



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201801375 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105130138

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. : *H01M2/16 (2006.01)*

(30)優先權：2016/06/16 日本

2016-119840

(71)申請人：希愛化成股份有限公司 (日本) C.I. KASEI COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：高柳彰宏 TAKAYANAGI, AKIHIRO (JP)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

電池用分隔件的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING SEPARATOR FOR USE IN CELL

(57)摘要

本發明提供一種電池用分隔件的製造方法，係作為細孔在 120 ~ 140°C 左右會閉塞且即使在 150°C 以上依然可以維持薄膜形狀之電池用分隔件的製造方法，且係用以製造具備聚乙烯系多孔質薄膜的電池用分隔件之方法，而該聚乙烯系多孔質薄膜含有聚乙烯且形成有複數個細孔；該方法具有：對前述聚乙烯系多孔質薄膜，在滿足下述條件(1)的情況下實施電子束照射之電子束照射步驟。條件(1)：照射到前述聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其加速電壓 P (kV)與劑量 Q (kGy)的乘積超過 10,000 而在 25,000 以下。

As a process for producing a separator for use in a cell which is capable of maintaining a film form even at a temperature not less than 150°C by closing pores at a temperature ranging approximately from 120 to 140°C, provided is a process for producing a separator for use in a cell, including polyethylene and polyethylene base porous film, the process including the step of irradiating electron beam to the polyethylene base porous film so as to satisfy the following condition (1): Condition (1): the product of the acceleration voltage P(kV) and the radiation dosage Q(kGy) of the electron beam to be irradiated to the polyethylene base porous film is over 10000 and not higher than 25000.

201801375
申請案號：105130138申請日：
IPC分類： 105/09/19

H01M 2/16 (2006.01)

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

電池用分隔件的製造方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING SEPARATOR FOR USE IN CELL

【中文】

本發明提供一種電池用分隔件的製造方法，係作為細孔在 120~140°C 左右會閉塞且即使在 150°C 以上依然可以維持薄膜形狀之電池用分隔件的製造方法，且係用以製造具備聚乙烯系多孔質薄膜的電池用分隔件之方法，而該聚乙烯系多孔質薄膜含有聚乙烯且形成有複數個細孔；該方法具有：對前述聚乙烯系多孔質薄膜，在滿足下述條件(1)的情況下實施電子束照射之電子束照射步驟。條件(1)：照射到前述聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其加速電壓 P (kV)與劑量 Q (kGy)的乘積超過 10,000 而在 25,000 以下。

【英文】

As a process for producing a separator for use in a cell which is capable of maintaining a film form even at a temperature not less than 150°C by closing pores at a temperature ranging approximately from 120 to 140°C, provided is a process for producing a separator for use in a cell, including polyethylene and polyethylene base porous film, the process including the step of irradiating electron beam to the polyethylene base porous film so as to satisfy the following condition (1):

Condition (1): the product of the acceleration voltage P(kV) and the radiation dosage Q(kGy) of the electron beam to be irradiated to the polyethylene base porous film is over 10000 and not higher than 25000.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電池用分隔件的製造方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING SEPARATOR FOR
USE IN CELL

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明涉及電池用分隔件的製造方法。

本申請案基於2016年6月16日在日本提申之特願
2016-119840号主張優先權，並在此援用其內容。

【先前技術】

【0002】發明背景

鋰離子二次電池等之非水系二次電池因能量密度高而被廣泛地應用。在二次電池中，係採用例如，使聚乙烯和聚丙烯等之聚烯烴薄膜延伸擴張而發生多孔質化的多孔質薄膜，作為構成正極與負極之隔壁的電池用分隔件(例如，專利文獻1)。

【0003】為了防止電池溫度過度上昇時出現的熱失控，二次電池具有關機功能是很重要的。採用聚乙烯系多孔質薄膜的電池用分隔件已知是具有關機功能的。亦即，聚乙烯如果因為電池溫度上昇而開始熔融，多孔質薄膜的細孔就會阻塞且電池反應停止。關機溫度與形成多孔質薄膜的樹脂的融點相關，在聚乙烯系多孔質薄膜的情形下是低於120℃的。多數的二次電池在140～150℃發生熱失控

的可能性會提高，如果使用聚乙烯系多孔質薄膜則可以抑制電池的熱失控。但是，關機溫度如果低於 120°C ，就有比熱失控可能性提高的溫度低太多的問題。此外，假設已達到熱失控，電池用分隔件發生熔融關機，熱失控也有加速進行之虞。因此，熔融關機溫度要求要達到 150°C 以上。

