

一种超高分子量聚烯烃隔膜及其制备方法

技术领域

本申请涉及锂离子电池材料技术领域，特别是涉及一种超高分子量聚烯烃隔膜及其制备方法。

背景技术

锂离子电池隔膜作为一种多孔高功能材料，不仅起到传输锂离子的作用，同时也起到隔绝正负极避免正负极材料直接接触造成短路的作用。锂离子电池隔膜在电池中作为锂离子传输的通道，对锂离子传输和扩散快慢至关重要，其性能的优劣对电池的特性起到关键作用，对电解液浸润能力越好的隔膜，具有更高的离子电导率，更有利于锂离子在隔膜中传输，增加离子传导效率，有利于电池快速充放电。

目前，提高隔膜的电解液浸润速度和离子电导率的手段主要有两种，一是对基膜的孔结构进行改善，提升基膜的孔隙率和降低曲折度增加直通孔，孔隙率越大，隔膜中孔越多，锂离子更容易进行迁移，曲折度越小直通孔越多，锂离子传输的路径就越短，迁移速度越快，但是孔的数量多且直通孔增加会导致隔膜的强度降低，在制备过程中，隔膜被异物刺穿造成短路的风险会增加；二是在基膜的表面进行涂覆改性，常见涂层包括无机物涂层如氧化铝或勃母石，有机涂层如PVDF，传统的涂覆改性虽然能在一定程度上提高吸液能力和保液能力，但仍然存在电解液浸润慢和离子电导率低的问题。

普通的锂电池湿法隔膜的中值孔径一般在 30nm~40nm，不能满足快充行业对于锂离子的通过率，而目前的快充隔膜工艺一般为无纺布工艺，该工艺确实可以满足高的锂离子通过率，但其危险性很高，很容易造成电池短路，因此如何同时拥有较高的离子电导率与具备较高的安全性能是需要解决的关键问题。

发明内容

因此，本申请的主要目的在于提供一种超高分子量聚烯烃隔膜及其制备方法，以更优化上述所提之问题。

为了解决上述技术问题，本申请的目的在于，提供一种超高分子量聚烯烃隔膜，其特征在于，包括超高分子量聚乙烯，所述超高分子量聚乙烯的平均分子量 ≥ 100 万，其中所述超高分子量聚烯烃隔膜的中值孔径为 $0.04\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ ，最大孔径不超过 $1.2\mu\text{m}$ ，穿刺强度 $\geq 50\text{gf}$ 。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜，其中，所述超高分子量聚乙烯的平均分子量为 100 万~150 万。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜，其中，所述超高分子量聚烯烃隔膜的厚度为 $7\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜，其中，所述超高分子量聚烯烃隔膜的离子电导率 $\geq 1.8\text{mS/cm}$ 。

本申请的另一目的在于，提供一种超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：一微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤：将球珠加入氯化钠进行球磨，研磨后过筛烘干，随后加入白油继续研磨，之后便制得微米级或亚微米级的氯化钠颗粒；一原

料混合步骤：选用超高分子量聚乙烯与所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒混合在白油中，用搅拌机充分搅拌，以形成一预混原料，其中所述超高分子量聚乙烯的平均分子量 ≥ 100 万，且所述白油的含量大于所述超高分子量聚乙烯，所述超高分子量聚乙烯的含量大于所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒；一挤出成型步骤：将所述预混原料加入到挤出机中，随后挤出成型，以形成一铸片；一萃取步骤：将挤出成型得到的所述铸片首先放在丙酮与水的共混物中进行萃取，随后进行超声，同时清洗掉孔内氯化钠和部分白油，随后用纯水清洗表面残留的丙酮，擦干后放入纯净的二氯甲烷中进行复萃取，以形成一萃取后原料；以及一拉伸步骤：随后将挤出成型得到的所述萃取后原料放入手帕机中进行拉伸，拉伸后得到所述超高分子量聚烯烃隔膜。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其中，在所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤中，使用至少三种不同尺寸混合而成的铅珠加入普通的工业级氯化钠，研磨后过筛烘干，随后加入白油继续研磨，白油的加入可以确保氯化钠不吸水，研磨后便制得微米级或亚微米级的氯化钠颗粒，其中所述普通的工业级氯化钠为氯化钠纯度 99% 以上，颗粒大小为 0.5mm~2mm 毫米的工业盐，所述铅珠的最大尺寸直径不超过 1mm。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其中，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒直径在 0.1 μm ~1 μm 之间。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其中，在所述原料混合步骤中，以所述预混原料的总重量为基准，所述微米级或亚微米

