



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110356068 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(21)申请号 201810311576.8

(22)申请日 2018.04.09

(71)申请人 谢彦君

地址 201805 上海市嘉定区安亭镇和静路
1585弄7号402

(72)发明人 不公告发明人

(51) Int. Cl.

B32B 15/01(2006.01)

B32B 37/06(2006.01)

B32B 37/08(2006.01)

B32B 37/10(2006.01)

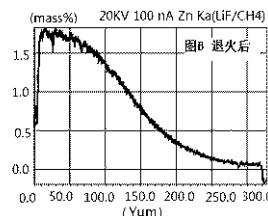
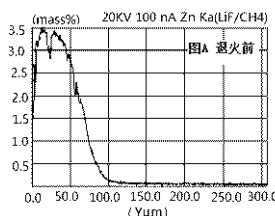
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

铝箔、制备方法及使用该铝箔的铝塑膜和电
池

(57)摘要

本发明提供了复合层铝箔及使用该铝箔的铝塑膜,铝箔芯层包括如下重量百分比的组分: $0.1 \leq Si \leq 1.0\%$ 、 $0.1 \leq Fe \leq 1.8\%$ 、 $0.1 \leq Mn \leq 1.8\%$ 、其余为Al;铝箔保护层包括如下重量百分比的组分: $0.1 \leq Si \leq 1.5\%$ 、 $0.1 \leq Fe \leq 2.0\%$ 、 $0.1 \leq Zn \leq 8.0\%$ 、 $0.1 \leq Mn \leq 0.3\%$ 、其余为Al。其具有很好的耐蚀性和变形性。本发明进一步提供了采用该铝塑膜包装的电池。



1. 铝塑膜用铝箔,其特征在于,所述铝箔具备铝合金芯层和包层在该芯层上的铝合金保护层;

所述的芯层包括如下重量百分比的组分:

$0.3 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、优选为 $0.5 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、更优选为 $1.0 \leq \text{Fe} \leq 1.5\%$,

$0.2 \leq \text{Si} \leq 1.0\%$ 、优选为 $0.4 \leq \text{Si} \leq 1.0\%$ 、更优选为 $0.6 \leq \text{Si} \leq 0.8\%$,

$0.3 \leq \text{Mn} \leq 1.8\%$ 、优选为 $0.5 \leq \text{Mn} \leq 1.8\%$ 、更优选为 $0.8 \leq \text{Mn} \leq 1.2\%$,

其余为Al及不可避免的杂质;

所述的保护层包括如下重量百分比的组分:

$0.3 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、优选为 $0.6 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、更优选为 $0.8 \leq \text{Fe} \leq 1.5\%$,

$0.2 \leq \text{Si} \leq 1.2\%$ 、优选为 $0.4 \leq \text{Si} \leq 1.2\%$ 、更优选为 $0.6 \leq \text{Si} \leq 0.8\%$,

$1.0 \leq \text{Zn} \leq 7.0\%$ 、优选为 $2.0 \leq \text{Zn} \leq 6.0\%$ 、更优选为 $3.0 \leq \text{Zn} \leq 5.0\%$,

$0.3 \leq \text{Mn} \leq 1.5\%$ 、优选为 $0.5 \leq \text{Mn} \leq 1.2\%$ 、更优选为 $0.6 \leq \text{Mn} \leq 0.8\%$,

其余为Al及不可避免的杂质;

所述铝箔厚度为55~220微米。

2. 根据权利要求1所述的铝箔,其中所述铝箔还含有稀土元素RE,所述稀土元素RE选自Sm、La、Ce、Nd、Er或Y中一种或两种以上;其中稀土元素RE优选为钐Sm,稀土元素含量或钐Sm含量为0.05-0.3%、优选为0.1-0.2%、更优选为0.12-0.15%。

3. 根据权利要求1~2任一项所述的铝箔,所述铝箔材料的结晶粒径为60微米以下、进一步更优选为40微米以下。

4. 根据权利要求1~2任一项所述的铝箔,在所述铝箔的沿着轧制方向的剖面上,将板厚方向的结晶粒径设为R1、轧制方向的结晶粒径设为R2时, $R1/R2$ 为0.50以下、更优选 $R1/R2$ 为0.30以下,其中,R1和R2的单位是微米。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的铝箔,该铝箔经过元素扩散处理后或经过退火处理后,复合层铝箔的中间部位的每50微米的厚度内,在铝箔厚度方向上的腐蚀电位的最大差别值小于120mV、更优选为30-80mV。

6. 根据权利要求1~4任一项所述的铝箔,在该铝箔进行元素扩散处理前或进行退火处理前,保护层的腐蚀电位比芯层的腐蚀电位低100~300mV、更优选为100~150mV。

7. 根据权利要求1~4任一项所述的铝箔,其中,该铝箔经过元素扩散处理后或经过退火处理后,保护层厚度方向上的Zn元素最大重量百分含量Q1为1.0-4.0%、更优选为1.5-3.0%。

8. 根据权利要求1~4任一项所述的铝箔,该铝箔经过元素扩散处理后或经过退火处理后,每50微米的厚度内,在整个复合层铝箔厚度方向上或仅保护层厚度方向上的Zn元素重量百分含量的最大差别值小于1.5%、更优选为0.3-0.6%。

9. 根据权利要求1~4任一项所述的铝箔,其中,芯层的腐蚀电位U1、保护层的腐蚀电位U2和整个复合层铝箔的厚度D之间符合如下关系:

$(U1-U2)/D$,即电位差与厚度比值,小于1.0,优选为0.5~0.8,该比值的单位为mV/微米。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的铝箔的制备方法,其特征不在于,包括如下步骤:

A 芯层的制备:

(1) 对芯层合金铸锭进行均匀化热处理;

(2) 然后进行热轧,获得芯层薄板;

B 保护层的制备:

- (1) 对保护层合金铸锭进行均匀化热处理;
- (2) 然后进行热轧, 获得保护层薄板;

C 然后将所述的芯层薄板和保护层薄板, 通过热压粘附, 获得芯层和保护层的复合板, 然后热轧, 然后冷轧;

D. 将步骤C获得的产物, 进行扩散退火处理, 即可获得所述的铝箔;

步骤A中:

- (1) 对芯层合金铸锭进行均匀化热处理, 热处理温度为450~650℃; 热处理时间为2~24小时; 然后在450~550℃进行热轧, 轧制至厚度为7~10mm或10~12mm, 获得芯层薄板;

步骤B中:

- (1) 对保护层合金铸锭进行均匀化热处理, 热处理温度为450~650℃; 热处理时间为2~24小时;
- (2) 然后在450~550℃进行热轧, 轧制至厚度为1~3mm;

步骤C中:

将所述的芯层薄板和保护层薄板, 通过热压粘附, 获得芯层和保护层的复合板, 然后在450~550℃热轧至2.5~4.0mm, 然后冷轧至0.15~0.3mm;

步骤D中,

- 退火温度为250~450℃、优选为250~350℃;
退火时间为20~80小时、优选为30~70小时。

铝箔、制备方法及使用该铝箔的铝塑膜和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂离子电池包装的铝箔及其制造方法及使用该铝箔的铝塑膜和电池。

