



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107487064 A

(43)申请公布日 2017.12.19

(21)申请号 201710685755.3

G01N 23/20(2006.01)

(22)申请日 2017.08.11

(71)申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 赵金保 谢东权 黄晶鑫

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森 戴深峻

(51)Int.Cl.

B32B 37/12(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

B32B 15/20(2006.01)

B32B 15/08(2006.01)

B32B 15/085(2006.01)

B32B 15/088(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料及其制造方法

(57)摘要

一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料及其制造方法,涉及电池,窗口材料为包含高分子材料层和金属材料层的多层结构复合膜,在XRD原位测试中不会被测物的XRD峰产生较大干扰,具备优良的密封性能,不仅可以防止电解液的挥发,还具备优良的水气阻隔性能。高分子材料层的存在能有效防止电解液的挥发,还为窗口材料提供良好的柔韧性;金属材料层的存在不仅为窗口材料提供较好的机械强度,还大大增加了复合膜阻隔性能,特别是水气阻隔性能。另外,窗口材料的制造方法简单方便,与塑料包装膜制造工艺相似,有利于工厂规模化生产。

1. 一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于为由高分子材料层和金属材料层组成的多层结构复合膜。

2. 如权利要求1所述一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于所述高分子材料层为单层高分子材料或多层高分子材料。

3. 如权利要求1所述一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于所述单层高分子材料选自聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚酯薄膜、尼龙薄膜、乙烯/乙烯醇共聚物薄膜、聚酰亚胺薄膜中的至少一种。

4. 如权利要求1所述一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于所述多层高分子材料选自PE、PP、PVC、PS、PET、PA、EVOH、PI中的至少两种制成的多层共挤膜。

5. 如权利要求1所述一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于所述金属材料层选自铝箔、不锈钢箔、铜箔中的至少一种,优选铝箔,尤其是铝箔可采用0态铝箔。

6. 如权利要求1所述一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于所述高分子材料层的厚度为5~80 $\mu\text{m}$ ,优选10~50 $\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1所述一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于所述金属材料层的厚度为5~20 $\mu\text{m}$ ,优选5~10 $\mu\text{m}$ ,最好为5~8 $\mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求1所述一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料,其特征在于所述多层结构复合膜采用至少双层结构复合膜,所述多层结构复合膜中包含1~4层高分子材料层和1~2层金属材料层,优选1~2层高分子材料层和1层金属材料层的结构,即优选高分子/金属、高分子/金属/高分子的结构。

9. 如权利要求1~8所述用于X射线衍射原位测试的窗口材料的制造方法,其特征在于其具体步骤如下:

使用胶粘剂将高分子材料层和金属材料层粘接成复合膜。

10. 如权利要求9所述用于X射线衍射原位测试的窗口材料的制造方法,其特征在于所述胶粘剂选自溶剂型胶粘剂、无溶剂型胶粘剂、水性胶粘剂、热熔胶中的一种;

所述粘接,使用加热方式使热粘性高分子材料成为流动状物质,将高分子材料层和金属材料层粘接成复合膜;

所述加热方式,使高分子材料成为流动状物质,使其在金属材料层上冷却流延为高分子材料层而制成复合膜。

## 一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池,尤其是涉及一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 电池充放电反应机理和电池循环使用过程中的衰减机理一直是电池行业的重要研究课题。在电池充放电反应和循环使用的过程中,电池的电极材料在不同充电截止电压以及不同充放电循环次数的影响下,其晶体结构可能会有所转变。发现并总结这些转变的变化规律,对提高电池充放电性能、延长电池使用寿命的研究有及其重要的意义。X射线衍射(XRD)原位测试可以实时监测电极材料的晶体结构在电池充放电、循环过程中的变化,因此,它在电池用活性材料的研究领域应用非常广泛。

[0003] 在XRD原位测试中,为了使X射线能够不受电池外壳以及电极集流体的干扰、采集到所测部位的有效信息,研究者一般在电池或电解池上预留测试窗口。然而,电池充放电过程中所使用的电解液通常具有腐蚀性(碱性、酸性电池电解液)或挥发性(非水电解液一次/二次电池),因此测试窗口必须使用特殊的窗口材料来进行密封。特别是在非水电解液一次/二次电池中,有些电解液除了具有挥发性,还对含水率有较高要求。因此,作为XRD原位测试的窗口材料,在不会对被测物的XRD峰产生较大干扰(即窗口材料不产生XRD峰或所产生的XRD峰与被测物能清楚的分开)的前提下,还必须具备优良的密封性能,特别是水气阻隔性能。

