

National Synchrotron Radiation Laboratory

同步辐射X射线散射

——原位看清楚高分子薄膜加工

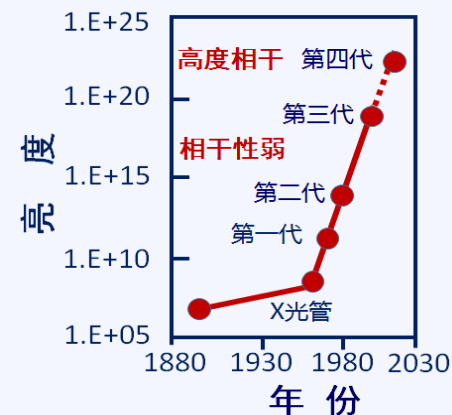
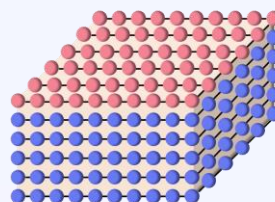
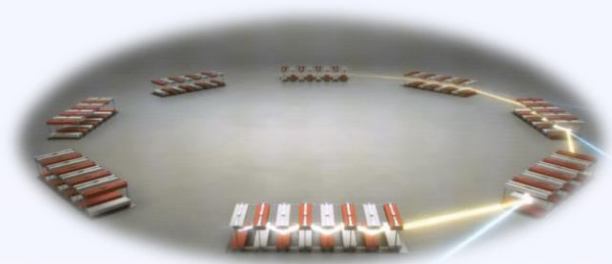
李良彬

2021-12-02



同步辐射是一种特殊的“光”

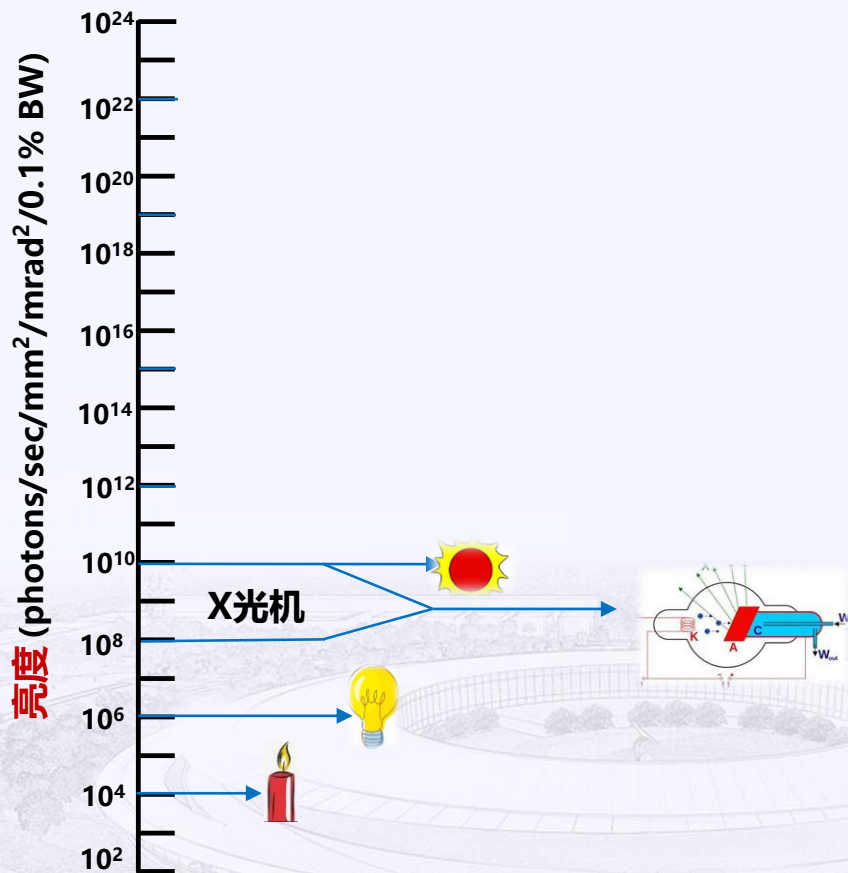
光明——光是认识物质和生命最基本的工具



同步辐射光源是最重要的多学科综合研究平台

- 全球**50**多台；每年用户科学家超过**10**万名
- 产生大量诺贝尔奖级改变人类生活的革命性研究成果

同步辐射X射线



X射线让人“见所未见”

伦琴夫人手指



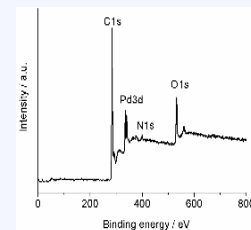
成像

DNA双螺旋结构



散射(衍射)

化学分析



谱学

国家同步辐射实验室

1983年由国家计委批准立项，并直接命名为“国家同步辐射实验室”。
——这是我国的第一个国家级实验室



建设前的西区原址

1984.11国家同步辐射实验室奠基仪式及二号楼破土动工

九十年代初期的实验室鸟瞰图

我校南迁二次创业、西区建设的先行者

国家同步辐射实验室发展历程

国家同步辐射实验室

- 中国**第一个**国家级实验室
(1983, 国家计委批准立项)

合肥光源

- 中国**第一个**专用同步辐射光源
- 中国同步辐射**发源地**

中国科学院科学技术进步特等奖(1992年)

国家科学技术进步一等奖(1995年)

一期工程
(1984-1991)



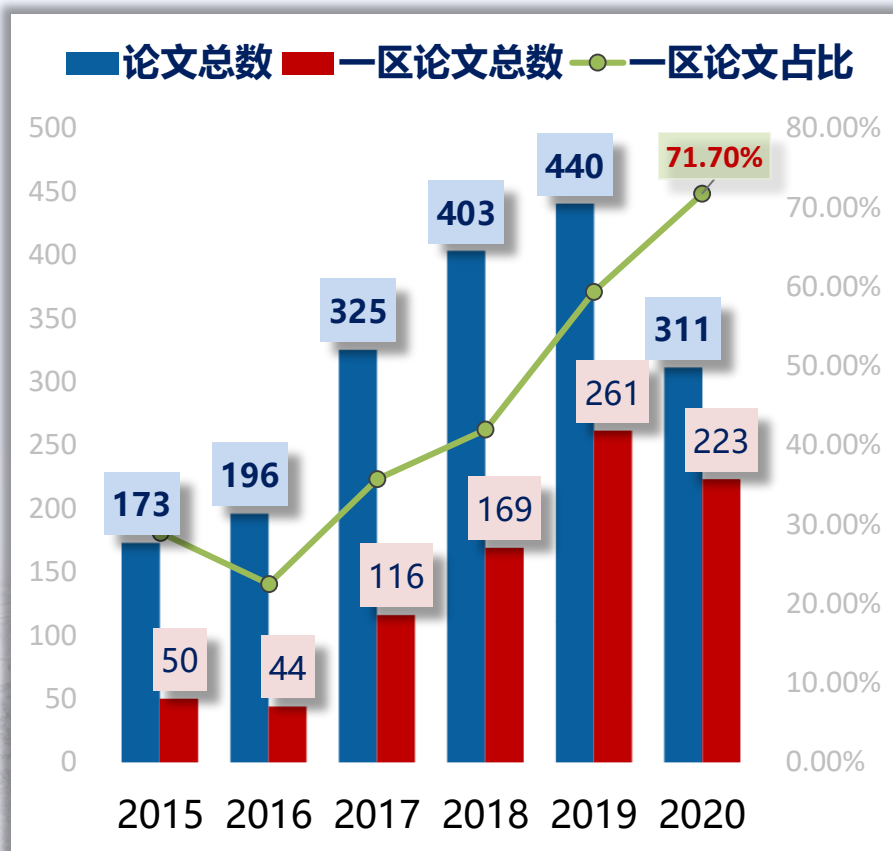
二期工程
(1998-2004)



重大升级改造
(2010-2014)



合肥光源成果显著



□ 获国家自然科学一等奖 (1项)
国家自然科学二等奖 (1项)
安徽省科学技术一等奖 (1项)

□ 用户成果与国际先进光源相比,
产出相当

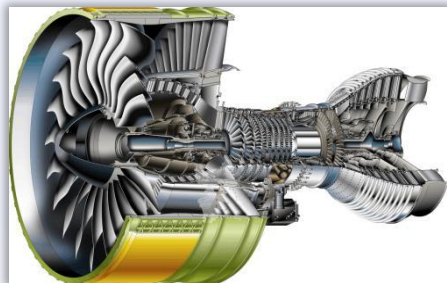
□ 高端用户政策取得良好成效, 一
区论文占比逐年提高

典型成果：推动基础燃烧和催化机理研究

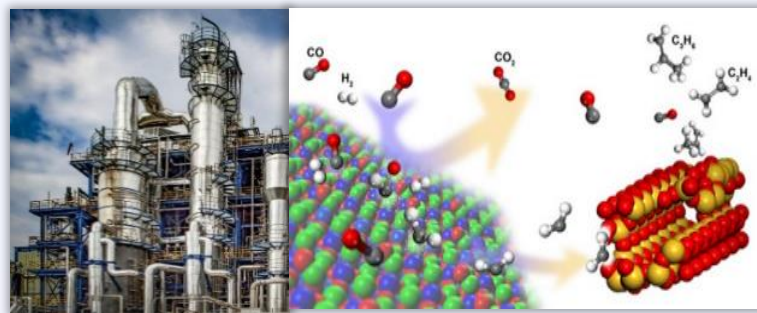
NSRL
National Synchrotron Radiation
Laboratory

- ◆ 实验技术：光电离质谱
- ◆ 能量范围：5-22 eV (VUV波段)
- ◆ 应用举例：原位探测化学反应中间体
揭示反应机理，指导发动机设计

先进航空发动机技术是我国核心战略需求，发动机点火、燃烧、主动冷却等微观过程亟待厘清



煤制烯烃/汽/柴油/苯系物
是未来我国煤炭清洁利用主要途径



齐飞等利用合肥光源发现了系列重要燃烧中间体，揭示了重要燃烧反应路径及其动力学

包信和等利用合肥光源探测到煤基合成气制烯烃关键中间产物，打破了传统费托极限

成果

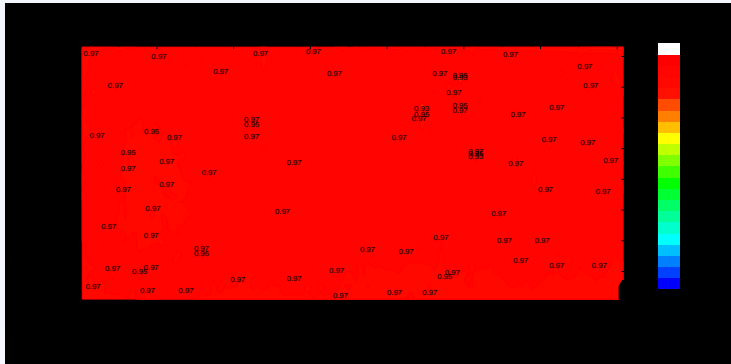
Science, 2005, 308, 1887
国家自然科学基金二等奖 (2018年)

成果

Science, 2016, 351, 1065
中国科学十大进展 (2016年)
国家自然科学基金一等奖 (2020年)

大口径高阈值脉冲压缩光栅

成功研制世界上第一块尺寸达到1420mm×420mm×150mm 脉冲压缩光栅，指标均达到国际先进水平，光栅尺寸与效率超过国际竞争对手



平均效率97.3%，RMS 0.33%，达到国际先进水平



1420mm×420mm 脉冲压缩光栅

- 大口径衍射光栅应用于激光约束核聚变等领域
- 光谱合束光栅已应用于国产“卫士”系列激光对抗装备
- 光栅技术知识产权入股，已实现产业化落地（长临河科技小镇）

面向未来——建设合肥先进光源



HAUSF (二代光源, 运行中) SSRF (三代光源, 运行中) HEPS (四代光源, 在建)

~0.8 GeV

3.5 GeV

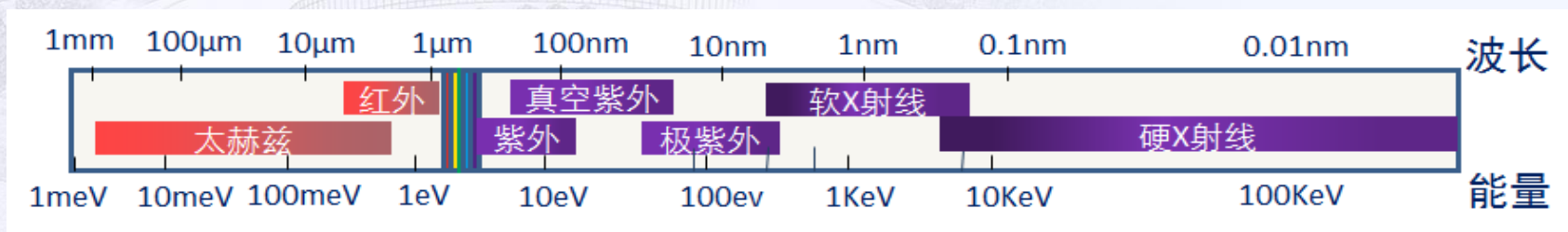
6.0 GeV

低能光源

中能光源

高能光源

低能区高性能光源



实现我国同步辐射光源——从跟跑到并跑

我国同步辐射光源



HLS: 1991年



SSRF: 2009年



HEPS: 预计2025年

四代低能区光源



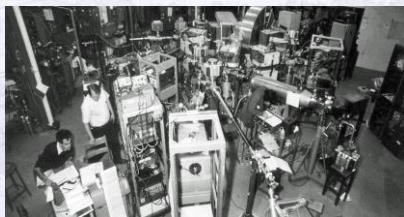
HALF: 2026年

二代光源: ~20年

三代光源: ~15年

四代光源: ~10年

Tantalus: ~1970



ESRF: 1993年



MAX-IV: 2016年

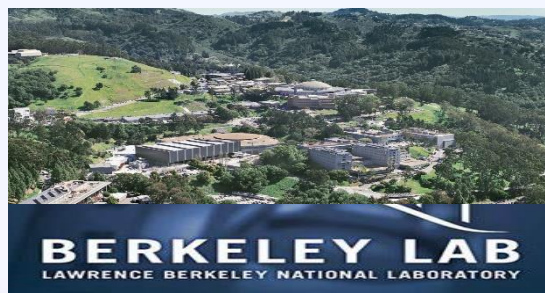
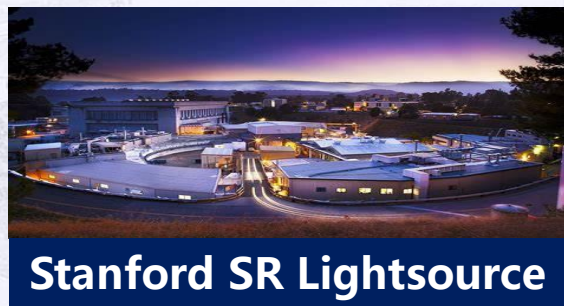


ALS-U: 2025年



国外同步辐射光源

先进光源：建设世界一流大学的加速器



先进光源：产业创新的加速器



先进光源引领+产业技术协同+一流人才集聚=产业创新策源地

先进光源：长三角协同发展的**加速器**

结合上海的大科学装置及江浙沪皖的基础研究和产业聚集优势，
共同打造“**长三角光子科学与应用走廊**”

