

一种锂电池用微多孔隔膜及其制备方法

技术领域

5 本发明涉及锂离子电池技术领域，具体涉及一种锂电池用微多孔隔膜及其制备方法。

背景技术

聚烯烃制微多孔膜广泛用作在各种物质的分离、选择透过中使用的分离膜、以及隔离材料等。例如聚烯烃制微多孔膜被用作精密过滤膜、
10 燃料电池用分隔件、电容器用分隔件、为了表现新的功能而在孔中填充功能材料的功能膜的母材、电池用分隔件等。这些用途之中，聚烯烃制微多孔膜尤其适合用作在笔记本电脑、便携电话、数码相机等中广泛使用的锂离子电池用的分隔件。作为其理由可以列举聚烯烃制微多孔膜具有优异的膜机械强度、闭孔性。

15 另外，对锂电池用微多孔隔膜而言，还要求具有良好的厚度方向上的回弹性能，由此保障电池在受到厚度方向的冲击时，微多孔膜厚度方向发生更小的形变且当冲击力撤去后可以更快速地回复，从而保证了电池的安全性能。

现有技术虽然关注了压缩形变率，但仍需要在厚度方向回弹速率快的隔膜。特别是，仍需要在厚度方向回弹速率快、压缩形变率小、回弹
20 量大的隔膜。

发明内容

本发明通过控制聚烯烃树脂中高分子量链段的占比，可获得厚度方向上回弹速率快的锂离子电池隔膜。另外，本发明的隔膜还具有小的压缩形变率和大的回弹量。

5 本发明还发现，通过控制隔膜制造过程中挤出步骤的参数，有助于控制隔膜的抗压缩性能。

本发明第一方面提供一种锂电池用微多孔隔膜，其包含聚烯烃树脂，所述微多孔隔膜的熔融指数为 0.04-3 g/10min，优选 0.08-0.4 g/10min，在所述微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分数量占比为 5-8 mol%，优选 5-7 mol%，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度
10 大于等于 $2 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ，优选大于等于 $3 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $5 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $7 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $8 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、最优选大于等于 $10 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ；

所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度由以下公式计算得到：

$$V = (D2-D1)/(T2-T1)$$

式中，V——回弹速度，以 $\mu\text{m/s}$ 计，

15 D2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的厚度，以 μm 计，

D1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的厚度，以 μm 计，

T2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的时间，以 s 计，

T1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的时间，以 s 计，

测试条件：将微多孔隔膜在厚度方向上施加 500 mN 的加载力，恒力
20 保持 300 s 之后，以 30 mN/min 的速率降低力值。

优选地，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分数量占比为 0-1 mol%，优选 0.5-1 mol%。

优选地，所述微多孔隔膜满足以下一种或多种的组合：

- a、在所述测试条件下测量时，所述微多孔隔膜在厚度方向上的压缩形变率小于等于 2.5%，优选小于等于 1.8%，更优选小于等于 1.5%，最优选小于等于 1%；
- 5 b、所述测试条件下测量时，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹恢复率大于等于 0.5%，优选大于等于 1%、大于等于 1.5%、大于等于 2%，最优选大于等于 3%；

其中，

- 压缩形变率=（原始厚度-压缩形变至最低点的厚度）/原始厚度*100%，
- 10 回弹形变率=（原始厚度-压力值降至 30 mN 时的厚度）/原始厚度*100%，
- 回弹恢复率=|压缩形变率-回弹形变率|。

优选地，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-5 之间，优选在 3.5-4.5 之间。

- 优选地，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃
- 15 链段组分数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。

优选地，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分数量占比为 0-2 mol%，优选 1-1.5 mol%。

优选地，所述微多孔隔膜为由湿法工艺制备的隔膜。

- 优选地，所述聚烯烃树脂选自聚乙烯（包括例如 LDPE、LLDPE、HDPE、
- 20 UHDPE）、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物。