【0004】另一方面，在使用聚丙烯系多孔質薄膜的電池用分隔件中，雖確保了 150°C 以上之熔融關機溫度。但是，關機溫度卻在 160°C 左右。因此，只用聚丙烯系多孔質薄膜時，在 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ 達到熱失控之可能性高的二次電池，多數並無法充分地抑制熱失控。為了確實地防止熱失控，必須在二次電池中另外安裝關機系統。

[先前技術文獻]

專利文獻

【0005】[專利文獻1]特開2016-72150号公報

【發明內容】

【0006】發明概要

[發明欲解決的技術課題]

使用聚乙烯系多孔質薄膜，如果能得到細孔在 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 左右會閉塞，且即使在 150°C 以上依然可以維持薄膜形狀之電池用分隔件，就抑制熱失控同時在比較高溫下電池依然發揮功能的點而言是有利的。

【0007】本發明的目的即是要提供一種細孔在 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 左右會閉塞，且即使在 150°C 以上依然可以維持薄

膜形狀之電池用分隔件的製造方法。

【0008】解決技術課題的手段

本發明之電池用分隔件的製造方法具有以下的構成。

[1] 一種電池用分隔件的製造方法，係用以製造具備聚乙烯系多孔質薄膜的電池用分隔件之方法，該聚乙烯系多孔質薄膜含有聚乙烯且形成有複數個細孔；該方法具有：對前述聚乙烯系多孔質薄膜，在滿足下述條件(1)的情況下實施電子束照射之電子束照射步驟。

條件(1)：照射到前述聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其加速電壓 P (kV)與劑量 Q (kGy)的乘積超過10,000而在25,000。

[2] 記載於[1]中之電池用分隔件的製造方法，其中前述電子束照射進一步滿足條件(2)。

條件(2)：照射到前述聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其劑量 Q 超過50kGy。

[3] 記載於[1]或[2]中之電池用分隔件的製造方法，其中前述聚乙烯系多孔質薄膜的厚度為10～50 μm 。

[4] 記載於[1]～[3]之任一項的電池用分隔件的製造方法，其中前述加速電壓 P 在 $h \times d$ (kV)以上且在300 kV以下(但是 h 為前述聚乙烯系多孔質薄膜的厚度(μm)、 d 為前述聚乙烯系多孔質薄膜的密度(g/cm^3))。

【0009】發明的效果

依據本發明之電池用分隔件的製造方法，能夠獲得

細孔在120～140℃左右會閉塞，且即使在150℃以上依然可以維持薄膜形狀之電池用分隔件。

【實施方式】

【0010】實施發明的態樣

本發明之電池用分隔件的製造方法是一種用以製造具備聚乙烯系多孔質薄膜的電池用分隔件的方法，該聚乙烯系多孔質薄膜含有聚乙烯且形成有複數個細孔。在本發明中所獲得之電池用分隔件，可以合適地使用在鋰離子二次電池等之非水系二次電池中。

【0011】本發明之電池用分隔件的製造方法可以舉例如，具有下述之成形步驟、多孔質化步驟及電子束照射步驟的方法。

成形步驟：使含有聚乙烯的樹脂組成物成形為薄膜狀以獲得聚乙烯系薄膜的步驟。

多孔質化步驟：使前述聚乙烯系薄膜多孔質化以獲得聚乙烯系多孔質薄膜的步驟。

電子束照射步驟：對聚乙烯系多孔質薄膜，在滿足後述之條件(1)的情況下實施電子束照射的步驟。

【0012】(成形步驟)

在成形步驟中，使含有聚乙烯之樹脂組成物成形為薄膜狀而獲得聚乙烯系薄膜。成形方法可以採用公知的方法。可舉例如，利用T型模具的熔融押出成形法、膨脹法等。

【0013】聚乙烯可以是乙烯的同元聚合物。也可以

是乙烯與 α -烯烴(但是，乙烯除外)的共聚物。

α -烯烴可以舉例如，碳數4～8的 α -烯烴。以丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯為佳。

【0014】聚乙 烯 可 以 舉 例 如 ， 低 密 度 聚 乙 烯 (LDPE)、直 鏈 狀 聚 乙 烯 (LLDPE)、高 密 度 聚 乙 烯 (HDPE)等。聚乙 烯 可 以 單 獨 用 1 種，也 可 以 併 用 2 種 以 上。從耐熱性及成形性的觀點，聚乙 烯 以 LLDPE 為佳。另外，就具有優越的薄膜強度及延伸性的觀點，也可以將 LLDPE 與，LDPE 及 HDPE 之任一者或兩者混合。