安徽合肥大科学装置集中区

合肥光源

合肥先进光源

红外FEL



上海张江大科学装置集中区

上海光源

软X射线FEL

硬X射线FEL

超强超短激光

以先进光源为核心，
“技术研发”和“产业应用”两个平台为引擎，形成“先进光源+”的科创产业融合发展模式

“看清楚”的精准研发，“有真用”的技术转化

国家同步辐射实验室——国家战略科技力量

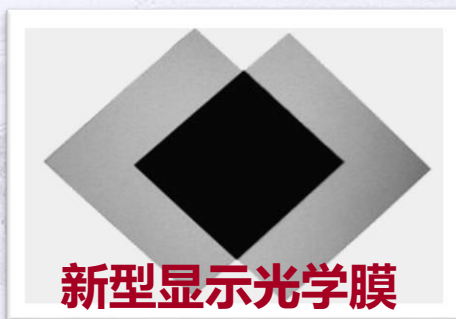
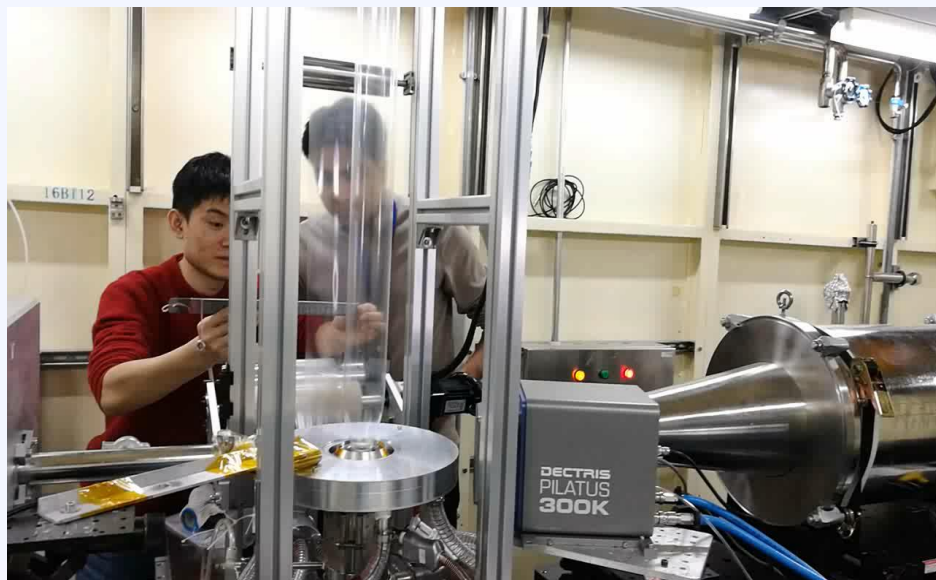
NSRL
National Synchrotron Radiation
Laboratory

科大之眼，合肥之眸

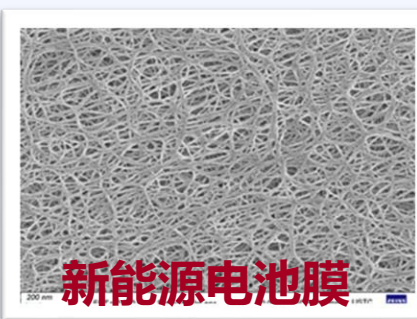


建设世界一流大学、产业变革、长三角协同发展
国家科技创新——加速器

同步辐射光源——在线看清楚“膜”幻世界



新型显示光学膜



新能源电池膜

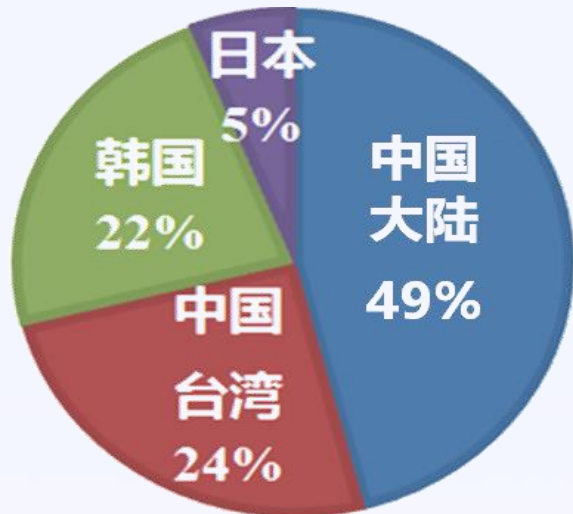
先进功能高分子薄膜



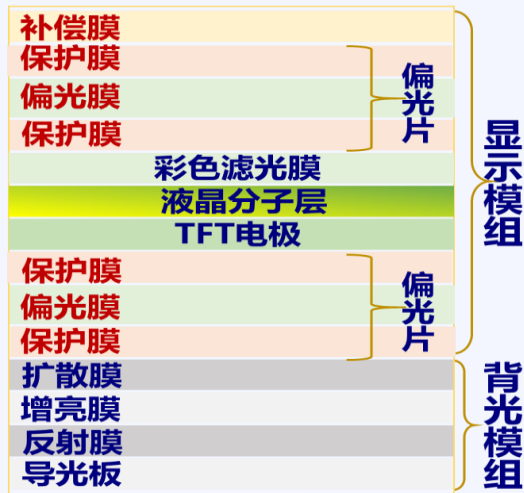
高分子薄膜不仅是日常生活必需品，也是新型显示、信息、新能源等战略新兴产业关键材料，中国市场规模超7000亿元

产业需求 (1) : 新型显示

2019年平板显示出货量



LCD结构



OLED结构



◆ 中国新型显示主要还是集成创新，偏光膜、保护膜、补偿膜等光学膜是关键材料

◆ 中国偏光膜、保护膜、补偿膜市场规模 > 300亿

缺天线、柔板等高分子膜

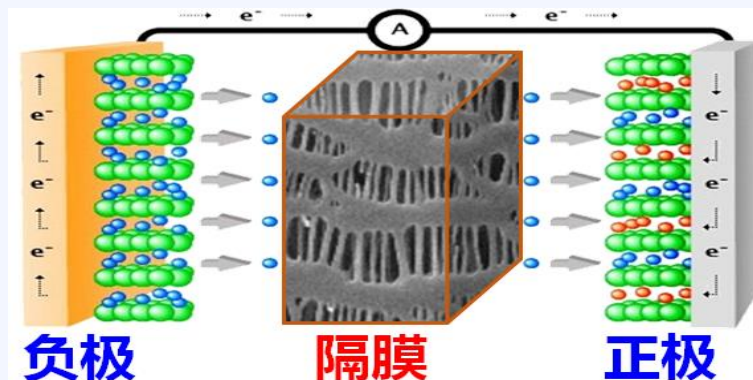


◆ 液晶高分子等5G天线、柔性电路膜

◆ 中国液晶高分子膜市场规模预计约250亿，柔性电路板膜约150亿

产业需求 (3) : 新能源汽车

缺高端隔膜、PVB安全窗膜



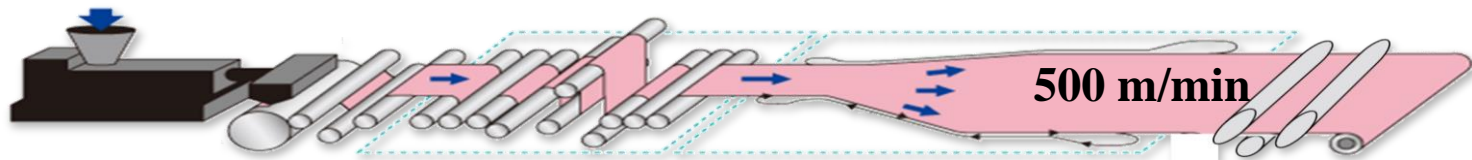
◆ 高端锂电池隔膜、氢能源膜、汽车安全窗膜

◆ 中国电池隔膜市场规模约60亿，PVB中间膜市场规模50亿

先进高分子薄膜制造的复杂性与挑战性

特点与挑战：3多1快1特，N维变量空间

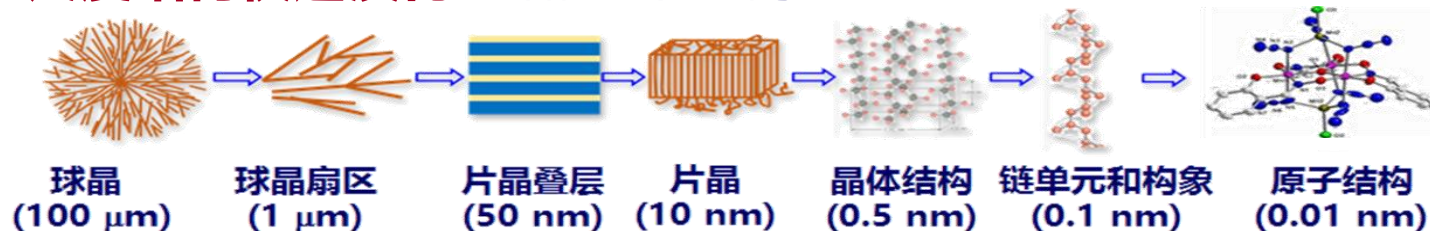
□ **多加工步骤：**挤出—流延—纵拉—横拉—定型—功能改性（产线长~200m）



□ **多加工参数：**温度、速率、拉伸倍率、压强、风速等多加工参数

□ **特殊加工环境：**溶剂挥发、高温高压拉伸、溶液拉伸等特殊环境

□ **多尺度结构快速演化：**结构演化时间 ~ 1 s



科学问题：复杂加工外场诱导的多尺度结构演化规律及其与性能的关系

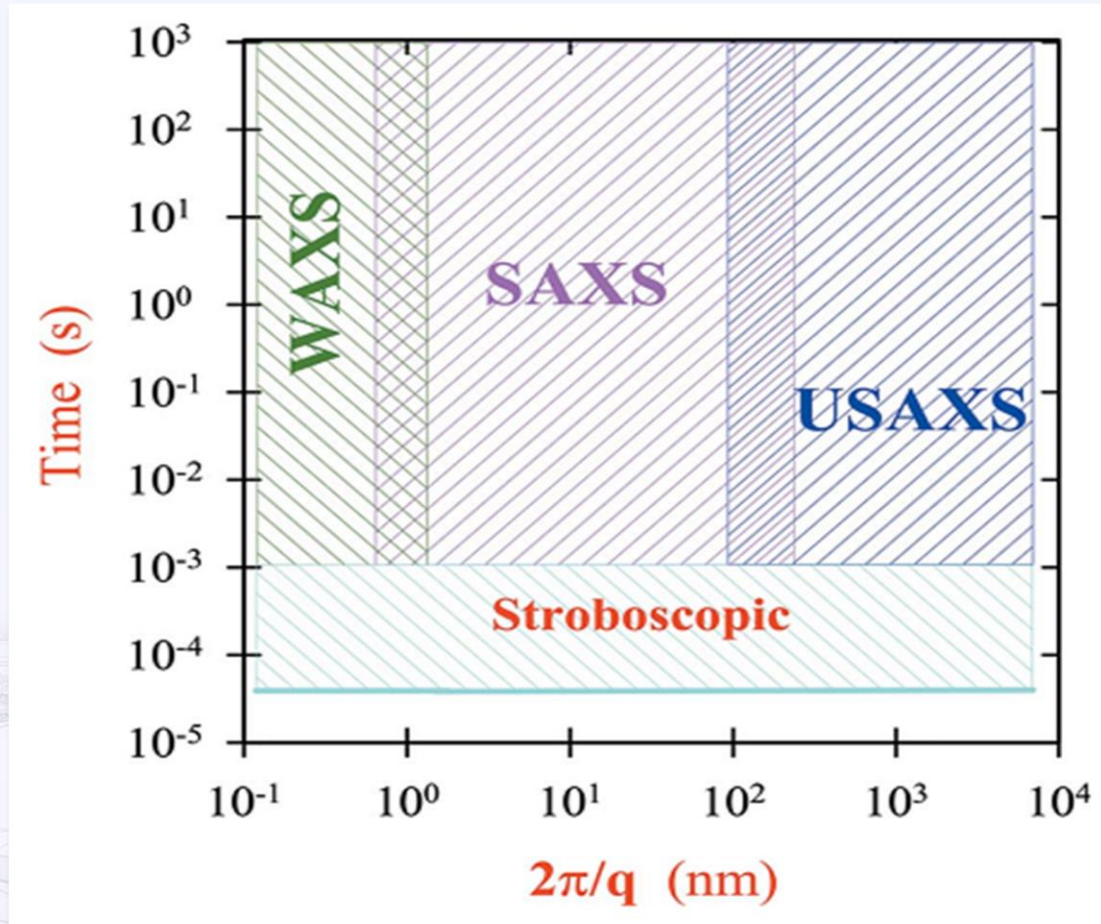
需要什么技术平台?

- 传统离线检测技术，**无法看清楚**加工过程中的结构演化
- 缺少结构演化规律的情况下去“**瞎试错**”，在N维变量空间求最优解，无异于大海捞针，效率低、成本高