级的氯化钠颗粒含量的重量占比为 1wt%~20wt%，所述超高分子量聚乙烯含量的重量占比为 1wt%~29wt%，所述白油的重量占比为 60wt%~80wt%。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其中，所述超高分子量聚乙烯的平均分子量为 100 万~150 万。

如上所述超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其中，在所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤中，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒包含球形、类球形或不规则球形，且其粒径分布近似于正态分布，其中 80%的氯化钠颗粒为类球形。

本申请通过在隔膜生产过程中引入微米级或亚微米级的氯化钠颗粒，借助限定氯化钠颗粒的含量及其粒径分布来控制隔膜达成较佳的中值孔径与最大孔径，并且采用先萃取后拉伸的特殊制程工艺，使得孔径的大小适当，不至于太大也不至于太小，藉此使得所得到的超高分子量聚烯烃隔膜同时具备较高的安全性能以及离子电导率。

附图说明

图 1 为本申请一种实施例的超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法的流程方块示意图。

具体实施方式

为更进一步阐述本申请为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效，以下结合附图及具体的实施例，对依据本申请提出的一种超高分子量聚烯烃隔膜及其制备方法，其具体实施方式、结构、特征及其功效，详细说明如后。

本申请一种实施例的超高分子量聚烯烃隔膜，其特征在于，包括超高分子量聚乙烯，所述超高分子量聚乙烯的平均分子量 ≥ 100 万，其中所述超高分子量聚烯烃隔膜的中值孔径为 $0.04\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ ，其最大孔径不超过 $1.2\mu\text{m}$ ，其穿刺强度 $\geq 50\text{gf}$ 。

在一些实施例中，所述超高分子量聚乙烯的平均分子量为 100 万 ~ 150 万。在一些实施例中，所述超高分子量聚烯烃隔膜除了超高分子量聚乙烯外，还可使用高密度聚乙烯、高分子量聚乙烯或超高分子量聚乙烯接枝料，于除了超高分子量聚乙烯外的条件下，以所述超高分子量聚烯烃隔膜的总重量为基准，所述超高分子量聚乙烯占至少大于 $80\text{wt}\%$ 。在一些实施例中，所述超高分子量聚烯烃隔膜的中值孔径为 $0.04\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ ，较佳地为 $0.04\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、或 $0.5\mu\text{m}$ 。在一些实施例中，所述超高分子量聚烯烃隔膜的最大孔径为 $0.11\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$ ，较佳地为 $0.11\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 、或 $1.2\mu\text{m}$ 。在一些实施例中，所述超高分子量聚烯烃隔膜的穿刺强度为 $50\text{gf}\sim 150\text{gf}$ ，较佳地为 50gf 、 80gf 、 90gf 、或 150gf 。

在一些实施例中，通过限定所述超高分子量聚烯烃隔膜的厚度在 $15\mu\text{m}$ ，中值孔径在 100nm ，最大孔径在 $0.25\mu\text{m}$ ，这样既保证了电池安全性，亦即厚度的保障，同时还可确保得到较高的离子电导率，因为离子通过率是由孔径直接决定，而较大的孔径 $1\mu\text{m}$ 可得到较高的离子电导率 $\geq 3\text{mS/cm}$ 。在另一些实施例中，所述超高分子量聚烯烃隔膜的厚度为 $7\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ，较佳地为 $7\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、或 $15\mu\text{m}$ ，而离子电导率 $\geq 1.8\text{mS/cm}$ ，较佳地为 1.8mS/cm 、 2.1mS/cm 、 3mS/cm 、