优选地，所述微多孔隔膜的孔径为 25-50 nm，优选 30-45 nm，所述微多孔隔膜的厚度为 1-30 μm，优选 4-12 μm。

本发明第二方面提供一种锂电池用微多孔隔膜的制备方法，包括以下步骤：

- (a) 将包含聚烯烃树脂和增塑剂的混合物进行熔融混炼，形成熔体；
- (b) 将步骤(a)中获得熔体挤出并固化成厚片；
- 5 (c) 将所得到的厚片在纵向方向（MD 方向）上和垂直于纵向方向的横向方向（TD 方向）上进行拉伸，获得拉伸体；
- (d) 从所述拉伸体中除去所述增塑剂，获得隔膜前体；
- (e) 将所述隔膜前体进行热定型，获得所述锂电池用微多孔隔膜；

其中，所述聚烯烃树脂的熔融指数为 0.01-3 g/10min，优选 0.05-0.3
10 g/10min，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分
的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。

优选地，步骤(a)中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且
900 万以下的聚烯烃链段组分数量占比为 0-2 mol%，优选 1-1.5 mol%。

优选地，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下
15 的聚烯烃链段组分数量占比为 0-1 mol%，优选 0.5-1 mol%。

优选地，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-5，优选 3.5-4.5。

优选地，在所述微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃
链段组分数量占比为 5-8 mol%，优选 5-7 mol%。

优选地，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度大于等于 $2 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ，
20 优选大于等于 $3 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $5 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $7 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、
大于等于 $8 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、最优选大于等于 $10 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ；

其中，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度由以下公式计算得到：

$$V = (D2-D1)/(T2-T1)$$

式中，V——回弹速度，以 $\mu\text{m/s}$ 计，

D2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的厚度，以 μm 计，

D1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的厚度，以 μm 计，

5 T2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的时间，以 s 计，

T1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的时间，以 s 计，

测试条件：将微多孔隔膜在厚度方向上施加 500 mN 的加载力，恒力保持 300 s 之后，以 30 mN/min 的速率降低力值。

优选地，步骤(a)中所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比在 15: 85 至
10 35: 65 之间，优选 18: 82 至 23: 77 之间。

优选地，在步骤(a)中使用挤出机进行熔融混炼，所述挤出机的参数包括：挤出机温度 150-260°C，挤出机螺杆速度 60-125 r/min。

优选地，在步骤(b)中，将所述混合物通过模头模唇挤出并附在流延辊上冷却固化形成厚片，模唇开度为 a，厚片厚度为 h，定义胀大系数 $A=h/a$ ，
15 控制 A 大于等于 1.2。

优选地，所述流延辊的辊速为 3-8 m/min，所述模头的温度为 160-240 °C。

优选地，在步骤(c)中，MD 方向上的拉伸在 80-120°C 下进行，拉伸倍率为 4-7 倍，TD 方向上的拉伸在 90-130°C 下进行，拉伸倍率为 4-12 倍。

优选地，在步骤(e)中，所述热定型包括烘箱热处理和辊筒热处理，优
20 选烘箱热处理的温度为 120-150°C，辊筒热处理的温度为 50-70°C。

优选地，所述聚烯烃树脂选自聚乙烯(包括例如 LDPE、LLDPE、HDPE、UHDPE)、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物。

具体实施方式

在进一步描述本发明之前，下面的章节中收集了说明书、实施例、和附加的权利要求中使用的某些术语。本文所列定义应被本领域技术人员根据本发明的其余部分来阅读并理解。除非另外定义，否则本文使用
5 的所有技术和科学术语均具有本发明所属本领域普通技术人员通常理解相同的含义。

本文所用术语“一”、“另一”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。

本文所用术语“约”当指一个值时意思是包含其变化，如特定值的
10 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 1\%$ 或 $\pm 0.1\%$ 。

本文所用术语“基本上相同”当指两个值时，是指两个值的差别小于两个值平均数的 10%、5%或 1%。

本文所用术语“聚烯烃”可以为聚烯烃单体(即单一种类的聚烯烃)、聚烯烃共聚物或聚烯烃共混物。

15 本文所用术语“共混物”是指两种或两种以上分子结构不同的均聚物、共聚物或均聚物和共聚物的物理混合物。具体地，共混物中可以包括不同的聚合物，即包括至少两种具有不同化学性质的聚合物（例如，聚乙烯、聚丙烯、和/或具有不同化学性质的乙烯-丙烯共聚物）；和/或化学性质相同但特性不同的聚合物（例如，具有不同特性（如密度、分子
20 量、分子量分布、流变性、添加剂（成分和/或百分比）等）的两种不同聚乙烯）。