背景技术

[0002] 随着市场对锂离子电池需求的提高,锂离子电池的包装材料也越来越成为关注的重点,其中锂离子电池软包装材料对腐蚀性的酸、碱、盐或有机溶剂等液态化学物质具有较高的稳定性,它的设计、制造及其应用技术已经成为锂电池行业要解决的技术难题之一。因为软包装材料与电池的内部材料直接接触,因此对软包装材料有着苛刻的使用要求,其中很重要的两点就是:

(1)需要具有极高的阻隔性,阻隔性不好会降低聚合物锂离子电池的比容量,使电池起鼓,导致循环寿命和电化学性能的降低,严重的还会使电池失效。因此,软包装材料要求水蒸气的透过率应小于 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{latm}$,氧气的透过率应小于 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{latm}$,这实际上已经超过了测试仪器的最小精度;

(2)具有良好的冷冲压成型性,锂离子电池用软包装材料的成型深度为3~8mm,良好的冷冲压成型性才能保证包装后的电池芯封口规整严密,外观平整,包装牢固。

[0003] 选取适当厚度的软状态铝箔可以满足以上两个要求;

无针孔的铝箔,在物理上可以隔绝外界的水和氧气渗透到电池芯内部,厚度达到一定程度的铝箔才可以消除针孔的影响,如26 μm 以上的精级铝箔即可认为是无针孔,对氧气或其它流体的透过率认为是零;适当成分的铝合金铝箔具有良好的延伸率和抗拉强度可以满足冷冲压成型的要求。

[0004] 随着汽车行业对电动汽车领域的重视,对动力电池的性能有着越来越高的要求。动力电池对功率要求较高,在工作过程中会产生大量热量,电池发热造成电池失效甚至爆炸。为了改善电池发热的状态,对电池结构进行了改进,将电池的实际工作环境设计为防冻液体系,不同于以往的传统锂电池软包装工作环境为大气环境,因此对于锂离子电池软包装复合膜用铝箔的耐蚀性就提出了新的要求,即铝箔要能够承受较长周期的防冻液体系的腐蚀,能保证材料整体结构可靠性。

[0005] 防冻液体系一般为弱碱性,一般pH在8.5左右,弱碱性条件下,铝合金表面形成的致密氧化膜易被破坏,且铝合金易发生不均匀腐蚀,材料在整体上的可靠性下降,造成材料的实际工作寿命下降甚至发生短时间的腐蚀穿孔,导致电池失效。

[0006] 目前,传统的铝塑膜为双面覆膜结构,其表面覆膜使用高分子材料,长期浸泡在防冻液体系中易发生老化,而一旦覆膜材料破坏,内部铝箔很容易在防冻液体系中发生腐蚀,甚至穿孔,造成电池失效,同时大容量汽车动力电池与普通电子产品电池的使用环境不同,存在较大的受冲击风险,因此为了保证电池的可靠性,需要电池整体的结构及可靠性需要进行改进。

发明内容

[0007] 本发明的目的是首先提供相应铝箔,其具有更好的针对冷却水的抗蚀耐久性和腐蚀形态、更好的深冲变形性能,更进一步希望提供的铝箔和铝塑膜同时具备良好的耐冷却水腐蚀性能和较好的深冲成型性。故本发明将提供铝塑膜用铝箔、使用该铝箔的铝塑膜、以及软包电池,本发明铝箔和铝塑膜为新型的电池热管理铝箔和热管理铝塑膜。本发明所述热管理铝塑膜是指该铝塑膜和由其包装的电池可长期浸泡于车用防冻冷却液中,且具有腐蚀耐久性。本发明具体提供如下多个方案。

[0008] 铝箔方案1:一种铝箔,其特征在于,所述铝箔具备铝合金芯层和包层在该芯层上的铝合金保护层;或者,所述铝箔由具备铝合金芯层和包层在该芯层上的铝合金保护层的铝合金复合层制备形成;

所述的芯层包括如下重量百分比的组分:

$0.3 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、优选为 $0.5 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、更优选为 $1.0 \leq \text{Fe} \leq 1.5\%$,

$0.2 \leq \text{Si} \leq 1.0\%$ 、优选为 $0.4 \leq \text{Si} \leq 1.0\%$ 、更优选为 $0.6 \leq \text{Si} \leq 0.8\%$,

$0.3 \leq \text{Mn} \leq 1.8\%$ 、优选为 $0.5 \leq \text{Mn} \leq 1.8\%$ 、更优选为 $0.8 \leq \text{Mn} \leq 1.2\%$,

其余为Al及不可避免的杂质;

所述的保护层包括如下重量百分比的组分:

$0.3 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、优选为 $0.6 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、更优选为 $0.8 \leq \text{Fe} \leq 1.5\%$,

$0.2 \leq \text{Si} \leq 1.2\%$ 、优选为 $0.4 \leq \text{Si} \leq 1.2\%$ 、更优选为 $0.6 \leq \text{Si} \leq 0.8\%$,

$1.0 \leq \text{Zn} \leq 7.0\%$ 、优选为 $2.0 \leq \text{Zn} \leq 6.0\%$ 、更优选为 $3.0 \leq \text{Zn} \leq 5.0\%$,

$0.3 \leq \text{Mn} \leq 1.5\%$ 、优选为 $0.5 \leq \text{Mn} \leq 1.2\%$ 、更优选为 $0.6 \leq \text{Mn} \leq 0.8\%$,

其余为Al及不可避免的杂质。

[0009] 铝箔方案2. 根据铝箔方案1所述的铝箔,其中所述铝箔还含有稀土元素RE,所述稀土元素RE选自Sm、La、Ce、Nd、Er或Y中一种或两种以上;其中稀土元素RE优选为钐Sm,稀土元素含量或钐Sm含量为0.05-0.35%、优选为0.1-0.25%、更优选为0.15-0.20%。

[0010] 铝箔方案3. 根据铝箔方案1或2任一项所述的铝箔,所述铝箔材料的结晶粒径为60微米以下、进一步更优选为40微米以下。

[0011] 铝箔方案4. 根据铝箔方案1或2任一项所述的铝箔,在所述铝箔的沿着轧制方向的剖面上,将板厚方向的结晶粒径设为R1、轧制方向的结晶粒径设为R2时,R1/R2为0.50以下、更优选R1/R2为0.30以下,其中,R1和R2的单位是微米。

[0012] 铝箔方案5. 根据铝箔方案1~4任一项所述的铝箔,该铝箔经过元素扩散处理后或经过退火处理后,复合层铝箔的中间部位的每50微米的厚度内,在铝箔厚度方向上的腐蚀电位的最大差别值小于120mV、更优选为30-80mV。

[0013] 铝箔方案6. 根据铝箔方案1~4任一项所述的铝箔,在该铝箔进行元素扩散处理前或进行退火处理前,保护层的腐蚀电位比芯层的腐蚀电位低100~300mV、更优选为100~150mV。

[0014] 铝箔方案7. 根据铝箔方案1~4任一项所述的铝箔,其中,该铝箔经过元素扩散处理后或经过退火处理后,保护层厚度方向上的Zn元素最大重量百分含量Q1为1.0-4.0%、更优选为1.5-3.0%。