技术需求：

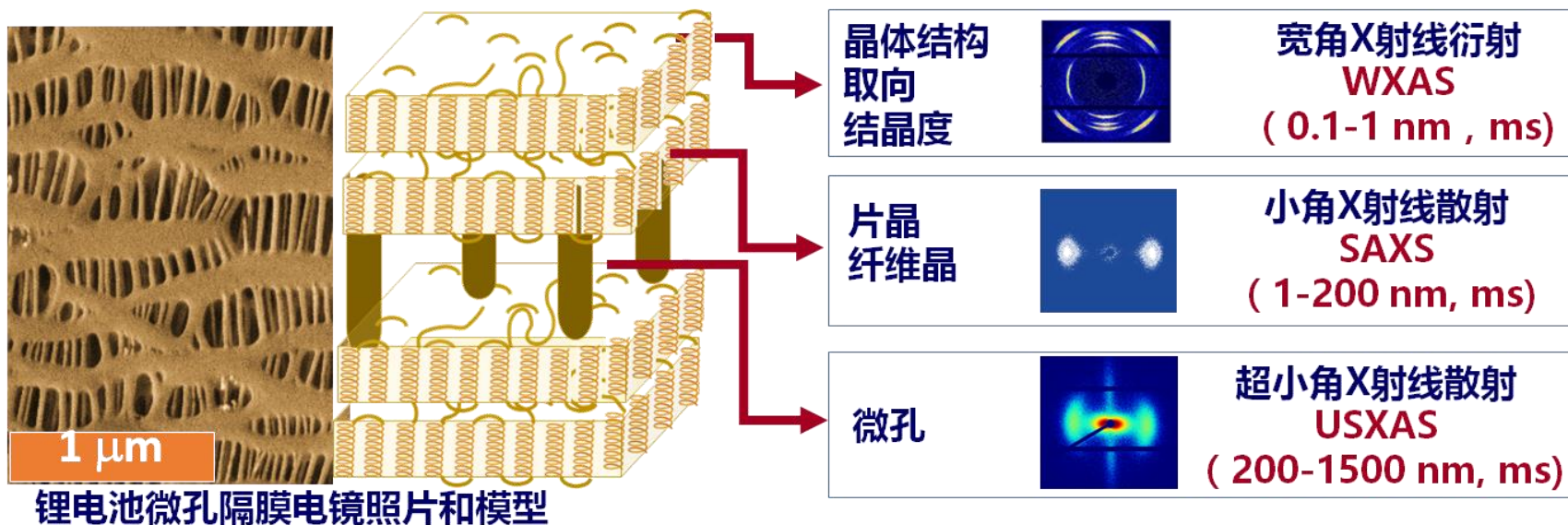
**能看清楚薄膜加工过程中多尺度结构-性能演化的
原位技术**

时间分辨WAXS/SAXS/USAXS



WAXS/SAXS/USAXS + 薄膜加工原位装备

□ 多种同步辐射技术联用是研究高分子薄膜的利器



结构尺度、时间尺度完全匹配

□ 高分子薄膜加工原位装备

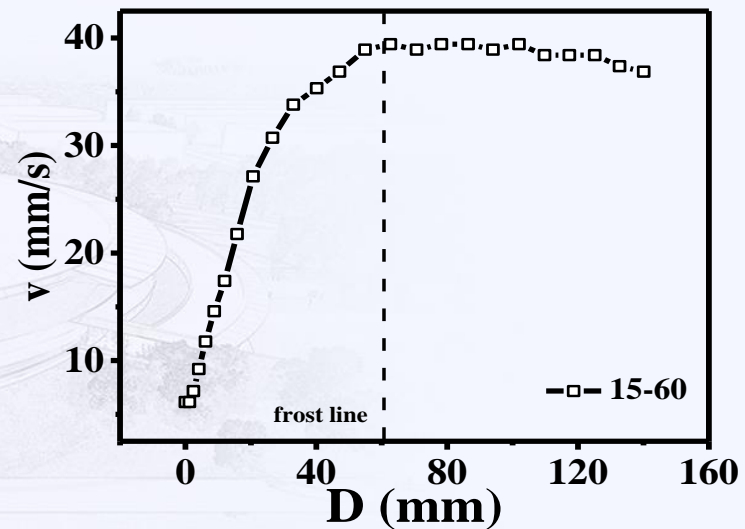
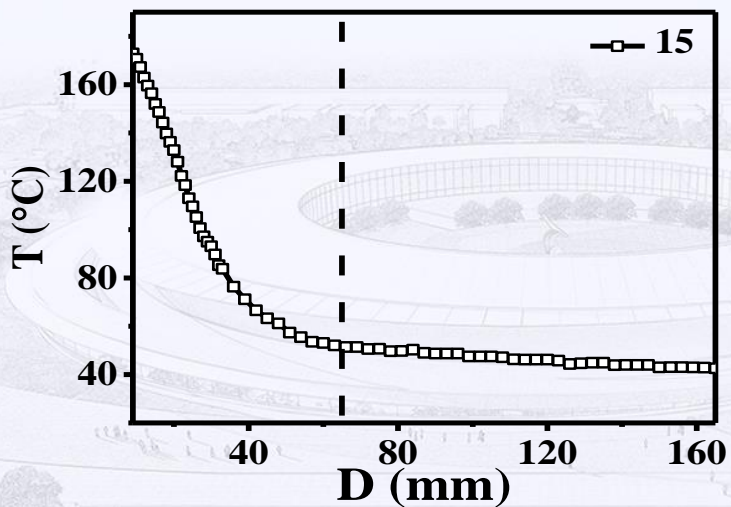
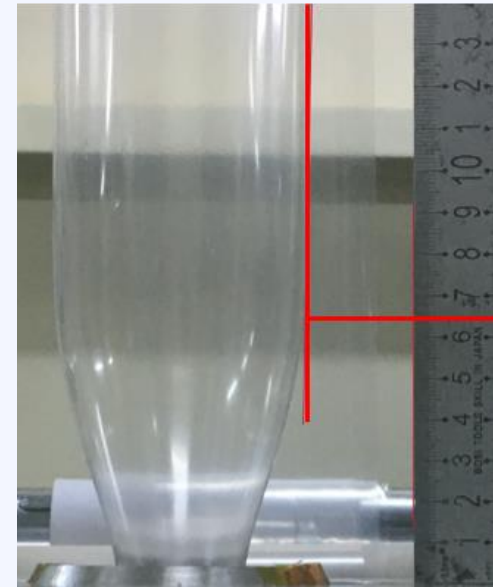
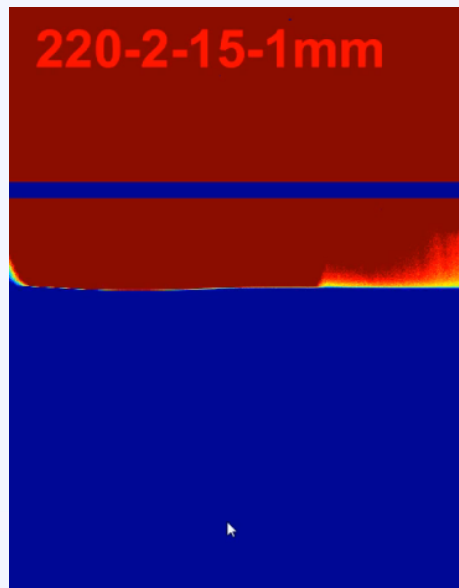
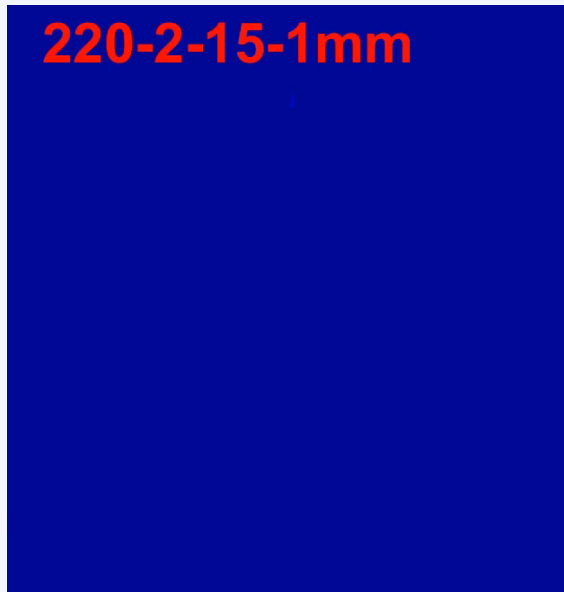
吹膜



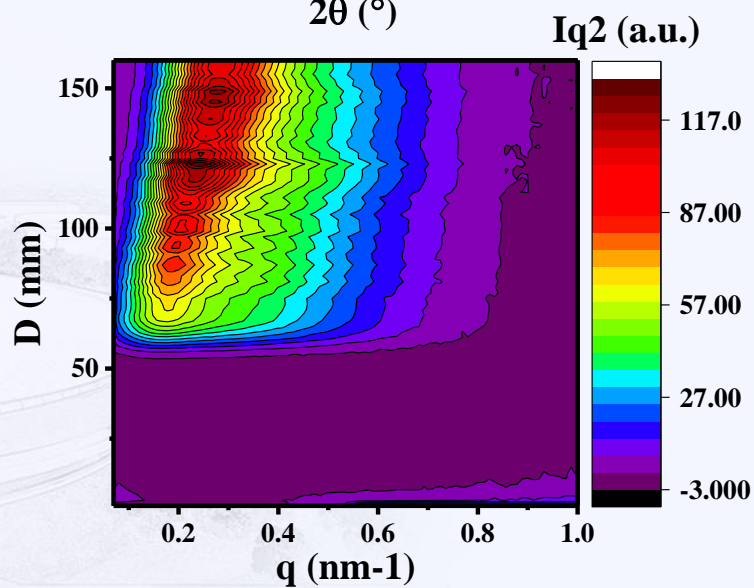
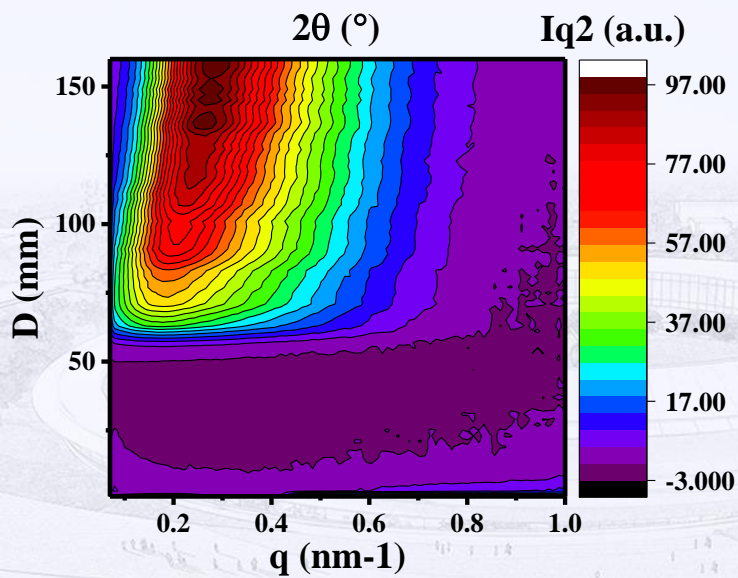
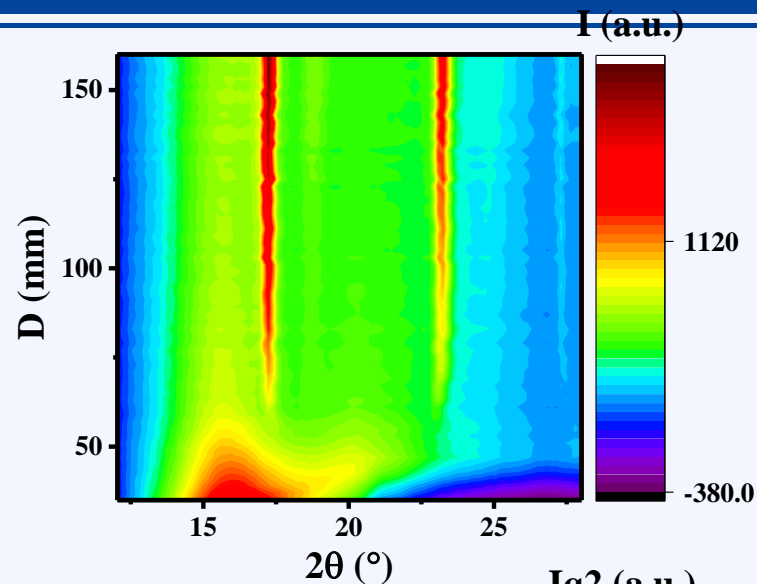
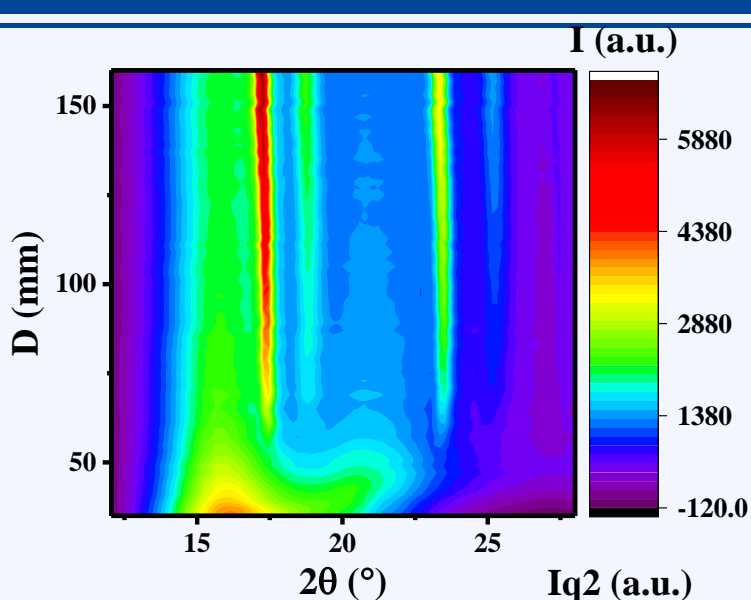
吹膜加工在线检测



距口模不同高度膜泡的SAXS/WAXS二维图



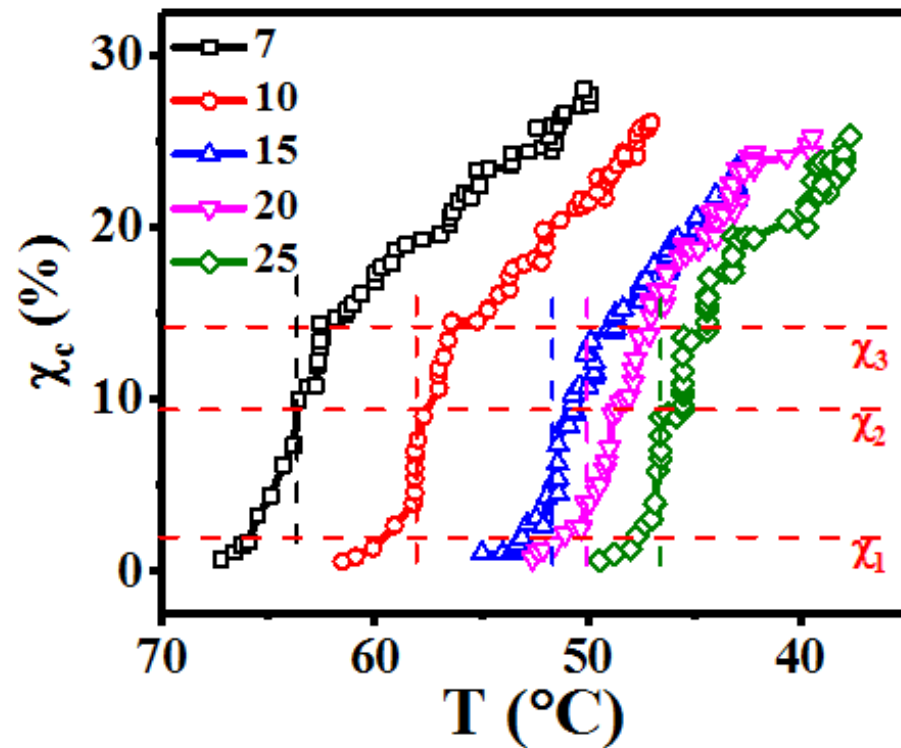
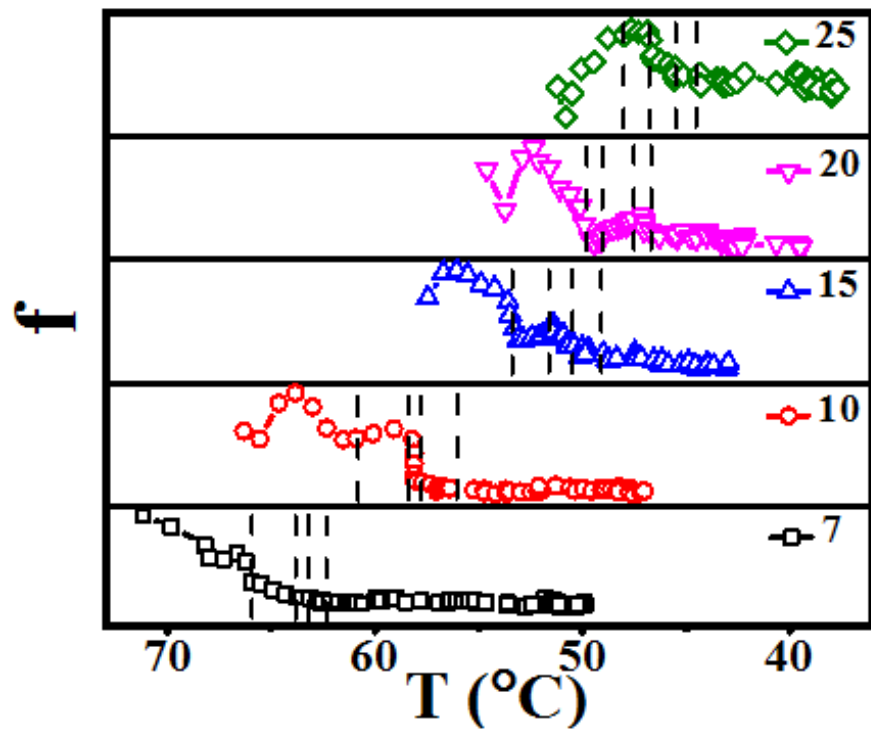
SAXS/WAXS—维图



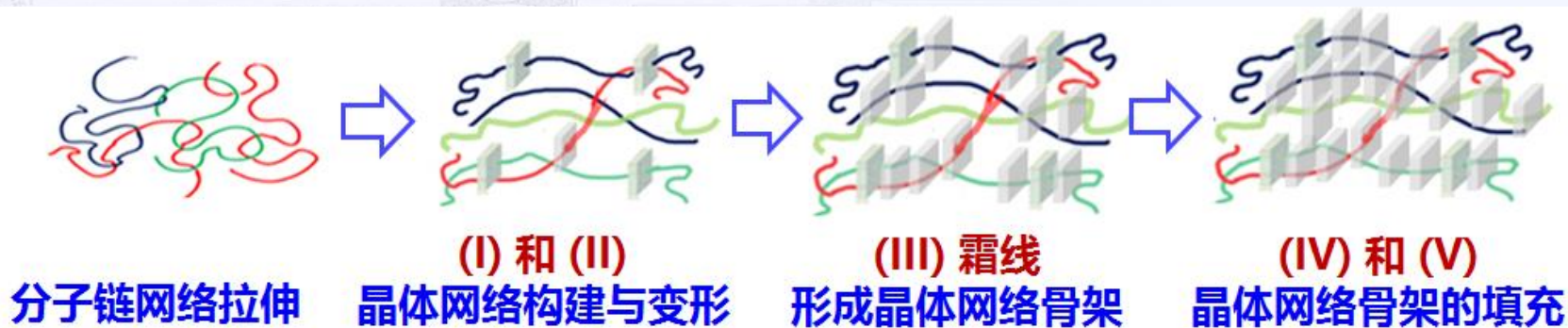
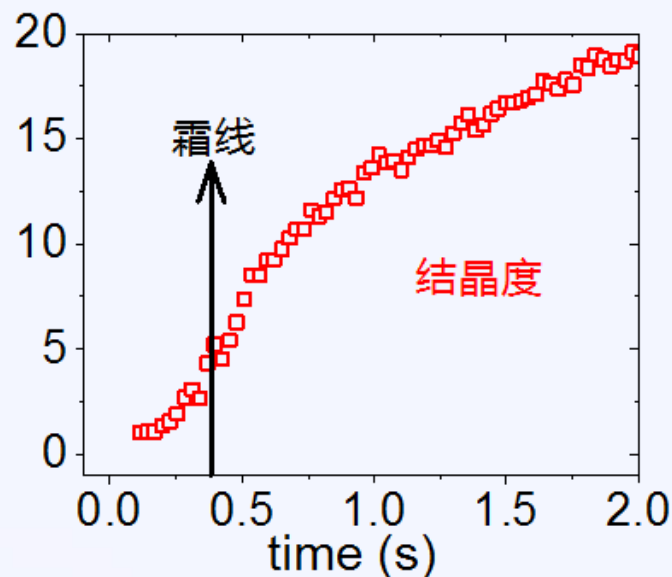
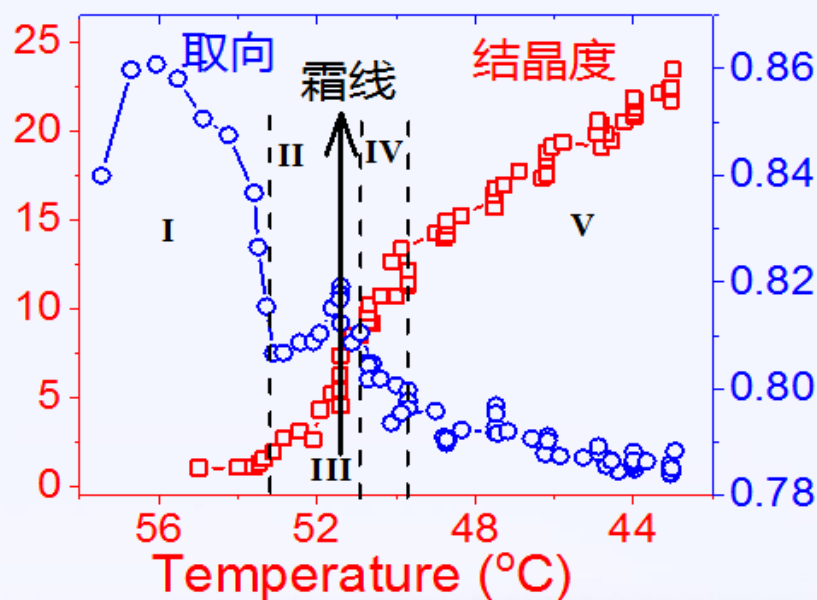
TUR 7