【0015】聚乙 烯 的 密 度 以 $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 為 宜， $0.91 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ 更 為 合 適。密 度 如 果 在 下 限 值 以 上，就 容 易 形 成 多 孔 質 化。另 一 方 面，密 度 如 果 在 上 限 值 以 下，就 有 優 越 的 成 形 性。

此外，聚乙 烯 的 密 度 是 依 據 JIS K 6922-1:1997 (ISO 1872-1:1993) 進 行 測 定 而 得 的 數 值。

【0016】聚乙 烯 的 熔 體 流 重 速 率 (MFR) 以 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/10 分}$ 為 佳， $1.5 \sim 4.0 \text{ g/10 分}$ 更 合 適。MFR 如 果 在 下 限 值 以 上，就 不 容 易 發 生 膠 化。另 一 方 面，MFR 如 果 在 上 限 值 以 下，就 容 易 獲 得 強 度 高 的 薄 膜。

另外，聚乙 烯 的 MFR 是 依 據 JIS K 6922-1:1997 (ISO 1872-1:1993)，在 溫 度： 190°C ，荷 重： 21.18N 的 條 件 下 測 定 出 的 數 值。

【0017】樹 脂 組 成 物 中 亦 可 混 合 添 加 劑。例 如，多 孔 質 化 步 驟 中 利 用 延 伸 使 薄 膜 多 孔 質 化 時，在 促 進 多 孔 質

化的目的下，宜混合無機填料和結晶成核劑。

【0018】因樹脂組成物含有無機填料，空隙(孔)會透過延伸處理而出現在填料周圍，藉而促進多孔質化。

無機填料可以舉例如，碳酸鈣、碳酸鎂等之碳酸鹽；硫酸鎂、硫酸鋇等之硫酸鹽；氧化鋅、氧化鈦、氧化鎂等之金屬氧化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂等之金屬氫氧化物等。另外，也可以使用滑石、二氧化矽、石粉、沸石、氧化鋁等。其中，作為無機填料又以碳酸鈣為佳。使用碳酸鈣時，碳酸鈣也可以在製作薄膜後以融解洗淨除去。

無機填料可以單獨使用1種，也可以併用2種以上。

【0019】樹脂組成物含有無機填料時，相對於聚乙烯100質量份，無機填料的含有量以30～250質量份為佳，較佳為50～150質量份。

【0020】透過樹脂組成物含有結晶成核劑的處理，在薄膜中的聚乙烯形成結晶核，延伸時容易形成細孔。

結晶成核劑可以舉例如，脂肪族醯胺化合物、三聚氰胺系化合物、苯膦酸金屬鹽、胺基酸、多胜肽等之有機系結晶成核劑，和，碳黑等之無機系結晶成核劑。結晶成核劑可以單獨使用1種，也可以併用2種以上。

【0021】樹脂組成物含有結晶成核劑時，相對於聚乙烯100質量份，結晶成核劑的含有量以0.01～0.3質量份為佳，較佳為0.02～0.1質量份。

【0022】在電子束照射步驟中以促進聚乙烯的交聯為目的之下，樹脂組成物中亦可混合交聯助劑。交聯助劑

可以舉例如，三烯丙基異三聚氰酸酯 (triallyl isocyanurate)、三烯丙基三聚氰酸酯 (triallyl cyanurate)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (trimethylolpropane trimethacrylate)等。交聯助劑可以單獨使用1種，也可以併用2種以上。

【0023】樹脂組成物含有交聯助劑時，相對於聚乙烯100質量份，交聯助劑的含有量以0.1～3.0質量份為佳，較佳為0.3～1.5質量份。

【0024】另外，樹脂組成物中亦可混合氧化防止劑、熱安定劑、抗結塊劑、抗靜電劑、潤滑劑、發泡劑等。

【0025】(多孔質化步驟)

在多孔質化步驟中，使聚乙烯系薄膜多孔質化以獲得聚乙烯系多孔質薄膜。多孔質化的方法可以採用公知的方法。可以舉例如，延伸法、萃取法，化學處理法(氧化還原劑處理、鹼處理、酸處理等)、發泡法，或者這些方法的組合方法等。其中又以延伸法為佳。

【0026】延伸法的情形，可以是單軸延伸，也可以是雙軸延伸。雙軸延伸可以是逐次雙軸延伸(successive biaxial drawing)，也可以是同時雙軸延伸。