本文所用术语“纵向方向””也称为 MD 方向，是指机器运行方向。

本文所用术语“横向方向”也称为 TD 方向，是指垂直于机器运行方向的方向。

本发明第一方面提供一种锂电池用微多孔隔膜，其包含聚烯烃树脂，
5 所述微多孔隔膜的熔融指数为 0.04-3 g/10min，优选 0.08-0.4 g/10min，在
所述微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分
的数量占比为 5-8 mol%，优选 5-7 mol%，所述微多孔隔膜在厚度方向
的回弹速度大于等于 $2 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ，优选大于等于 $3 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $5 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、
大于等于 $7 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $8 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、最优选大于等于 $10 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ，
10 所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度由以下公式计算得到：
$$V = (D2-D1)/(T2-T1)$$

式中，V——回弹速度，以 $\mu\text{m/s}$ 计，
D2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的厚度，以 μm 计，
D1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的厚度，以 μm 计，
15 T2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的时间，以 s 计，
T1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的时间，以 s 计，
测试条件：将微多孔隔膜在厚度方向上施加 500 mN 的加载力，恒
力保持 300 s 之后，以 30 mN/min 的速率降低力值。

根据本发明的一些优选的实施方式，在所述微多孔隔膜中，重均分子
20 量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分数量占比为 0-1 mol%，优
选 0.5-1 mol%。

在本发明中，所述聚烯烃树脂可以使用本领域通常用于制备锂电池用
微多孔隔膜的任意聚烯烃树脂，例如可以选自聚乙烯（包括例如 LDPE、

LLDPE、HDPE、UHDPE)、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物，其中优选为聚乙烯和/或聚丙烯。

根据本发明，使用的聚烯烃树脂只要能够制得本发明所需的锂电池用微多孔隔膜即可。为了提供厚度方向上回弹性能更优异的微多孔隔膜，优选地，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分

5 的数量占比为 0-2 mol%，优选 1-1.5 mol%。优选地，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分

的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。优选地，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-5 之间，优选在 3.5-4.5 之间。

10 在本发明的一些具体实施方式中，所述微多孔隔膜满足以下一种或多种的组合：

a、在所述条件下测量时，所述微多孔隔膜在厚度方向上的压缩形变率小于等于 2.5%，优选小于等于 1.8%，更优选小于等于 1.5%，最优选小于等于 1%；

15 b、所述条件下测量时，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹恢复率大于等于 0.5%，优选大于等于 1%、大于等于 1.5%、大于等于 2%，最优选大于等于 3%；

其中，

压缩形变率=(原始厚度-压缩形变至最低点的厚度)/原始厚度*100%，

20 回弹形变率=(原始厚度-压力值降至 30 mN 时的厚度)/原始厚度*100%，

回弹恢复率=|压缩形变率-回弹形变率|。

为了得到厚度方向上回弹性能更优异的微多孔隔膜，本发明的微多孔

隔膜优选为由湿法工艺制备的隔膜。

根据本发明，所述微多孔隔膜的孔径可以为 25-50 nm，优选 30-45 nm，所述微多孔隔膜的厚度可以为 1-30 μm ，优选 4-12 μm 。

本发明第二方面提供一种锂电池用微多孔隔膜的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

- (a) 将包含聚烯烃树脂和增塑剂的混合物进行熔融混炼，形成熔体；
- (b) 将步骤(a)中获得熔体挤出并固化成厚片；
- (c) 将所得到的厚片在纵向方向（MD 方向）上和垂直于纵向方向的横向方向（TD 方向）上进行拉伸，获得拉伸体；
- (d) 从所述拉伸体中除去所述增塑剂，获得隔膜前体；
- (e) 将所述隔膜前体进行热定型，获得所述锂电池用微多孔隔膜；