TUR 25

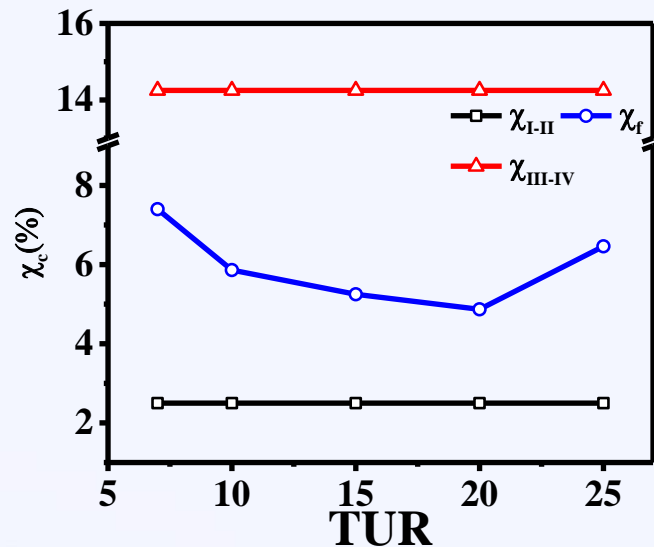
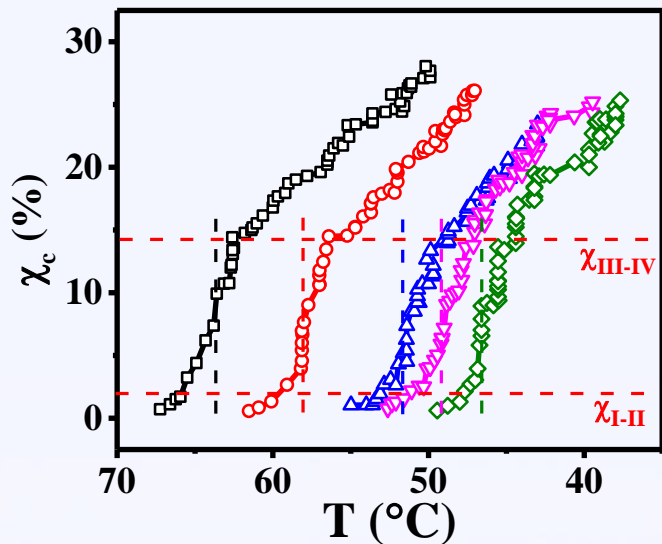
牵引比与结构演化



聚乙烯吹膜加工结构演化规律



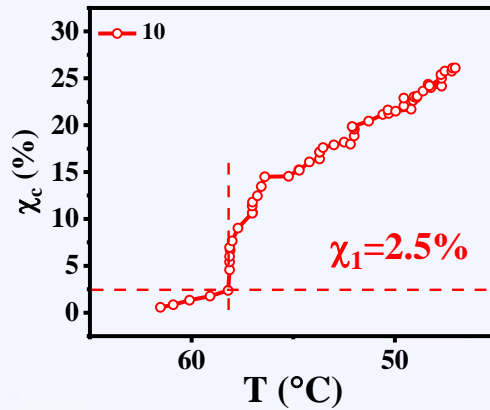
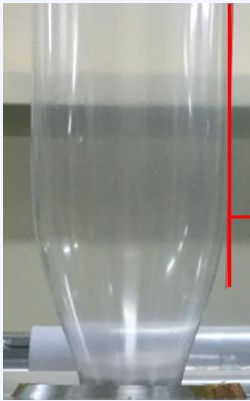
加工参数对结构演化的影响



- 晶体物理网络的构建及晶体骨架的填充对应的结晶度不受加工参数的影响，可能与分子链参数相关；
- 霜线位置处的结晶度（晶体骨架形成对应的结晶度）受加工参数影响(机械外力与晶体物理网络强度的平衡)。

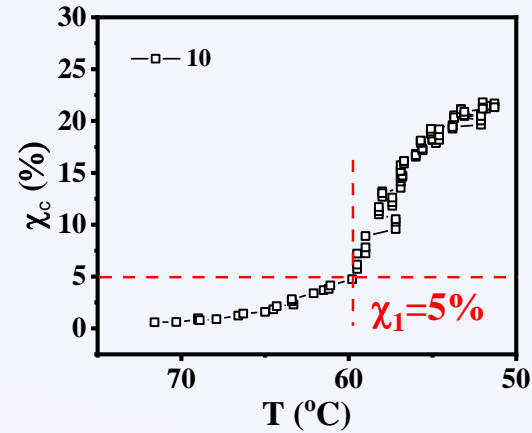
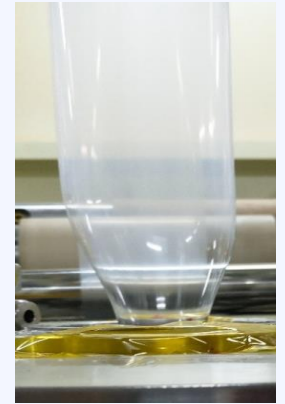
原材料设计标准

PE-blend



加工/光学性能优:
构建晶体-链网络仅需~2.5%结晶度

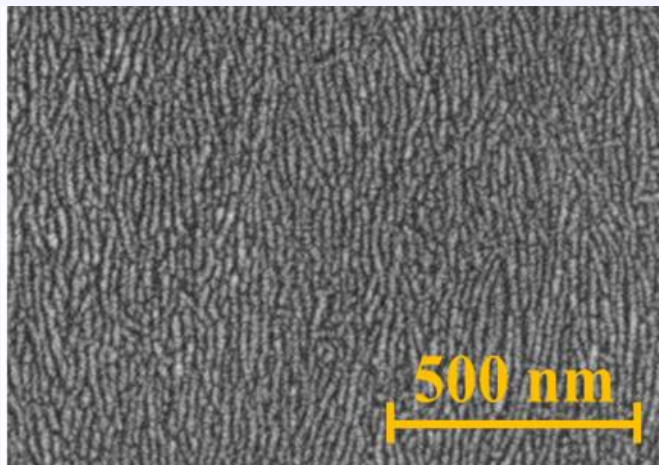
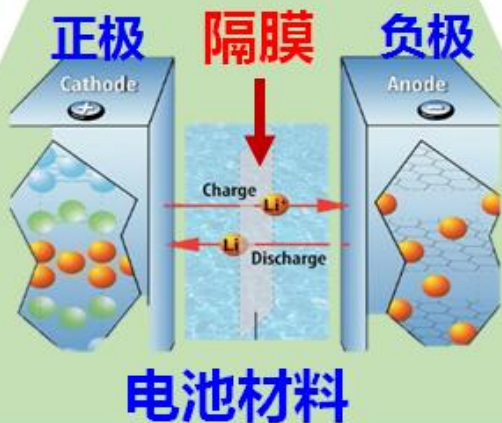
LLDPE



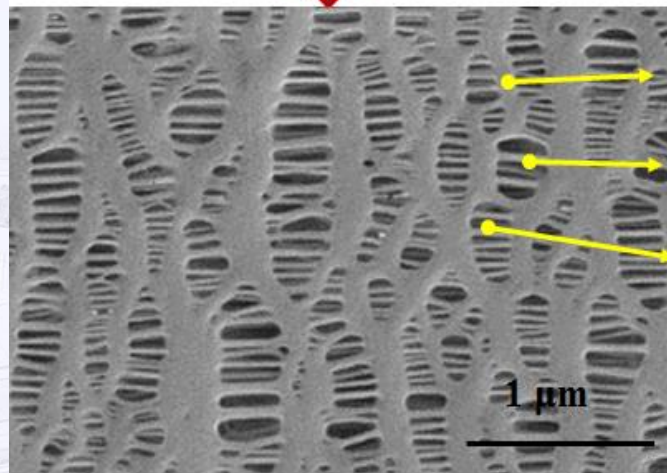
加工/光学性能差:
构建晶体-链网络需~5.0%结晶度

转折点结晶度越低，初始结构越均匀，加工/光学性能越好

后拉伸加工——锂电池微孔隔膜



Precursor
Films



Lamellar stack

Fibrillar bridge

Micropores

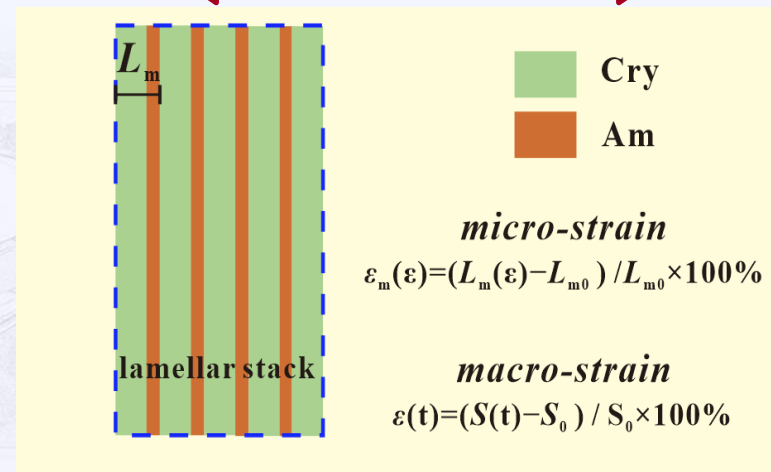
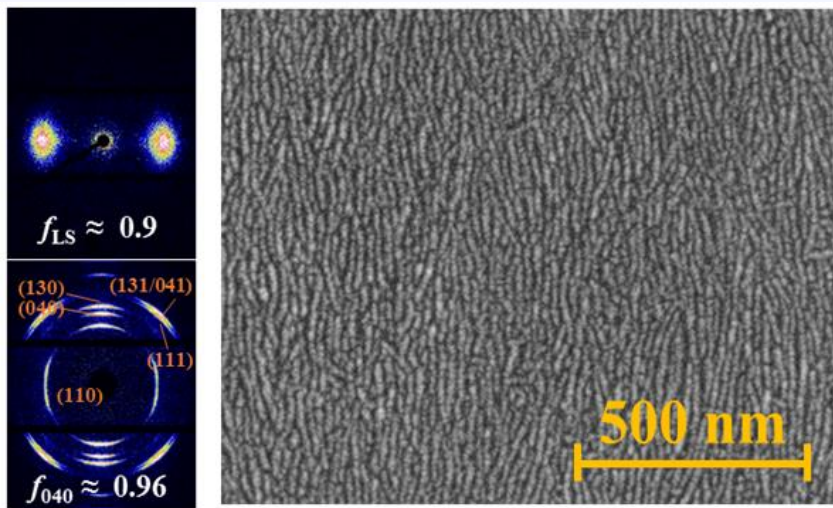
Microporous
Membranes