或 4.8mS/cm。

请参阅图 1，在另一实施例中，本申请提供一种超高分子量聚烯烃隔膜的制作方法 1，其特征在于，包括以下步骤：一微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤 S11：将球珠加入氯化钠进行球磨，研磨后过筛烘干，随后加入白油继续研磨，之后便制得微米级或亚微米级的氯化钠颗粒；一原料混合步骤 S12：选用超高分子量聚乙烯与所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒混合在白油中，用搅拌机充分搅拌，以形成一预混原料，其中所述超高分子量聚乙烯的平均分子量 ≥ 100 万，且所述白油的含量大于所述超高分子量聚乙烯，所述超高分子量聚乙烯的含量大于所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒；一挤出成型步骤 S13：将所述预混原料加入到挤出机中，随后挤出成型，以形成一铸片；一萃取步骤 S14：将挤出成型得到的所述铸片首先放在丙酮与水的共混物中进行萃取，随后进行超声，同时清洗掉孔内氯化钠和部分白油，随后用纯水清洗表面残留的丙酮，擦干后放入纯净的二氯甲烷中进行复萃取，以形成一萃取后原料；以及一拉伸步骤 S15：随后将挤出成型得到的所述萃取后原料放入手帕机中进行拉伸，拉伸后得到所述超高分子量聚烯烃隔膜。

在一些实施例中，在所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤 S11 中，使用大中小三种尺寸混合而成的铅珠加入普通的工业级氯化钠，研磨 4 小时后，打开后过筛，过筛后烘干 1 小时，随后加入白油继续研磨，白油的加入可以确保氯化钠不吸水，研磨 4 小时后便制得均匀的微米级或亚微米级的氯化钠颗粒，其中所述普通的工业级氯

化钠为氯化钠纯度 99%以上，颗粒大小为 0.5mm~2mm(毫米)的工业盐，小尺寸的锆珠直径为 0.2mm，中尺寸的锆珠直径为 0.5mm，大尺寸的锆珠直径为 1mm，因此实施例中所述锆珠的最大尺寸直径不超过 1mm。

然不限于此，在其他实施例中，所述锆珠可以换成其他的研磨器材，可以对普通的工业级氯化钠进行研磨，以使氯化钠颗粒最大粒径达到 1 μ m(微米)之下均可以应用于本发明中。在所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤 S11 中，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒包含球形、类球形或不规则球形，且其粒径分布近似于正态分布，其中 80%的氯化钠颗粒为类球形。可以理解的是，此种氯化钠颗粒的形状以及粒径分布将有利于形成所述超高分子量聚烯烃隔膜的孔径的大小分布以及形状。

在一些实施例中，在所述原料混合步骤 S12 中，选用超高分子量聚乙烯与前制备的所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒混合在白油中，用搅拌机充分搅拌均匀，以形成一预混原料，其中所述超高分子量聚乙烯的平均分子量为 100 万~150 万，以所述预混原料的总重量为基准，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒占 10wt%，所述超高分子量聚乙烯占 20wt%，所述白油占 70wt%，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒直径在 0.1 μ m~1 μ m 之间。然不限于此，在其他实施例中，以所述预混原料的总重量为基准，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒优选占 1wt%~20wt%，更优选占 1wt%、10wt%、20wt%中任意两点值间的范围，所述超高分子量聚乙烯占 1wt%~29wt%，更优

选占 1wt%、16wt%、18wt%、19.8wt%、29wt%中任意两点值间的范围，所述白油占 60wt%~80wt%，更优选占 60wt%、64wt%、72wt%、79.2wt%、80wt%中任意两点值间的范围，较佳地为所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒占 1wt%，所述超高分子量聚乙烯占 19.8wt%，所述白油占 79.2wt%，较佳地为所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒占 10wt%，所述超高分子量聚乙烯占 18wt%，所述白油占 72wt%，较佳地为所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒占 20wt%，所述超高分子量聚乙烯占 16wt%，所述白油占 64wt%。

在本实施例中，在所述挤出成型步骤 S13 中，将微米级或亚微米级的氯化钠颗粒含量 10%，超高分子量聚乙烯含量 20%，白油 70% 混合好的混合物添加到挤出机，挤出形成均匀铸片。在所述萃取步骤 S14 中，将挤出成型得到的所述铸片首先放在丙酮与水的共混物中进行萃取，随后进行超声，同时清洗掉孔内氯化钠和部分白油，随后用纯水清洗表面残留的丙酮，擦干后放入纯净的二氯甲烷中进行复萃取。

值得一提的是，本实施例是采用先萃取后拉伸的特殊制程工艺，其中先萃取步骤是为了将白油和氯化钠等造孔剂去除，此时孔会回缩，然后再经过回温拉伸可以保证孔扩大至大小适当，不至于太大同样不至于太小。相反的，若是采用先拉伸后萃取的制程，由于造孔剂的存在，拉伸过程中孔的大小在一开始的成铸片后就较为固定，而拉伸过程中只有较小的扩大，因此这种制程工艺并不能真正有效的使孔扩大。

