

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 3 月 30 日 (30.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/045312 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 50/403 (2021.01) **H01M 50/491** (2021.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/087611

(22) 国际申请日: 2022 年 4 月 19 日 (19.04.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111127876.9 2021 年 9 月 26 日 (26.09.2021) CN

(71) 申请人: 上海恩捷新材料科技有限公司 (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201399 (CN)。

(72) 发明人: 庄志 (ZHUANG, Zhi); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201399 (CN)。 宫晓明 (GONG, Xiaoming); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201399 (CN)。 彭锟 (PENG, Kun); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201399 (CN)。 李堃 (LI, Kun); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201399

(CN)。 虞少波 (YU, Shaobo); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201399 (CN)。 程跃 (CHENG, Yue); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201399 (CN)。

(74) 代理人: 上海远同律师事务所 (SHANGHAI YUANTONG LAW FIRM); 中国上海市徐汇区田林路 142 号 3 幢 (D1 栋) 403A 室, Shanghai 200233 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) **Title:** MICROPOROUS MEMBRANE WITH HIGH PORE UNIFORMITY AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND BATTERY

(54) 发明名称: 一种高孔均匀性微多孔膜及其制备方法、电池

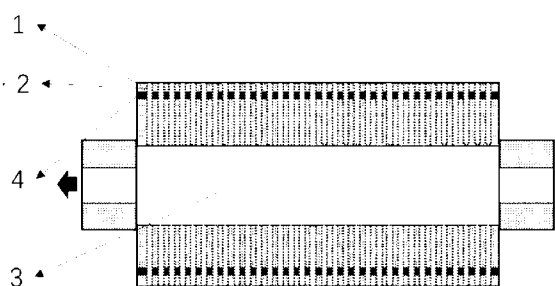


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of lithium battery separators, and specifically disclosed is a method for preparing a microporous membrane with a high pore uniformity. The method comprises the following steps: (1) mixing and heating a poly-olefin and a pore-forming agent to a molten state; (2) allowing the mixture to pass through a die head and be cooled to form a sheet; (3) allowing the sheet to pass through an oil removal roller to suck out the pore-forming agent inside the sheet; (4) heating and stretching the sheet in at least one axial direction; (5) stretching the sheet again for shaping in at least one axial direction; and (6) rolling to obtain the microporous membrane with a high pore uniformity. In step (3), the oil removal roller is provided with microporous flow channels in the surface thereof, and is provided with a hollow pipe and a heating coil at the center thereof; the hollow pipe is connected to the microporous flow channels in the roller surface, and is externally connected to a vacuum-pumping machine; and the heating coil is connected to an external heat exchange station. The separator prepared by the method has the characteristics of a low porosity, an extremely high pore uniformity, a low surface resistance rate, and an extremely high D value (D = nail penetration strength/thickness).

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及锂电隔膜技术领域, 具体公开了一种高孔均匀性微多孔膜的制备方法, 包括以下步骤: (1)将聚烯烃及成孔剂混合加热到熔融状; (2)经过模头, 降温至成薄片; (3)经过除油辊, 将薄片内部的成孔剂吸出; (4)升温至少沿一个轴向进行拉伸; (5)再次至少沿一个轴向拉伸定型; (6)收卷得到高孔均匀性微多孔膜; 其中步骤(3)中所述除油辊表面有微孔流道, 中央有中空管道和加热盘管; 所述中空管道与辊表面的微孔流道相连, 外部与抽真空机相连; 所述加热盘管与外部换热站相连。采用该方法制备出的隔膜具有孔隙率低、孔均匀性极高、面阻率低、D值极高(D=针刺强度/厚度)的特性。

一种高孔均匀性微多孔膜及其制备方法、电池

技术领域

本发明涉及锂电隔膜技术领域，具体涉及高孔均匀性微多孔膜及其制备方法。

背景技术

目前锂离子电池已在动力领域得到广泛应用，作为锂电池安全保障的核心部件隔膜，聚乙烯微多孔膜的应用方式主要有两种，一种作为隔膜直接装载于正负极片之间；另一种作为隔膜再经过二次涂覆陶瓷、勃姆石、PVDF、芳纶等，增强其本身的耐热性后，装载于正负极片之间。

不管是哪种方式，正负极之间的离子通道，是聚乙烯微多孔膜提供的。电池的高能量密度的要求，近些年来一直需求隔膜在厚度上要持续减薄，并要求聚乙烯微多孔膜本身具备高针刺强度、高拉伸强度、低闭孔温度等，来保障锂电池在发生异常变形、高温时的安全性。还要求聚乙烯微多孔膜的孔具备较高的均匀性，以此来保障：1、多次充放电后，锂离子不会在孔较多、较大的位置对应的负极析出，积累形成负极满负荷镶嵌后的锂枝晶生长，从而刺穿聚乙烯微多孔膜形成短路；2、在隔膜面阻率较高的部位，使用高倍率充放电时，过度生热，发生热失控。