其中，所述聚烯烃树脂的熔融指数为 0.01-3 g/10min，优选 0.05-0.3 g/10min，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分数量占比为 4-9 mol%，优选 5-8 mol%。

根据本发明，通过将包含适当的聚烯烃树脂和增塑剂的混合物按照本发明的制备方法进行处理，即可得到在厚度方向上回弹性能优异的微多孔隔膜，适用于锂电池中的应用。

在本发明中，所述聚烯烃树脂可以使用本领域通常用于制备锂电池用微多孔隔膜的任意聚烯烃树脂，例如可以选自聚乙烯（包括例如 LDPE、LLDPE、HDPE、UHDPE）、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物，其中优选为聚乙烯和/或聚丙烯。

在本发明中，所述增塑剂为可溶解聚烯烃树脂的小分子溶剂，例如可

以为液体石蜡、邻苯二甲酸二乙酯、棕榈油等，优选 40℃运动粘度 35-120 mm²/s 的液体石蜡，进一步优选 40℃运动粘度 40-55 mm²/s 的液体石蜡。运动粘度测试方法为 GB/T 265。

根据本发明，步骤(a)中，所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比优选
5 在 15: 85 至 35: 65 之间，更优选在 18: 82 至 23: 77 之间。所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比具体可以为 15: 85、16: 84、17: 83、18: 82、19: 81、20: 80、21: 79、22: 78 或 23: 77 等。通过使用上述的聚烯烃树脂与增塑剂的重量比，可以提高微多孔隔膜厚度方向上的回弹性能。

为了进一步提高微多孔隔膜厚度方向上的回弹性能，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分
10 的数量占比为 0-2 mol%，优选 1-1.5 mol%。进而，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-5，优选 3.5-4.5。

根据本发明，在步骤(a)中可以使用现有的任意能够将混合物形成熔体的方法进行处理，例如可以采用挤出机进行熔融混炼。作为一些优选的实
15 施方式，所述挤出机的参数包括：挤出机温度 150-260℃，优选 180-250℃，挤出机螺杆速度 60-125 r/min，优选 70-90 r/min。

根据本发明，在步骤(b)中，将熔体挤出并固化成厚片的方法能够形成所需厚度的厚片即可。

本发明的发明人通过深入研究还发现，通过控制隔膜制造过程中挤出
20 步骤的参数，有助于控制隔膜的抗压缩性能。在固定挤出量条件下，步骤(b)中的厚片可通过模唇开度及流延速度搭配来实现，假设聚合物熔体离模膨胀系数为 k，熔体离模流动速率为 v，模唇开度为 a，流延速度为 b，厚

片厚度为 h ，则 $h=a*k*(v/b)$ ， $kv=(h/a)*b$ ，定义胀大系数 $A=h/a$ ，则 A 越小，隔膜的抗压缩性越差。将所述混合物通过模头模唇挤出并附在流延辊上冷却固化形成厚片的情况下，模唇开度为 a ，厚片厚度为 h ，定义胀大系数 $A=h/a$ ，优选控制 A 大于等于 1.2。

5 在本发明中，胀大系数 A 可通过流延辊的辊速及熔体离模流动速率、模唇开度共同实现控制，熔体离模流动速率可通过挤出机螺杆转速、模头温度综合调节。

进一步地，流延辊的辊速可以为 3-8 m/min，优选 5-6 m/min；模头的温度可以为 160-240℃，优选 180-220℃。优选地，流延辊的温度可以为 20-
10 60℃。

进一步地，模唇开度可以为 0.5-4 mm，优选 0.8-3 mm。

根据本发明，步骤(c)中对厚片进行拉伸得到拉伸体，拉伸包括 MD 方向上的拉伸和 TD 方向上的拉伸，具体地，可以先进行 MD 方向上的拉伸再进行 TD 方向上的拉伸，也可以先进行 TD 方向上的拉伸再进行 MD 方
15 向上的拉伸，优选为前者。