在发明有设计一些参数进行实验，且将实验过程及结果摘录如下。

实施例 1

本实施例的快充隔膜，所述微米级或亚微米级的氯化钠的颗粒粒径为 100nm，所述快充隔膜制备步骤如下：将超高分子量聚乙烯粉料与白油以 2：8 的质量比进行混合后，进一步与氯化钠颗粒混合成预混原料，预混原料中的氯化钠颗粒含量的重量占比为 1%，其余为以 2：8 的质量比进行混合的超高分子量聚乙烯粉料与白油，通过双螺杆挤出机进行熔融混合，经过冷却，萃取，拉伸后形成所述超高分子量聚烯烃隔膜。拉伸条件为 10*10。

实施例 2

本实施例的快充隔膜，所述氯化钠含量的重量占比为 5%以外，其余均与实施例 1 相同。

实施例 3

本实施例的快充隔膜，所述微米级或亚微米级的氯化钠的颗粒粒径为 100nm。所述快充隔膜制备步骤如下：将超高分子量聚乙烯粉料与白油以 2：8 的质量比进行混合后，进一步与氯化钠颗粒混合成预混原料，预混原料中的氯化钠颗粒含量的重量占比为 10%，其余为以 2：8 的质量比进行混合的超高分子量聚乙烯粉料与白油，通过双螺杆挤出机进行熔融混合，经过冷却，萃取，拉伸后形成所述超高分子量聚烯烃隔膜。拉伸条件为 6.5*6.5。

实施例 4

本实施例的快充隔膜，所述氯化钠含量的重量占比为 20%以外，其余均与实施例 3 相同。

对比例 1

将超高分子量聚乙烯粉料与白油以 3：7 的质量比，通过双螺杆挤出机进行熔融混合，经过冷却，拉伸，萃取后形成聚乙烯基膜。

对比例 2

将超高分子量聚乙烯粉料与白油以 2：8 的质量比进行混合后，进一步与氯化钠颗粒混合成预混原料，预混原料中的氯化钠颗粒含量的重量占比为 10%，其余为以 2：8 的质量比进行混合的超高分子量聚乙烯粉料与白油，通过双螺杆挤出机进行熔融混合，经过冷却，拉伸，萃取后形成聚乙烯基膜。

对比例 3

将超高分子量聚乙烯粉料与白油以 3：7 的质量比，通过双螺杆挤出机进行熔融混合，经过冷却，萃取，拉伸后形成聚乙烯基膜。表

表一：实施例与对比例中的中值孔径等数值

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
超高分子量聚乙烯粉料与白油的质量比	2:8	2:8	2:8	2:8	3:7	2:8	3:7
氯化钠含量	1.00%	5.00%	10.00%	20.00%	0.00%	10.00%	0.00%
氯化钠粒径 D50nm	100	100	100	100	100	100	100
拉伸倍率	10*10	10*10	6.5*6.5	6.5*6.5	10*10	10*10	10*10
拉伸方式	先萃取后拉	先萃取后拉	先萃取后拉	先萃取后拉	先拉伸后萃	先拉伸后萃	先萃取后拉

	伸	伸	伸	伸	取	取	伸
厚度 μm	9	7	15	12	10	10	10
中值孔径 nm	40	50	100	500	30	45	35
最大孔径 nm	110	150	250	1200	50	60	100
透气度 $\text{s}/100\text{ml}$	40	30	10	10	150	200	50
孔隙率%	60	60	70	80	45	60	60
离子电导率 mS/cm	1.8	2.1	3	4.8	0.7	1.5	1.6
针刺强度 gf	90	80	150	50	300	250	100

将上述实验结果整理如表一所示，从表一中结果显示，实施例 1、2、3、4，可以看出氯化钠的含量主要影响中值孔径的大小，以及孔径的分布均匀程度，实施例 4 可以看出氯化钠含量在 20%时，最大孔径在 1000nm 以上，无法保证安全性能，固含量升高后拉伸倍率 10*10 的情况下，厚度有减小的趋势；对比例 1、2 采用一般拉伸工艺，即先拉伸后萃取，但这个工艺，孔径较小，离子电导率较之前对比较小，不能实现电池快充，对比例 3 采用先萃取后拉伸，孔径分布不均匀，强度不太高。