总结而言，是聚乙烯微多孔膜本身孔的均一性，至关重要。

目前应用于锂离子电池用聚乙烯微多孔膜，常使用湿法异步拉伸工艺。制备过程包括：通过将含有聚烯烃及成孔溶剂在挤出机上加热至熔融。过 T 型模头后，由多组通冷冻水/冷却水的降温辊，降温后成薄片。后升温沿 MD（沿产线方向）方向拉伸进行拉伸。随后沿 TD（垂直产线）方向拉伸，除去成孔剂后，再次至少沿一个轴向拉伸制得聚乙烯微多孔膜。不论是 MD 辊式挤压拉伸，还是 TD 的双侧夹持拉伸，均为高速拉伸。此时聚乙烯微多孔膜，内部孔结构错综复杂，在高温状态下质地柔软且易损伤，此时受应力作用挤压，成孔剂无法在第一时间排除至聚乙烯微多孔膜外，孔内成孔剂液滴四窜、贯通、合并，引起隔膜微观结构上，发生分层，表现为隔膜大孔比例上升，整体通孔数量较少，均匀性较差，在维持一定透气&面阻率时，往往存在较高的孔隙率，较低的 D 值（ $D = \text{针刺强度} / \text{厚度}$ ）。

发明内容

为达到上述目的，本发明的技术方案是这样实现的：

本发明目的在于提供一种高孔均匀性微多孔膜的制备方法，包括以下步骤：

- (1) 将聚烯烃及成孔剂混合加热到熔融状；
- (2) 经过模头，降温至成薄片；
- (3) 经过除油辊，将薄片内部的成孔剂吸出；
- (4) 升温至少沿一个轴向进行拉伸；
- (5) 再次至少沿一个轴向拉伸定型；
- (6) 收卷得到高孔均匀性微多孔膜；

步骤(3)中所述除油辊表面有微孔流道，中央有中空管道和加

热盘管；所述中空管道与辊表面的微孔流道相连，外部与抽真空机相连；所述加热盘管与外部换热站相连。

进一步地，所述微孔流道的孔直径 $\leq 1.0\text{mm}$ 。

更进一步地，所述微孔流道的孔直径 $\leq 0.01\text{mm}$ 。

进一步地，所述除油辊表面微孔流道的面积占除油辊辊面总面积 $\geq 50\%$ 。

更进一步地，所述除油辊表面微孔流道的面积占除油辊辊面总面积 $\geq 80\%$ 。

进一步地，所述除油辊辊内真空度 $\geq 0.05\text{Mpa}$ 。

更进一步地，所述除油辊辊内真空度 $\geq 0.08\text{Mpa}$ 。

进一步地，所述除油辊辊面与所述薄片的包角 $\geq 60^\circ$ 。

更进一步地，所述除油辊辊面与所述薄片的包角 $\geq 180^\circ$ 。

进一步地，所述除油辊加热温度 $\geq 60^\circ\text{C}$ 且 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

更进一步地，所述除油辊加热温度 $\geq 80^\circ\text{C}$ 且 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

进一步地，所述除油辊个数 ≥ 4 个。

更进一步地，所述除油辊个数 ≥ 8 个。

进一步地，步骤（3）结束后，所述薄片的残油率 $\leq 20\%$ 。

更进一步地，步骤（3）结束后，所述薄片的残油率 $\leq 2\%$ 。

进一步地，还包括萃取工序，所述萃取工序位于步骤（4）之前或之后。

本发明目的在于还提供一种高孔均匀性微多孔膜，所述微多孔膜为聚烯烃隔膜，泡点法测试孔径，其最大孔径与中值孔径之比 ≤ 1.3 。

进一步地，所述聚烯烃隔膜中值孔径范围 25~30nm。

进一步地，所述聚烯烃隔膜最大孔径范围 26~39nm。

进一步地，泡点法测试孔径，其最大孔径与中值孔径之比 ≤ 1.05 。

进一步地，所述聚烯烃隔膜的孔隙率 $\leq 30\%$ 。

更进一步地，所述聚烯烃隔膜透气值、厚度满足以下关系： $E \leq 10 \text{ s/165ml}/\mu\text{m}$ ， $E = \text{透气值}/\text{厚度}$ 。

进一步地，所述聚烯烃隔膜的面阻率 $\leq 0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

进一步地，所述聚烯烃隔膜针刺强度、厚度满足以下关系： $D \geq 150 \text{ gf}/\mu\text{m}$ ， $D = \text{针刺强度}/\text{厚度}$ 。