根据本发明一些优选的实施方式，在步骤(c)中，MD 方向上的拉伸在 80-120℃下进行，拉伸倍率为 4-7 倍，TD 方向上的拉伸在 90-130℃下进行，拉伸倍率为 4-12 倍。优选地，MD 方向上的拉伸在 95-110℃下进行，拉伸倍率为 6-8 倍，TD 方向上的拉伸在 105-125℃下进行，拉伸倍率为 6-
20 10 倍。

根据本发明，步骤(d)中可以采用任意方法从所述拉伸体中除去所述增塑剂，优选通过使用萃取剂从所述拉伸体中除去所述增塑剂。所述萃取剂

可以为烷烃类萃取剂，优选为卤代烃类萃取剂，其中最优选二氯甲烷。

作为通过使用萃取剂从所述拉伸体中除去增塑剂的方法，可以利用萃取剂循环进液的方式将拉伸体中的增塑剂去除。优选萃取剂循环进液量为 1-5 m³/h。在萃取后任选通过热辊、加热板、热风中的一种或多种方式加热
5 所述拉伸体进行干燥，优选干燥温度为 20-150℃。

根据本发明，对于步骤(e)中的热定型处理的方法和条件没有特别的限定，例如所述热定型可以包括烘箱热处理和辊筒热处理，优选地，烘箱热处理的温度为 120-150℃，辊筒热处理的温度为 50-70℃。此外，烘箱热处理的时间可以为 2-30 s，辊筒热处理的时间可以为 5-60 s。

10 通过采用上述制备方法进行制备，在所得到的微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分数量占比为 5-8 mol%，优选 5-7 mol%。优选地，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分数量占比为 0-1 mol%，优选 0.5-1 mol%。优选地，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度大于等于 2×10⁻⁴ μm/s，优选大于等
15 于 3×10⁻⁴ μm/s、大于等于 5×10⁻⁴ μm/s、大于等于 7×10⁻⁴ μm/s、大于等于 8×10⁻⁴ μm/s、最优选大于等于 10×10⁻⁴ μm/s。

其中，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度由以下公式计算得到：

$$V = (D2-D1)/(T2-T1)$$

式中，V——回弹速度，以 μm/s 计，

20 D2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的厚度，以 μm 计，

D1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的厚度，以 μm 计，

T2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的时间，以 s 计，

T1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的时间，以 s 计；

测试条件：将微多孔隔膜在厚度方向上施加 500 mN 的加载力，恒力保持 300 s 之后，以 30 mN/min 的速率降低力值。

本发明第三方面提供了上述本发明第二方面的制备方法得到的锂电池用微多孔隔膜。

以下实施例和对比例中，相关参数的测试方法如下。

(1) 重均分子量 200-500 万的聚烯烃链段和重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段的数量占比参照 GB/T 36214.4-2018 进行测量。

(2) 熔融指数参照 GBT3682.1-2018 进行测量。

(3) 回弹速度、压缩形变率及回弹形变率使用 TMA 仪器(沃特世，Q400 型号)测量获得。

实施例 1

将熔融指数为 0.1 g/10min、分子量分布为 4.5 的聚乙烯树脂与增塑剂(40℃运动粘度为 45 mm²/s 的石蜡油)以 28:72 的重量比混合，经挤出机熔融混炼形成熔体；其中，聚乙烯树脂中重均分子量 200-500 万的聚乙烯链段数量占比为 6%，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚乙烯链段数量占比为 1.3%，挤出机温度为 220℃，挤出机螺杆转速为 80r/min；

将上述熔体经流延辊冷却固化形成厚片，流延辊温度为 25℃；将所得厚片进行拉伸处理，MD 方向拉伸温度为 95℃，拉伸倍率 6.3 倍，TD

方向的第一次拉伸温度为 110℃，拉伸倍率为 6 倍；

去除增塑剂(石蜡油)后进行 TD 方向第二次拉伸,拉伸温度为 133℃，第二次拉伸倍率为 1.4 倍，而后热定型处理，热定型温度为 133℃。

5 实施例 2 至 12、对比例 1 至 2

参照实施例 1 的方法制备微多孔隔膜，实施例 2 至 12、对比例 1 至 2 中具体采用的微多孔隔膜制备方法与实施例 1 的区别详见表 1,表 1 中未体现参数与实施例 1 相同。