[0015] 铝箔方案8. 根据铝箔方案1~4任一项所述的铝箔,该铝箔经过元素扩散处理后或经过退火处理后,每50微米的厚度内,在整个复合层铝箔厚度方向上或仅保护层厚度方向上的Zn元素重量百分含量的最大差别值小于1.5%、更优选为0.3~0.6%。

[0016] 铝箔方案9. 根据铝箔方案1~4任一项所述的铝箔,其中,芯层的腐蚀电位 U_1 、保护层的腐蚀电位 U_2 和整个复合层铝箔的厚度 D 之间符合如下关系:

$(U_1-U_2)/D$,即电位差与厚度比值,小于1.0,优选为0.5~0.8,该比值的单位为mV/微米。

[0017]

铝箔制备方案10. 根据铝箔方案1~9任一项所述的铝箔的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

A 芯层的制备:

- (1)对芯层合金铸锭进行均匀化热处理;
- (2)然后进行热轧,获得芯层薄板;

B 保护层的制备:

- (1)对保护层合金铸锭进行均匀化热处理;
- (2)然后进行热轧,获得保护层薄板;

C 然后将所述的芯层薄板和保护层薄板,通过热压粘附,获得芯层和保护层的复合板,然后热轧,然后冷轧;

D. 将步骤C获得的产物,进行扩散退火处理,即可获得所述的铝箔;

步骤A中:

- (1)对芯层合金铸锭进行均匀化热处理,热处理温度为450~650℃;热处理时间为2~24小时;然后在450~550℃进行热轧,轧制至厚度为7~10mm或10~12mm,获得芯层薄板;

步骤B中:

- (1)对保护层合金铸锭进行均匀化热处理,热处理温度为450~650℃;热处理时间为2~24小时;
- (2)然后在450~550℃进行热轧,轧制至厚度为1~3mm;

步骤C中:

将所述的芯层薄板和保护层薄板,通过热压粘附,获得芯层和保护层的复合板,然后在450~550℃热轧至2.5~4.0mm,然后冷轧至0.15~0.3mm;

步骤D中,

- 退火温度为250~450℃、优选为250~350℃;
退火时间为20~80小时、优选为30~70小时。

[0018] 上述铝箔制备方案10的主要特点之一在于步骤D中采用低温、长时间退火,以取得合适的晶粒尺寸、形态和腐蚀电位分布。

[0019] 本发明通过控制Zn元素含量和分布以及腐蚀电位分布梯度,使得复合层铝箔既延缓其腐蚀速度又改善其腐蚀形态为缓慢的面状腐蚀。

[0020] 现有技术中的技术手段,其为了提高铝箔耐蚀性,使结晶晶界的面积减小,尽量扩大晶粒尺寸;而本发明上述方案中则采用完全不同的技术手段,尽量减小晶粒尺寸,以有利于其深冲成型性,同时通过退火等元素扩散手段,控制Zn元素含量及变化趋势和腐蚀电位均匀缓慢变化来保障材料的耐蚀寿命。实验证明,本发明的上述手段取得了兼顾深冲成型性和耐蚀性的技术效果。

[0021] 作为进一步的铝箔子方案,该子方案是基于本发明上述铝塑膜用铝箔方案1-9中任一种所述复合层铝箔或由方案10所制造的铝箔,优选地由相互复合的芯层和保护层组成。

[0022] 作为进一步的铝箔子方案,该子方案是基于本发明上述铝塑膜用铝箔方案1-9中任一种所述复合层铝箔或由方案10所制造的铝箔,其厚度可选为30~310微米。

[0023] 铝塑膜方案11. 一种用于电池包装的铝塑膜,所述铝塑膜包含有铝箔和复合于所述铝箔上的塑料层,其特征在于,所述铝箔为铝箔方案1~9中任一项所述铝箔或由方案10所制造的铝箔。

[0024] 本发明所提供的铝塑膜用铝箔及采用该铝箔的铝塑膜同时具有良好的耐冷却液腐蚀寿命和较好的深冲成型性,这些铝塑膜可应用于新型动力电池包装,这些动力电池采用与防冻冷却水直接接触的浸泡式冷却,以大幅提高冷却效率。相比于传统复合层铝箔(如平行流换热器上所采用的复合层铝箔),本发明热管理铝塑膜用复合层铝箔通过合理地选择铝箔成分和制备工艺,使得铝箔电位梯度和元素分布合理,得到合适的晶粒尺寸和晶粒形态,从而使得铝箔不仅具有良好的耐蚀性和腐蚀形态,同时还具备良好的深冲成型性。实验证明,本发明热管理铝塑膜用铝箔的深冲成型性可达到5-8毫米(按照如下深冲成型性的测试方法测试),具有该铝箔的铝塑膜包装的电池在车用防冻液中耐蚀寿命可达10年以上。这些综合性能是现有的铝塑膜用8021铝箔或热交换器用复合层铝箔所达不到的。

[0025] 本发明铝箔深冲成型性的测试方法如下:模芯采用特氟龙材质,模具冲坑尺寸为150mm×100mm,圆角R角取3~4mm。根据测试要求逐步调整冲压成型测试仪成型深度,深度逐步由小到大(比如以0.5毫米为步长由2毫米逐步调整到10毫米甚至更大),调节压缩空气压力使模具侧压大于等于3.0 MPa。取表面平整、洁净、无皱折样品铝箔,裁取长度不小于200 mm、宽度不小于150 mm的铝箔供测试。若铝箔为复合层铝箔,将复合层铝箔的芯层面朝向模芯,放入冲压成型测试仪内;保证铝箔平整无皱褶,侧压膜余量充足。按压按钮,进行冲压成型,冲压成型完成后测量复合层铝箔的冲坑深度,直至铝箔R角处出线破裂,记录出现破裂前的最大冲坑深度值为该铝箔的深冲成型性能值。

[0026] 实验证明,本发明热管理铝塑膜用铝箔具有良好的深冲成型性,其中优选的复合层铝箔的深冲成型性可达到5-8毫米。在实际使用的过程中需保证铝箔的深冲后的存留率大于50%~75%,故其实际深冲使用值可达4~7毫米。

[0027] 本发明中铝箔的耐蚀性测试方法如下:选用0Y弱碱性进行加速腐蚀性能测试,腐蚀测试溶液的成分配比为:氯离子浓度195ppm、硫酸根离子浓度60ppm、铜离子浓度1ppm、3价铁离子浓度30ppm。测试采用周期循环测试,即每24小时中,8小时进行高温测试,测试温度为88℃,16小时为常温测试,每周更换溶液,测试进行四周,计算周平均腐蚀速率。

[0028] 实验证明,本发明热管理铝塑膜用铝箔具有非常好的抗蚀耐久性和腐蚀形态,其腐蚀形态基本为均匀的面状腐蚀,其中优选的复合层铝箔在四周腐蚀测试后其腐蚀比例仅