更进一步地，所述聚烯烃隔膜针刺强度、厚度满足以下关系： $D \geq 200 \text{ gf}/\mu\text{m}$ ， $D = \text{针刺强度}/\text{厚度}$ 。

进一步地，所述聚烯烃隔膜为单一组分聚乙烯隔膜。

本发明目的在于还提供一种电池，包含上述任一种所述的高孔均匀性微多孔膜作为将正、负两极分开的元件。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明提供一种高孔均匀性微多孔膜的制备方法，采用该方法时，过程中预先抽除的大量成孔剂，其经简单过滤即可直接加入成孔剂成品罐再使用，且可以极大的减少了后期萃取工序时萃取剂的使用量，也降低了萃取剂与成孔剂分离使用的能耗，并避免了成孔剂二次热加工（MD+TD or SBS）导致的氧化后品质下降后无法再次使用的情况，极大的降低了生产成本和原料成本。此外，本发明提供的高孔均匀性微多孔膜微观结构上无分层，具有孔隙率低、孔均匀性极高、电阻率低、D 值极高（ $D = \text{针刺强度}/\text{厚度}$ ）、E 值低（ $E = \text{透气值}/\text{厚度}$ ）的特性，应用到电池中时将有很好的高倍率充放电等电化学性能及优异的安全性，可很好的使用在比能量要求愈高的动力电池市场中。

附图说明

图 1 为本发明抽油辊结构剖面示意图；

图 2 为本发明抽油辊结构侧视图；

图 3 为本发明抽油工段流程图；

图 4 为现有技术隔膜制备正常工艺流程图；

图 5 为本发明一种实施方式的隔膜制备工艺流程图；

元件标号说明

1、除油辊

2、微孔流道

3、中空管道

4、加热盘管

S1、挤出

S2、冷却成片

S3、抽出成孔剂

S4、至少单向拉伸

S5、萃取

S6、至少一次拉伸定型

S7、收卷

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式结合附图进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

如图 1~3，本发明具体实施方式提供一种高孔均匀性微多孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将聚烯烃及成孔剂混合加热到熔融状；

- (2) 经过模头挤出 S1，降温至成薄片 S2；
- (3) 经过除油辊 1，将薄片内部的成孔剂吸出 S3；
- (4) 升温至少沿一个轴向进行拉伸 S4；
- (5) 再次至少沿一个轴向拉伸定型 S6；
- (6) 收卷 S7 得到高孔均匀性微多孔膜；

步骤(3)中所述除油辊 1 表面有微孔流道 2，中央有中空管道 3 和加热盘管 4；所述中空管道 3 与辊 1 表面的微孔流道 2 相连，外部与抽真空机相连；所述加热盘管 4 与外部换热站相连。

这里，中空管道 3 与延伸至除油辊 1 表面的微孔流道 2 相连，管道外借抽真空机，呈现负压状态，除油辊 1 内有加热盘管 4，与外部换热站相连，可进行辊 1 加热。可将与之接触的薄片内部的成孔剂预热软化，降低粘度后，强制吸出。

进一步地，所述成孔剂选自液体石蜡、矿物油、大豆油、白油中的一种或多种。

进一步地，所述微孔流道 2 的孔直径 $\leq 1.0\text{mm}$ 。优选所述微孔流道 2 的孔直径 $\leq 0.01\text{mm}$ 。

这里，优选更小直径的孔，使薄片受到辊表面更多结构支撑，避免单孔吸力过高、更均匀的吸力，从而保障薄片更小概率的受力变形，成孔剂吸出更均匀。

进一步地，所述除油辊 1 表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 $\geq 50\%$ 。优选所述除油辊 1 表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 $\geq 80\%$ 。

这里，除油辊 1 表面有多组微孔流道 2，优选更大的微孔流道 2 所占面积，是为了有更大的受吸力面积，从而保障成孔剂吸出的更快速。

进一步地，所述除油辊 1 辊内真空度 $\geq 0.05\text{Mpa}$ 。优选所述除油辊 1 辊内真空度 $\geq 0.08\text{Mpa}$ 。

这里，优选更大真空度，来保障薄片受到吸力充足，从而保障成孔剂吸出更充分。

进一步地，所述除油辊 1 辊面与所述薄片的包角 $\geq 60^\circ$ 。优选所述除油辊 1 辊面与所述薄片的包角 $\geq 180^\circ$ 。

这里，优选更大的包角，扩充更大的接触面积，相同的转速下，增加成孔剂的抽除时间。

进一步地，所述除油辊 1 的加热温度 $\geq 60^\circ\text{C}$ 且 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。优选所述除油辊 1 的加热温度 $\geq 80^\circ\text{C}$ 且 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