10 实施例 2-1 至 2-3

参照实施例 2 的方法制备微多孔隔膜，实施例 2-1 至 2-3 中具体采用的微多孔隔膜制备方法与实施例 2 的区别详见表 2，表 2 未体现参数与实施例 2 相同。

表 1

	微多孔隔膜			原料				工艺				厚度 /μm	回弹 速度 /10 ⁴ μm/s	压缩 形变 率/%	回弹 形变 率/%	回弹 恢复 率/%
	重均分子 量 200-500 万的聚 烯烃链 段数量 占比/%	重均分子 量大于 500 万且 900 万以 下的聚烯 烃链段数 量占比/%	熔融 指数 g/10mi n	重均分子 量 200- 500 万 的聚烯 烃链段 数量占 比/%	重均分子 量大于 500 万且 900 万以 下的聚烯 烃链段数 量占比/%	熔融指 数 g/10mi n	分子 量 分 布	流 延 辊 的 辊 速 /m/ min	模 唇 开 度 (a)/ mm	厚 片 厚 度 (h)/ mm	胀 大 系 数 A					
实施例 1	5.3	1	0.13	6	1.3	0.1	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	11.8	0.72	4.92	4.2
实施例 2	6.2	1	0.11	7	1.3	0.08	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	10.4	0.68	4.48	3.8
实施例 3	7.4	1	0.07	8	1.2	0.05	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	8.2	0.66	3.76	3.1
实施例 4	7.9	1	0.04	9	1.3	0.01	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	7.6	0.63	3.23	2.6
实施例 5	6.2	0	1.6	7	0	1.4	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	17.1	2.4	7.4	5
实施例 6	6.2	0.5	1.5	7	0.2	1.2	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	13.6	1.8	6.4	4.6
实施例 7	9.2	0.6	0.07	10	0.3	0.04	3	6	1.2	1.5	1.3	11	7.9	0.79	4.39	3.6
实施例 8	6.2	1	0.10	7	1.3	0.08	5	6	1.2	1.5	1.3	11	11.3	0.66	4.66	4
实施例 9	6.3	1.5	0.13	7	1.8	0.09	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	7.2	0.53	1.23	0.7
实施例 10	6.2	1	0.12	7	1.3	0.08	4.5	6	1.4	1.5	1.1	11	4.6	0.92	2.02	1.1
实施例 11	6.2	0	1.6	7	0	1.4	4.5	6	1.4	1.5	1.1	11	13.2	2.5	6.3	3.8
实施例 12	6.2	1	0.11	7	1.3	0.08	4.5	6	1.3	1.6	1.2	11	9.8	0.88	3.1	2.22
对比例 1	4.4	2	0.09	4.8	1.2	0.07	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	1.9	0.54	1.14	0.6
对比例 2	9.5	1	0.01	10	1.3	0.008	4.5	6	1.2	1.5	1.3	11	1.8	0.58	1.28	0.7

表 2

	微多孔隔膜		原料			工艺						回弹 速度 /10 ⁻⁴ μm/ s	压缩 形变 率/%	回弹 形变 率/%	回弹 恢复 率/%		
	重均分子 量 200-500 万的聚 烯烃链 段数量 占比/%	重均分子 量大 于500 万且900 万以下 的聚烯 烃链段 数量占 比/%	重均分子 量大 于500 万且900 万以下 的聚烯 烃链段 数量占 比/%	熔融 指数 g/10 min	分子 量分 布	挤出 机温 度 /°C	挤出 机螺 杆速 度 r/min	流延 辊的 转速 /m/ min	模唇 开度 (a)/ mm	厚片 厚度 (b)/m m	胀大 系数 λ						
实施例 2-1	6.2	1	7	1.3	0.08	4.5	220	80	6	1.2	1.5	1.3	11	8.4	0.68	4.48	3.8
实施例 2-2	6	1.1	7	2	0.07	4.5	220	125	6	1.2	1.5	1.3	11	8.3	0.67	4.47	3.8
实施例 2-3	6.3	1.3	7	2	0.07	4.5	260	80	6	1.2	1.5	1.3	11	8.3	0.66	4.36	3.7