原位SAXS/WAXS

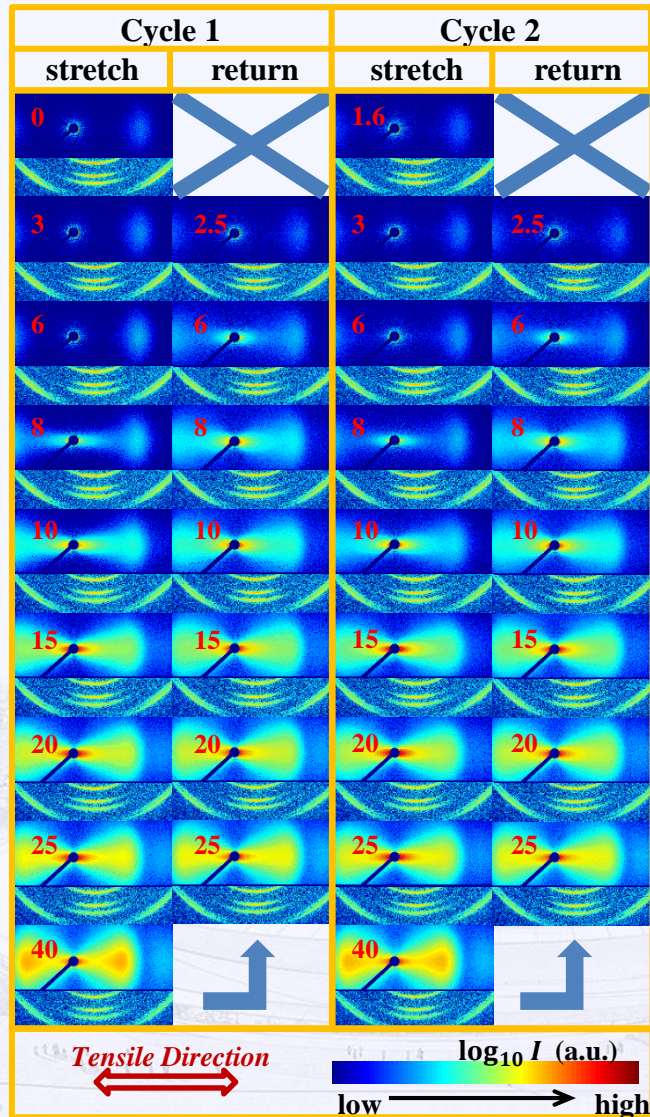


0.1 mm/s, 1 s/frame

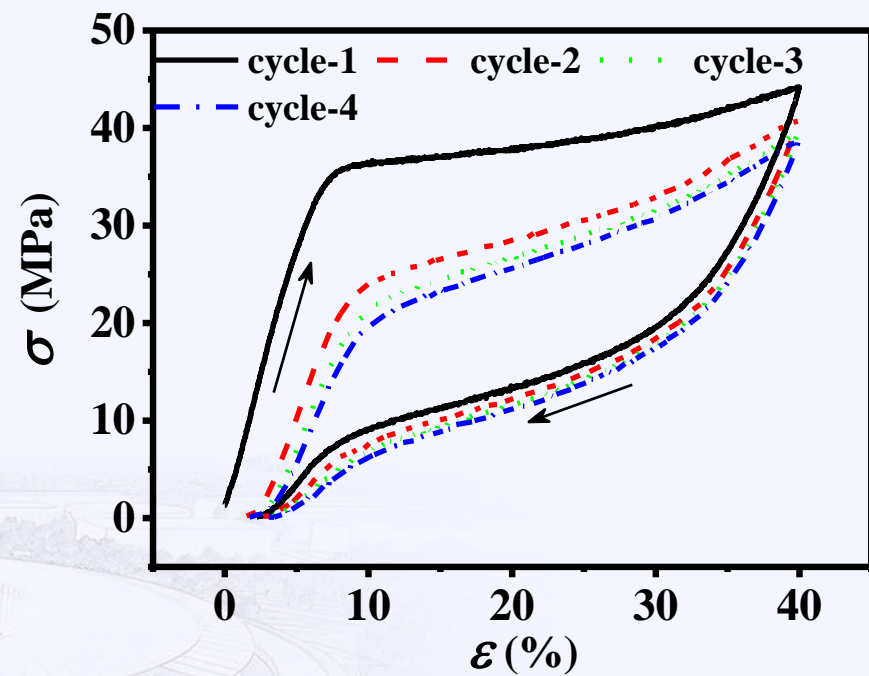
Tensile Stretch



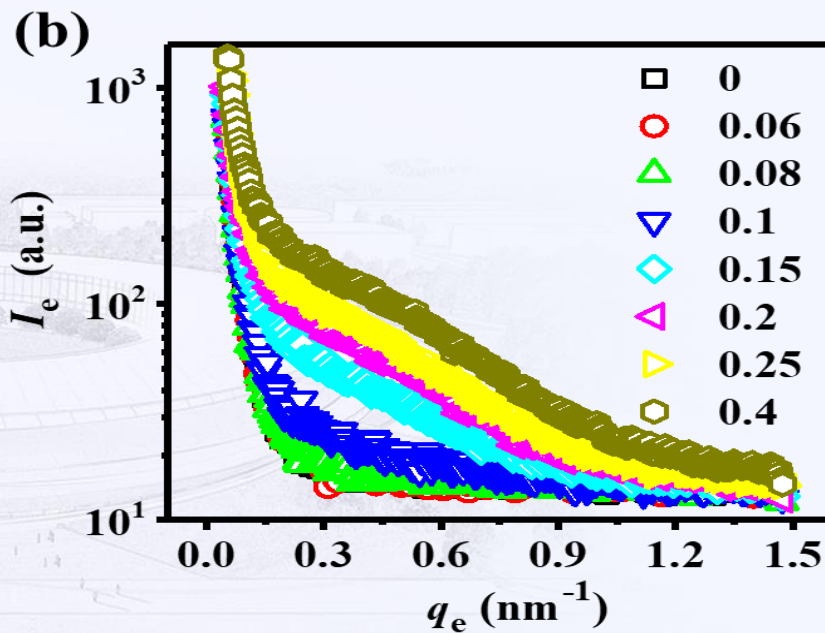
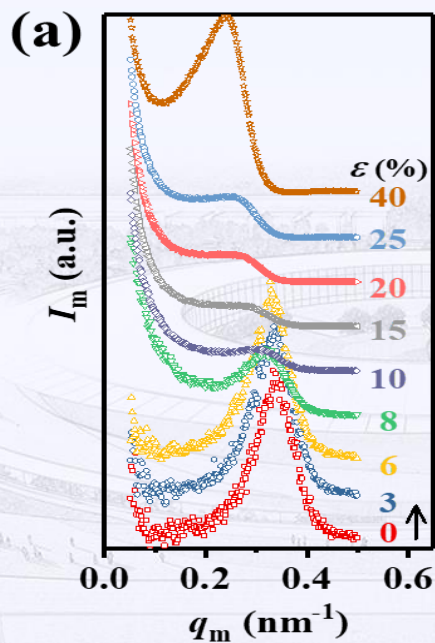
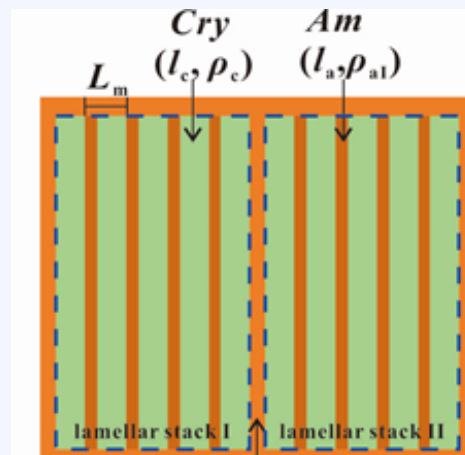
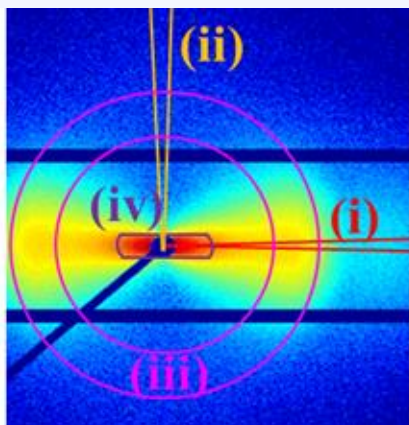
拉伸过程中SAXS二维图



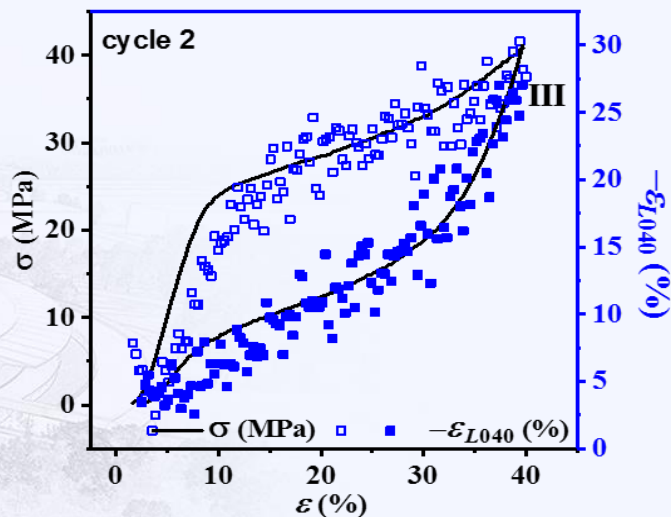
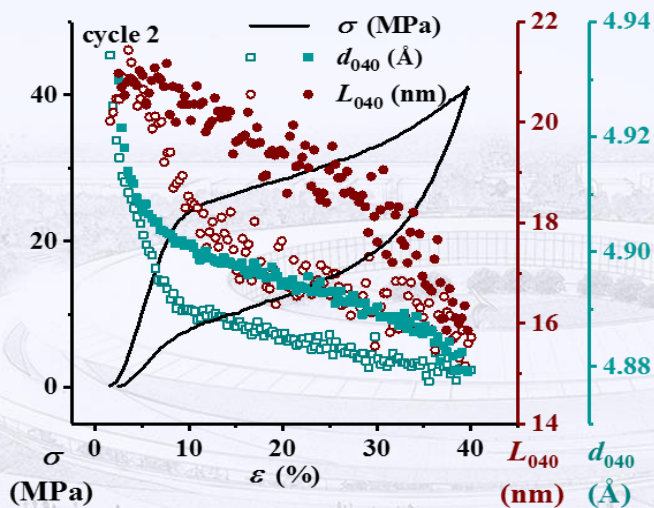
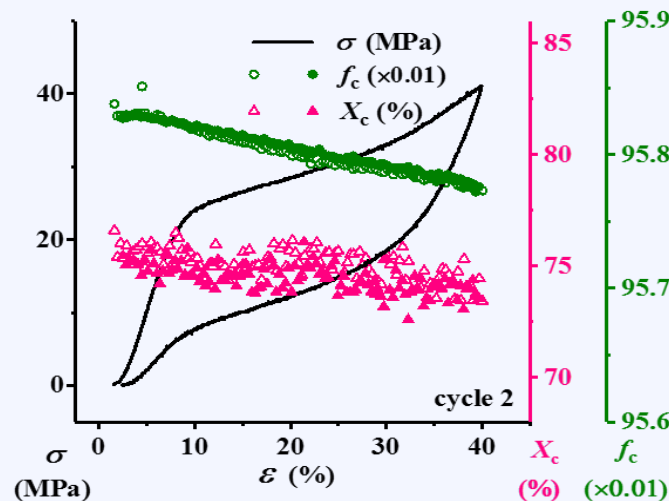
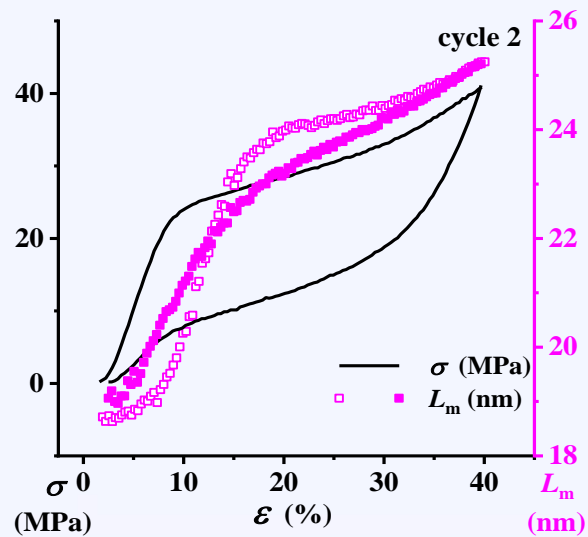
Stretching at 40 °C



拉伸过程中片晶簇结构演化

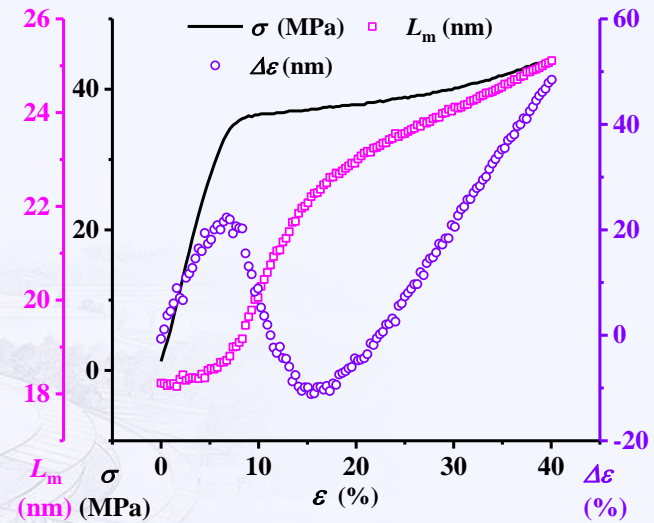
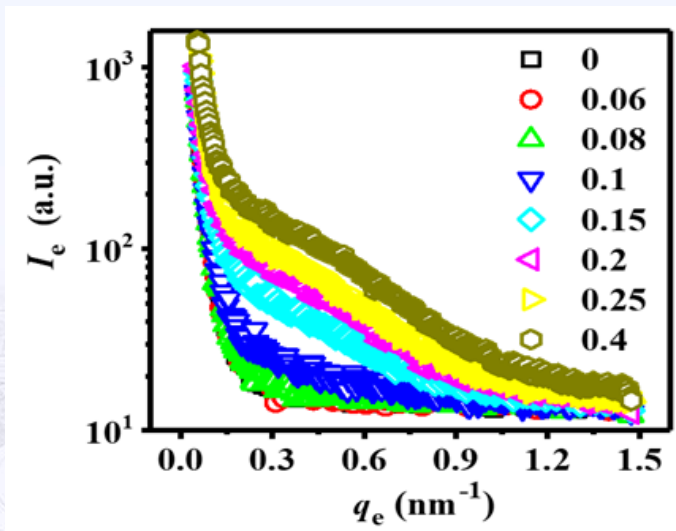
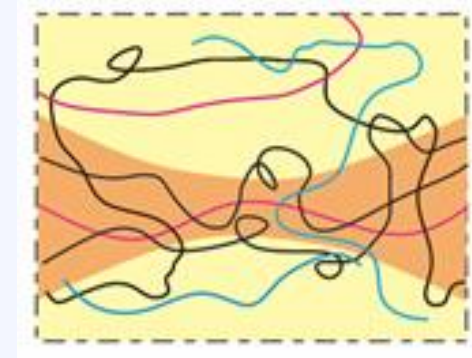
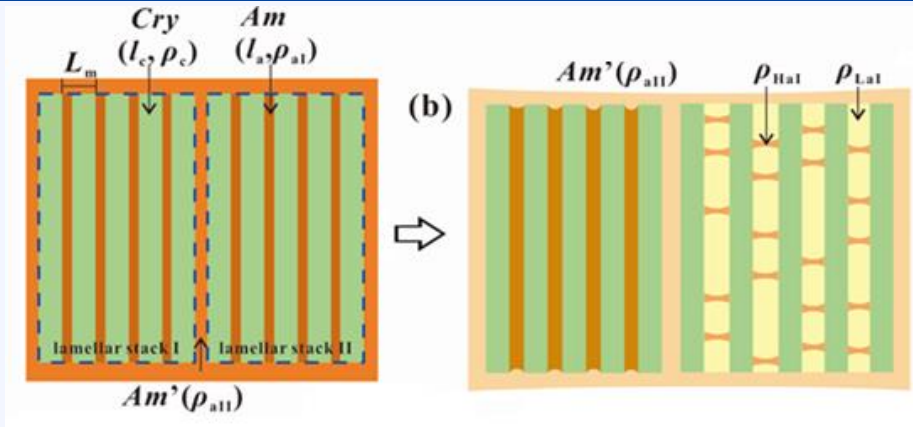


往复拉伸过程中结构演化



No crystal destruction occurs during stretch

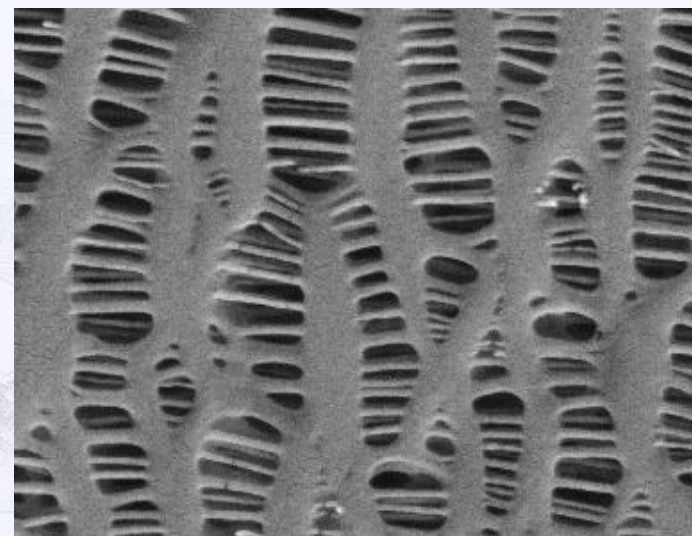
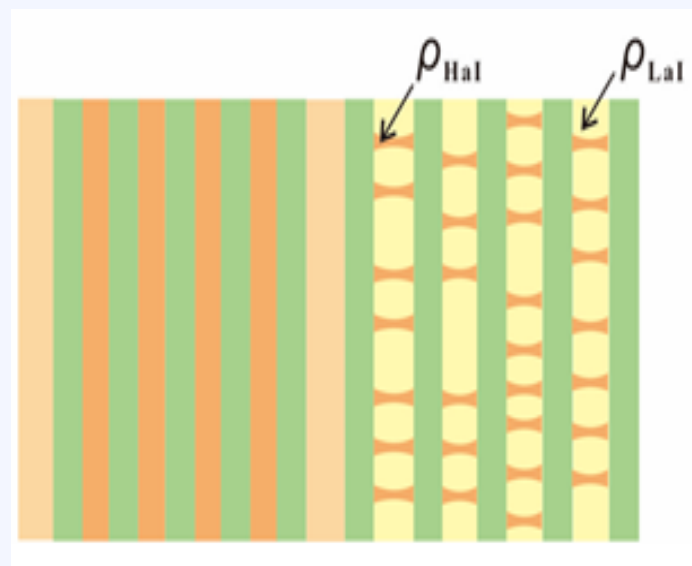
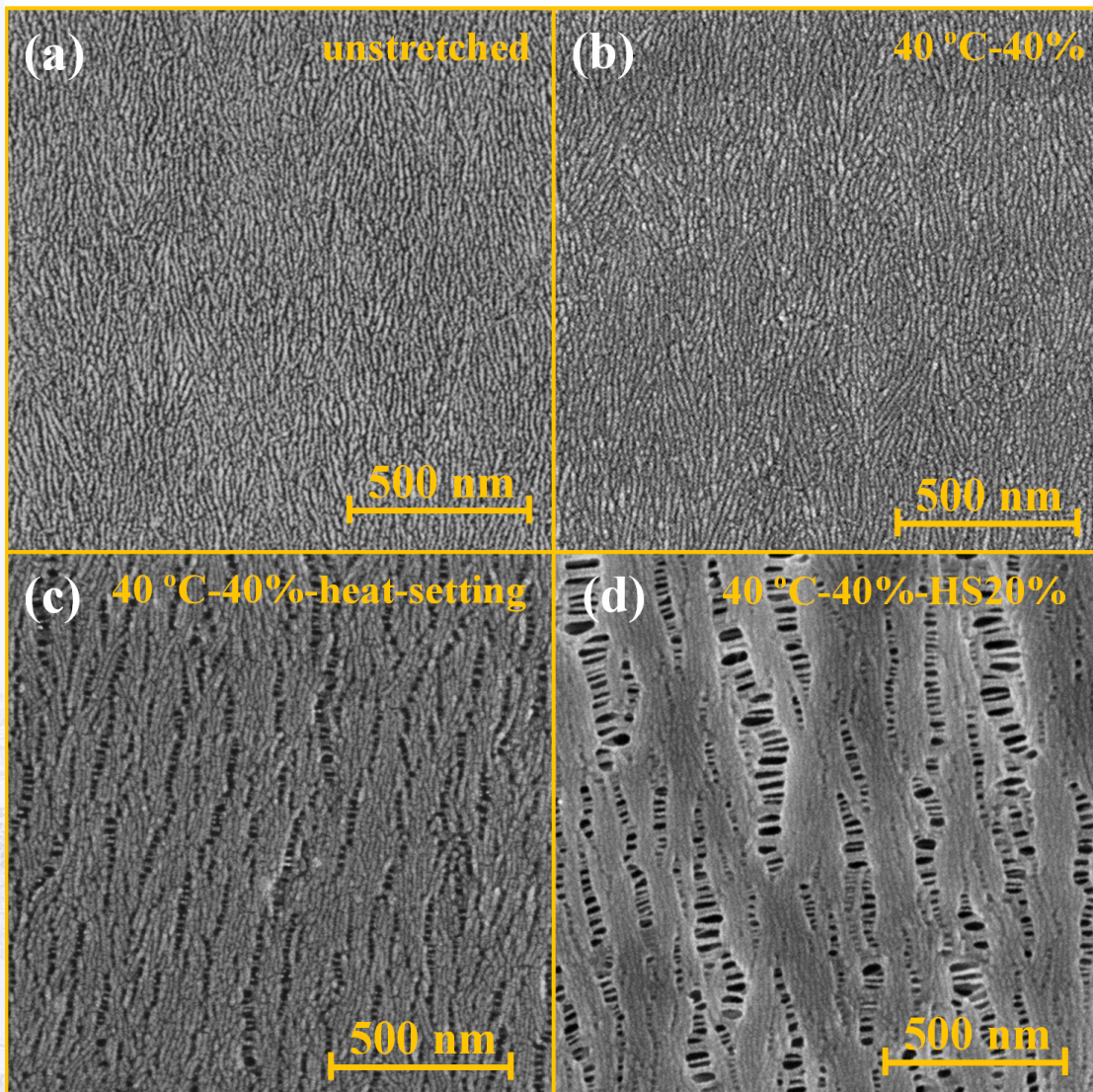
应力诱导的相分离