综上所述，为了改善现今普通的锂电池湿法隔膜的安全性能，因此本发明提出一种超高分子量聚烯烃快充隔膜，通过特定工艺制备得到的限定粒径范围的氯化钠原料、隔膜的制备工序不同、萃取次数及具体萃取剂和细节步骤不同，以得到较大的中值孔径 0.04 μm ~1 μm 之快充隔膜，而此快充隔膜拥有较高的离子电导且能提供较高的安全性能，因此本案能实际解决现有技术中的隔膜不能同时兼具快充和高安全性的问题。

以上所述，仅是本申请的实施例，并非对本申请作任何形式上的限制，虽然本申请已以具体的实施例揭露如上，然而并非用以限定本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案范围内，当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例，但凡是未脱离本申请技术方案的内容，依据本申请的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本申请技术方案的范围。

权利要求书

1、一种超高分子量聚烯烃隔膜，其特征在于，包括超高分子量聚乙烯，所述超高分子量聚乙烯的平均分子量 ≥ 100 万，其中所述超高分子量聚烯烃隔膜的中值孔径为 $0.04\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ ，最大孔径不超过 $1.2\mu\text{m}$ ，穿刺强度 $\geq 50\text{gf}$ 。

2、如权利要求 1 所述的超高分子量聚烯烃隔膜，其特征在于：所述超高分子量聚乙烯的平均分子量为 100 万 $\sim$ 150 万。

3、如权利要求 1 所述的超高分子量聚烯烃隔膜，其特征在于：所述超高分子量聚烯烃隔膜的厚度为 $7\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。

4、如权利要求 1 所述的超高分子量聚烯烃隔膜，其特征在于：所述超高分子量聚烯烃隔膜的离子电导率 $\geq 1.8\text{mS/cm}$ 。

5、一种超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

一微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤：将球珠加入氯化钠进行球磨，研磨后过筛烘干，随后加入白油继续研磨，之后便制得微米级或亚微米级的氯化钠颗粒；

一原料混合步骤：选用超高分子量聚乙烯与所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒混合在白油中，用搅拌机充分搅拌，以形成一预混原料，其中所述超高分子量聚乙烯的平均分子量 ≥ 100 万，且所述白油的含量大于所述超高分子量聚乙烯，所述超高分子量聚乙烯的含量大于所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒；

一挤出成型步骤：将所述预混原料加入到挤出机中，随后挤出成型，以形成一铸片；

一萃取步骤：将挤出成型得到的所述铸片首先放在丙酮与水的共混物中进行萃取，随后进行超声，同时清洗掉孔内氯化钠和部分白油，随后用纯水清洗表面残留的丙酮，擦干后放入纯净的二氯甲烷中进行复萃取，以形成一萃取后原料；以及

一拉伸步骤：随后将挤出成型得到的所述萃取后原料放入手帕机中进行拉伸，拉伸后得到所述超高分子量聚烯烃隔膜。

6、如权利要求 5 所述的超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其特征在于：在所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤中，使用至少三种不同尺寸混合而成的铅珠加入普通的工业级氯化钠，研磨后过筛烘干，随后加入白油继续研磨，研磨后便制得微米级或亚微米级的氯化钠颗粒，其中所述普通的工业级氯化钠为氯化钠纯度 99% 以上，颗粒大小为 0.5mm~2mm 的工业盐，所述铅珠的最大尺寸直径不超过 1mm。

7、如权利要求 5 所述的超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其特征在于：所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒直径在 0.1 μ m~1 μ m 之间。

8、如权利要求 5 所述的超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其特征在于，在所述原料混合步骤中，以所述预混原料的总重量为基准，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒含量的重量占比为 1wt%~20wt%，所述超高分子量聚乙烯含量的重量占比为 1wt%~29wt%，

所述白油的重量占比为 60wt%~80wt%。

9、如权利要求 5 所述的超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其特征在于，所述超高分子量聚乙烯的平均分子量为 100 万~150 万。

10、如权利要求 5 所述的超高分子量聚烯烃隔膜的制备方法，其特征在于，在所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒制备步骤中，所述微米级或亚微米级的氯化钠颗粒包含球形、类球形或不规则球形，且其粒径分布近似于正态分布，其中 80%的氯化钠颗粒为类球形。