从表 1 中的实施例 1-4 可以看出,微多孔隔膜的重均分子量 200-500 万的聚烯烃链段数量占比增加时,微多孔隔膜的回弹速度、回弹恢复率、压缩形变率及回弹形变率都呈统一趋势有所下降。

从实施例 5-6、实施例 9 与实施例 2 的对比可以看出,微多孔隔膜的重均分子量 500-900 万的聚烯烃链段数量占比降低时 (<1%),微多孔隔膜的回弹速度、回弹恢复率及回弹形变率大幅提升,但压缩形变率也相应增大(变差),占比提高时(>1%),压缩形变率降低(有所改善),但回弹速度、回弹恢复率有所降低。

从实施例 7-8 与实施例 2 的对比可以看出,原料的分子量分布的改变对微多孔隔膜的厚度方向的性能也有所影响,但影响相较不是很大。

从实施例 10、12 与实施例 2 的对比,以及实施例 11 与实施例 5 的对比可以看出,胀大系数 ≥ 1.2 时,具有较好的厚度方向的压缩回弹性能,且随胀大系数的增加,厚度方向的压缩回弹性能均有所提升,当胀大系数 < 1.2 时,厚度方向的压缩回弹性能均有所降低。

从表 2 的实施例 2-1 至 2-3 可以看出,可通过挤出机工艺与原料的互配,实现对微多孔隔膜中重均分子量 200-500 万的聚烯烃链段数量占比的调控。

除非上下文中另外明确指出,本说明书和随附权利要求书中,单数形式“一个(a)”、“一个(an)”和“所述(the)”包括复数形式。除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语均具有本领域普通技术人员通常理解相同的含义。除所公开的特定顺序之外,本文所述的方法可

以以逻辑上可能的任何顺序进行。

代表性实例旨在帮助说明本发明，并非意在也不应将其解释为限制本发明的范围。事实上，除了本文所示和所述的那些之外，对本领域技术人员而言，本发明的多种修改和其许多其他实施例将变得显而易见，
5 包括实施例和本文引用的科学和专利文献参考。实施例包含可被本发明在其多种实施例和等效物中实践采用的重要的额外信息、例证和指导。

权 利 要 求 书

1. 一种锂电池用微多孔隔膜，其特征在于，其包含聚烯烃树脂，所述微多孔隔膜的熔融指数为 0.04-3 g/10min，优选 0.08-0.4 g/10min，在所述微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分
5 的数量占比为 5-8 mol%，优选 5-7 mol%，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度大于等于 $2 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ，优选大于等于 $3 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $5 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $7 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、大于等于 $8 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ 、最优选大于等于 $10 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ；

所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度由以下公式计算得到：

10
$$V = (D2-D1)/(T2-T1)$$

式中，V——回弹速度，以 $\mu\text{m/s}$ 计，

D2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的厚度，以 μm 计，

D1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的厚度，以 μm 计，

T2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的时间，以 s 计，

15 T1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的时间，以 s 计，

测试条件：将微多孔隔膜在厚度方向上施加 500 mN 的加载力，恒力保持 300 s 之后，以 30 mN/min 的速率降低力值。

2. 根据权利要求 1 所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分
20 的数量占比为 0-1 mol%，优选 0.5-1 mol%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，所述微多孔隔膜满足以下一种或多种的组合：

a、在所述测试条件下测量时，所述微多孔隔膜在厚度方向上的压缩形

变率小于等于 2.5%，优选小于等于 1.8%，更优选小于等于 1.5%，最优选小于等于 1%；

- b、所述测试条件下测量时，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹恢复率大于等于 0.5%，优选大于等于 1%、大于等于 1.5%、大于等于 2%，最优选大于等于 3%；

其中，

压缩形变率=(原始厚度-压缩形变至最低点的厚度)/原始厚度*100%，

回弹形变率=(原始厚度-压力值降至 30 mN 时的厚度)/原始厚度*100%，

回弹恢复率=|压缩形变率-回弹形变率|。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-5 之间，优选在 3.5-4.5 之间。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%；