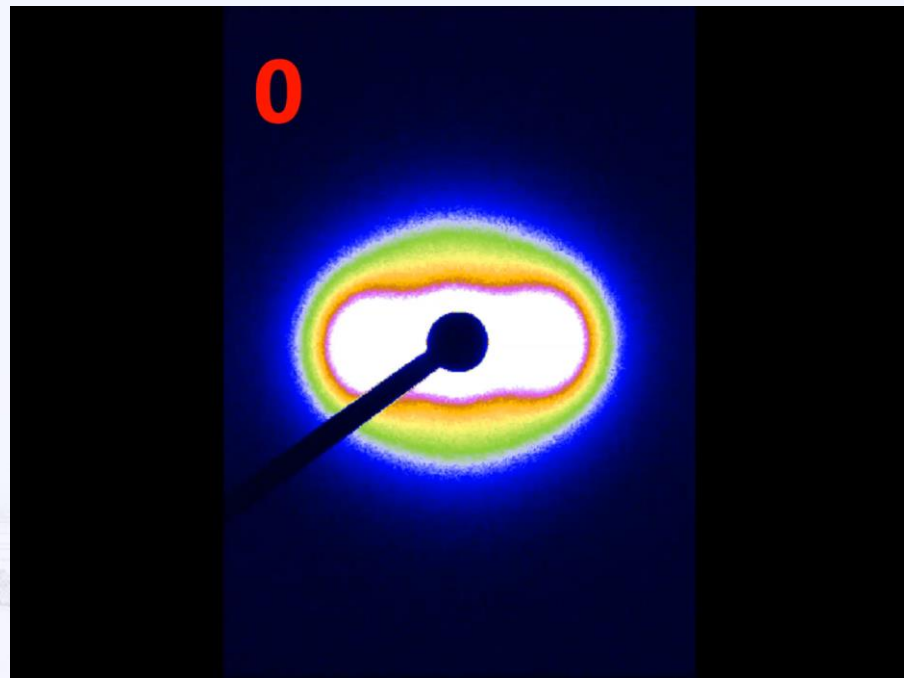
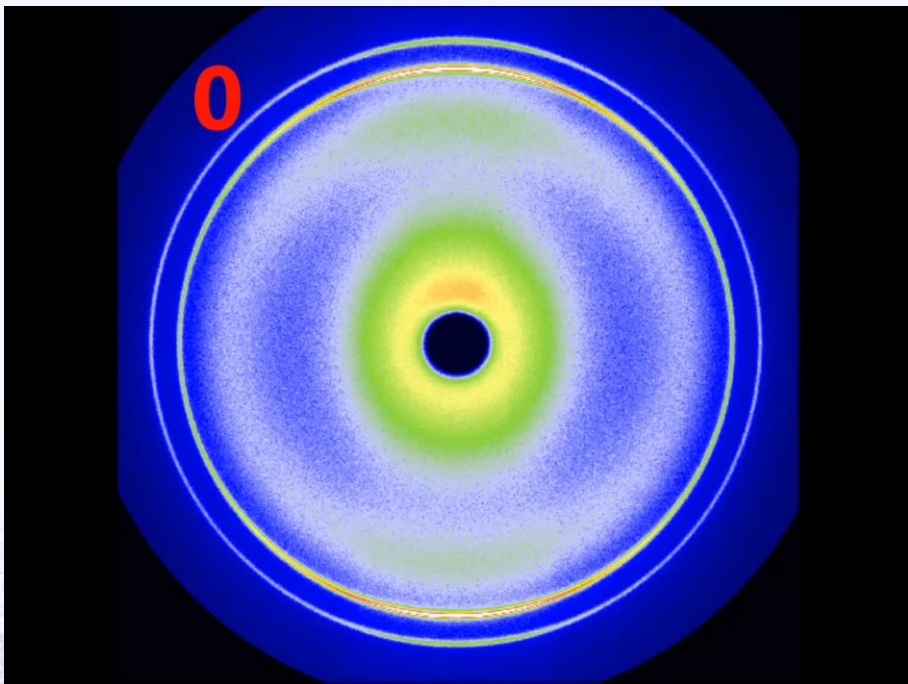
$$\Delta \epsilon = \epsilon - \epsilon_m \approx [(n-m)(L_x(\epsilon) - L_m(\epsilon)) + L_{AmII}(\epsilon)] / nL_m(0)$$

$$n > m \quad L_x(\epsilon) < L_m(\epsilon) \quad \Delta \epsilon \propto (n-m)(L_x(\epsilon) - L_m(\epsilon)) + L_{AmII}(\epsilon) < 0$$

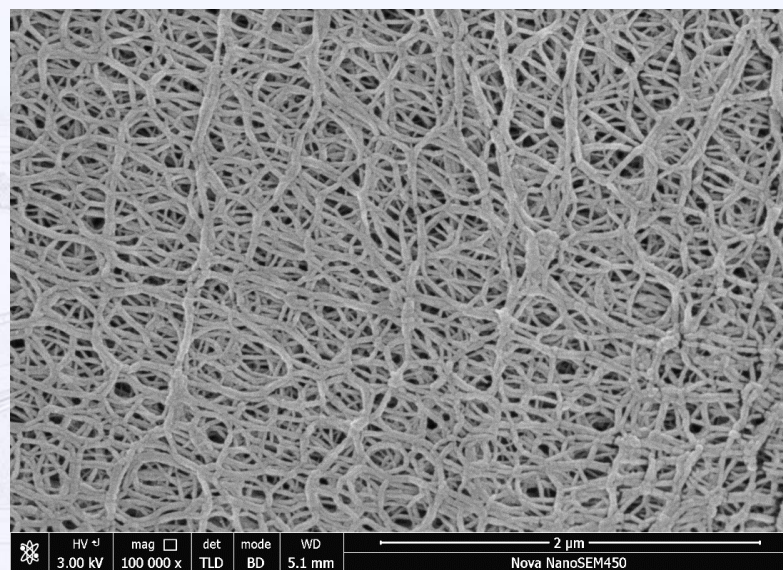
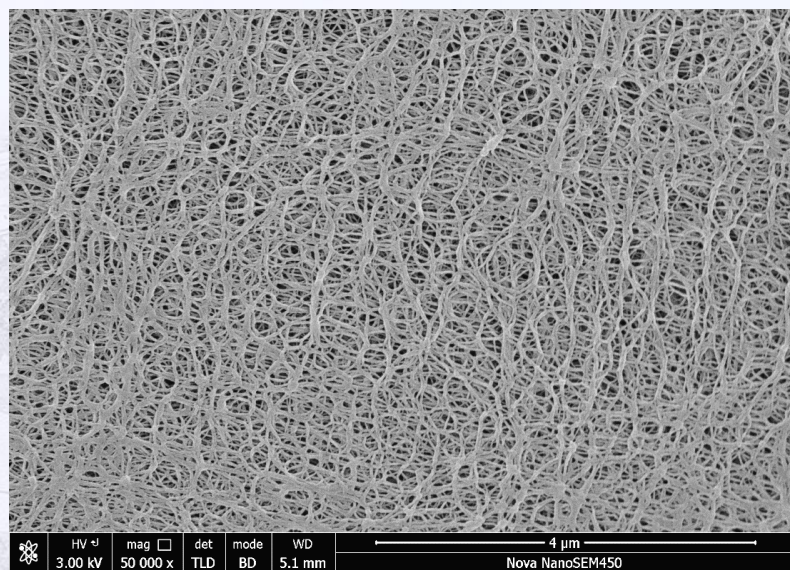
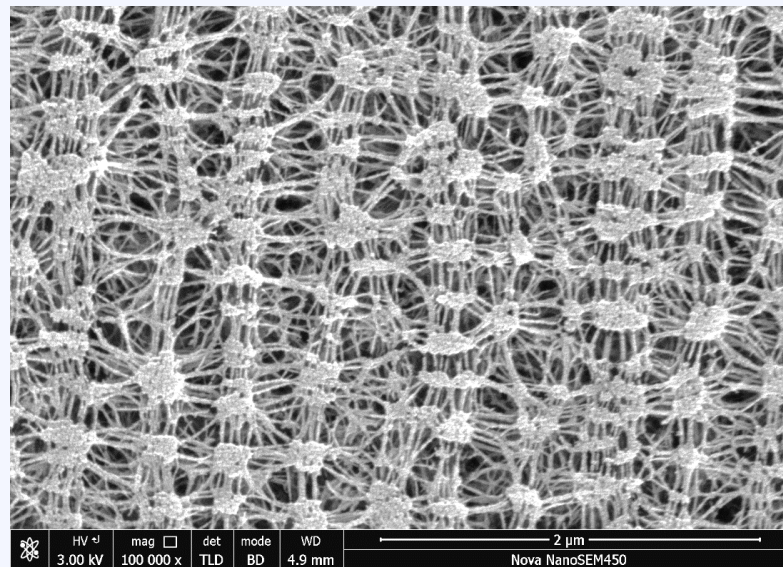
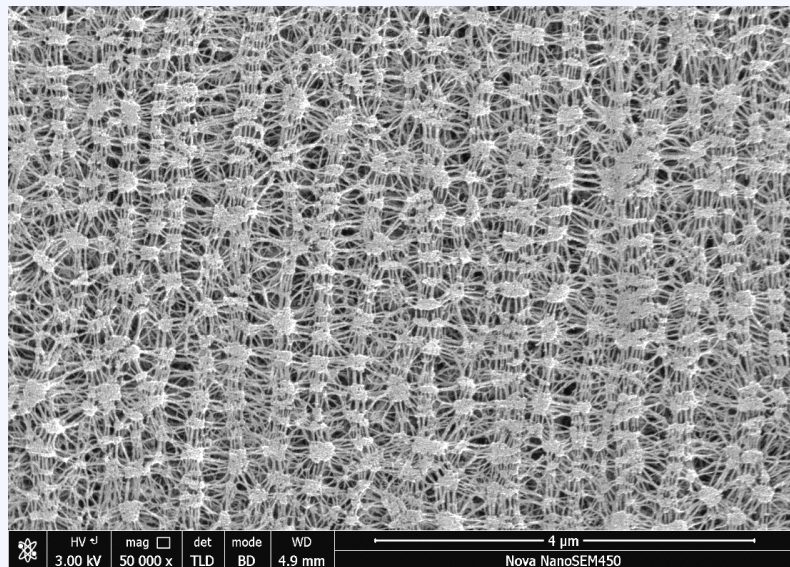
指导隔膜加工



锂电池UHMWPE隔膜——湿法加工



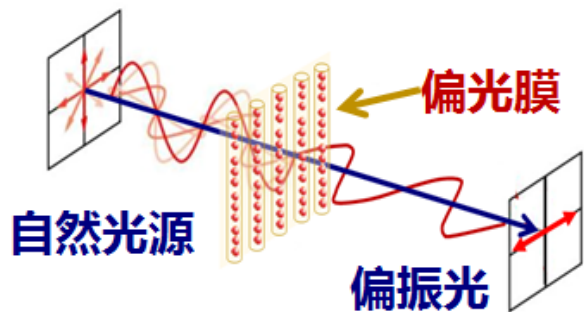
定制化微孔结构



LCD/OLED新型显示偏光膜



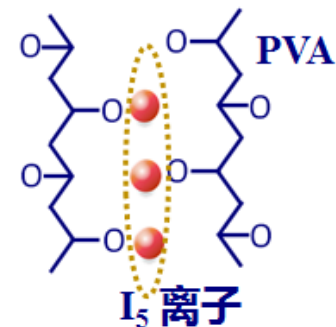
聚乙烯醇 (PVA) 偏光膜
(10 μm)



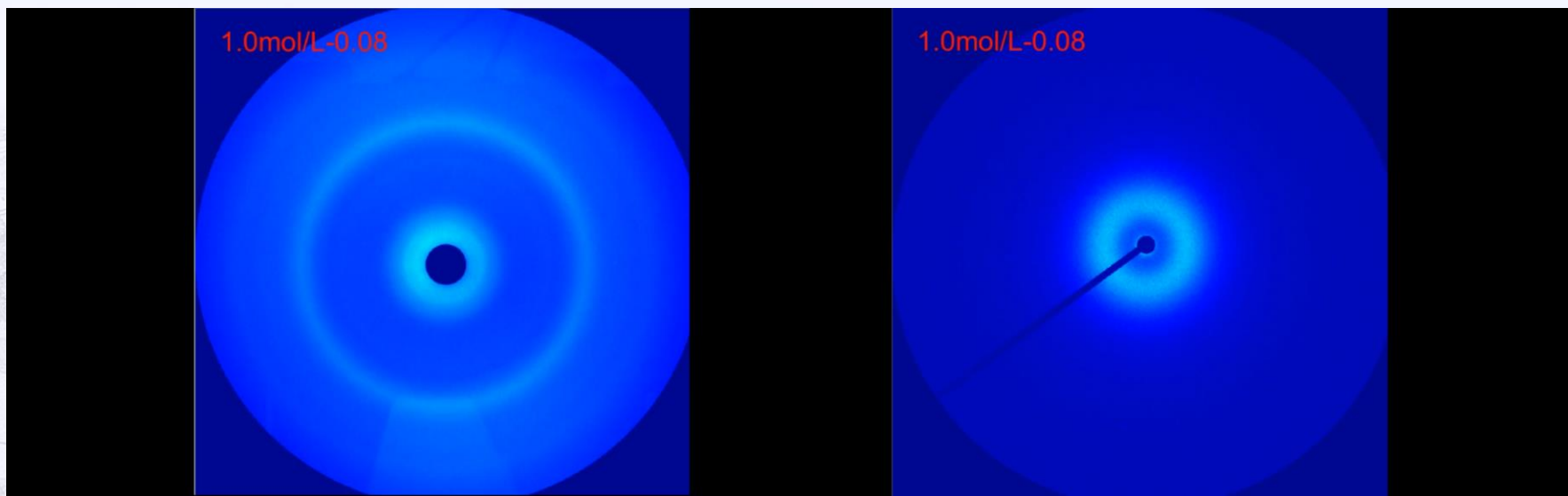
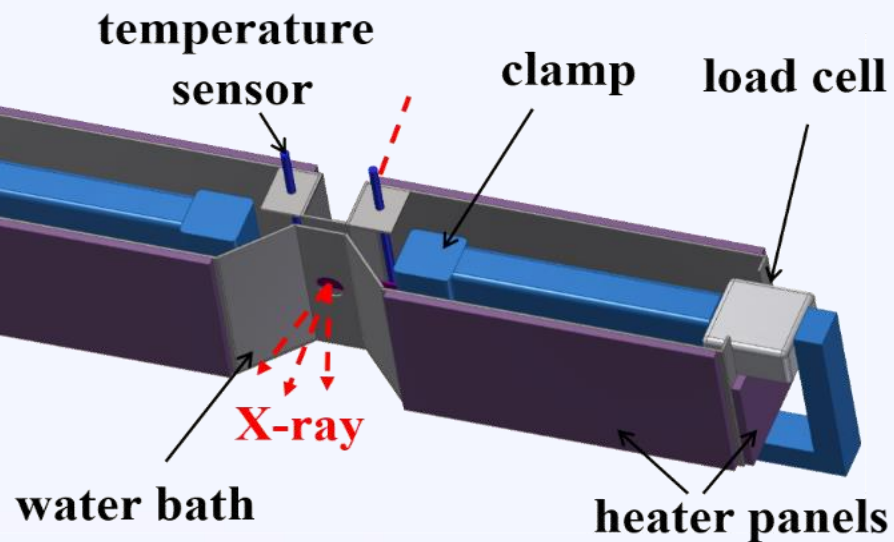
PVA-I₃ 纳米棒
(10 nm)



