

一种微孔膜及其制备方法和应用

技术领域

本申请属于隔膜材料制备技术领域，具体涉及一种微孔膜及其制备方法和应用。

5 背景技术

现有技术采用二氯甲烷将湿法薄膜中的增塑剂萃取出来，并进行干燥使薄膜成为具有贯通微孔结构的微多孔膜，在干燥过程中薄膜容易发生尺寸缩小，孔径及孔隙率也产生较大变化，并产生相应应力，内应力会在收卷后逐步释放，产生一系列因热收缩过大导致的外观问题。目前，改善收缩的途径主要有采取特定低分子量聚乙烯、调整拉伸倍率、热定型手段或
10 基膜表面涂覆等，但是会导致隔膜强度降低、能耗过高等新问题，难以兼具收缩率与隔膜透气、孔径、孔隙率等性能之间的平衡。

其次，干燥后的微孔膜在运行过程或后加工过程中与辊筒接触摩擦积累静电，目前消除静电的方式为采取静电棒消除静电，但是这种方式并不能完全消除静电，仅能消除微多孔膜表面静电。高收缩率及静电积累会导致隔膜质量和电芯应用加工过程困难，并最终导致
15 电芯良率降低。

发明内容

因此，本申请要解决的技术问题在于克服现有技术中应用于电池的隔膜存在收缩率高、静电积累等缺陷，从而提供了一种微孔膜及其制备方法和应用。

申请人在研究过程中创造性地发现：现有技术采用二氯甲烷使薄膜成为具有贯通微孔结构的薄膜时，薄膜容易发生尺寸缩小变化是因二氯甲烷沸点低(常温常压条下 39.8℃)，蒸发时吸热量大，蒸发速度过于快速且蒸发不均匀，瞬间将占据薄膜内部微孔结构中的液态二氯甲烷挥发出来，短时间内薄膜微孔失去支撑物，在滚筒张力下尺寸瞬间收缩，产生横向和
20 大面积尺寸缩小，孔径及孔隙率产生较大变化，产生相应应力。若后续定型效果不佳，内应力会在收卷后逐步释放，导致薄膜产品收卷后产生应力释放，造成收卷质量差、起皱、暴筋等问题，以及分切质量差，分切后尺寸外观改变等问题。
25

此外，薄膜在运行过程或后加工过程中与辊筒接触摩擦积累静电。现有技术中改善静电

方式仅能消除膜表面静电,无法持续消除静电,随着时间推移,膜内部的静电会跃迁到表面,以及随着分切、收卷等后加工工艺的进行,会使微孔膜重新产生静电积累。静电积累导致收卷不齐、起皱,以及在电池电芯组装过程中张力不稳,电芯卷绕或叠片不齐,特别是大尺寸电芯,叠片或卷绕效果更差。基于此,申请人发现通过在微孔膜中引入离子液体,可以有效解决这些问题。为此,本申请提供了以下技术方案。

本申请第一方面提供了一种微孔膜,所述微孔膜包括聚合物和离子液体,以所述微孔膜总质量计,所述微孔膜包含 0.01wt%~5wt%离子液体;

例如可以为 0.02wt%、0.05 wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4 wt%、0.5 wt%、0.6 wt%、0.7 wt%、0.8 wt%、0.9 wt%、1.0 wt%、1.3 wt%、1.5 wt%、1.7 wt%、1.9 wt%、2.0 wt%、2.2 wt%、2.4 wt%、2.6 wt%、2.8 wt%、3.0 wt%、3.1 wt%、3.3 wt%、3.5 wt%、3.7 wt%、3.9 wt%、4.1 wt%、4.3 wt%、4.5 wt%、4.7 wt%、4.9 wt%、5.0 wt%或其中的任意两者组成的范围。

可选地,所述微孔膜包含 0.1wt%~5wt%离子液体;

可选地,所述微孔膜包含 0.3wt%~1.0wt%离子液体。

所述微孔膜设有若干纤维,若干所述纤维交错连接形成孔,所述离子液体通过其亲油端至少附在所述微孔膜内部的所述纤维的表面。其中,微孔膜中的原纤维是聚合物在制备薄膜时经拉伸取向得到的,萃取剂将薄膜中的增塑剂萃取后形成孔。

所述微孔膜满足以下至少一项:

- a)所述微孔膜的平均孔径为 20~70nm;
- b)所述微孔膜的孔径的标准偏差为 2.5~28nm;
- c)所述微孔膜的平均孔径和标准偏差之和与所述微孔膜中的泡点孔径的差值绝对值不超过 15nm, 可选地差值绝对值不超过 10nm。

微孔膜的平均孔径例如可以为 21nm、22nm、25nm、27nm、29nm、33nm、34nm、36nm、37nm、39nm、41nm、42nm、43nm、44nm、45nm、46nm、47nm、48nm、49nm、50nm、51nm、52nm、53nm、54nm、55nm、56nm、57nm、58nm、59nm、60nm、61nm、62nm、63nm、64nm、65nm、66nm、67nm、68nm、69nm 或其中的任意两者组成的范围。