- 进一步地，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0-2 mol%，优选 1-1.5 mol%。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，所述微多孔隔膜为由湿法工艺制备的隔膜。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，所述聚烯烃树脂选自聚乙烯（包括例如 LDPE、LLDPE、HDPE、UHDPE）、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，

所述微多孔隔膜的平均孔径为 25-50 nm，优选 30-45 nm，所述微多孔隔膜的厚度为 1-30 μm ，优选 4-12 μm 。

9. 一种锂电池用微多孔隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(a) 将包含聚烯烃树脂和增塑剂的混合物进行熔融混炼，形成熔体；

5 (b) 将步骤(a)中获得熔体挤出并固化成厚片；

(c) 将所得到的厚片在纵向方向（MD 方向）上和垂直于纵向方向的横向方向（TD 方向）上进行拉伸，获得拉伸体；

(d) 从所述拉伸体中除去所述增塑剂，获得隔膜前体；

(e) 将所述隔膜前体进行热定型，获得所述锂电池用微多孔隔膜；

10 其中，所述聚烯烃树脂的熔融指数为 0.01-3 g/10min，优选 0.05-0.3 g/10min，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分

组分的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其中，步骤(a)中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量

15 占比为 0-2 mol%，优选 1-1.5 mol%；

进一步地，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0-1 mol%，优选 0.5-1 mol%；

进一步地，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-5，优选 3.5-4.5；

进一步地，在所述微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-8 mol%，优选 5-7 mol%；

20

进一步地，所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度大于等于 2×10^{-4} $\mu\text{m/s}$ ，优选大于等于 3×10^{-4} $\mu\text{m/s}$ 、大于等于 5×10^{-4} $\mu\text{m/s}$ 、大于等于 7×10^{-4} $\mu\text{m/s}$ ；

μm/s、大于等于 8×10^{-4} μm/s、最优选大于等于 10×10^{-4} μm/s;

所述微多孔隔膜在厚度方向的回弹速度由以下公式计算得到:

$$V = (D2 - D1) / (T2 - T1)$$

式中, V——回弹速度, 以 μm/s 计,

5 D2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的厚度, 以 μm 计,

D1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的厚度, 以 μm 计,

T2——微多孔隔膜压缩加载力降低至 30 mN 时的时间, 以 s 计,

T1——微多孔隔膜压缩形变至最低点时的时间, 以 s 计,

测试条件: 将微多孔隔膜在厚度方向上施加 500 mN 的加载力, 恒力
10 保持 300 s 之后, 以 30 mN/min 的速率降低力值;

进一步地, 步骤(a)中所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比在 15: 85
至 35: 65 之间, 优选 18: 82 至 23: 77 之间。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的制备方法, 其中, 在步骤(a)中使用挤
出机进行熔融混炼, 所述挤出机的参数包括: 挤出机温度 150-260℃, 挤出
15 机螺杆速度 60-125 r/min。

12. 根据权利要求 11 所述的制备方法, 其中, 在步骤(b)中, 将所述混
合物通过模头模唇挤出并附在流延辊上冷却固化形成厚片, 所述模唇开度
为 a, 厚片厚度为 h, 定义胀大系数 $A = h/a$, 控制 A 大于等于 1.2;

进一步地, 所述流延辊的辊速为 3-8 m/min, 所述模头的温度为 160-
20 240 °C。

13. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的制备方法, 其中, 在步骤(c)
中, MD 方向上的拉伸在 80-120℃下进行, 拉伸倍率为 4-7 倍, TD 方向上

的拉伸在 90-130°C 下进行，拉伸倍率为 4-12 倍。

14. 根据权利要求 9 至 13 中任一项所述的制备方法，其中，在步骤(e)中，所述热定型包括烘箱热处理和辊筒热处理，优选烘箱热处理的温度为 120-150°C，辊筒热处理的温度为 50-70°C。

5 15. 根据权利要求 9 至 14 中任一项所述的制备方法，其中，所述聚烯烃树脂选自聚乙烯（包括例如 LDPE、LLDPE、HDPE、UHDPE）、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物。