[0004] 有文献报道,金属铍可以作为XRD原位测试的窗口材料,该材料不会对被测物的XRD峰有较大干扰且阻隔性能较好,但是铍及其化合物均为剧毒物质,操作时有较大的危险性。中国专利201110442139.8中,发明人采用高分子材料作为窗口材料来进行充放电时的XRD原位测试。然而,高分子材料密封性能并不理想,特别是对于电解液为高挥发性的有机溶剂体系,如锂离子电池体系(电解液为酯类或者醚类溶剂),高分子材料可能被溶胀导致密封失效。而且,低结晶性的高分子材料的水气阻隔性能较差,而只有低结晶性的高分子材料才不会对被测物的XRD峰产生较大干扰。

### 发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明的目的在于提供一种用于X射线衍射原位测试的窗口材料及其制造方法。

[0006] 所述用于X射线衍射原位测试的窗口材料为由高分子材料层和金属材料层组成的多层结构复合膜。

[0007] 所述高分子材料层为单层高分子材料或多层高分子材料;

[0008] 所述单层高分子材料选自聚乙烯(PE)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚氯乙烯(PVC)薄膜、聚苯乙烯(PS)薄膜、聚酯(PET)薄膜、尼龙(PA)薄膜、乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)薄膜、聚酰亚胺(PI)薄膜等中的至少一种;

[0009] 所述多层高分子材料选自PE、PP、PVC、PS、PET、PA、EVOH、PI等中的至少两种制成的多层共挤膜。

[0010] 所述金属材料层选自铝箔、不锈钢箔、铜箔等中的至少一种,优选铝箔,尤其是铝箔可采用0态铝箔(软质材料)。

[0011] 所述高分子材料层的厚度可为5~80 $\mu\text{m}$ ,优选10~50 $\mu\text{m}$ 。

[0012] 所述金属材料层的厚度可为5~20 $\mu\text{m}$ ,优选5~10 $\mu\text{m}$ ,最好为5~8 $\mu\text{m}$ 。

[0013] 所述多层结构复合膜可采用至少双层结构复合膜,所述多层结构复合膜中包含1~4层高分子材料层和1~2层金属材料层。为了保证X射线透过性,优选1~2层高分子材料层和1层金属材料层的结构,即优选高分子/金属、高分子/金属/高分子的结构。

[0014] 所述用于X射线衍射原位测试的窗口材料的制造方法,其具体步骤如下:

[0015] 使用胶粘剂将高分子材料层和金属材料层粘接成复合膜。

[0016] 所述胶粘剂可选自溶剂型胶粘剂、无溶剂型胶粘剂、水性胶粘剂、热熔胶等中的一种。

[0017] 所述粘接,可使用加热方式使热粘性高分子材料成为流动状物质,将高分子材料层和金属材料层粘接成复合膜。

[0018] 所述加热方式,可使高分子材料成为流动状物质,使其在金属材料层上冷却流延为高分子材料层而制成复合膜。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 窗口材料为包含高分子材料层和金属材料层的多层结构复合膜,在XRD原位测试中不会被测物的XRD峰产生较大干扰,具备优良的密封性能,不仅可以防止电解液的挥发,还具备优良的水气阻隔性能。高分子材料层的存在能有效防止电解液的挥发,还为窗口材料提供良好的柔韧性;金属材料层的存在不仅为窗口材料提供较好的机械强度,还大大增加了复合膜阻隔性能,特别是水气阻隔性能。另外,窗口材料的制造方法简单方便,与塑料包装膜制造工艺相似,有利于工厂规模化生产。

## 附图说明

[0021] 图1为封有用于X射线衍射原位测试的窗口材料的电池的XRD原位测试谱图。

[0022] 图2为封有用于X射线衍射原位测试的窗口材料的电池的充放电曲线。在图2中,曲线a为实施例1,曲线b为实施例2。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合实施例和附图1和2,对本发明作进一步详细的描述。本发明的保护范围并不受限于这些实施例。

[0024] 实施例1:

