C

载气：氦气

流速：2ml/分钟

MS 范围：35~500

如果热解温度太高，就大大的改变了要被测量的隔板材料的质量，由此不能准确地测量该材料，并且如果热分解温度低于足以进行热分解的温度，不能准确地测量材料。因此，优选在适当的温度范围之内进行热分解。在包含聚乙烯作为主要材料的实施例隔板的情况中，优选在 400~750℃ 范围之内进行热分解，更优选在 550~650℃ 范围之内。

其中，作为上述“峰的面积”的定义，在“条件 1”下测量时得到的隔板热解物的总离子色谱图中，对应于每个峰的 MS 光谱 A、B 和 C 为分别属于 1-癸烯、1-辛烯和 1-壬烯的峰 1、2 和 3 的积分。换句话说，如作为实例的图 3 的斜纹阴影面积中所示，在这种情况下，积分定义为丰度几乎表示为 0 的直线(L1)、从每个指定峰和与指定峰相邻的峰之间的最小丰度延伸到底部(L1)的垂直线(L2 和 L3)、和峰值(近似)闭合的面积。

通过这种评价步骤，在包括阳极、阴极和非水电解液的二次电池中，可以在阳极和阴极之间设置隔板，该隔板是在完成电池之前就被准确地评价且选出的。因此，通过使用根据实施例利用评价步骤评价和选出的隔板制备的非水二次电池包括具有优异高温性能的隔板，所以该二次电池具有优异的高温充电-放电循环特性和更高的能量密度。

实施例

下面，将描述根据本发明的评价隔板的步骤的实施例(和对比例)。在这些实施例中，每个二次电池均为硬币形。然而，具有其他形状如圆柱形的二次电池也可以具有同样的结果。

在由热解+GC/MS 代表的条件 1 描述的条件下测量例子中使用的各种隔板材料。主要测量过程为(1)在高温箔上卷绕隔板，(2)将高温隔板放置在石英管中，并且将该石英管放置在热分解器(由日本分析工业有限公司(Japan Analytical Industry Co.Ltd) 制备的 JHP-3)中，(3)通过高频在 590℃ 热分解隔板 12 个秒；以及(4)用 GC/MS 测量热解物。

分析由上述测量得到的 MS 谱。图 7 中示出属于 1-癸烯、1-辛烯和 1-壬烯的峰的积分(峰的面积)之间的关系。

首先, 将活性物质 89.5 重量份的人造石墨和 0.5 重量份的乙炔黑、10 重量份粘结剂聚偏二氟乙烯(PVdF)混合形成阳极混合物。将阳极混合物分在在 N-甲基-2-吡咯烷酮中形成浆料。将浆料涂覆到由铜箔制得的集流体上后, 且晾干之后, 用辊压压制浆料。那时, 除了由铜箔制得的集流体之外阳极的厚度为 150 μm 。将阳极压成直径为 15.5mm 的片状器件。

另一方面, 如下形成阴极。为了获得阴极活性物质 (LiCoO_2), 以 0.5mol:1mol 的比值混合碳酸锂和碳酸钴, 并且在空气中 900 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 5 小时。接下来, 将得到的 91 重量份 LiCoO_2 , 6 重量份导电剂石墨和 3 重量份粘结剂聚偏二氟乙烯(PVdF)混合形成阴极混合物。将阴极混合物分在在 N-甲基-2-吡咯烷酮中形成浆料。将浆料涂覆到由铝箔制得的集流体上后, 且晾干之后, 通过辊压压制浆料。那时, 除了由铝箔制得的集流体之外阴极的厚度为 150 μm 。将阴极压成直径为 15.5mm 的片状器件。

使用的非水电解液是通过将 1.0mol/l 的 LPF_6 溶解在包括 50%体积的碳酸亚乙酯(EC)和 50%体积的碳酸二乙酯的混合溶剂中形成的。

将得到的阴极、得到的阳极和由微孔聚乙烯膜制得的厚度为 25 μm 的隔板 A 按顺序层叠, 并且注入上述非水电解质溶液, 形成直径为 20mm、高 2.5mm 的硬币型电池(未示出)作为对比例 1。用相同的方法形成包括隔板 B 的硬币型电池作为对比例 2。