微孔膜的孔径的标准偏差例如可以为 2.9nm、3.2nm、3.8nm、4.2nm、4.6nm、4.9nm、5.5nm、5.8nm、6.3nm、6.5nm、6.8nm、7nm、7.2nm、7.8nm、8.2nm、8.6nm、9.0nm、9.4nm、9.8nm、10nm、10.2nm、10.6nm、11nm、11.5nm、11.8nm、12.2nm、12.8nm、13.2nm、13.6nm、

14nm、14.4nm、14.8nm、15.2nm、15.6nm、16nm、16.4nm、16.8nm、17.2nm、17.8nm、18.2nm、18.8nm、19.5nm、19.8nm 或其中的任意两者组成的范围。

平均孔径和标准偏差之和与所述微孔膜中的泡点孔径的差值绝对值例如可以为 0.5nm、0.8nm、1.2nm、1.4nm、1.5nm、1.8nm、2.0nm、2.2nm、2.4nm、2.6nm、2.8nm、3.2nm、3.5nm、3.8nm、4.0nm、4.2nm、4.6nm、4.9nm、5.5nm、5.8nm、6.4nm、6.8nm、7.0nm、7.2nm、7.5nm、7.8nm、8.2nm、8.6nm、9.0nm、9.4nm、9.8nm、10.2nm、10.6nm、11nm、11.5nm、11.8nm、12.2nm、12.8nm、13.2nm、13.6nm、14nm、14.4nm、14.8nm 或其中的任意两者组成的范围。

可选地，所述微孔膜的孔隙率为 30%~70%。微孔膜的孔隙率例如可以为 33%、36%、39%、42%、45%、48%、50%、53%、56%、59%、62%、65%、68%、70% 或其中的任意两者组成的范围。

所述离子液体为咪唑类离子液体、吡啶类离子液体、烷基磺酸类离子液体、季铵类离子液体、季磷类离子液体、吡咯烷类离子液体和哌啶类离子液体中的至少一种；

可选地，所述离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-十八烷基磺酸钠盐、1-十五烷基磺酸钠盐、1-乙基-3-甲基咪唑双氟磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基双氟磺酰亚胺盐、1-乙基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐、十二烷基季铵盐、十八烷基季铵盐、1-乙基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐咪唑二腈盐和 N-烷基吡啶中的至少一种；

可选地，所述聚合物为丙烯、乙烯、丁烯、戊烯、甲基丙烯酸甲酯、四氟乙烯和二氟乙烯中至少一种的均聚物、共聚物或其聚合物的混合物；

可选地，所述聚合物为聚乙烯、聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物中的至少一种。

本申请第二方面提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1) 获得含增塑剂的薄膜；

(2) 采用萃取剂萃取所述含增塑剂的薄膜中的增塑剂；其中，所述萃取剂包括第一离子液体；萃取液包括所述萃取剂和增塑剂；沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，所述萃取液中增塑剂的浓度依次降低；

(3) 水洗、定型。

所述步骤(2)中的所述萃取液中增塑剂的浓度不高于 7wt%；

可选地，所述步骤(2)中，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，至少设有 3 个浓度梯度的

萃取液；通过设置 3 个以上梯度浓度的萃取液，可以降低萃取液的循环流量，从而避免薄膜表面受萃取液流动的冲击张力过大造成膜面变形导致最终成品的孔结构及热收缩等带来不良影响，此外，还能有效节省萃取阶段的能耗成本。

可选地，所述步骤(2)中，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，后一所述萃取液中增塑剂浓度不高于前一所述萃取液中增塑剂浓度的 85wt%；

可选地，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，后一所述萃取液中增塑剂浓度不高于前一所述萃取液中增塑剂浓度的 65wt%；控制萃取液中增塑剂浓度可选为 65wt%，可以控制萃取液中增塑剂的浓度形成梯度差，从而可以更好地确保薄膜在萃取过程中所承受的萃取液流动冲击张力，同时还能更好地将增塑剂从薄膜的微孔中萃取干净。

10 可选地，所述步骤(2)中，所述萃取的温度为 30~55℃；

可选地，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，后一所述萃取的温度不高于前一所述萃取的温度；控制梯级萃取中后一萃取温度不高于前一萃取的温度，随着增塑剂被萃取后，薄膜内部增塑剂的逐步减少从而使薄膜整体结构失去支撑，因此萃取的温度随着薄膜内部增塑剂的减少相应调整，更好地控制薄膜受热收缩，进而能更好地维持薄膜的微孔结构，同时合适萃取温度能确保更好的萃取效果及萃取效率，能更好更快捷地把薄膜内部的增塑剂萃取干净。

