

辐射接枝制备电池隔膜研究现状

叶寅 邱士龙

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 电池隔膜的制备方法有许多种,其中聚合物膜辐射引发接枝功能型单体是电池隔膜制备的重要手段之一。通过辐射接枝不同的单体,可以赋予聚合物薄膜特定的电化学和物理化学等性能,使其符合不同种类电池对隔膜的技术要求。本工作详细介绍了辐射接枝法制备电池隔膜的研究和应用状况。

关键词 辐射接枝,离子交换膜,电池隔膜

中图分类号 O63, TL99, TK02, TQ31

辐射接枝技术的研究已有数十年的历史,其研究成果在许多领域得到了应用^[1-10]。20世纪70年代,中国、日本和美国等许多国家成功地将辐射接枝改性聚乙烯膜用于扣式银锌电池的隔膜材料,并实现了工业化生产。伴随着新型电源的研究和发展,辐射接枝法制备的碱性电池隔膜得到了更为广泛的应用。中国科学院上海应用物理研究所是国内知名的辐射接枝法碱性电池隔膜研究和生产单位,拥有该领域多项发明专利和专有技术,并形成了数十种规格的电池隔膜产品。

1 辐射接枝膜在电池隔膜中的应用^[11-12]

1.1 隔膜在电池中的作用

化学电源是两个被隔层材料分开的正、负电极插在相应电解质溶液中所组成的装置。图1是锌/氧化银电池结构示意图。

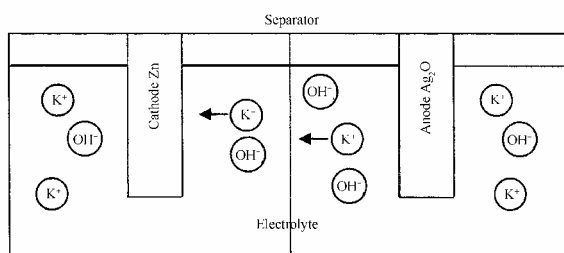
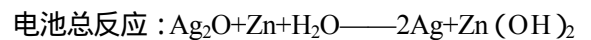
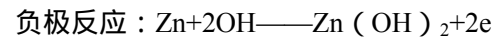
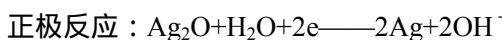


Fig.1 Configuration of a Zn-Ag₂O battery

该电池的负极活性物质为 Zn,正极活性物质为 Ag₂O,电解液为 KOH 水溶液。它通过下面的电池反应形成放电或充电:



由上述电池结构及电池反应可知,电池中的电池隔膜有两个主要作用:一是允许有关电解质离子自由通过,以完成电池内部的电荷迁移任务。这就要求隔膜具有尽可能低的电阻,从而降低电池内阻,提高开路电压,有利于大电流放电;二是要求隔膜能有效地阻隔正、负极活性物质的直接接触,以防止电池内部短路,或能有效地阻滞电池的自放电。以锌-氧化银电池为例,该隔膜应能有效地阻挡银离子由正极向负极迁移,并不使其被在负极上不断生长的锌枝晶穿透。这就要求隔膜材料具有一定的物理结构和化学结构,有一定的强度,并需要有抗正、负极活性物质及电解液的化学腐蚀能力。

1.2 辐射接枝电池隔膜的种类和应用

电池隔膜主要为合成高分子膜、聚合物无纺布和微孔膜等材料,辐射接枝赋予这些材料新的化学和物理性能,使其满足各种电池用隔膜的技术要求。

根据特性和组成的不同,电池隔膜通常被分为半透膜和微孔膜两大类。半透膜包括天然高分子膜和合成高分子膜,其中合成高分子膜是重要的隔膜材料,较典型者有聚乙烯辐射接枝膜、聚丙烯辐射接枝膜、聚乙烯醇膜、全氟磺酸膜(Nafion系列)等。微孔膜分为有机材料和无机材料两类,其中有机材料微孔膜在电池隔膜的研制中应用广泛,较典型者有尼龙布、水化纤维素纸、维尼纶、聚丙烯无纺布、聚烯烃微孔膜、辐射接枝聚丙烯无纺布、辐射接枝聚烯烃微孔膜等等。表1中列举了辐射接枝隔膜在各类电池中的应用。