形成包括隔板 C、D 和 E 的硬币型电池分别作为实施例 1、实施例 2 和实施例 3。

如下评价实施例 1、2 和 3 与对比例 1 和 2 二次电池的循环特性。首先, 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 以 1mA 恒定电流对该电池充电直到电池电压达到 4.2V 之后, 在 4.2V 恒定电压下对该电池充电直到端电流达到 0.05mA, 然后在 1mA 恒定电流下对该电池放电直到端电压达到 2.5V。在同样的充电-放电条件下, 进行 100 次充电-放电循环, 并且在第 1 次循环中放容量为 100 的情况下, 测量第 100 次循环中放容量保持率(%)。结果示于图 8 中。如图 8 中所示, 证实了在包括阳极、阴极隔板和非水电解液的非水二次电池, 在实施例 1、2 和 3 中, 可以得到高温循环放容量保持率为 90%或更大即优异高温循环特性的非水二次电池。另一方面, 在对比例 1 和 2 中的二次电池, 高温循环放容量保持率低于 90%。

接下来, 形成与对比例 1 相同的硬币型电池作为对比例 3, 只是阴极的

总厚度为 150 μm ，并且阳极的总厚度为 80 μm 。当对比例 3 的二次电池充满电后拆开该二次电池，通过视觉检查和 ^7Li 核磁共振光谱法证实了在阳极侧石墨表面上沉积了锂金属。

接下来，通过与对比例 3 相同的方法形成硬币型电池作为对比例 4，只是使用隔板 B。而且，通过与对比例 3 相同的方法形成硬币型电池作为实施例 4、5 和 6，只是分别使用隔板 C、D 和 E。

如下评价实施例 4 到 6 和对比例 3 和 4 的电池的循环特性。在 45 $^{\circ}\text{C}$ 以 1mA 恒定电流充电直到每个电池电压达到 4.2V 之后，在 4.2V 恒定电压下对该电池充电直到端电流达到 0.05mA，然后在 1mA 恒定电流下对该电池放电直到端电压达到 2.5V。在同样的充电-放电条件下，进行 100 次充电-放电循环，并且在第 1 次循环中放容量为 100 的情况下，测量第 100 次循环中放电容量保持率(%)。结果，如图 9 中所示，证实了在实施例 4、5 和 6 中，可以获得高温循环放电容量保持率为 85%或更多即优异高温循环特性的非水二次电池。另一方面，在对比例 3 和 4 的二次电池中，高温循环放电容量保持率低于 85%。

接下来，下面将描述使用能够与锂形成合金的金属作为阳极活性物质的实施例。

首先，如下形成阳极。将含有 45g Sn 粉末和 55g Cu 粉末的混合物放入石英盘并在氩气气氛中 1000 $^{\circ}\text{C}$ 加热，然后静置混合物冷却至室温。在氩气气氛中用球磨机研磨得到的块状物以得到粉末。用 Horiba 制备的激光衍射粒径分布分析仪测量得到的粉末，平均粒径为大约 10 μm 。然后，将 54.5 重量份 Cu-Sn 粉末、0.5 重量份乙炔黑、35 重量份石墨和 10 重量份粘结剂聚偏二氟乙烯(PVdF)混合形成混合物，并且将该混合物分散在溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮中形成浆料。将该浆料涂覆在由铜箔制得的集流体上，且晾干之后，用辊压制该浆料，并且将该集流体压成直径为 15.5mm 的片状器件。

如实施例 1 的情况形成阴极，并且使用与实施例中相同的非水电解液。将得到的阴极、得到的阳极和由微孔聚乙烯制得的厚度为 25 μm 的隔板 A 按顺序层叠，并且注入与实施例中相同的电解液溶液形成直径为 20mm、高为 2.5mm 的硬币型电池作为对比例 5。通过与对比例 5 相同的方法形成硬币型电池作为对比例 6，只是使用隔板 B。而且，通过与对比例 5 相同的方法形成硬币型电池作为实施例 7、8 和 9，只是分别使用隔板 C、D 和 E。