这里，使用较高温度，进行成孔剂预热，可降低成孔剂运动粘度，使成孔剂在固定吸力下，去除的更彻底。

进一步地，所述除油辊 1 个数 ≥ 4 个。优选所述除油辊 1 个数 ≥ 8 个。

这里，优选更多的除油辊 1 个数，从而可以增加成孔剂的抽除时间。

进一步地，步骤（3）结束后，所述薄片的残油率 $\leq 20\%$ 。优选步骤（3）结束后，所述薄片的残油率 $\leq 2\%$ 。

进一步地，还包括萃取工序 S5，所述萃取工序 S5 位于步骤（4）之前或之后。

进一步地，如图 5，步骤（4）为异步双向拉伸（MD+TD）或同步双向拉伸（SBS）。

进一步地，所述微多孔膜为聚烯烃隔膜。

更进一步地，泡点法测试所述聚烯烃隔膜孔径，其最大孔径与中值孔径之比 ≤ 1.30 。优选其最大孔径与中值孔径之比 ≤ 1.05 。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜中值孔径范围 25~30nm。优选所述聚烯烃隔膜最大孔径范围 26~39nm。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜的孔隙率 $\leq 30\%$ 。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜的面阻率 $\leq 0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜针刺强度、厚度满足以下关系: $D \geq 150 \text{gf}/\mu\text{m}$, $D = \text{针刺强度}/\text{厚度}$, 优选 $D \geq 200 \text{gf}/\mu\text{m}$ 。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜针刺强度、厚度、孔隙率、透气值满足以下关系: 孔隙率 $\leq 30\%$ 的基础上, E 同时满足 $\leq 10 \text{ s}/165 \text{ml}/\mu\text{m}$, $E = \text{透气值}/\text{厚度}$, 优选 $E \leq 7 \text{ s}/165 \text{ml}/\mu\text{m}$ 。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜的针刺强度在 1000~1500 gf 之间。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜的双向拉伸强度均在 4100~4350 kgf/cm^2 之间。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜的延伸率 MD 方向在 40~70%, TD 方向在 50~65%。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜 110℃、1h 条件下热收缩率 MD 方向上 $\leq 2.7\%$ 、TD 方向上 ≤ 1.0 。

更进一步地,所述聚烯烃隔膜为单一组分聚乙烯隔膜。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

在以下实施例和对比例中,相关数据按照如下方法测定:

(1) 膜厚

利用马尔测厚仪测量。

(2) 透气值

在室温下,使用王研式透气仪设置 165cc 气体通过隔膜时间,稳定测量 5 秒后的稳定数值。

(3) 孔隙率

截取 100mm×100mm 样片，使用电子天枰称重并根据公式： $(1 - \text{重量}/\text{样片面积}) / \text{重量} \times 0.957 \times 100\%$ 折算。

(4) 孔径测试

所使用的仪器为 PMI 公司的 Capillary Flow Porometer(CFP□1500AE)，浸润液表面张力为 15.9Dynes/cm。中值孔径(ϕ_{mean})由“干湿法”的半干曲线获得。最大孔径与最小孔径都可由该测试所得孔径分布图中获取。最大孔径(ϕ_{max})为孔径分布图数据中最后一个值，即为泡点所对应孔径。

(5) 拉伸强度&断裂伸长率

使用电子万能材料试验机 XJ830，裁样规格：15mm×20cm，200mm/min 行进速度进行测量。

(6) 针刺强度

使用电子万能材料试验机 XJ830，50mm/min 行进速度进行测量。

(7) 热收缩率

使用高温试验箱 Espec SEG-021H 将 100mm×100mm 微多孔膜在 110℃下放置 1h，并通过影像测量仪 XTY-5040 进行测量，TD 与 MD 方向长度使用公式： $(\text{热处理前} - \text{热处理后}) / \text{热处理前} \times 100\%$ 折算。

(8) 运动粘度

使用运动粘度测定仪 DSY-004，设定测量温度为 60℃，稳定 1h 后进行运动粘度测量。

(9) 残油率

裁 10mm×10mm 隔膜样片，使用电子天平称重，在 Ultrasonic Cleaner 1740T 中，放置纯水，并放置 500ml 烧杯中加 300ml 纯二氯甲烷，放入样片，设定超声时间为 60s，后放置在 105℃烘箱中干燥