占原来铝箔厚度比例的10~20%，其在实际车用防冻液中的使用寿命可达10~15年。

[0029] 本发明还提供一种铝塑膜用铝箔，所述铝箔由具备铝合金芯层和包层在该芯层上的铝合金保护层的铝合金复合层制备形成；

所述的芯层包括如下重量百分比的组分：

$0.1 \leq \text{Si} \leq 1.0\%$ 、 $0.1 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、 $0.1 \leq \text{Mn} \leq 1.8\%$ ，其余为Al；

优选的为：

$0.4 \leq \text{Si} \leq 0.8\%$ 、 $0.6 \leq \text{Fe} \leq 1.5\%$ 、 $0.6 \leq \text{Mn} \leq 1.5\%$ ，其余为Al；

所述的保护层包括如下重量百分比的组分：

$0.1 \leq \text{Mn} \leq 1.0\%$ 、 $0.1 \leq \text{Si} \leq 1.0\%$ 、 $0.1 \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、 $0.1 \leq \text{Zn} \leq 6.0\%$ ，其余是Al；

优选的为：

$0.6 \leq \text{Mn} \leq 1.0\%$ 、 $0.4\% \leq \text{Si} \leq 1.0\%$ 、 $0.6\% \leq \text{Fe} \leq 1.8\%$ 、 $2.0\% \leq \text{Zn} \leq 6.0\%$ ，其余为Al。

[0030] 本发明中铝塑膜用任一种所述铝箔优选为双层铝合金复合材料。

[0031] 本发明中铝塑膜用任一种所述铝箔，优选地由相互复合的芯层和保护层组成。

[0032] 本发明中铝塑膜用任一种所述铝箔，所述“其余为Al”均可以包含有不可避免的杂质。所述铝箔中除了上述必须元素和选择性的添加元素之外的所述杂质元素的质量含量优选地控制在0.15%以下，更优选地控制在0.10%以下。

[0033] 本发明提供如下制备方法，包括如下步骤：

A 芯层的制备：

(1) 对芯层合金铸锭进行均匀化热处理，使材料中合金元素的分布更加均匀，热处理温度为450~600℃，热处理时间为2~24小时；

(2) 然后在450~550℃进行热轧，轧制至厚度为7~12mm，获得芯层薄板；

B 保护层的制备：

(1) 对保护层合金铸锭进行均匀化热处理，使材料中合金元素的分布更加均匀，热处理温度为450~600℃，热处理时间为2~24小时；

(2) 然后在450~550℃进行热轧，轧制至厚度为1~3mm，获得保护层薄板；

C 然后将所述的芯层薄板和保护层薄板，通过热压粘附，获得芯层和保护层的复合板，然后在450~550℃热轧至2.5~4.0mm，然后冷轧至0.15~0.3mm；

D. 将步骤C获得的产物，进行扩散退火处理，退火温度为350~550℃，退火时间为2.0~60小时，即可获得所述的铝箔；

扩散退火处理，是为了保证Zn元素在保护层与芯层之间以及保护层不同厚度之间呈梯度分布，退火所达到的目的保证材料中Zn元素浓度呈梯度分布，因此在退火温度及退火时间的选择上，要保证Zn元素扩散的速度以及保证浓度梯度的合理性。

[0034] 铸锭的热轧从30mm开始，其中芯层轧至7~9mm，保护层轧至1~3mm，芯层与保护层的厚度的比例为9:1~7:3。

[0035] 退火后的复合材料的抗拉强度大于50MPa，延伸率大于10%。

[0036] 本发明还提供一种铝塑膜，所述铝塑膜包含有铝箔和复合于所述铝箔上的塑料层（或热封塑料膜），其铝箔采用上述铝箔方案1-10任一项所述铝箔，或者其铝箔是由上述制备方法形成的铝箔。作为优选方案，该铝塑膜的热封塑料膜为聚丙烯PP膜，PP膜厚度优选为60~130微米。作为进一步优选方案，该铝塑膜的铝箔厚度为30~200微米。具有上述复合层铝

箔的铝塑膜其耐蚀性和深冲成型性均比较优良,可满足浸泡式电池冷却的需求。

[0037] 锂离子动力电池要解决电池发热影响电池正常工作的问题,必须让动力电池在防冻液体系下工作是解决电池发热的有效途径。防冻液冷却的电池的铝塑膜必须要能承受防冻液体系的腐蚀,要保证铝箔在防冻液体系中长期、安全稳定工作,常用的单层复合层铝箔在防冻液体系中耐蚀性不足,而且易发生局部腐蚀,因此本发明采用保护层加芯层双层铝合金复合材料制作动力电池铝塑膜,利用保护层与芯层之间的电位差,发挥保护层的牺牲阳极保护作用,并使腐蚀微弱化、均匀化,从而提高了铝箔整体的腐蚀性能,确保了动力电池铝塑膜在防冻液体系中的高耐蚀性,防止局部腐蚀的发生。

[0038] 由于铝合金在碱性溶液中易发生不均匀腐蚀,而不均匀腐蚀会在局部形成腐蚀深坑,降低材料整体的可靠性,因此本发明通过双层复合铝合金设计的扩散退火工艺,改善材料腐蚀形态,使腐蚀以均匀腐蚀的形式发生,提高材料整体的可靠性。Zn元素自保护层向芯层扩散,形成连续梯度分布,Zn元素的分布在保护层与芯层之间呈现出连续分布的状态,由于Zn元素的扩散,造成保护层与芯层之间腐蚀电位的变化呈现连续变化,腐蚀电位的连续变化,保护层与芯层之间形成宏观上微弱的腐蚀电偶,从而使腐蚀微弱化、均匀化,保护层的存在起到了牺牲阳极的保护作用,提高了材料在防冻液体系中的服役寿命;同时,Zn元素在保护层沿不同厚度呈梯度分布,从而使腐电位自外向内形成连续正移分布,形成腐蚀电位的梯度变化,在保护层中不同厚度层形成连续的牺牲阳极保护,降低了整体的腐蚀速率,使腐蚀均匀发生,减少了局部腐蚀的发生。

[0039] 本发明上述铝箔方案中所述的成分含量,可以是复合前轧制态时的成分含量,也可以是复合后且元素退火扩散后成品时的成分含量。但作为首选方案,本发明铝箔及铝塑膜中铝箔方案的上述含量优选是指铝箔复合前轧制态时的芯层和保护层各自的成分含量(即芯层和保护层复合前各自的成分含量)。

[0040] 本发明优选方案具有如下有益效果:

本发明铝塑膜用铝箔,本发明简化了铝塑膜生产中的工艺流程,由保护层直接接触防冻液,利用保护层发挥牺牲阳极的保护作用,结合特殊的退火工艺,保证材料在腐蚀过程中发生均匀腐蚀,有效地确保铝箔在防冻液中的高耐蚀性,防止局部腐蚀的发生,满足动力电池对铝塑膜耐蚀性长久的要求。

[0041] 此外,本发明通过控制复合层铝箔厚度方向上合理的腐蚀电位梯度分布,以使得铝箔的腐蚀形态为缓慢的层状腐蚀;并通过控制晶粒尺寸的大小以及晶粒的形态,以使得铝箔具有良好的深冲成型性,深冲成型不同于弯曲成型。本发明通过低温长时间退火、元素扩散处理,以使得Zn元素适当扩散并控制晶粒尺寸不至于过大。