如下评价实施例 7 到 9 和对比例 5 和 6 二次电池的循环特性。在 45°C 以 1mA 恒定电流充电直到每个电池电压达到 4.2V 之后，在 4.2V 恒定电压下对该电池充电直到端电流达到 0.05mA，然后在 1mA 恒定电流下对该电池放电直到端电压达到 2.5V。在同样的充电-放电条件下，进行 100 次充电-放电循环，并且在第 1 次循环中放容量为 100 的情况下，测量第 100 次循环中放容量保持率(%)。结果，如图 10 中所示，证实了在实施例 7 到 9 中，在包括阳极、阴极和非水电解液的非水二次电池中，可以获得高温循环放容量保持率为 85%或更多即优异高温循环特性的非水二次电池。另一方面，在对比例 5 和 6 的二次电池中，高温循环放容量保持率低于 85%。

如实施例和对比例中所示，证实了在根据本发明包括评价隔板步骤的制备方法中和根据本发明的二次电池中，在包括阳极、阴极和非水电解液的非水二次电池中，在完成二次电池之前准确地评价且选出的隔板可以放置在阴极和阳极之间。而且，证实了当隔板包括在二次电池中时，通过使用由评价隔板步骤评价且选出的隔板而制备的非水二次电池可以显示出优异高温循环特性的隔板，所以该二次电池具有优异高温充电-放电循环特性和更高的能量密度。

例如，本发明可以用于制备二次电池的方法，其中该方法包括评价二次电池如包括能够嵌入和脱出锂的阳极、阴极和设置在阴极和阳极之间的隔板以及非水电解液的非水二次电池中使用的隔板，和二次电池。