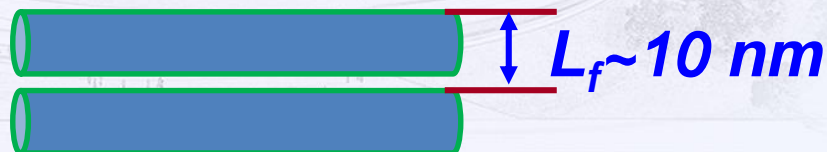
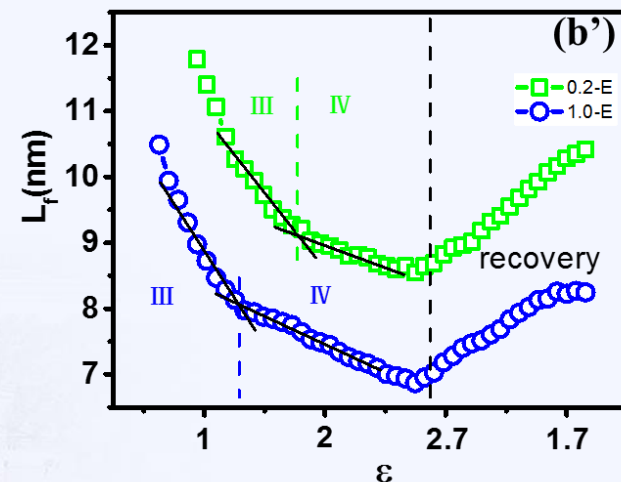
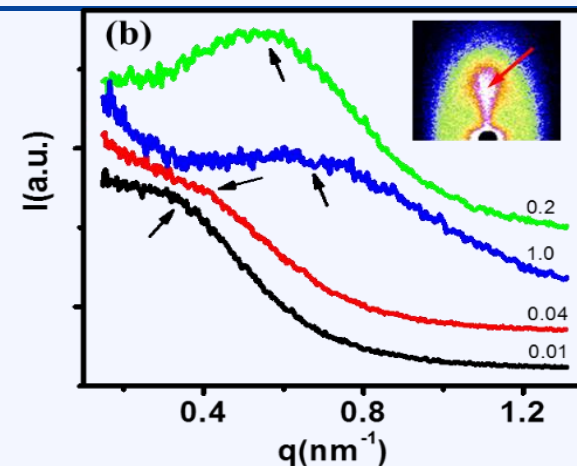
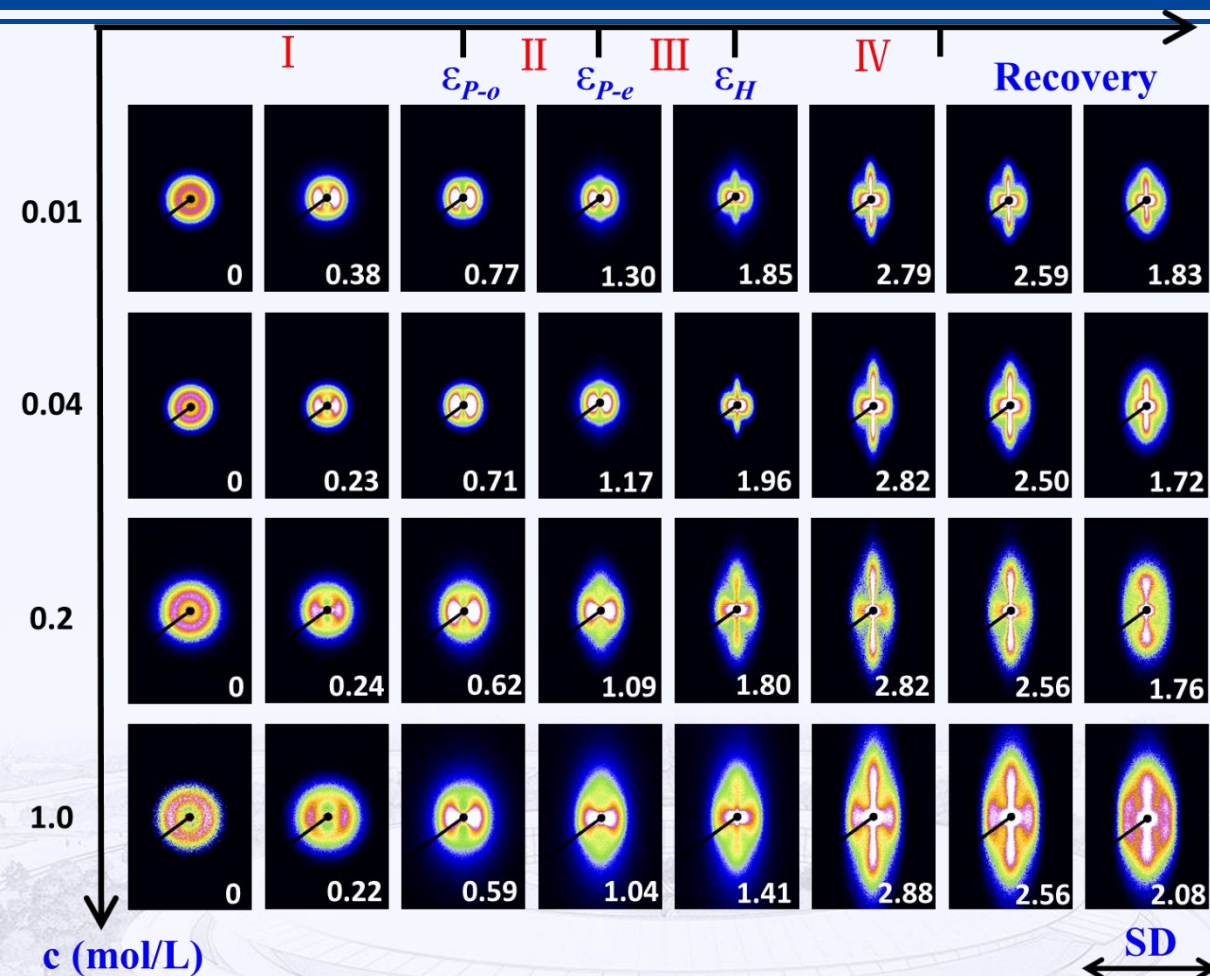
PVA-I₃ 离子链
(0.1 nm)



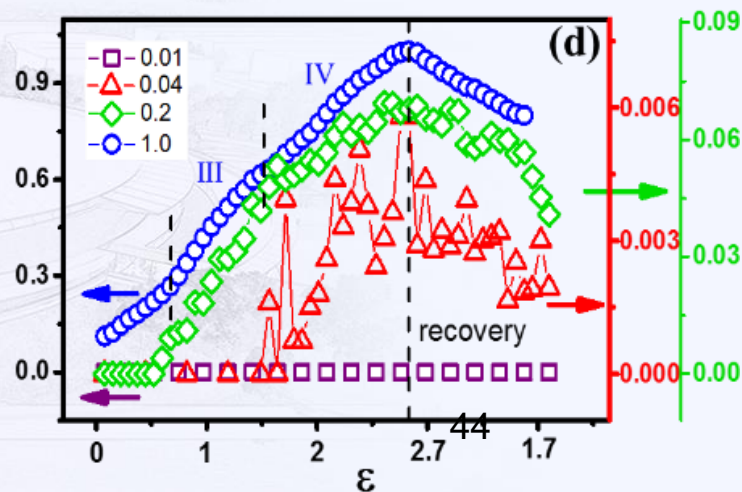
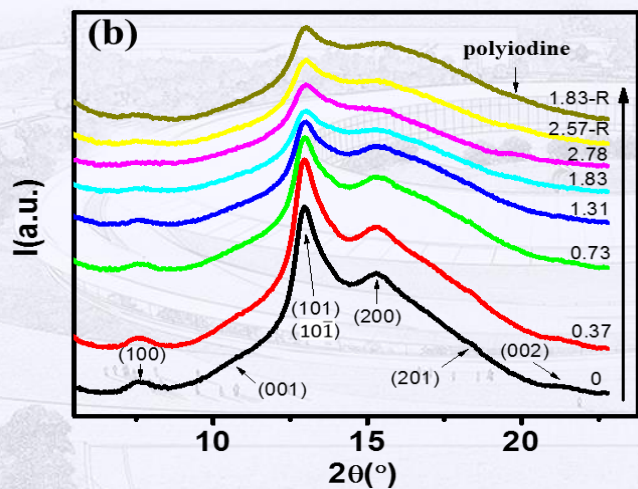
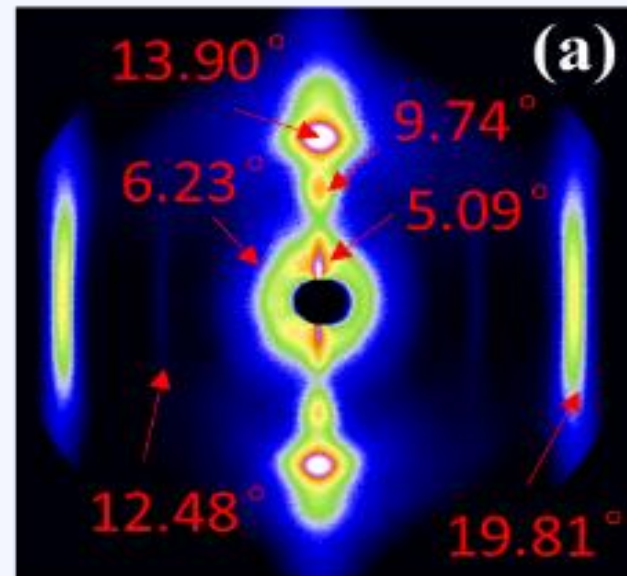
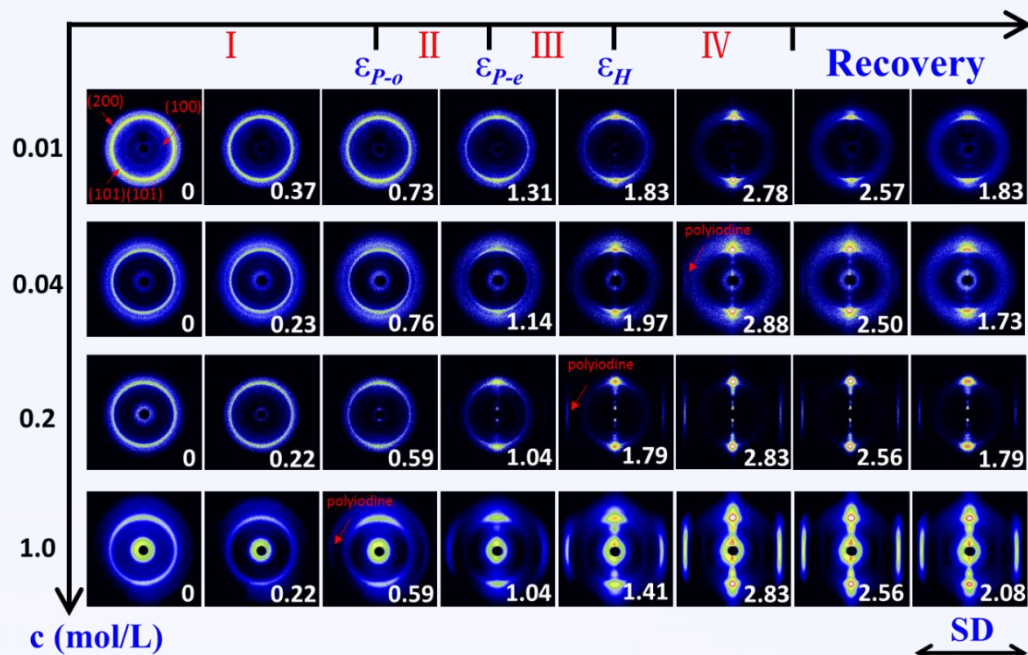
原位研究偏光膜拉伸-碘染色加工