可选地，所述步骤(2)中，在进行所述萃取时，还包括使用第一喷淋液进行第一喷淋的步骤；

可选地，所述第一喷淋液包括第二离子液体。

20 进一步地，在进行萃取时，可以采用多级溢流法进行，且在进行萃取时，萃取液的溢流方向与薄膜运动方向相反；

所述步骤(3)的水洗步骤中，水洗液包括离子液体和水洗剂，所述水洗剂包括水，所述水洗液中离子液体的浓度不高于 10wt%；确保水洗液中离子液体浓度不高于 10wt%，能有效控制薄膜中离子液体萃取剂向水洗液中扩散的速度，确保水洗效率和水洗质量。

25 可选地，在进行所述水洗时，还包括使用第二喷淋液进行喷淋的步骤，所述第二喷淋液包括水；

可选地，所述步骤(3)的水洗步骤中，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，水洗液中离子液体的浓度依次降低；

可选地,沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向,后一水洗的水洗液中离子液体的浓度不高于前一水洗的水洗液中离子液体浓度的 30wt%;控制水洗液中离子液体的浓度依次降低能更好地控制水洗效率,进一步地,控制后一水洗的水洗液中离子液体的浓度不高于前一水洗的水洗液中离子液体浓度的 30wt% 能更好地在保持高水洗效率的同时,更好地控制薄膜中离子液体的残留含量;其次,还可以更好地避免薄膜中的离子液体萃取剂被水洗的速度过快造成微孔结构坍塌,影响微孔膜的质量。

在水洗步骤中,水洗液中的离子液体是在制备微孔膜时,含增塑剂的薄膜沿其运动方向带入至水洗槽,因此,水洗液中的离子液体来自第一离子液体和第二离子液体。

可选地,步骤(3)中的水洗后定型前,还包括采用浸润液进行浸润的步骤;

10 可选地,所述浸润液包括第三离子液体和水;

可选地,所述浸润液中离子液体的浓度为 0.05~5wt%。

所述步骤(1)包括采用熔融混炼方法得到所述含增塑剂的薄膜和对所述含增塑剂的薄膜进行拉伸的至少一个步骤;

可选地,所述拉伸的温度不低于 60°C;

15 可选地,所述拉伸的温度不超过 200°C;

可选地,所述拉伸的温度不低于 80°C;

可选地,所述拉伸的温度为 80~140°C;

可选地,沿 MD 方向进行拉伸时,拉伸的倍率为 5~10 倍;

20 可选地,沿 TD 方向进行拉伸时,拉伸的倍率为 8~12 倍。MD 方向是指在制备微孔膜时,薄膜的运动方向;TD 方向是指在制备微孔膜时,与薄膜运动方向相互垂直的方向。

可选地,所述熔融混炼的温度不低于 160°C;

可选地,所述熔融混炼的温度不高于 260°C;

可选地,所述熔融混炼的温度不低于 180°C;

可选地,所述熔融混炼的温度为 180~250°C;

25 可选地,所述含增塑剂的薄膜中的增塑剂的质量分数为 50~85wt%。

可选地，所述含增塑剂的薄膜中的增塑剂的质量分数为 60~80wt%；

所述步骤(3)，所述定型的温度为 100°C~135°C，回缩率不高于 0.9，可选为不高于 0.8。

第一离子液体、第二离子液体、第三离子液体可以相同，也可以不同；微孔膜中的离子液体可以是一种，也可以是多种的混合物。

5 第一离子液体、第二离子液体、第三离子液体均可以选自咪唑类离子液体、吡啶类离子液体、烷基磺酸类离子液体、季铵类离子液体、季磷类离子液体、吡咯烷类离子液体和哌啶类离子液体中的至少一种；

第一离子液体、第二离子液体、第三离子液体均可选自 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-十八烷基磺酸钠盐、1-十五烷基磺酸钠盐、1-乙基-3-甲基咪唑双氟磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基双氟磺酰亚胺盐、1-乙基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐、十二烷基季铵盐、十八烷基季铵盐、1-乙基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐咪唑二腈盐和 N-烷基吡啶中的至少一种。

15 增塑剂是可在沸点以下的温度与聚烯烃形成均匀的溶液的有机化合物。具体而言，增塑剂可以是十氢化萘、二甲苯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、硬脂醇、油醇、癸醇、壬醇、二苯基醚、正癸烷、正十二烷、石蜡油等。其中，增塑剂可选石蜡油、邻苯二甲酸二辛酯。

20 以上为对本申请的微多孔膜的可选的制造方法进行说明，是申请人在研究过程中认为更利于经济效益、产品质量等的可选制备方法，但只要所得到的微多孔膜具有满足本申请的特性，则聚合物种类、溶剂种类、拉伸方法、萃取方法、开孔方法、水洗方法、浸润方法、微多孔膜中施加离子液体的方法、热定型方法等都没有任何限定。