5min, 使用电子天平称重, 折算残油率。

(10) 面阻率

验的标准环境温度: $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。GB/T 36363-2018 规定每个试样的测试数量为 4, 为进一步提高精确度, 规定每组试验的试样应不少于 4 个, 一般为 5 个。裁取与电阻测试模具相匹配 (稍大于模具尺寸) 的隔膜 5 块, 将隔膜放入浓度为 1.0mol/L 的六氟磷酸锂 (LiPF_6), 碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 碳酸二甲酯 (DMC) 的体积为 1:1:1 的电解液中, 保持密封, 浸泡 2h。用塑料镊子轻轻夹取浸泡于电解液中的隔膜依次放入测试夹具中, 测试 1 层隔膜的交流阻抗, 再放入 1 层, 测试双层的交流阻抗电阻, 直至放入 5 层, 分别测量出五个交流阻抗电阻 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 。以隔膜层数为横坐标, 隔膜电阻为纵坐标作曲线, 求出曲线的斜率和线性拟合度, 当线性拟合度大于 0.99 时, 隔膜的离子电导率按照式 (1) 和式 (2) 进行计算, 当线性拟合度小于 0.99 时, 需要重新测试。

$$R = k \times l \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

R ——1 层隔膜的电阻值, 单位为欧姆 (Ω);

k ——拟合度大于 0.99 时, 曲线的斜率;

$$IR = (R \times S) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

IR ——隔膜的离子面阻率, 单位为欧姆每平方厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$);

R ——1 层隔膜的电阻值, 单位为欧姆 (Ω);

S ——试验时裁取的隔膜的面积, 单位为平方厘米 (cm^2)。

实施例 1

将 M_w 为 1.0×10^6 的聚乙烯和白油作为原料。将原料质量百分比为 20% 的聚乙烯和 80% 的白油投入到双螺杆挤出机中, 在 150°C 的条

件下，经过 T 型模头挤出，受到温度为 5℃的冷辊接触冷却后，形成薄片。经过表面有 1.0mm 孔直径的微孔流道 2、表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 50%、辊面与薄片包角为 60°、辊内真空度为 0.05Mpa，温度为 60℃，且辊数为 4 根的除油辊 1 及其工序 S3。后进入 MD 拉伸，在 110℃下进行 10 倍拉伸。进入 TD1 拉伸，在 110℃下进行 10 倍拉伸。经过萃取 S5 后，进入 TD2 拉伸 S6，在 120℃下进行 2 倍拉伸定型。

实施例 2

除了经过表面有 0.08mm 孔直径的微孔流道 2、表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 60%、辊面与薄片包角为 80°、辊内真空度为 0.06Mpa，温度为 70℃，且辊数为 5 根的除油辊 1 及其工序 S3 以外，其他实验条件与实施例 1 条件相同。

实施例 3

除了经过表面有 0.06mm 孔直径的微孔流道 2、表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 70%、辊面与薄片包角为 120°、辊内真空度为 0.07Mpa，温度为 80℃，且辊数为 6 根的除油辊 1 及其工序 S3 以外，其他实验条件与实施例 1 条件相同。

实施例 4

除了经过表面有 0.04mm 孔直径的微孔流道 2、表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 80%、辊面与薄片包角为 140°、辊内真空度为 0.08Mpa，温度为 90℃，且辊数为 7 根的除油辊 1 及其工序 S3 以外，其他实验条件与实施例 1 条件相同。

实施例 5

除了经过表面有 0.02mm 孔直径的微孔流道 2、表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 85%、辊面与薄片包角为 160°、辊内

真空度为 0.09Mpa，温度为 95℃，且辊数为 8 根的除油辊 1 及其工序 S3 以外，其他实验条件与实施例 1 条件相同。

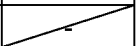
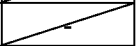
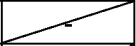
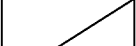
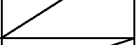
实施例 6

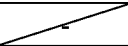
除了经过表面有 0.01mm 孔直径的微孔流道 2、表面微孔流道 2 的面积占除油辊 1 辊面总面积 90%、辊面与薄片包角为 180°、辊内真空度为 0.09Mpa，温度为 100℃，且辊数为 9 根的除油辊 1 及其工序 S3 以外，其他实验条件与实施例 1 条件相同。

对照例 1

将 Mw 为 1.0×10^6 的聚乙烯和白油作为原料。将原料质量百分比为 20%的聚乙烯和 80%的白油投入到双螺杆挤出机中，在 150℃的条件下，经过 T 型模头挤出，受到温度为 5℃的冷辊接触冷却后，形成薄片。进入 MD 拉伸，在 110℃下进行 10 倍拉伸。进入 TD1 拉伸，在 110℃下进行 10 倍拉伸。经过萃取 S5 后，进入 TD2 拉伸 S6，在 120℃下进行 2 倍拉伸定型。