[0042] 传统的钎焊复合层铝箔经过钎焊工艺后,其Zn元素会自动的扩散,钎焊后对晶粒大小没有明确的要求,甚至希望钎焊后晶粒尺寸更大一些。但本发明铝箔用于铝塑膜,由于没有钎焊过程,铝箔复合后Zn元素没有扩散,对腐蚀形态不利,但若采用传统的600度以上的高温工艺,虽然Zn元素扩散了,但同时晶粒尺寸也变得非常大,不利于深冲成型性能,故本发明特有的长时间低温退火元素扩散处理,既使得Zn元素合理分布,又使得晶粒尺寸足够的小;这样既保证了耐蚀性又保证了深冲成型性。所以,本发明的热管理铝塑膜及其复合层铝箔比传统热交换器用复合层铝箔具有更高的深冲成型性能,比传统的铝塑膜用8021铝箔具有更好的耐冷却水腐蚀性能。

[0043] 综上,本发明通过长时间低温退火处理或者通过元素扩散处理,以使得复合层铝箔在厚度方向上具有合适的Zn元素梯度分布或者腐蚀电位梯度分布,同时控制晶粒尺寸不至于过大,进而使得铝箔具有良好的缓慢的层状腐蚀特性和良好的深冲成型性。

[0044] 需要说明的是,本发明所述铝箔为铝塑膜用铝箔,并不限定所述铝箔直接用于制作铝塑膜,也包括将所述铝箔做适当工艺处理后再制作铝塑膜,比如将所述铝箔做元素扩散工艺处理后再用于制作铝塑膜。

[0045] 需要说明的是:本发明铝箔和铝塑膜的技术方案的记载范围,包括上述已明确记载的技术方案、以及由上述技术特征或技术方案任一组合形成的技术方案;只要这种组合后的技术方案在实际中可以被实现,即属于本发明的记载范围。

[0046] 本发明还提供制备铝箔的方法:一种制备铝箔方案1-8中任一种所述铝箔的方法,该方法包含将铝合金芯层和铝合金保护层进行复合的工序。该方法的特征在于其所制备的铝箔成分不同于现有技术中的铝箔成分。

[0047] 作为进一步的制备方法子方案,该方法还具备元素扩散工艺。

[0048] 作为进一步的子方案,该子方案是基于本发明上述铝箔方案(包括方案1-10)中任一种所述复合层铝箔,其厚度可选为45~510微米,优选为55~220微米,更优选为100~210微米。

[0049] 本发明所述铝箔为铝塑膜用铝箔,特别为锂离子电池包装用铝塑膜用铝箔。

附图说明

[0050]

图1为实施例3的产物的扩散退火前、后Zn元素分布情况,其中:图1A为退火前Zn元素分布,图1B为退火后Zn元素分布。

[0051] 图2为实施例3的产物的复合材料不同厚度腐蚀电位测试数据。

[0052] 图3为实施例1~4的产物的复合材料力学性能测试数据,其中,图3A为实施例1~4抗拉强度,图3B为实施例1~4延伸率。

[0053] 图4为铝合金腐蚀形态示意图,其中:图4A为点蚀示意图,图4B为均匀腐蚀示意图。

[0054] 图5为实施例3的产物的试样腐蚀后截面金相图像,其中,图5A为实施例3退火后截面金相图像,图5B为实施例3退火前截面金相图像。

[0055] 图6为实施例1~4的周腐蚀速率。

具体实施方式

[0056]

实施例1~4

芯层及保护层合金铸锭的熔炼

合金的熔炼,使用高频感应炉进行加热,其中Mn、Si及Fe元素的加入以中间合金的方式,保护层合金中Zn元素的加入使用纯合金的方式,对不同成分的合金进行计算及准备。熔炼使用的坩埚为石墨坩埚,将纯铝放置到坩埚中,开启高频感应炉进行加热,铝锭融化后,开始加入合金元素,首先加入Mn元素,融化后加入Si、Fe中间合金,保护层合金中加入Zn锭,融化后对熔体进行搅拌,使用精炼剂进行精炼,充分搅拌后保温静置一段时间,进行浇铸。

浇铸的模具使用石墨模具,模具浇铸前进行预热,浇铸铸锭尺寸为 $250*150*30\text{mm}^3$,浇铸完成后对铸锭合金成分进行测试,确保合金成分在实验方案设定范围内。

[0057]

保护层合金组分的重量百分比如表1。

[0058] 表1

成分比例/wt. %	Mn	Si	Fe	Zn
实施例1 (1#)	0.6	0.4	0.6	2.0
实施例2 (2#)	1.0	0.8	1.5	3.0
实施例3 (3#)	1.0	1.0	1.8	4.0
实施例4 (4#)	1.0	1.0	1.8	5.0

芯层合金组分的重量百分比如表2。

[0059] 表2

成分比例/wt. %	Si	Fe	Mn
实施例1 (1#)	0.4	0.6	0.6
实施例2 (2#)	0.6	1.5	0.8
实施例3 (3#)	0.8	1.5	1.0
实施例4 (4#)	0.8	1.5	1.5

[0060] 实施例1的制备方法:

铸锭的热处理及轧制:

A 芯层的制备:

- (1) 对芯层合金铸锭进行均匀化热处理,热处理温度为 450°C ,热处理时间为2小时;
- (2) 然后在 450°C 热轧至厚度为9mm,获得芯层薄板;

B 保护层的制备:

- (1) 对保护层合金铸锭进行均匀化热处理,使材料中合金元素的分布更加均匀,热处理温度为 450°C ,热处理时间为2小时;
- (2) 然后在 450°C 热轧至厚度为1mm,获得保护层薄板;

C 然后将所述的芯层薄板和保护层薄板,通过热压粘附,获得芯层薄板和保护层的复合板,然后 450°C 热轧至2.5mm,然后进行冷轧,冷轧至0.15mm;

D. 将步骤C获得的产物,进行扩散退火,退火温度为 350°C ,退火时间为60小时,即可获得所述的子电池软包装铝塑膜用铝箔。

[0061] 实施例2的制备方法:

A 芯层的制备:

- (1) 对芯层合金铸锭进行均匀化热处理,热处理温度为 600°C ,热处理时间为10小时;
- (2) 然后在 500°C 热轧至厚度为7mm,获得芯层薄板;

B 保护层的制备:

- (1) 对保护层合金铸锭进行均匀化热处理,使材料中合金元素的分布更加均匀,热处理温度为 600°C ,热处理时间为10小时;
- (2) 然后在 500°C 热轧至厚度为3mm,获得保护层薄板;

C 然后将所述的芯层薄板和保护层薄板,通过热压粘附,获得芯层薄板和保护层的复

合板,然后500℃热轧至3mm,然后进行冷轧,冷轧至0.3mm;

D. 将步骤C获得的产物,进行扩散退火,退火温度为450℃,退火时间为10小时,即可获得所述的子电池软包装铝塑膜用铝箔。

[0062] 实施例3的制备方法:

A 芯层的制备:

- (1)对芯层合金铸锭进行均匀化热处理,热处理温度为590℃,热处理时间为10小时;
- (2)然后在500℃热轧至厚度为12mm,获得芯层薄板;