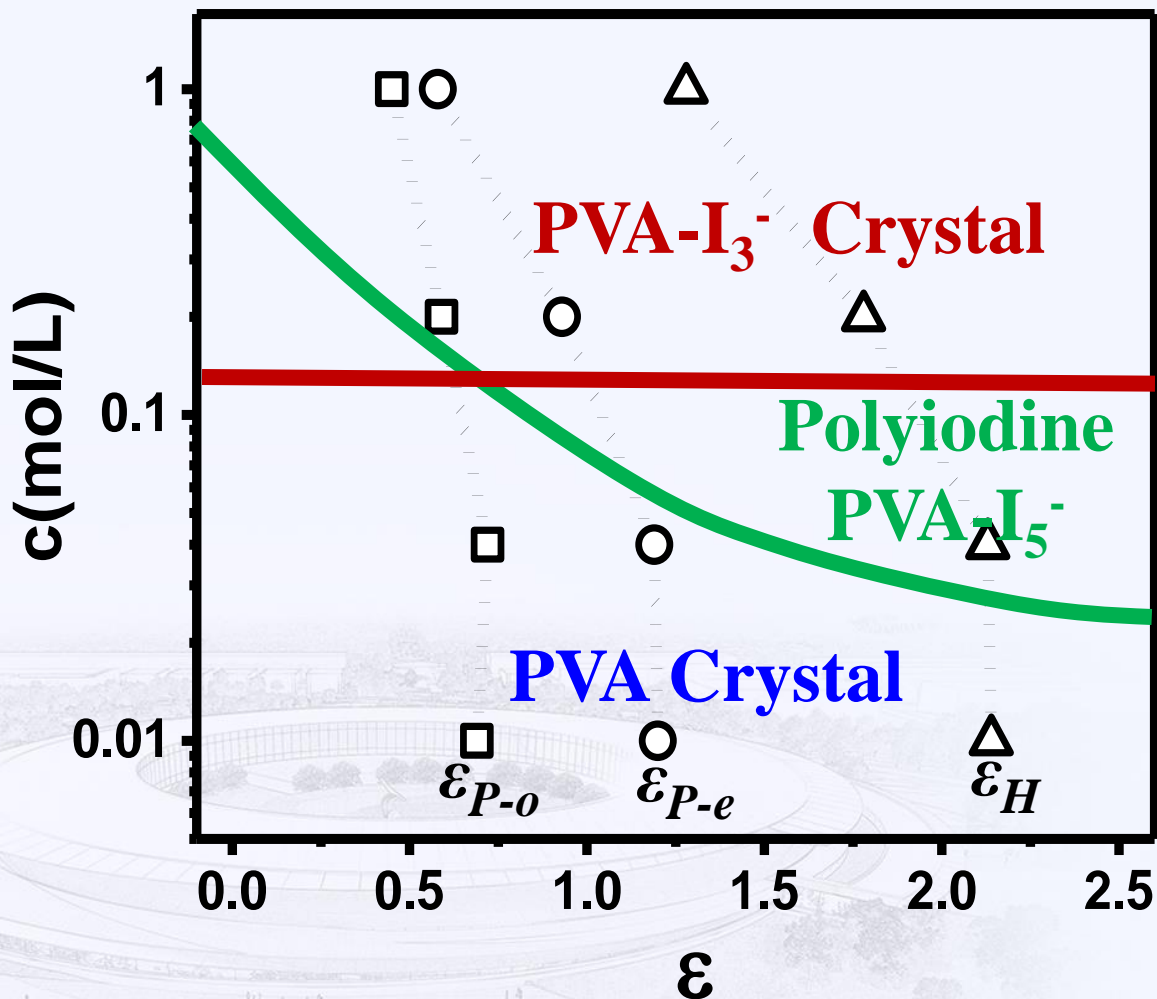
片晶向纳米微纤转变



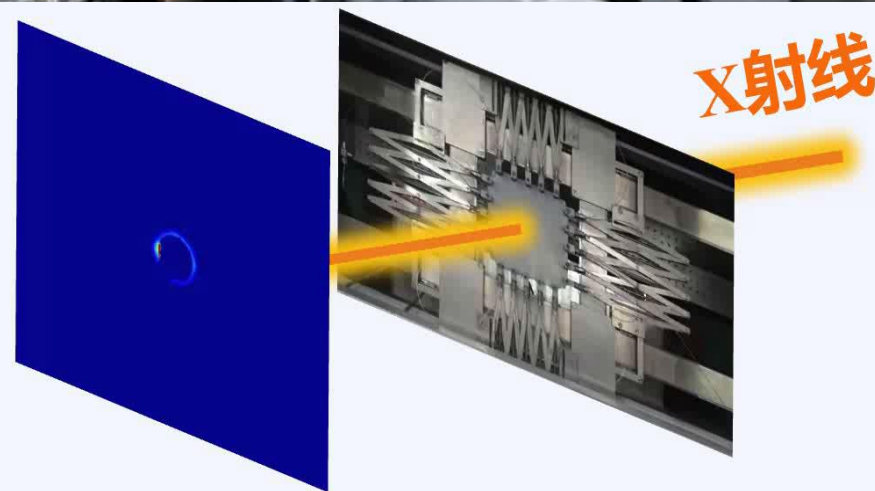
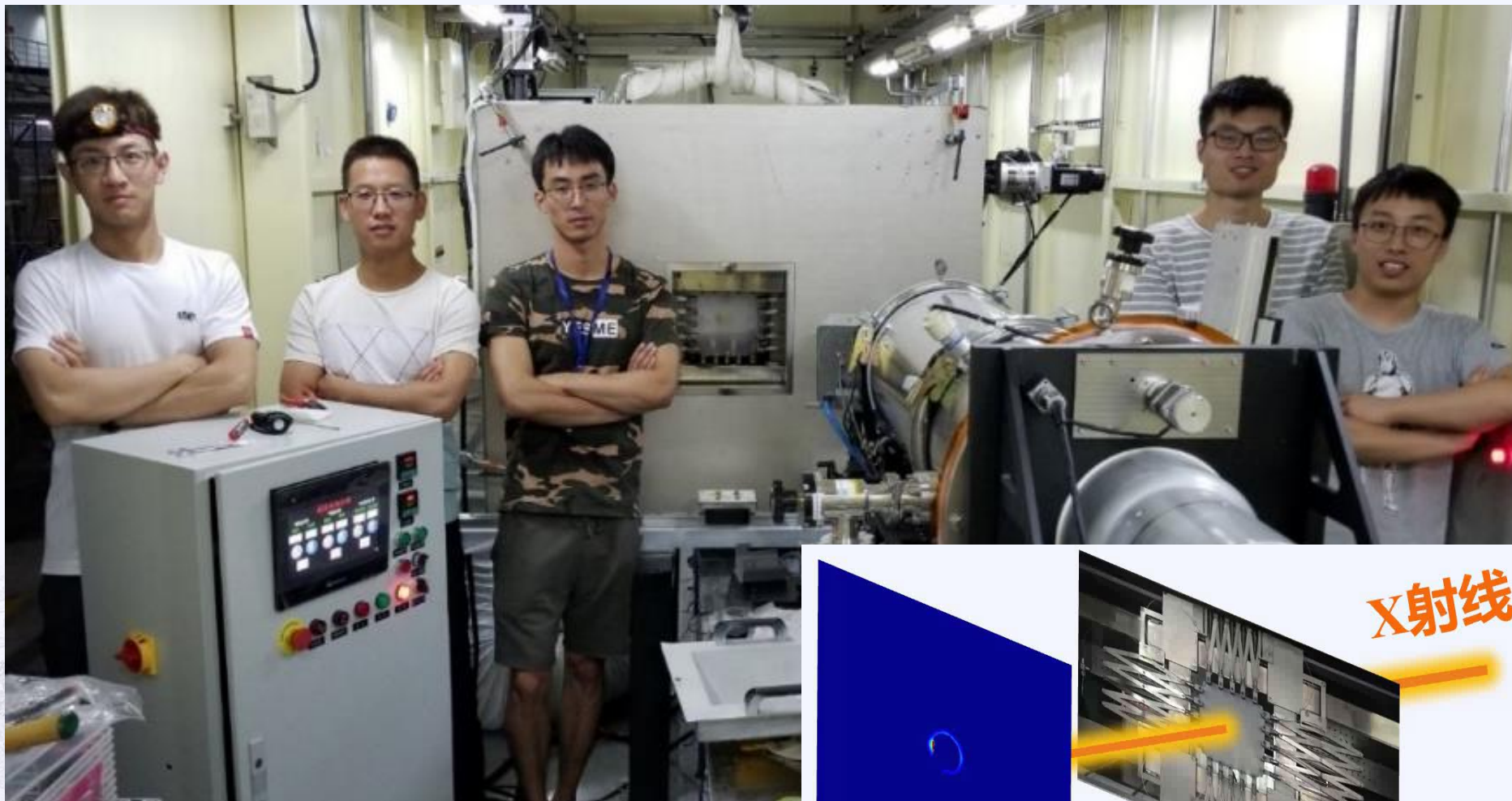
PVA-I 复合结构



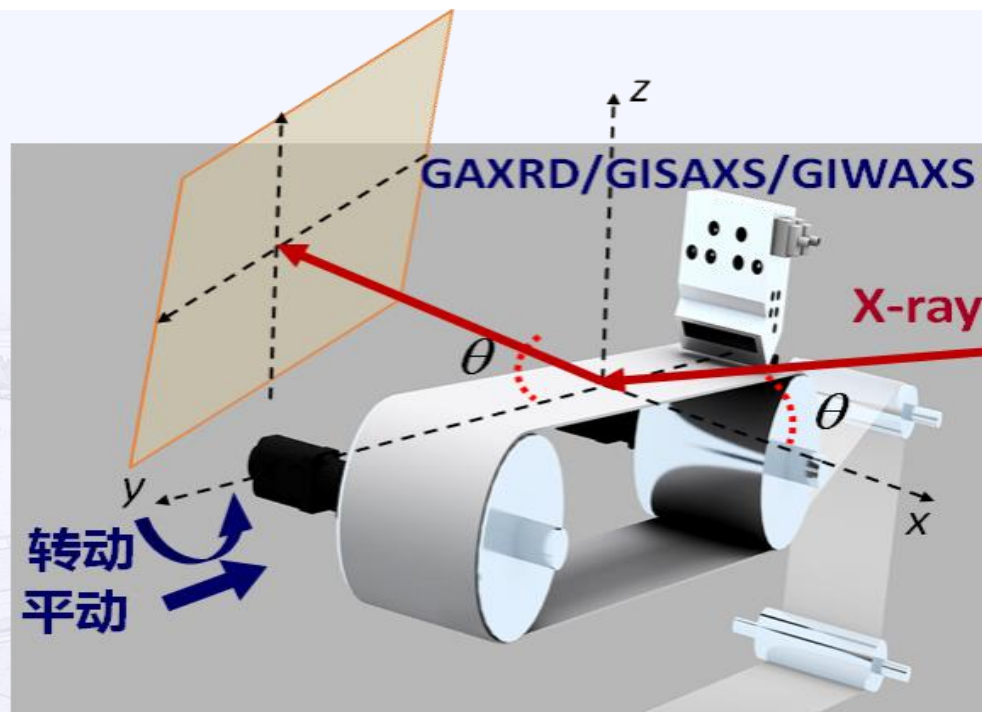
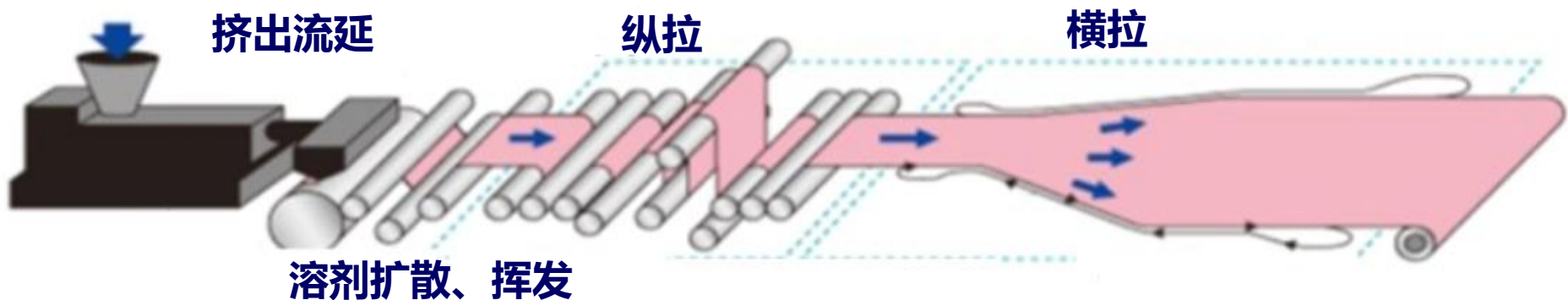
PVA偏光膜加工相图



原位双向拉膜装置——16B



薄膜加工在线研究——还缺流延加工

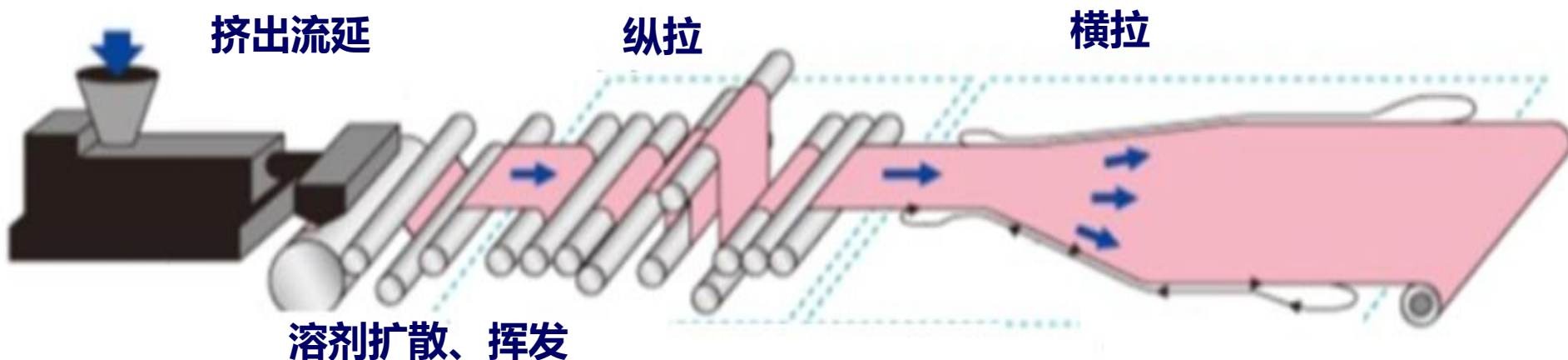


高分子薄膜流延加工在线检测



时间分辨WAXS/SAXS/USAXS

——高分子薄膜加工全链条-全尺度原位研究平台



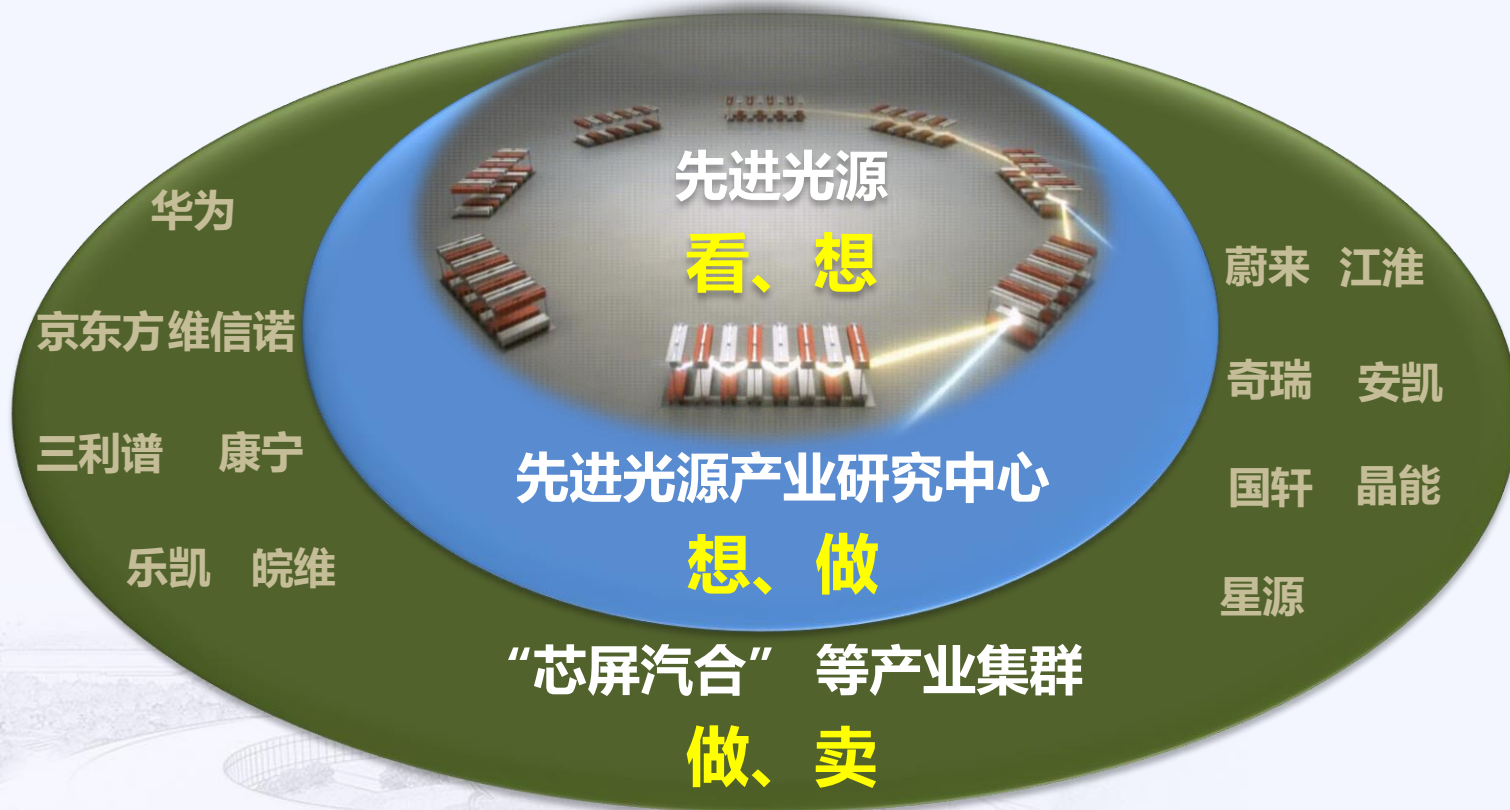
创新链——产业链——价值链：
看清楚、想明白、做出来、卖得好

合肥先进光源负责“看清楚”！

先进光源 + 政校企联合研发机构

先进光源产业研究中心

先进光源 + : 科创产业融合新模式



创新链—产业链—价值链：看清楚、想明白、做出来、卖得好

安徽省国资委、皖维集团与中国科大协同攻关PVA偏光膜



- 中国科大-皖维PVA新材料联合实验室
- 中国科大先研院-乐凯功能薄膜联合实验室
- 中国科大先研院-国风集成电路与新型显示PI膜联合实验室

先进高分子薄膜产品研发



过去产品



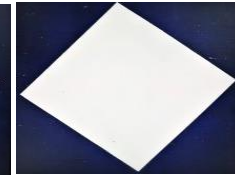
改进产品



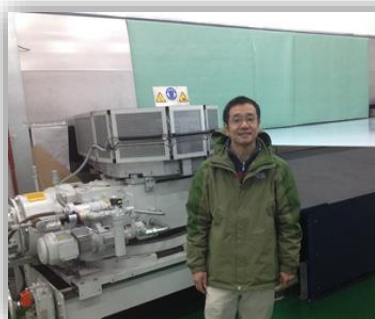
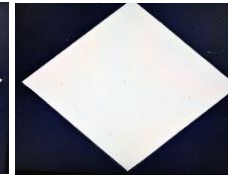
常规



团队研发



日本产品



PE锂电池隔膜



PVA光学膜

用先进光源，看清“膜”幻世界