本申请第三方面提供了一种电池，所述电池包括隔膜，所述隔膜包括上述微孔膜或上述制备方法制得的微孔膜。

本申请技术方案，具有如下优点：

25 1.本申请提供的微孔膜，该微孔膜包括聚合物和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜包括 0.01wt%~5wt% 的离子液体，可选为 0.1wt%~5wt% 离子液体，进一步可选为 0.3wt%~1.0wt% 离子液体。本申请通过在微孔膜中引入适量的离子液体，离子液体可以连续

或不连续地吸附在微孔膜内部的纤维的表面，离子液体通过其亲油端吸附在微孔膜内部的纤维的表面，亲水端为自由端，既能消除内部的静电，也能更好地避免离子电导率的降低，同时增加电解液离子迁移速度，减少锂枝晶。将本申请的微孔膜用作电池隔膜时，在微孔膜中加入适量的离子液体有利于改善其静电积累问题，同时使得微孔膜具有较低的热收缩，避免影响电池容量和造成电化安全性等问题。

而微孔膜中离子液体含量过多，则会使得其透气性、拉伸强度和热收缩变差。其次，由于离子液体中的离子受充电效应在电池正负极内嵌，放电脱嵌不完全或离子液体阴阳离子直径远大于锂离子直径，在嵌入电极材料中占据更多的有限空间或直接破坏电极材料结构，导致一定程度容量衰减。再次，由于离子液体中阴阳离子可能会与电解液中成分过多地发生螯合，一定程度上会影响液态锂离子电池中的电解质黏度，降低离子电导率。

2.本申请提供的微孔膜，通过控制微孔膜的孔结构，可以使离子液体更充分均匀地吸附在微孔膜的内部。由于离子液体含量对微孔的孔结构会造成一定影响，从电池应用的角度考虑，控制微孔膜的孔结构能更好地与适量的离子液体协同作用，实现良好的电化学性能。

3.本申请提供的微孔膜的制备方法，可以很好地使微孔膜内部纤维的表面吸附有离子液体，并控制微孔膜中离子液体的含量，且能使得薄膜生产动态下及储存静态下持续释放静电，保证薄膜的静电释放充分，进一步确保良好的生产质量及产品质量。相比于采用二氯甲烷萃取工艺的现有技术，本申请的制备方法获得的薄膜静电力绝对值均值在 800V 以下，在收卷后静置一段时间，膜的静电量会逐渐到达正常水平，即将微孔膜从膜卷中拉开后无明显回吸现象。而在同等条件下，现有技术获得的薄膜的静电难以得到释放，其静电力绝对值均值基本在 1500v-5000v，微孔膜即使放置一天后拉开仍有明显回吸现象。

其次，本申请在干燥过程中，膜面干燥更均匀，张力更可控，使薄膜各向应力更均匀，薄膜干燥前后的尺寸变化小，进一步使得定型工序中的应力释放更为充分。再次，本申请的制备方法更绿色环保，既不会产生废气也无需进行废气回收处理。

4、本申请提供的微孔膜的制备方法，采用多级溢流法，并控制萃取、水洗等工序的梯度浓度变化，使得微孔膜中离子液体的含量可控且生产效率高。

附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方

式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本申请实施例 1 微孔膜的扫描电镜图(放大倍数为 2 万倍)。

5 具体实施方式

提供下述实施例是为了更好地进一步理解本申请，并不局限于所述最佳实施方式，不对本申请的内容和保护范围构成限制，任何人在本申请的启示下或是将本申请与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本申请相同或相近似的产品，均落在本申请的保护范围之内。

10 本申请所用术语“纵向方向”也称为 MD 方向，是指设备运行方向。

本申请所用术语“横向方向”也称为 TD 方向，是指垂直于设备运行方向的方向。

本申请所用术语“±”指一个特定值包含其变化，属于正常的实际过程的浮动。

15 实施例中未注明具体实验步骤或条件者，按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

实施例 1

本实施例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

20 (1)取质量比为 23:77 的聚乙烯树脂(重均分子量 90W)和液态石蜡油(40°C 运动粘度为 45 mm²/s)，将其加入双螺杆挤出机熔融混炼形成熔体，挤出机温度为 200±5°C，通过模头挤出熔体，将熔体在 20°C 进行流延冷却形成前体膜，对前体膜先后进行 MD 拉伸和 TD 拉伸，得到含石蜡油的聚乙烯薄膜：其中，MD 拉伸温度为 95°C，MD 拉伸倍率为 6 倍，TD 拉伸温度为 110°C，TD 拉伸倍率为 8.5 倍。

25 (2)使用多级溢流法，将含石蜡油的聚乙烯薄膜通入萃取槽萃取薄膜中的石蜡油；其中，沿薄膜运动方向，多级溢流法包括萃取槽 1、萃取槽 2、萃取槽 3、萃取槽 4、萃取槽 5、萃取槽 6，每个萃取槽的温度依次为 55°C，50°C，45°C，40°C，40°C，35°C；在多级萃取的同时还包括使用第一喷淋液对薄膜进行第一喷淋的步骤，通过独立的离子液体喷淋溢流量