【0027】從易於獲得充分地多孔質化之聚乙烯系多孔質薄膜的需求來看，延伸溫度以70～120℃為佳，較佳為80～110℃。

【0028】從易於獲得充分地多孔質化之聚乙烯系多

孔質薄膜的需求來看，延伸倍率以1.2～10.0倍為佳，較佳為1.5～8.0。實施逐次雙軸延伸時，延伸溫度及延伸倍率可以相同，也可以不一樣。

【0029】(電子束照射步驟)

在電子束照射步驟中，對聚乙烯系多孔質薄膜，在滿足下述條件(1)的情況下實施電子束照射。藉此，聚乙烯系多孔質薄膜中的聚乙烯形成交聯，關機溫度上昇到120～140℃左右。

條件(1)：照射到聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其加速電壓P (kV)與劑量Q (kGy)的乘積超過10,000而在25,000以下。

【0030】條件(1)中，電子束的加速電壓P是由電子束照射裝置產生的加速電壓，在聚乙烯系多孔質薄膜的表面上之電子束的加速電壓隨著照射裝置的規格而不同。因此，必須按電子束照射裝置的規格調節加速電壓。

條件(1)之加速電壓P與劑量Q的乘積超過10,000而在25,000以下。前述乘積如果在前述範圍內，就可以得到關機溫度在120～140℃左右，而且即使到了150℃以上也不會熔融的電池用分隔件。

【0031】條件(1)之加速電壓P在 $h \times d$ (kV)以上且宜在300 kV以下(但是h為聚乙烯系多孔質薄膜的厚度(μm)、d為聚乙烯系多孔質薄膜的密度(g/cm³))。電子束的加速電壓P如果在下限值以上，所照射的電子束就易於達到薄膜的相反面，在薄膜的厚度方向容易全面地形成交

聯。

【0032】電子束照射步驟中之電子束照射，除條件(1)之外，宜進一步滿足條件(2)。

條件(2)：照射到聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其劑量 Q 超過50 kGy。

【0033】條件(2)的劑量 Q 超過50 kGy，在滿足條件(1)的範圍內，以100 kGy以上為佳，100～150 kGy更佳。藉此，可以得到關機溫度在120～140℃左右，而且即使到了150℃以上也不會熔融的電池用分隔件。

【0034】在本發明中製造的聚乙烯系多孔質薄膜，其厚度宜為10～50 μm ，且以15～35 μm 為佳。厚度如果在下限值以上，就容易確保足夠的薄膜強度。另一方面，厚度如果在上限值以下，使用於鋰離子二次電池時，就容易確保 Li^+ 的透過性。而且在成本面上也是有利的。

【0035】依據以上所說明之本發明的製造方法，實施滿足條件(1)的電子束照射，藉以使聚乙烯形成交聯。因此，可以獲得細孔在120～140℃左右閉塞，且即使到了150℃以上依然可以維持薄膜形狀的電池用分隔件。

【0036】此外，本發明之製造方法並不限於前述的方法。例如，也可以採用將聚乙烯系多孔質薄膜，和，聚丙烯系多孔質薄膜、多孔質基材和機能層等進行積層以作為電池用分隔件的方法等。

【0037】實施例

以下，雖藉實施例以詳細說明本發明，惟本發明並

不受以下的記載所限制。

[原料]

所使用的原料示於以下。

PE-1：直鏈狀聚乙烯(LLDPE)，製品名「DOWLEX 2035G」，陶氏化學公司製，密度： 0.919 g/cm^3 ，MFR：6.0 g/10分。

【0038】[製造例1]

將聚乙烯PE-1與碳酸鈣以質量比50：50混合而成之樹脂組成物，用具有T型模具的押出機在 180°C 的溫度下進行押出成形而得到聚乙烯系薄膜。接著，將該聚乙烯系薄膜，在 90°C 於TD方向延伸8.0倍，在 100°C 於MD方向延伸1.5倍。

【0039】[例1]

對以製造例1製得之聚乙烯系薄膜，用電子束照射裝置(製品名「Curetron」，日本新高壓工程株式會社(NHV，Corporation)製)，以電子束之加速電壓P為150 kV，劑量Q為10 kGy，使其等之乘積成為150地實施電子束照射，獲得電池用分隔件。另外，將劑量Q變更為50、70、100、150、200 kGy以外，同樣地進行處理以製得電池用分隔件。

此外，將電子束之加速電壓P分別變更成200 kV和300 kV，並與150 kV的情形同樣地，在劑量Q為10 kGy、50 kGy、70 kGy、100 kGy、150 kGy、200 kGy的各條件下實施電子束照射以製得電池用分隔件。