B 保护层的制备:

(1)对保护层合金铸锭进行均匀化热处理,使材料中合金元素的分布更加均匀,热处理温度为590℃,热处理时间为10小时;

- (2)然后在500℃热轧至厚度为3mm,获得保护层薄板;

C 然后将所述的芯层薄板和保护层薄板,通过热压粘附,获得芯层薄板和保护层的复合板,然后500℃热轧至3.5mm,然后进行冷轧,冷轧至0.25mm;

D. 将步骤C获得的产物,进行扩散退火,退火温度为500℃,退火时间为2小时,即可获得所述的子电池软包装铝塑膜用铝箔。

[0063] 实施例4的制备方法:

A 芯层的制备:

- (1)对芯层合金铸锭进行均匀化热处理,热处理温度为600℃,热处理时间为24小时;
- (2)然后在550℃热轧至厚度为12mm,获得芯层薄板;

B 保护层的制备:

(1)对保护层合金铸锭进行均匀化热处理,使材料中合金元素的分布更加均匀,热处理温度为600℃,热处理时间为24小时;

- (2)然后在550℃热轧至厚度为3mm,获得保护层薄板;

C 然后将所述的芯层薄板和保护层薄板,通过热压粘附,获得芯层薄板和保护层的复合板,然后550℃热轧至2.5mm,然后进行冷轧,冷轧至0.25mm;

D. 将步骤C获得的产物,进行扩散退火,退火温度为550℃,退火时间为2小时,即可获得所述的子电池软包装铝塑膜用铝箔。

[0064] 实施例5

性能检测:

对扩散退火前后Zn元素在铝箔中的分布情况进行测试,确定Zn元素的分布状态,实施例3测试结果如图1所示。

[0065] 同时对实施例3不同厚度的腐蚀电位进行测试,测试使用ASTM G69标准进行测试,分析腐蚀电位在不同厚度上的分布梯度,其实测结果如图2所示。

[0066] 其中,扩散退火前后,Zn元素在保护层及芯层之间的浓度发生变化,且扩散退火后Zn元素的分布形成连续梯度状态,Zn元素的分布变化趋势与材料腐蚀电位变化趋势一致。

[0067] 材料力学性能测试

分析退火后的材料的力学性能,使用拉伸实验进行测试,对不同试样的抗拉强度及延伸率进行统计,分析不同成分组成的铝箔的力学性能,测试结果如图3所示。

[0068] 材料的耐蚀性测试

材料的耐蚀性测试,选用0Y弱碱性进行加速腐蚀性能测试。测试溶液的成分配比如表3所示,测试采用周期循环测试,每24小时中,8小时进行高温测试,测试温度为88℃,16小时为常温测试,每周更换溶液,测试进行四周,计算周平均腐蚀速率。

[0069] 表3 腐蚀测试溶液成分配比

离子类型	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cu ²⁺	Fe ³⁺
浓度/ppm	195	60	1	30

[0070] 图4是铝合金发生局部腐蚀的示意图,由于铝合金在碱性溶液中易发生局部的不均匀腐蚀,而不均匀腐蚀会在局部形成腐蚀深坑,降低材料整体的可靠性,通过双层复合铝合金设计的扩散退火工艺,改善材料腐蚀形态,以达到均匀腐蚀的状态,提高材料整体的可靠性。

[0071] 图5是实施例3#试样腐蚀测试后截面金相图像,可以看出,未经退火处理的试样,在腐蚀测试过程中发生了非均匀腐蚀,材料出现明显的腐蚀坑,腐蚀不均匀性严重;

而经过扩散退火的试样,腐蚀测试过程中,腐蚀形式为均匀腐蚀,材料未有局部腐蚀坑的出现,实验测试结果达到了最初的设计目的,使材料的腐蚀形态由局部腐蚀改变为均匀的层状腐蚀,证明了扩散退火在保证材料均匀腐蚀中的必要性。

[0072] 图6是四种复合材料周腐蚀速率统计数据,可以发现随着Zn元素含量的增加,材料腐蚀速度下降,当Zn元素含量过高时,材料的腐蚀速率又开始上升,因此Zn元素含量必须控制在一定范围内。

[0073] 实施例的测试结果表明,材料腐蚀的形态与整体的腐蚀速率与材料的合金成分以及最终状态的退火处理相关,材料在经过Zn元素的扩散退火处理后,腐蚀形态由原来的局部腐蚀改善为层状均匀腐蚀,同时通过调整Zn元素含量,使材料整体的腐蚀速率降低,提高了材料的服役寿命。

[0074] 实施例6

本实施例介绍热管理铝塑膜,其采用的聚丙烯PP作为热封层,PP的厚度可选为60~120微米,本实施例优选为100微米,铝箔采用实施例1-4提供的复合层铝箔,复合层铝箔的厚度可选为80~300微米,本实施例优选为200微米,将聚丙烯PP复合于复合层铝箔的内侧(芯层侧),PP和铝箔的复合方法可采用干法复合,也可采用热法复合,本实施例采用优选的热法复合。本实施例选用较厚的PP膜有助于铝塑膜绝缘性能的提高,选用较厚的复合层铝箔有助于耐蚀寿命的提高,这都是不同于传统铝塑膜中的结构的。

[0075] 上述实施例1-4所提供的铝塑膜用铝箔及实施例6中采用该铝箔的铝塑膜同时具有良好的耐冷却液腐蚀寿命和较好的深冲成型性,这些铝塑膜可应用于新型动力电池包装,这些动力电池采用与防冻冷却水直接接触的浸泡式冷却,以大幅提高冷却效率。实验证明,本发明热管理铝塑膜的深冲成型性可达到6-9毫米,同时,采用该铝塑膜包装的电池在车用防冻液中耐蚀寿命可达10年以上或者0Y水溶液耐蚀寿命可达500~1000小时。这些综合性能是现有的铝塑膜用8021铝箔或热交换器用复合层铝箔所达不到的。

[0076] 实施例7

本实施例也采用如下120微米的芯层和80微米的保护层铝材复合形成,以重量百分比计,芯层材料采用0.2%的Si、0.8%的Fe、0.3%的Mn以及0.05%的Sm,余量为铝和不可避免的杂质;牺牲保护层材料采用0.25%的Si、0.85%的Fe、0.2%的Mn、3.0%的Zn以及0.1%的Sm,余量为

铝和不可避免的杂质。复合层铝箔的制造工艺中步骤D中的元素扩散工艺采用300摄氏度60小时的退火工艺,其他工艺与上述实施例类似。本实施例通过降低退火温度延长退火时间,即实现了Zn元素变化曲线斜率平缓均匀、又实现了避免晶粒扩大。通过测试发现铝箔晶粒可达35微米以下,腐蚀电位梯度也缓慢均匀地变化。通过上述深冲成型性的测试方法测试,发现铝箔的深冲值可达5.5毫米;通过上述耐蚀性测试方法4周OY腐蚀试验,发现其腐蚀形态为均匀腐蚀,且腐蚀率仅15%。该实施例说明,本发明的复合层铝箔可同时满足热管理铝塑膜对耐蚀性和深冲性的要求。