来控制各个萃取槽萃取液中萃取剂的浓度，第一喷淋的目的是补充萃取剂，保证不同萃取槽中的萃取液中萃取剂的浓度差，提高增加萃取效率，随着萃取的进行，萃取剂置换含石蜡油的聚乙烯薄膜中的石蜡油，石蜡油进入萃取槽中，石蜡油与萃取剂形成萃取液，萃取槽 1-6 中的萃取液包括萃取剂和石蜡油，萃取液中石蜡油的浓度依次为 $6\pm0.2\text{wt}\%$ 、 $3.5\pm0.2\text{wt}\%$ 、 $2\pm0.1\text{wt}\%$ 、 $1.2\pm0.02\text{wt}\%$ 、 $0.7\pm0.02\text{wt}\%$ 、 $0.2\pm0.01\text{wt}\%$ ，萃取剂为 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体，第一喷淋液为 1-十八烷基磺酸钠离子液体。

(3)将薄膜依次输送至第一水洗槽、第二水洗槽和第三水洗槽中进行水洗，各水洗槽的温度为 35°C ，第一水洗槽水洗液中离子液体的浓度为 $5.5\pm0.2\text{wt}\%$ ，第二水洗槽水洗液中离子液体的浓度为 $1.3\pm0.1\text{wt}\%$ ，第三水洗槽水洗液中离子液体的浓度为 $0.2\pm0.02\text{wt}\%$ ，水洗液中的水洗剂为水；在进行水洗的同时还包括使用第二喷淋液进行第二喷淋的步骤，第二喷淋液为水，各水洗槽均通过独立的纯净水进行第二喷淋，并通过水的喷淋溢流量来控制水洗槽水洗液中离子液体的浓度，进行第二喷淋的同时，水会将薄膜中的离子液体带入到水洗槽形成水洗液，即水洗液包括从薄膜表面、微孔中洗涤下来的离子液体和水。

水洗完成后将薄膜输送至浸润槽，温度为 35°C ，浸润液包括十八烷基季铵盐和水，浸润液中离子液体的浓度为 $1\text{wt}\%$ 。

然后将薄膜输送至干燥箱中，依次使用低温高速气流 $20\sim40^{\circ}\text{C}$ ，红外辐照、热媒辊筒接触加热 $40\sim70^{\circ}\text{C}$ ，将薄膜内外表面的水分除去；再送至横拉烘箱进行定型修饰，定型温度为 110°C ，回缩倍率为 0.7，后进行降温至室温，收卷。

本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 $0.8\text{wt}\%$ ，微孔膜厚度为 $12\mu\text{m}$ ，平均孔径为 40nm ，标准偏差为 6.5nm ，泡点孔径为 50nm ，孔隙率为 43%。

实施例 2

本实施例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1)同实施例 1。

(2)同实施例 1。

(3)与实施例 1 的区别在于浸润液中离子液体浓度为 $3\text{wt}\%$ 。

本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 2.7wt%，微孔膜厚度为 12 μ m，平均孔径为 40nm，标准偏差为 6.5nm，泡点孔径为 48nm，孔隙率为 41%。

实施例 3

5 本实施例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1)同实施例 1。

(2)同实施例 1。

(3)与实施例 1 的区别在于，第三水洗的水洗液中离子液体的浓度为 0.1 $\pm$ 0.02wt%，水洗完成后薄膜不经过浸润液处理，其它同实施例 1。

10 本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 0.06wt%，微孔膜的厚度为 12 μ m，平均孔径为 40nm，标准偏差为 6.5nm，泡点孔径为 52nm，孔隙率为 44%。

实施例 4

本实施例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

15 (1)与实施例 1 的区别在于：聚乙烯粉末和液态石蜡油的质量比为 20:80，MD 拉伸温度为 95 $^{\circ}$ C，MD 拉伸倍率为 6 倍，TD 拉伸温度为 118 $^{\circ}$ C，TD 拉伸倍率为 9.5 倍。

(2)与实施例 1 的区别在于，将实施例 1 萃取剂 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐换为 1-十八烷基磺酸钠盐。

20 (3)与实施例 1 的区别在于，将实施例 1 浸润液中的离子液体十八烷基季铵盐换为 N-烷基吡啶。

本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 0.8wt%，微孔膜厚度为 16 μ m，平均孔径为 42nm，标准偏差为 7nm，泡点孔径为 53nm，孔隙率为 48%。

实施例 5

本实施例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1)同实施例 1。

(2)与实施例 1 的区别在于，多级溢流法包括萃取槽 1、萃取槽 2、萃取槽 3、萃取槽 4，每个萃取槽的温度依次为 50°C，45°C，40°C，35°C；萃取槽 1-4 萃取液中石蜡油的浓度依次为 3.25±0.2wt%，1.2±0.1wt%，0.6±0.02wt%，0.1±0.01wt%，萃取液中萃取剂为质量比为 1: 1 的十八烷基季铵盐和 1-十八烷基磺酸钠盐混合离子液体。第一喷淋液为 1-十五烷基磺酸钠盐。