表 1 实施例及对照例相关参数及测试数据一览

序号		实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实施例 6	对照 1
加工工艺								
聚乙烯	分子量 (Mw)	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6
	含量 (wt%)	20	20	20	20	20	20	20
白油	粘度(60℃) mm ² /s	30	30	30	30	30	30	30
	含量 (wt%)	80	80	80	80	80	80	80
二氯甲烷	纯度 %	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
	流量 m ³ /h	2	1.5	1.0	0.7	0.6	0.6	8
熔融挤出	温度 ℃	150	150	150	150	150	150	150
冷却	温度 ℃	5	5	5	5	5	5	5
除油辊	孔径 (mm)	1.0	0.08	0.06	0.04	0.02	0.01	
	孔面积 (%)	50	60	70	80	85	90	
	包角 (°)	60	80	120	140	160	180	
	真空度 (Mpa)	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.09	
	温度 (℃)	60	70	80	90	95	100	

	辊数 (个)	4	5	6	7	8	9	
MD 拉伸	温度 °C	110	110	110	110	110	110	110
	倍率	10	10	10	10	10	10	10
TD1 拉伸	温度 °C	110	110	110	110	110	110	110
	倍率	10	10	10	10	10	10	10
TD2 拉伸	温度 °C	120	120	120	120	120	120	120
	倍率	2	2	2	2	2	2	2
隔膜特性								
厚度 (μm)		7.1	7.2	7.1	7.2	7.2	7.2	7.2
透气值 (s/165ml)		68	64	60	58	52	49	150
孔隙率 (%)		30	29	29	28	28	28	39
针刺强度 (gf)		1070	1215	1320	1425	1477	1514	589
拉伸强度 kgf/cm ²	MD	4200	4100	4200	4150	4200	4400	3100
	TD	4100	4150	4200	4250	4150	4350	3050
延伸率 %	MD	62	68	63	65	62	40	66
	TD	60	65	59	62	60	50	67
热收缩 110°C 1h	MD	2.7	2.6	2.5	2.7	2.6	2.4	2.8
	TD	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.6	0.8
MD 入口残油率 (%)		20	15	10	5	2	1	78
成品残油率 (%)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
面阻率 (Ω *cm ²)		0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.74
中值孔径 (nm)		30.0	29.2	28.4	27.5	25.7	25.7	35.7
最大孔径 (nm)		39.0	36.5	33.8	30.8	27.2	26.5	79.5
透气值/厚度 (s/165ml/μm)		9.58	8.89	8.45	8.06	7.22	6.81	20.83
针刺强度/厚度 (gf/μm)		150.7	168.8	185.9	197.9	205.1	210.3	81.8
最大孔径/中值孔径		1.30	1.25	1.19	1.12	1.05	1.03	2.23

以上涉及到公知常识的内容不作详细描述，本领域的技术人员能够理解。

以上所述仅为本发明的一些具体实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容，必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

权 利 要 求 书

1、一种高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

- (1) 将聚烯烃及成孔剂混合加热到熔融状；
- (2) 经过模头，降温至成薄片；
- (3) 经过除油辊，将薄片内部的成孔剂吸出；
- (4) 升温至少沿一个轴向进行拉伸；
- (5) 再次至少沿一个轴向拉伸定型；
- (6) 收卷得到高孔均匀性微多孔膜；

步骤(3)中所述除油辊表面有微孔流道，中央有中空管道和加热盘管；所述中空管道与辊表面的微孔流道相连，外部与抽真空机相连；所述加热盘管与外部换热站相连。

2、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述微孔流道的孔直径 $\leq 1.0\text{mm}$ 。

3、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊表面微孔流道的面积占除油辊辊面总面积 $\geq 50\%$ 。

4、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊辊内真空度 $\geq 0.05\text{Mpa}$ 。

5、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊辊面与所述薄片的包角 $\geq 60^\circ$ 。

6、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊加热温度 $\geq 60^\circ\text{C}$ 且 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

7、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其

特征在于：所述除油辊个数 ≥ 4 个。

8、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：步骤（3）结束后，所述薄片的残油率 $\leq 20\%$ 。

9、根据权利要求1所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：还包括萃取工序，所述萃取工序位于步骤（4）之前或之后。

10、根据权利要求2所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述微孔流道的孔直径 $\leq 0.01\text{mm}$ 。

11、根据权利要求3所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊表面微孔流道的面积占除油辊辊面总面积 $\geq 80\%$ 。

12、根据权利要求4所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊辊内真空度 $\geq 0.08\text{Mpa}$ 。

13、根据权利要求5所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊辊面与所述薄片的包角 $\geq 180^\circ$ 。

14、根据权利要求6所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊加热温度 $\geq 80^\circ\text{C}$ 且 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

15、根据权利要求7所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：所述除油辊个数 ≥ 8 个。

16、根据权利要求8所述的高孔均匀性微多孔膜的制备方法，其特征在于：步骤（3）结束后，所述薄片的残油率 $\leq 2\%$ 。

17、一种高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：所述微多孔膜为聚烯烃隔膜，泡点法测试孔径，其最大孔径与中值孔径之比 ≤ 1.3 。