[0077] 实施例8

本发明的提供的铝塑膜用铝箔,由相互复合的芯层和保护层组成。

[0078] 具体地,本实施例铝箔1的成分为,芯层:1.0%的Fe、0.8%的Si、1.2%的Mn,其余为Al及小于0.10%的其他杂质;保护层:1.5%的Fe、0.6%的Si、3.0%的Zn、0.6%的Mn,其余为Al及小于0.10%的其他杂质。

[0079] 具体地,本实施例铝箔2的成分为,芯层:1.5%的Fe、0.6%的Si、0.8%的Mn,其余为Al及小于0.10%的其他杂质;保护层:0.8%的Fe、0.8%的Si、5.0%的Zn、0.8%的Mn,其余为Al及小于0.10%的其他杂质。

[0080] 该铝箔采用上述实施例1的制备方法制备。

[0081] 经过耐蚀测试和深冲测试,性能结果如下:深冲成型测试的深冲值分别可达5.8毫米和5.9毫米;通过上述耐蚀性测试方法4周OY腐蚀试验,发现其腐蚀形态为均匀腐蚀,且腐蚀率分别仅12%和15%。该实施例说明,本发明的复合层铝箔可同时满足热管理铝塑膜对耐蚀性和深冲性的要求。

[0082] 实施例10

本实施例在上述实施例9的基础上进行改进,其中所述铝箔的芯层和保护层还分别添加稀土元素RE,其中稀土元素RE为钐Sm。

[0083] 具体地,本实施例铝箔1的成分为,芯层:1.2%的Fe、0.7%的Si、0.9%的Mn、0.18%的Sm,其余为Al及小于0.05%的其他杂质;保护层:1.2%的Fe、0.6%的Si、3.5%的Zn、0.6%的Mn、0.15%的Sm,其余为Al及小于0.05%的其他杂质。

[0084] 具体地,本实施例铝箔1的成分为,芯层:1.2%的Fe、0.7%的Si、0.9%的Mn、0.18%的Sm,其余为Al及小于0.05%的其他杂质;保护层:1.2%的Fe、0.6%的Si、3.5%的Zn、0.6%的Mn、0.20%的Sm,其余为Al及小于0.05%的其他杂质。

[0085] 该铝箔采用上述实施例1的制备方法制备。

[0086] 经过耐蚀测试和深冲测试,性能结果如下:深冲成型测试的深冲值均可达6.1毫米;通过上述4周OY腐蚀试验,发现其腐蚀形态为均匀腐蚀,且腐蚀率分别仅10%和9.5%。该实施例说明,本发明的复合层铝箔可同时满足热管理铝塑膜对耐蚀性和深冲性的要求。同时说明他,稀土元素能够细化晶粒并提供耐蚀性,对耐蚀性和深冲性有进一步的帮助。

[0087] 以上实施例表明,该专利所涉及的新型锂离子电池铝塑膜用铝箔在各方面的性能能较好地满足铝塑膜铝箔的各项要求,特别是在耐蚀性方面,通过保护层牺牲保护及扩散退火对腐蚀形态的改善,保证了材料整体的耐蚀性,该专利所设计的厚度可以满足铝箔在防冻液体系中长期使用的需要。该专利通过对保护层、芯层进行不同类型的合金化,同时配合扩散退火处理,使复合材料整体上表现出了牺牲阳极保护的作用,使腐蚀微弱化、均匀

化,降低了材料的腐蚀速率,同时改善了材料的局部腐蚀,保证了材料整体的可靠性。进一步地,本发明的铝箔也很好满足了铝塑膜对铝箔的深冲变形性能的要求,保证了新型浸水式电池包装材料的需求。