(3)与实施例 1 的区别在于，在进行水洗时，第一水洗槽中水洗液中离子液体的浓度为 8.5wt±0.2%，第二水洗槽中水洗液中离子液体的浓度为 1.5±0.2wt%，第三水洗槽中水洗液中离子液体的浓度 0.27±0.02wt%；

在进行浸润时，浸润液中离子液体的浓度为 4.5wt%；

其它步骤同实施例 1。

本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 4.1wt%，微孔膜厚度为 12μm 平均孔径为 40nm，标准偏差为 6.5nm，泡点孔径为 45nm，孔隙率为 38%。

实施例 6

本实施例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1)同实施例 1；

(2)同实施例 1；

(3)与实施例 1 的区别在于：将薄膜输送至 1 个水洗槽进行水洗，在进行水洗时，水洗液中离子液体的浓度为 5.3±0.2wt%，且不进行浸润步骤。

本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 4.9wt%，微孔膜厚度为 12μm，平均孔径为 40nm，标准偏差为 6.3nm，泡点孔径为 44nm，孔隙率为 38%。

实施例 7

本实施例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1)同实施例 1；

(2)同实施例 1；

(3)与实施例 1 的区别在于：第一水洗槽水洗液中离子液体的浓度为 $9\pm 0.2\text{wt}\%$ ，第二水洗槽水洗液中离子液体的浓度为 $3\pm 0.1\text{wt}\%$ ，第三水洗槽水洗液中离子液体的浓度为 $1\pm 0.02\text{wt}\%$ ，且不进行浸润步骤。

本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 $0.8\text{wt}\%$ ，微孔膜厚度为 $12\mu\text{m}$ ，平均孔径为 36nm ，标准偏差为 6.8nm ，泡点孔径为 40nm ，孔隙率为 38% 。

10 对比例 1

本对比例提供了一种微孔膜，包括以下步骤：

(1)同实施例 1；

(2)使用单个萃取槽，萃取槽温度为 45°C ，萃取液中石蜡油的浓度为 $7\pm 0.2\text{wt}\%$ 。

(3)与实施例 1 的区别在于：将薄膜送进水洗槽进行第一水洗、第二水洗，第一水洗的水洗液中离子液体浓度为 $12\pm 0.2\text{wt}\%$ ，第二水洗的水洗液中离子液体浓度为 $6.3\pm 0.2\text{wt}\%$ 。

水洗完成后薄膜不进行浸润处理，其它操作同实施例 1。

本实施例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 $6\text{wt}\%$ ，微孔膜厚度为 $12\mu\text{m}$ ，平均孔径为 38nm ，标准偏差为 10nm ，泡点孔径为 41nm ，孔隙率为 35% 。

20 对比例 2

本对比例提供了一种微孔膜的制备方法，包括以下步骤：

(1)同实施例 1。

(2)与实施例 1 的区别在于：使用单个萃取槽，萃取槽温度为 45°C ，萃取液中石蜡油的浓度为 $7.5\pm 0.2\text{wt}\%$ 。

(3)与实施例 1 的区别在于：将薄膜送进水洗槽进行第一水洗、第二水洗，第一水洗的水洗液中离子液体浓度为 $40 \pm 0.2\text{wt}\%$ ，第二水洗的水洗液中离子液体浓度为 $12 \pm 0.2\text{wt}\%$ 。

水洗完成后薄膜不进行浸润处理，其它操作同实施例 1。

本对比例提供了一种微孔膜，包括聚乙烯和离子液体，以微孔膜总质量计，微孔膜中离子液体的浓度为 $10\text{wt}\%$ ，微孔膜厚度为 $12\mu\text{m}$ ，纤维孔的平均孔径为 36nm ，标准偏差为 12.5nm ，泡点孔径为 41nm ，孔隙率为 31% 。

试验例

本试验例提供了实施例和对比例提供的微孔膜的性能测试结果，具体如下：

(1)微孔膜的热收缩、厚度：参照 GB/T 36363-2018 的规定进行。

10 (2)微孔膜的静电积累：将微孔膜在温度为 25°C ，湿度 40% 的环境下分别放置 1H 和 24H 后，利用基恩士手持式静电测试仪进行静电测试，使用绝缘乳胶手套将微孔膜卷沿 MD 方向拉出 50 米后进行静电测试，测试探头垂直薄膜表面约 3-5cm 高度距离，沿 MD 方向每隔 10m 测试一次，共测试 10 个数据，沿 TD 方向间隔为 10m 测试一次，共测试 10 个数据，将 MD 和 TD 的 20 个数据进行求平均值，即为微孔膜的静电积累。