根据上述教导本发明的明显的许多改动和变化是可能的。因此可以理解，在附带的权利要求的范围中，本发明除了如具体描述的之外可以用于实践。

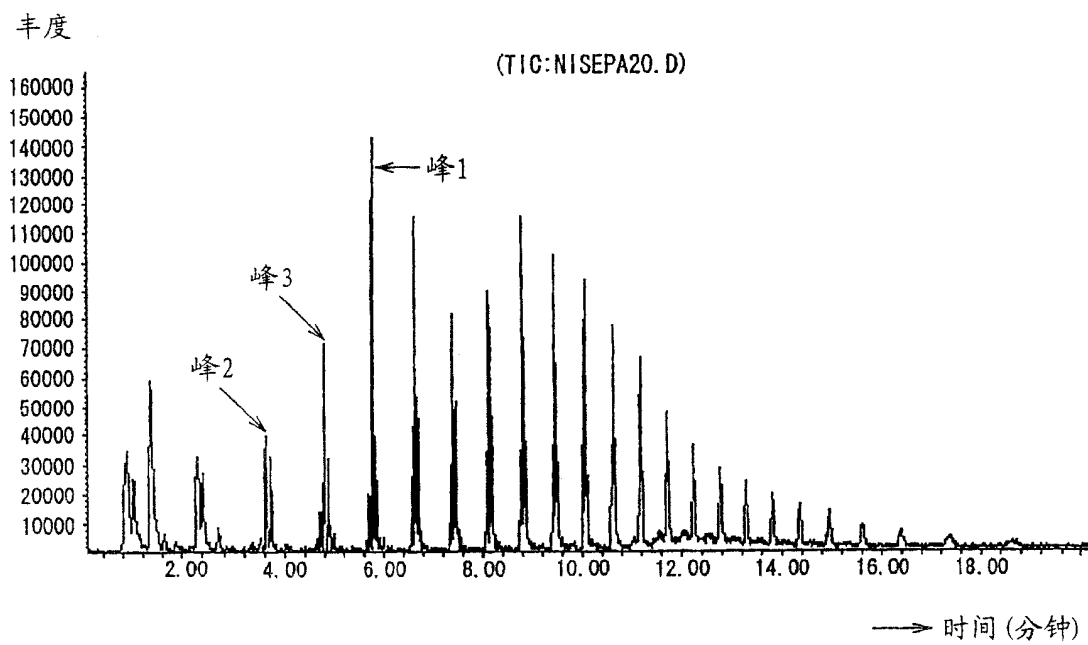


图 1

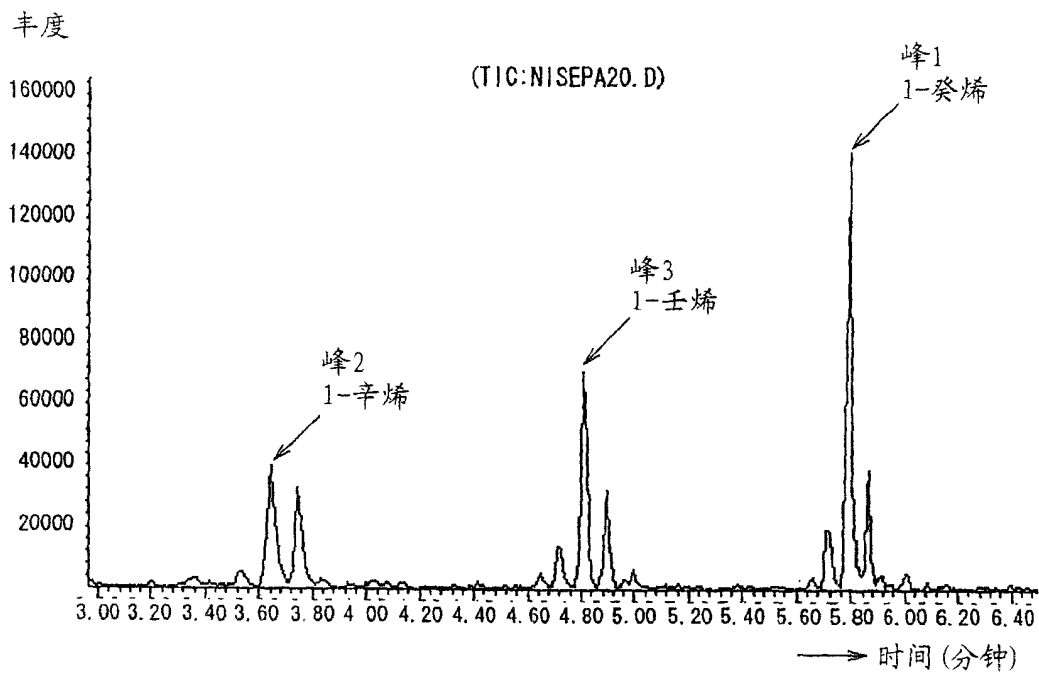


图 2

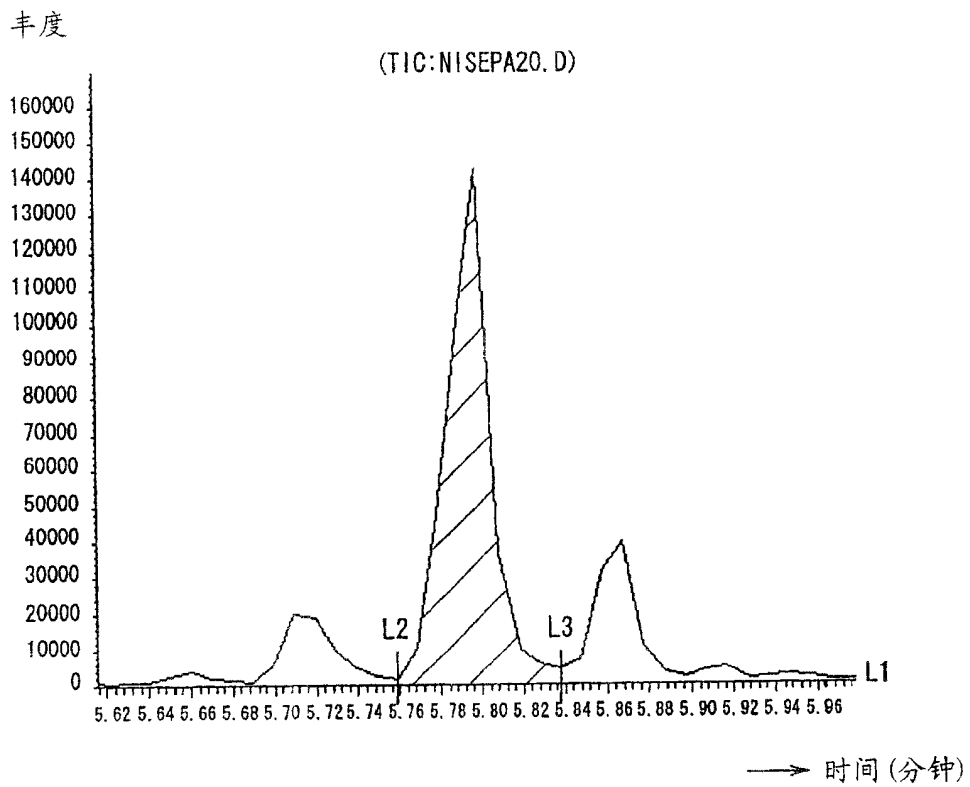


图 3

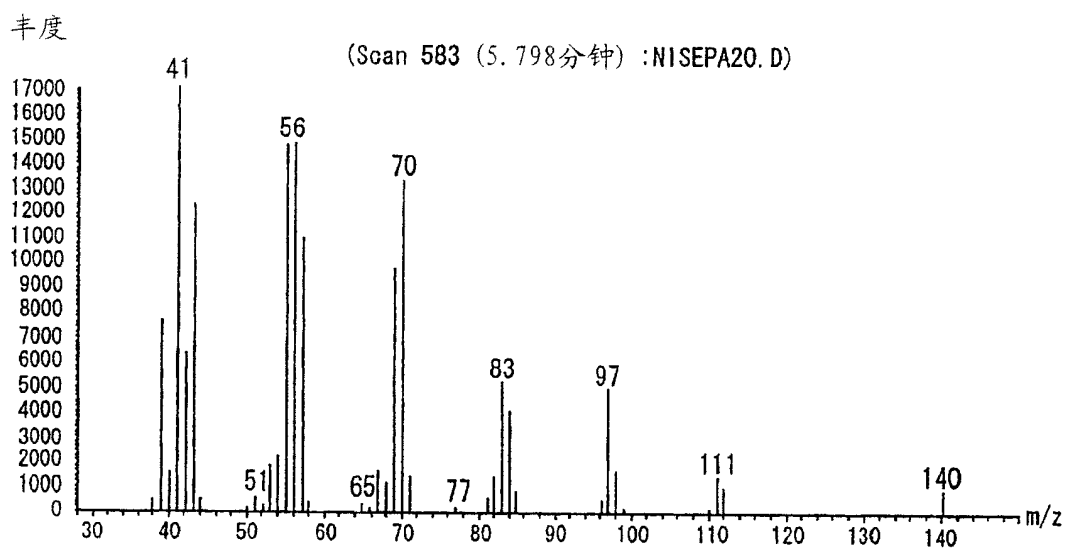