【0040】[關機溫度的評價]

取代組裝電池再測定關機溫度的方式，用以下的方法從測定到的透氣抵抗度求出關機溫度。

具體地說，將各電池用分隔件以烤箱在100℃加熱30分鐘後，用王研式透氣抵抗度計EGO-1T（旭精工公司製），依據JIS P8117測定透氣抵抗度。另外，針對將加熱溫度變更為110℃、120℃、130℃、140℃、150℃的情形，以及未實施加熱處理的情形，也都同樣地測定透氣抵抗度。以透氣抵抗度超過1000 sec/100 mL的溫度作為關機溫度。

結果示於表1。此外，「M.D.」意指電池用分隔件熔融而未保有薄膜形狀。

【0041】[熔融溫度的評價]

關機溫度的評價程序中，從烤箱取出之電池用分隔件明顯未保有薄膜形狀的狀態的溫度當中，將最低的溫度當作熔融溫度。

【0042】表1

電子束照射條件			透氣抵抗度 [sec/100mL]							關機 溫度 [°C]	熔融 溫度 [°C]	
加速電壓P [kV]	劑量Q [kGy]	P X Q	加熱處理溫度					140°C	150°C			
			加熱處理 無	100°C	110°C	120°C	130°C					
-	-	-	100	98	M.D.	M.D.	M.D.	M.D.	M.D.	-	110	-
	10	1500	113	115	127	M.D.	M.D.	M.D.	M.D.	-	120	-
	50	7500	99	102	125	1000<	M.D.	M.D.	M.D.	120	130	-
	70	10500	104	105	120	1000<	1000<	1000<	1000<	120	150<	-
	100	15000	102	104	115	1000<	1000<	1000<	1000<	120	150<	-
	150	22500	104	106	110	1000<	1000<	1000<	1000<	140	150<	-
	200	30000	111	114	115	166	213	515	1000<	150	150<	-
200	10	2000	113	115	127	M.D.	M.D.	M.D.	M.D.	-	120	-
	50	10000	99	102	125	1000<	M.D.	M.D.	M.D.	120	130	-
	70	14000	104	105	120	1000<	1000<	1000<	1000<	120	150<	-
	100	20000	102	104	115	1000<	1000<	1000<	1000<	140	150<	-
	150	30000	104	106	110	288	490	685	1000<	150	150<	-
	200	40000	1000<	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	3000	113	115	127	M.D.	M.D.	M.D.	M.D.	-	120	-
300	50	15000	99	102	125	1000<	1000<	1000<	1000<	120	150<	-
	70	21000	104	105	120	1000<	1000<	1000<	1000<	120	150<	-
	100	30000	102	104	115	355	620	590	1000<	150	150<	-
	150	45000	1000<	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	200	60000	1000<	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0043】如表1所示，在電子束之加速電壓P與劑量Q的乘積超過10,000且在25,000以下(條件(1))的情況下，獲得關機溫度為120～140℃，熔融溫度為150℃以上之電池用分隔件。

【0044】產業上之利用可能性

本發明之電池用分隔件的製造方法可以應用於細孔在120～140℃左右閉塞，且即使在150℃以上依然可以維持薄膜形狀之電池用分隔件的製造。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種電池用分隔件之製造方法，係用以製造具備聚乙烯系多孔質薄膜的電池用分隔件之方法，該聚乙烯系多孔質薄膜含有聚乙烯且形成有複數個細孔；該方法具有：

對前述聚乙烯系多孔質薄膜，在滿足下述條件(1)的狀態下實施電子束照射之電子束照射步驟；

條件(1)：照射到前述聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其加速電壓 P (kV)與劑量 Q (kGy)的乘積超過10,000而在25,000以下。

【第2項】 如請求項1之電池用分隔件的製造方法，其中前述電子束照射進一步滿足條件(2)；

條件(2)：照射到前述聚乙烯系多孔質薄膜的電子束，其劑量 Q 超過50 kGy。

【第3項】 如請求項1或2之電池用分隔件的製造方法，其中前述聚乙烯系多孔質薄膜的厚度為10～50 μm 。

【第4項】 如請求項1～3之任一項的電池用分隔件的製造方法，其中前述加速電壓 P 在 $h \times d$ (kV)以上且在300 kV以下(但是 h 為前述聚乙烯系多孔質薄膜的厚度(μm)、 d 為前述聚乙烯系多孔質薄膜的密度(g/cm^3))。