15 (3)微孔膜的拉伸强度：按 GB/T 1040.3-2006 的规定进行。

(4)微孔膜的平均孔径、泡点孔径及标准偏差：使用 PMI 仪器(佳允股份有限公司，CFP-1500AE 型号)、浸润液为 galwick(25°C 表面张力为 15.9 达因/cm)在 25°C 下测量获得，孔径以 nm 表示。

20 (5)微孔膜的离子电导率：在平整位置裁取直径 45mm 大小的隔膜样品共 4 片，将样品浸泡在电解液(3:3:4 体积 EC/EMC/DMC 溶剂中的 1.0 M LiPF_6)中并密封浸泡 30 min；将 1 mol/L 的新鲜电解液(3:3:4 体积 EC/EMC/DMC 溶剂中的 1.0 M LiPF_6)约 15 ml 倒入面电阻测试夹具中；分别将 1、2、3、4 张隔膜放置在夹具内测试；以隔膜层数为横坐标，隔膜阻值为纵坐标作线性拟合，求出直线斜率和拟合度，当拟合度大于 0.999 时，此时斜率即为隔膜的面电阻 Q ，根据公式计算出离子电导率：

25
$$\sigma = \frac{d}{Q}$$

其中，d 为微孔膜厚度，单位为 μm ；

Q 为面电阻，单位为欧姆 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ；

σ 为离子电导率，单位为 S/cm 。

(6)微孔膜的容量保持率：石墨、导电炭黑、粘结剂丁苯橡胶乳液按照质量比 96:2:2 制成
5 负极浆料，将其涂覆在铜箔上，制成负极片；磷酸铁锂、导电剂、粘结剂聚偏氟乙烯按照质量比 97:1:2 制成正极浆料，将其涂覆在铝箔上，制成正极片；1.0 M LiPF_6 加入 3:3:4 体积 EC/EMC/DMC 溶剂中制成的电解液；

将正极片、微孔膜、负极片卷绕成电芯，然后将该电芯置于铝塑包装袋中，注入上述电解液，经封装、化成等工序，制成电池。

10 将电池在 25°C 下 1C/1C 倍率放电，依次进行 1000 个循环，利用公式计算其容量保持率；

$$\text{容量保持率}=\frac{\text{100个循环后电池的容量}}{\text{循环前电池在}25^\circ\text{C}\text{的容量}}\times100\%。$$

(7)微孔膜中离子液体含量的测试方法：取 $10\text{cm}\times10\text{cm}$ 的微孔膜样品称量重量 M_1 ，将微孔膜样品至于 100ml 的 DCM 溶剂中，100Hz 超声 15min 后，于 80°C 下干燥 5min，称量重
15 量 M_2 ，离子液体含量通过下式计算得到：

$$\text{微孔膜中离子液体的质量含量}=\frac{M_2-M_1}{M_1}\times100\%。$$

表 1 微孔膜的性能测试结果

示例	拉伸强度/ kgf/cm^2		105 $^\circ\text{C}$ /1H 热收缩率/ %		静电积累/ V		离子电导率 $/10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	容量保持率(循环 1000 次)/%
	MD	TD	MD	TD	放置 1H	放置 24H		
实施例 1	3252	2934	2.2	1.2	697	389	9.3	90
实施例 2	2912	2795	2.3	1.4	708	369	9.6	87
实施例 3	3450	2981	2.1	1.1	706	436	8.9	85

实施例 4	3109	2913	2.2	1.3	716	438	9.1	89
实施例 5	2746	2669	2.6	1.7	689	358	9.3	86
实施例 6	2678	2594	2.8	2	665	379	9.2	85
实施例 7	3215	2921	2.4	1.4	708	430	9.3	89
对比例 1	2198	2086	5.5	4.0	658	413	6.5	76
对比例 2	1979	1837	7.2	4.7	631	424	5.9	71

图 1 是本申请实施例 1 微孔膜的电镜图，从图中可以看出微孔膜中拉伸取向形成的纤维交错形成孔结构。

从表 1 实验结果来看，本申请微孔膜的拉伸强度较好(MD 方向或 TD 方向均在 2590 kgf/cm²以上)，热收缩率低(105℃ /1H，MD 方向热收缩率为 3%以下，TD 方向热收缩率为 2%以下)，用其所制备的电池也具有良好的离子电导率(电导率不低于 8×10⁻⁴S/cm)和容量保持率(电池循环 1000 次，容量不低于 85%)。

与对比例 1 相比，当微孔膜中的离子液体过多时，其热收率较高，拉伸强度降低，将其用于电池时会一定程度影响电池的电导率和容量保持率。与对比例 2 相比，采用单级萃取工艺得到的微孔膜中离子液体的含量较高，也会影响其热收率、拉伸强度以及电池的电导率和容量保持率。