[0025] 窗口材料选用厚度为25 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺(PI)薄膜(美国杜邦Kapton膜)作为高分子材料层;选用厚度为6.5 $\mu\text{m}$ 、0态的8079铝箔(厦门厦顺铝箔有限公司)作为金属材料层。用120线网线辊将双组份溶剂型聚氨酯胶粘剂(漳州锐普化工有限公司)涂布于PI薄膜上,60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥30s,待溶剂挥发完全后,将PI薄膜与8079铝箔在80 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa压力下进行复合制成PI/8079复合膜,做成窗口材料。

[0026] 实施例2:

[0027] 窗口材料选用厚度为50 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺 (PI) 薄膜 (美国杜邦Kapton膜) 作为高分子材料层;选用厚度为7 $\mu\text{m}$ 、0态的1235铝箔 (厦门厦顺铝箔有限公司) 作为金属材料层。用180线网线辊在50 $^{\circ}\text{C}$ 下将无溶剂型胶粘剂 (漳州锐普化工有限公司) 涂布于PI薄膜上,然后将PI薄膜与1235铝箔在80 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa压力下进行复合制成PI/1235复合膜,做成窗口材料。。

[0028] 实施例3:

[0029] 窗口材料选用厚度为15 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺 (PA) 薄膜 (沧州明珠塑料股份有限公司) 作为高分子材料层;选用厚度为6.5 $\mu\text{m}$ 、H14态的8079铝箔 (厦门厦顺铝箔有限公司) 作为金属材料层。用180线网线辊将水性胶粘剂 (德国汉高Aquence胶) 涂布于PA薄膜上,之后将PA薄膜与8079铝箔在60 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa压力下进行复合制成PA/8079复合膜,做成窗口材料。

[0030] 实施例4:

[0031] 窗口材料选用厚度为30 $\mu\text{m}$ 的聚丙烯 (PP) 薄膜 (广东威孚包装材料有限公司) 作为高分子材料层;选用厚度为6.5 $\mu\text{m}$ 、H14态的8079铝箔 (厦门厦顺铝箔有限公司) 作为金属材料层。用200线网线辊在50 $^{\circ}\text{C}$ 下将无溶剂型胶粘剂 (德国汉高Liokol胶) 涂布于PP薄膜上,之后将PP薄膜与8079铝箔在60 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa压力下进行复合制成PP/8079复合膜,做成窗口材料。

[0032] 实施例5:

[0033] 窗口材料选用厚度为30 $\mu\text{m}$ 的聚乙烯聚丙烯 (PE-PP) 双层共挤薄膜 (广东威孚包装材料有限公司) 作为高分子材料层;选用厚度为6.5 $\mu\text{m}$ 、0态的8079铝箔 (厦门厦顺铝箔有限公司) 作为金属材料层。用200线网线辊在50 $^{\circ}\text{C}$ 下将无溶剂型胶粘剂 (德国汉高Liokol胶) 涂布于PE-PP薄膜上,之后将PE-PP薄膜与8079铝箔在60 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa压力下进行复合制成PE-PP/8079复合膜,做成窗口材料。

[0034] 实施例6:

[0035] 使用淋膜机,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下将聚乙烯 (PE) 颗粒 (北京燕山石油化工有限公司) 流延至实施例3中8079铝箔的未复合面,冷却后制成PA/8079/PE复合膜,做成窗口材料。该窗口材料中,PE的厚度约为10 $\mu\text{m}$ 。

[0036] 对比例1:

[0037] 窗口材料选用厚度为25 $\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺 (PI) 薄膜 (美国杜邦Kapton膜)

[0038] 对比例2:

[0039] 窗口材料选用厚度为30 $\mu\text{m}$ 的聚丙烯 (PP) 薄膜 (广东威孚包装材料有限公司)。

[0040] 在充满氩气的手套箱 (德国布劳恩;水含量<0.1ppm,氧含量<5ppm) 中进行扣式电池组装:电池的正极材料为钒酸锂材料,负极材料为锂片,隔膜为聚乙烯 (日本旭化成),电解液为LB-321 (张家港市国泰华荣化工新材料有限公司)。在扣式电池外壳上留有用于XRD原位测试的窗口,窗口处分别使用实施例1~6、对比例1~2的窗口材料进行密封。

[0041] 将窗口上封有实施例1、实施例2、对比例1三种窗口材料的扣式电池充放电并进行XRD原位测试,XRD谱图如图1所示。图1中,钒酸锂材料的峰清晰可见,窗口材料没有对其XRD信号产生影响。