18、根据权利要求17所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：所述聚烯烃隔膜中值孔径范围25~30nm。

19、根据权利要求 17 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
所述聚烯烃隔膜最大孔径范围 26~39nm。

20、根据权利要求 17 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
泡点法测试孔径，其最大孔径与中值孔径之比 ≤ 1.05 。

21、根据权利要求 17 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
所述聚烯烃隔膜的孔隙率 $\leq 30\%$ 。

22、根据权利要求 17 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
所述聚烯烃隔膜的面阻率 $\leq 0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

23、根据权利要求 17 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
所述聚烯烃隔膜针刺强度、厚度满足以下关系： $D \geq 150 \text{gf}/\mu\text{m}$ ， $D = \text{针刺强度}/\text{厚度}$ 。

24、根据权利要求 17 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
所述聚烯烃隔膜为单一组分聚乙烯隔膜。

25、根据权利要求 21 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
所述聚烯烃隔膜透气值、厚度满足以下关系： $E \leq 10 \text{ s}/165 \text{ml}/\mu\text{m}$ ， $E = \text{透气值}/\text{厚度}$ 。

26、根据权利要求 23 所述的高孔均匀性微多孔膜，其特征在于：
所述聚烯烃隔膜针刺强度、厚度满足以下关系： $D \geq 200 \text{gf}/\mu\text{m}$ ， $D = \text{针刺强度}/\text{厚度}$ 。