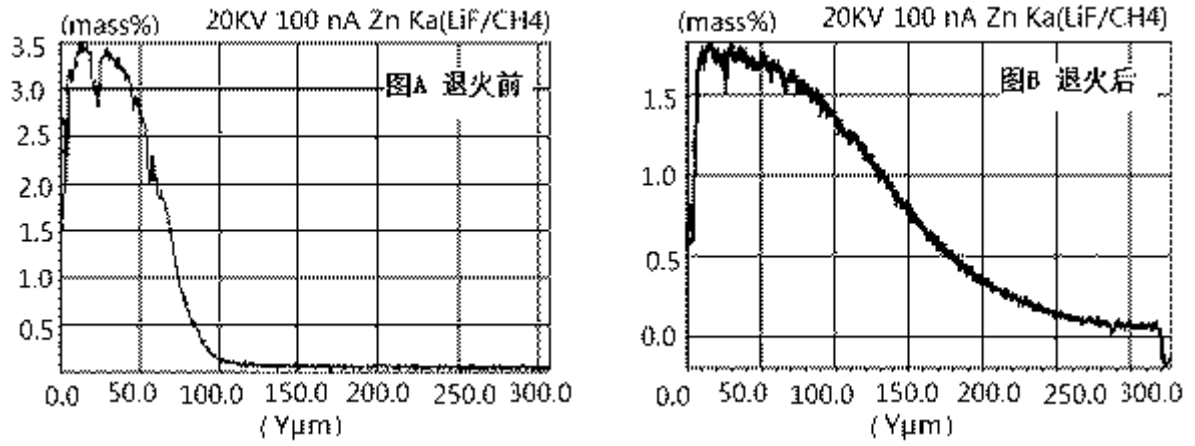


图 1

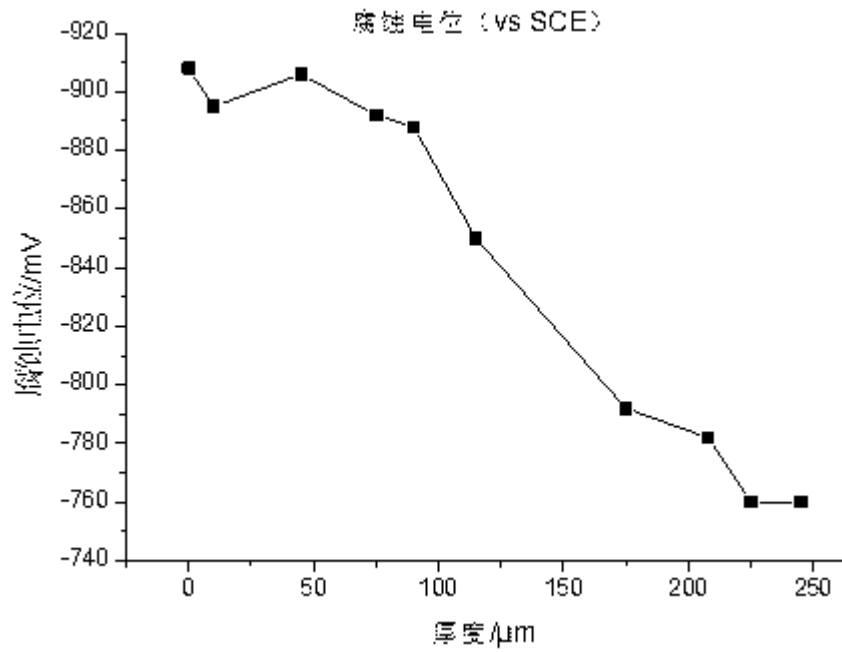


图 2

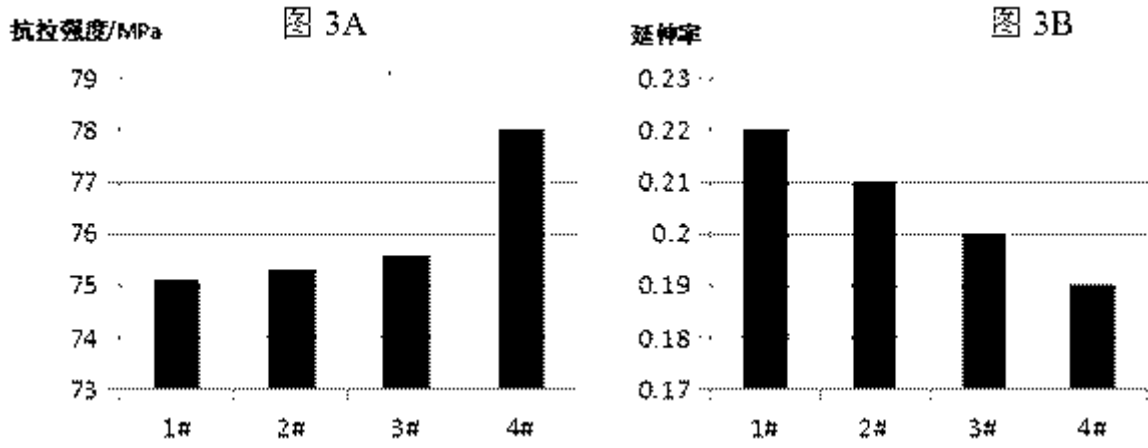


图 3

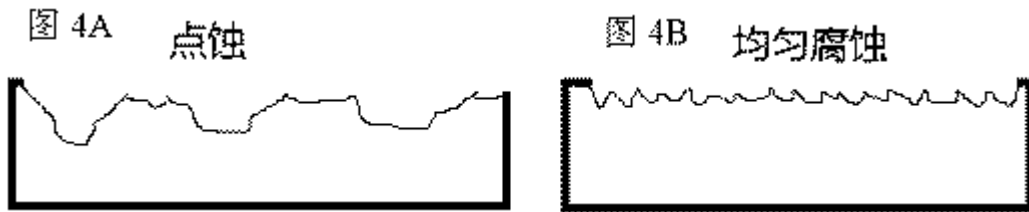


图 4

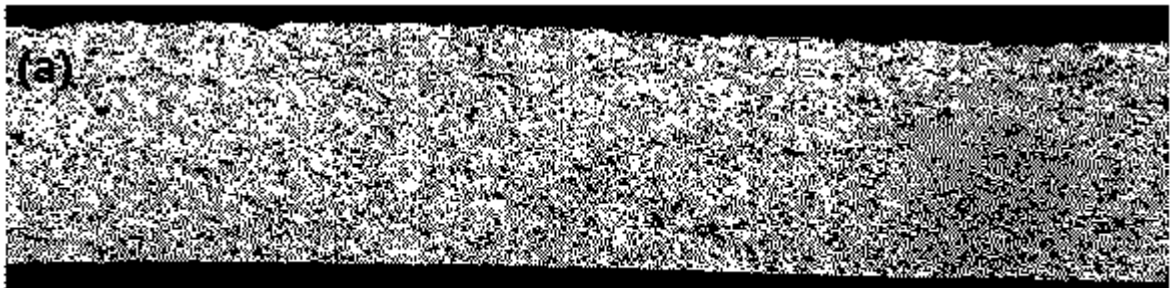


图 5A

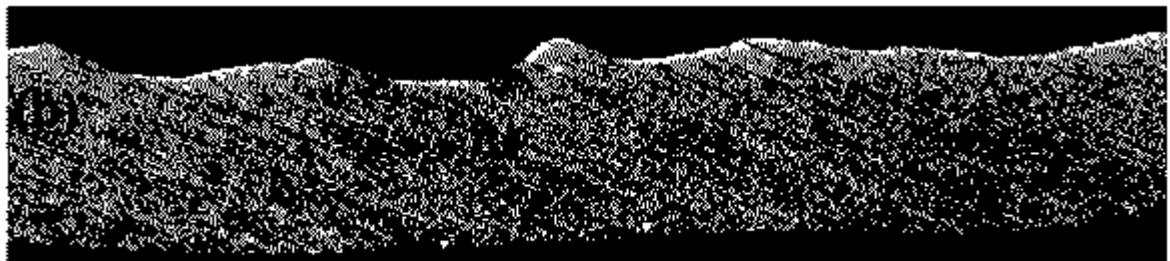


图 5B

图 5

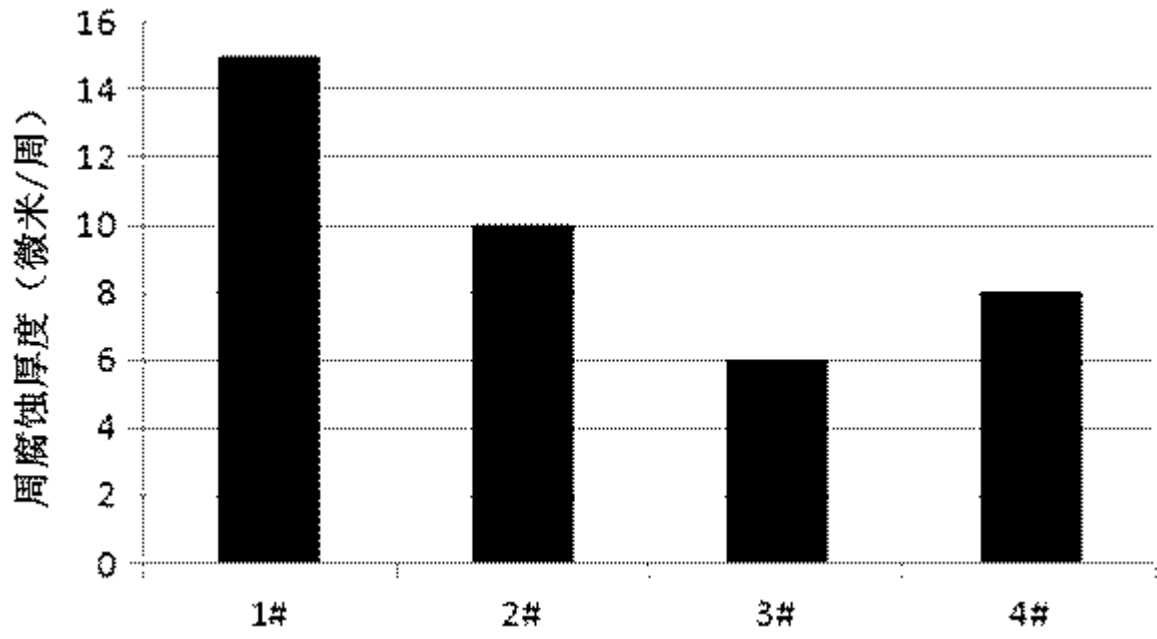


图 6