图 4

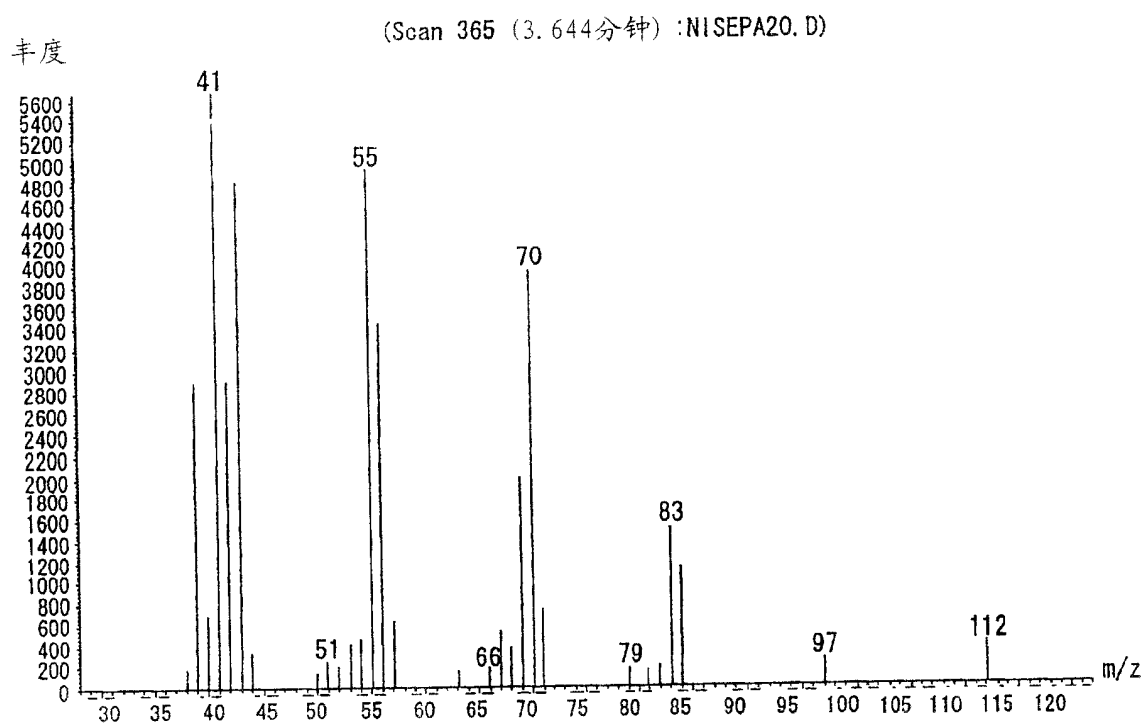


图 5

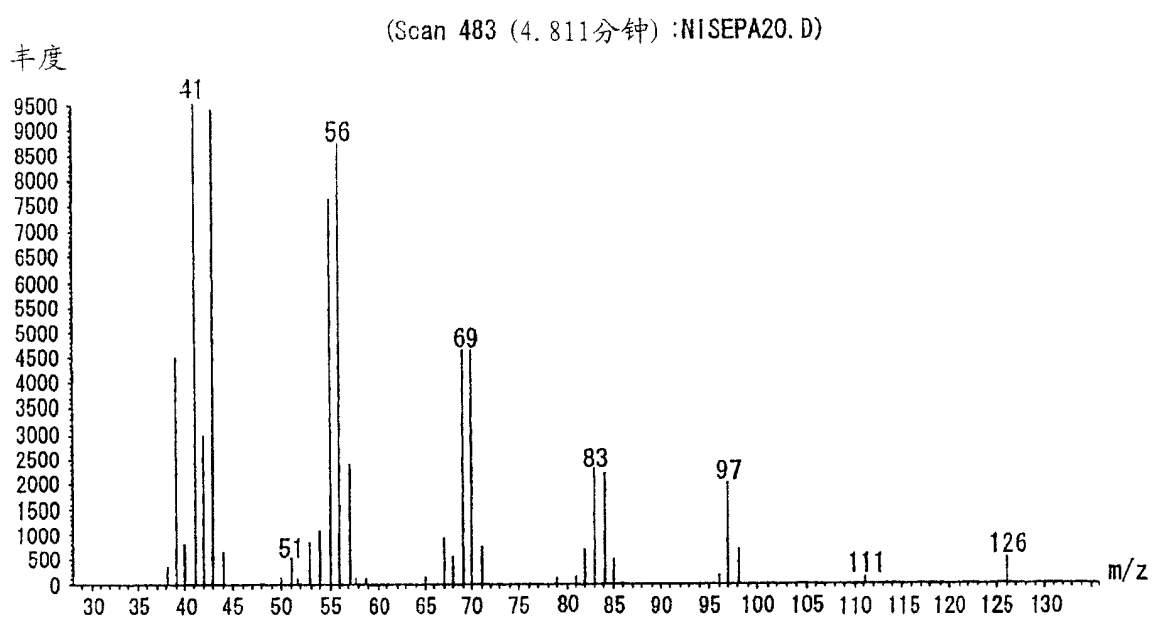


图 6

各热解物之峰面积比

	峰1/峰3 (1-癸烯)/(1-壬烯)	峰3/峰2 (1-壬烯)/(1-辛烯)	峰1/峰2 (1-癸烯)/(1-辛烯)
隔板 A	1.90	1.08	2.05
隔板 B	1.88	1.11	2.08
隔板 C	1.87	1.00	1.87
隔板 D	1.75	0.99	1.75
隔板 E	1.77	1.03	1.82

图 7

	对比例1	对比例2	实施例1	实施例2	实施例3
高温循环放电容量保持率(%)	88	87	96	95	93

图 8

	对比例3	对比例4	实施例4	实施例5	实施例6
高温循环放电容量保持率(%)	83	81	90	92	88

图 9

	对比例5	对比例6	实施例7	实施例8	实施例9
高温循环放电容量保持率(%)	80	82	90	88	87

图 10