[0042] XRD原位测试时,钒酸锂材料第三圈充放电曲线如图2所示,图2中钒酸锂材料充放电平台清晰可见,窗口材料对电池的充放电没有影响。

[0043] 将制备好的扣式电池在湿度90%、55℃的环境下保存5天后,按照卡尔-费歇尔法对电池电解液中水分的含有量进行评价,评价结果记为A级、B级、C级,A级对应于含水率 $\leq$ 100ppm,B级对应于含水率为100~200ppm,C级对应于含水率 $\geq$ 200ppm。评价结果如表1所示。

[0044] 表1

No.	窗口材料结构	含水率 (%)
[0045] 实施例 1	PI/8079	A 级
实施例 2	PI/1235	A 级
实施例 3	PA/8079	B 级
[0046] 实施例 4	PP/8079	A 级
实施例 5	PE-PP/8079	A 级
实施例 6	PA/8079/PE	A 级
对比例 1	PI	C 级
对比例 2	PP	C 级

[0047] 如表1所示,实施例1~6的水气阻隔性能明显高于对比例1~2,性能改善的重要因素是采用了本发明所提供的特殊窗口材料。

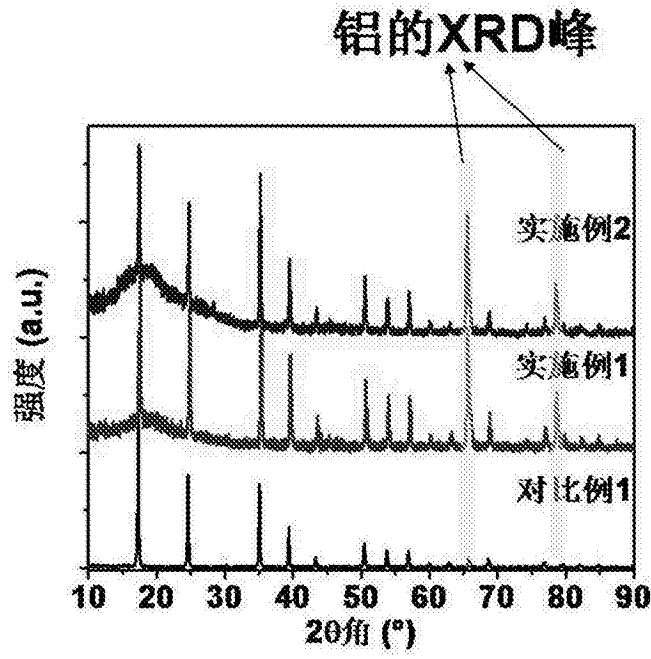


图1

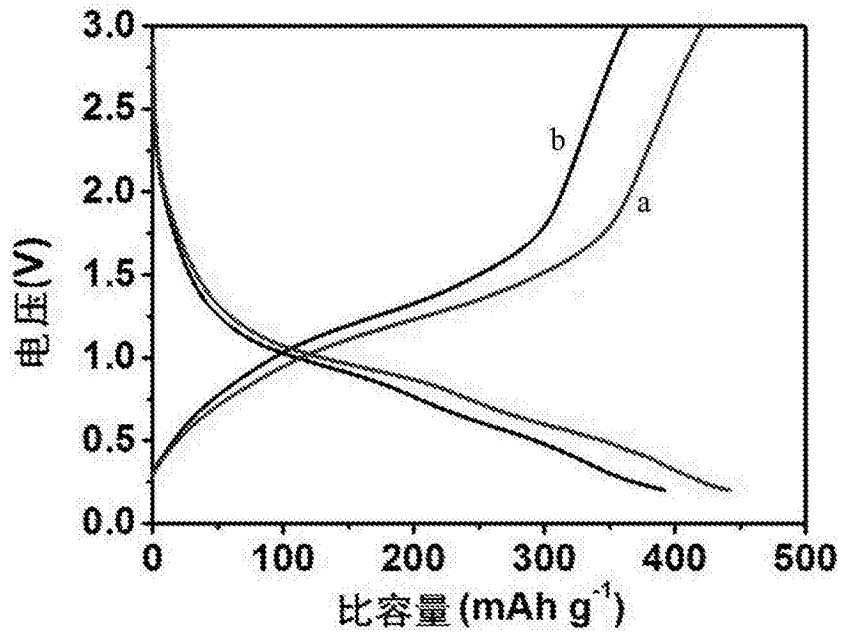


图2