27、一种电池，其特征在于：包含权利要求 17~26 任一项所述的高孔均匀性微多孔膜作为将正、负两极分开的元件。

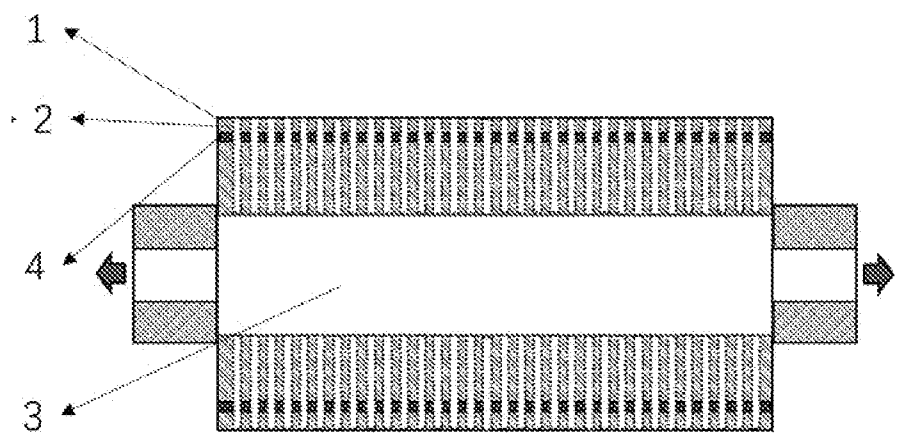


图 1

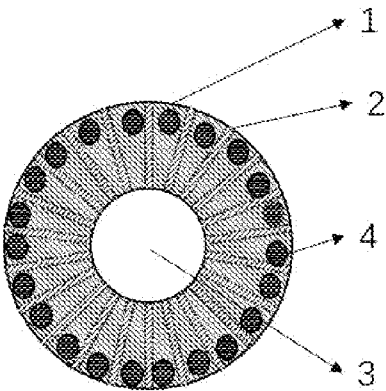


图 2

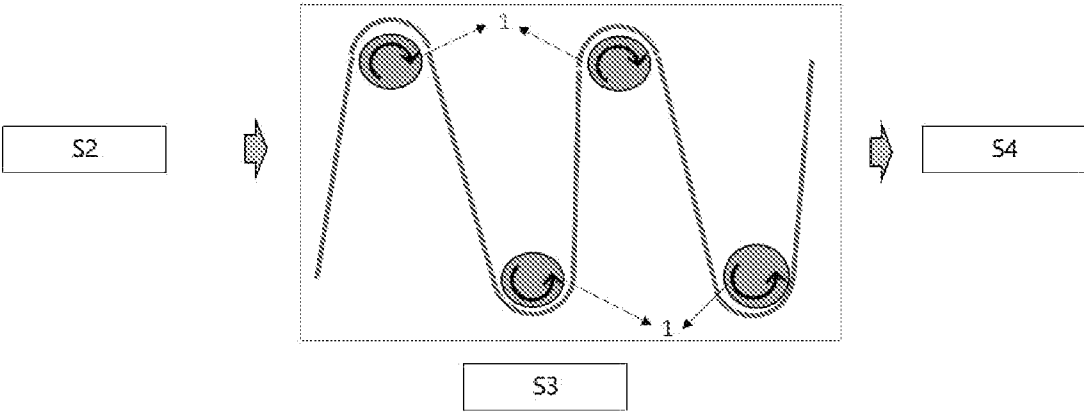


图 3



图 4

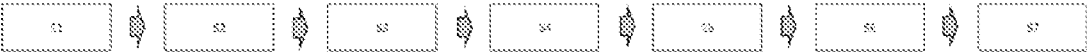


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/087611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/491(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT: 电池, 隔膜, 成孔剂, 去除, 除去, 辊, 加热, 真空, battery, membrane, film+, pore-forming, remov+, roller, roll+, agent, heat+, hollow

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113904059 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 January 2022 (2022-01-07) claims 1-27	1-27
X	CN 112592500 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 April 2021 (2021-04-02) description, paragraphs 0006 and 0038-0087, and figures 1-4	17-27
Y	CN 112592500 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 April 2021 (2021-04-02) description, paragraphs 0006 and 0038-0087, and figures 1-4	1-16
Y	CN 113352586 A (GUANGDONG JINMING MACHINERY CO.) 07 September 2021 (2021-09-07) description, paragraphs 0020-0023	1-16
X	CN 112592510 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 April 2021 (2021-04-02) description, paragraphs 0052-0087	17-27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 July 2022

Date of mailing of the international search report

20 July 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/087611**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112592510 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 April 2021 (2021-04-02) description, paragraphs 0052-0087	1-16
A	JP 2007119713 A (DOUBLE SCOPE K.K.) 17 May 2007 (2007-05-17) entire document	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/087611

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113904059	A	07 January 2022	None			
CN	112592500	A	02 April 2021	None			
CN	113352586	A	07 September 2021	None			
CN	112592510	A	02 April 2021	None			
JP	2007119713	A	17 May 2007	KR	20070045889	A	02 May 2007
				KR	760303	B1	19 September 2007
				JP	4267634	B2	27 May 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/087611

A. 主题的分类 H01M 50/403 (2021.01) i; H01M 50/491 (2021.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) WPI; EPDOC; CNKI; CNPAT: 电池, 隔膜, 成孔剂, 去除, 除去, 辊, 加热, 真空, battery, membrane, film+, pore-forming, remov+, roller, roll+, agent, heat+, hollow																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 113904059 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2022年1月7日 (2022 - 01 - 07) 权利要求1-27</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112592500 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0006段、0038-0087段, 附图1-4</td> <td>17-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112592500 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0006段、0038-0087段, 附图1-4</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113352586 A (广东金明精机股份有限公司) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 说明书第0020-0023段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112592510 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0052-0087段</td> <td>17-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112592510 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0052-0087段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007119713 A (DOUBLE SCOPE KK) 2007年5月17日 (2007 - 05 - 17) 全文</td> <td>1-27</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 113904059 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2022年1月7日 (2022 - 01 - 07) 权利要求1-27	1-27	X	CN 112592500 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0006段、0038-0087段, 附图1-4	17-27	Y	CN 112592500 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0006段、0038-0087段, 附图1-4	1-16	Y	CN 113352586 A (广东金明精机股份有限公司) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 说明书第0020-0023段	1-16	X	CN 112592510 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0052-0087段	17-27	Y	CN 112592510 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0052-0087段	1-16	A	JP 2007119713 A (DOUBLE SCOPE KK) 2007年5月17日 (2007 - 05 - 17) 全文	1-27
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 113904059 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2022年1月7日 (2022 - 01 - 07) 权利要求1-27	1-27																								
X	CN 112592500 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0006段、0038-0087段, 附图1-4	17-27																								
Y	CN 112592500 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0006段、0038-0087段, 附图1-4	1-16																								
Y	CN 113352586 A (广东金明精机股份有限公司) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 说明书第0020-0023段	1-16																								
X	CN 112592510 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0052-0087段	17-27																								
Y	CN 112592510 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0052-0087段	1-16																								
A	JP 2007119713 A (DOUBLE SCOPE KK) 2007年5月17日 (2007 - 05 - 17) 全文	1-27																								
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																									
国际检索实际完成的日期 2022年7月6日		国际检索报告邮寄日期 2022年7月20日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 刘子晓 电话号码 86-(10)-53961498																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/087611

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113904059	A	2022年1月7日	无			
CN	112592500	A	2021年4月2日	无			
CN	113352586	A	2021年9月7日	无			
CN	112592510	A	2021年4月2日	无			
JP	2007119713	A	2007年5月17日	KR	20070045889	A	2007年5月2日
				KR	760303	B1	2007年9月19日
				JP	4267634	B2	2009年5月27日