进一步地，根据实施例 1 和实施例 7 的结果来看，当后一水洗的水洗液中离子液体的浓度相较于前一水洗的水洗液中离子液体浓度超过 30wt%时，得到的微孔膜的孔结构会有所坍塌，热收缩有所提高，影响了微孔膜的质量，说明本申请通过控制后一水洗的水洗液中离子液体的浓度不高于前一水洗的水洗液中离子液体浓度的 30wt%，有助于进一步提高微孔膜的结构和质量。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种微孔膜，其特征在于，所述微孔膜包括聚合物和离子液体，以所述微孔膜总质量计，所述微孔膜包含 0.01wt%~5wt%离子液体；
- 5 可选地，所述微孔膜包含 0.1wt%~5wt%离子液体；
- 可选地，所述微孔膜包含 0.3wt%~1.0wt%离子液体。
2. 根据权利要求 1 所述的微孔膜，其特征在于，所述微孔膜设有若干纤维，若干所述纤维交错连接形成孔，所述离子液体通过其亲油端至少附在所述微孔膜内部的所述纤维的表面。
- 10 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的微孔膜，其特征在于，满足以下至少一项：
- a)所述微孔膜的平均孔径为 20~70nm；
- b)所述微孔膜的孔径的标准偏差为 2.5~28nm；
- c)所述微孔膜的平均孔径和标准偏差之和与所述微孔膜中的泡点孔径的差值绝对值不超过 15nm；
- 15 可选地，差值绝对值不超过 10nm。
4. 根据权利要求 1~3 任一项所述的微孔膜，其特征在于，所述离子液体为咪唑类离子液体、吡啶类离子液体、烷基磺酸类离子液体、季铵类离子液体、季磷类离子液体、吡咯烷类离子液体和哌啶类离子液体中的至少一种；
- 可选地，所述离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、
- 20 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-十八烷基磺酸钠盐、1-十五烷基磺酸钠盐、1-乙基-3-甲基咪唑双氟磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基双氟磺酰亚胺盐、1-乙基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐、十二烷基季铵盐、十八烷基季铵盐、1-乙基-3-甲基双三氟磺酰亚胺盐咪唑二腈盐和 N-烷基吡啶中的至少一种；
- 可选地，所述聚合物为丙烯、乙烯、丁烯、戊烯、甲基丙烯酸甲酯、四氟乙烯和二氟乙
- 25 烯中至少一种的均聚物、共聚物或其聚合物的混合物；
- 可选地，所述聚合物为聚乙烯、聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物中的至少一种。
5. 一种微孔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)获得含增塑剂的薄膜；

(2)采用萃取剂萃取所述含增塑剂的薄膜中的增塑剂；其中，所述萃取剂包括第一离子液体；萃取液包括所述萃取剂和增塑剂；沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，所述萃取液中增塑剂的浓度依次降低；

5 (3)水洗、定型。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中的所述萃取液中增塑剂的浓度不高于 7wt%；

可选地，所述步骤(2)中，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，至少设有 3 个浓度梯度的萃取液；

10 可选地，所述步骤(2)中，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，后一所述萃取液中增塑剂浓度不高于前一所述萃取液中增塑剂浓度的 85wt%；

可选地，所述步骤(2)中，所述萃取的温度为 30~55°C；

可选地，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，后一所述萃取的温度不高于前一所述萃取的温度；

15 可选地，所述步骤(2)中，在进行所述萃取时，还包括使用第一喷淋液进行第一喷淋的步骤；

可选地，所述第一喷淋液包括第二离子液体。

7. 根据权利要求 5~6 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)的水洗步骤中，水洗液包括离子液体和水洗剂，所述水洗剂包括水，所述水洗液中离子液体的浓度不高于
20 10wt%；

可选地，在进行所述水洗时，还包括使用第二喷淋液进行喷淋的步骤，所述第二喷淋液包括水；

可选地，所述步骤(3)的水洗步骤中，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，水洗液中离子液体的浓度依次降低；

25 可选地，沿所述含增塑剂的薄膜的运动方向，后一水洗的水洗液中离子液体的浓度不高于前一水洗的水洗液中离子液体浓度的 30wt%；

可选地，步骤(3)中的水洗后定型前，还包括采用浸润液进行浸润的步骤；

可选地，所述浸润液包括第三离子液体和水；

可选地，所述浸润液中离子液体的浓度为 0.05~5wt%。

8. 根据权利要求 5~7 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)包括采用熔融混炼方法得到所述含增塑剂的薄膜和对所述含增塑剂的薄膜进行拉伸的至少一个步骤；

5 可选地，所述拉伸的温度不低于 60°C；

可选地，所述拉伸的温度不超过 200°C；

可选地，所述熔融混炼的温度不低于 160°C；

可选地，所述熔融混炼的温度不高于 260°C；

可选地，所述含增塑剂的薄膜中的增塑剂的质量分数为 50~85wt%。

10 9. 根据权利要求 5~8 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)，所述定型的温度为 100°C ~135°C，回缩率不高于 0.9，可选为不高于 0.8。

10. 一种电池，其特征在于，所述电池包括隔膜，所述隔膜包括权利要求 1~4 任一项所述微孔膜或权利要求 5~9 任一项所述制备方法制得的微孔膜。