第一作者:叶寅,男,1962年11月出生,1983年毕业于中国科学技术大学,辐射化学专业,研究员,上海世龙科技有限公司总工程师

收稿日期:初稿 2005-10-18,修回 2005-11-11

Table 1 Battery application of radiation grafted separators

Type of batteries	Separators of the batteries
Vented Ni / Cd battery	Vinylon non-woven, Nylon fabric, Radiation grafted PE membrane
H / Ni battery	PP non-woven, Zirconia fabric, Radiation grafted PP non-woven
M(H) / Ni battery	PP non-woven, Radiation grafted PP non-woven, Nylon cloth, Vinylon non-woven
Zn / Ag ₂ O battery	Three cellulose acetate treated with silver and magnesium salt, Cellophane, Radiation grafted PE membrane
Zn / Air battery	Radiation grafted PE membrane; Cellophane
Lithium battery	PP non-woven, AGM separator, BOPP micropore film
Thermal battery	Sintered ceramic membrane, Boron oxide fabric
Fuel cell	Perfluorosulfonated membrane (Nafion), Radiation grafted partially perfluorosulfonated membrane

2 辐射接枝制备电池隔膜的研究进展和应用

辐射接枝法制备电池隔膜所采用的基材大致可分为三种类型,即碳氢类聚合物、含氟聚烯烃和聚烯烃类共聚物。从基材的形态上又可以分为薄膜、微孔膜和无纺布三种类型。

2.1 辐射接枝聚烯烃薄膜

聚烯烃薄膜的价格低廉、性能优异,应用最广。聚烯烃薄膜通常是非极性的,亲水性差,因此不能直接用于电池隔膜的制备。辐射接枝改性技术可以改善聚烯烃薄膜的亲液性能和离子交换能力,满足电池隔膜制备的技术要求。

20 世纪 60 年代,美国 RAI 公司以苯为溶剂、丙烯酸或甲基丙烯酸为接枝单体,用辐射接枝法研制聚乙烯-丙烯酸(甲基丙烯酸)碱性电池隔膜获得成功,1975 年投入大规模生产。20 世纪 80 年代初 RAI 公司改用水溶液体系,并于 1982 年 3 月申请专利^[13,14]。日本 Ishigaki 等^[15,16]研究了预辐照剂量、反应时间、接枝温度、薄膜厚度等因素对接枝率及接枝速率的影响,并用 X-ray 显微分析法测试不同接枝率时接枝物在聚合物基体中的分布情况,测定了接枝膜的电阻与阻银效果。日本自 20 世纪 70 年代末开始辐射接枝制备电池隔膜的研究,但是直到 1983 年才有辐射接枝碱性电池隔膜产品问世。1977 年,中国科学院上海应用物理研究所采用聚乙烯-丙烯酸水溶液体系,共辐射接枝制备成功聚乙烯-丙烯酸接枝膜。在国内电池生产企业的配合下,该产品被成功地应用于扣式电池中。

20 世纪 90 年代期间,Shkolnik 等^[17]用聚乙烯

预辐照后与丙烯酸 2,3-环氧丙基酯反应,然后再用二硫盐对环氧环磺化,但产物不稳定,在酸或碱性条件下发生酯的水解。此外还研究用聚乙烯预辐照接枝乙酸乙烯酯,接枝膜经过水解后再辐射接枝苯乙烯磺酸钠或乙烯基磺酸钠。Lee 等^[18]采用丙烯酸和苯乙烯磺酸钠的混合溶液,一步法辐射接枝制备成功含有羧基和磺酸基团的离子交换膜。中国科学院上海应用物理研究所在此基础上,系统研究了一步法辐射接枝制备磺酸型离子交换膜的各种实验条件,并将研究结果用于新型动力型电池隔膜的研制^[19,20]。目前用这种技术制备的电池隔膜已经批量生产,并衍生出多种型号的产品。同时以聚全氟乙丙烯为基材,开展了一系列的辐射接枝研究,并成功制备了一种磺酸型的离子交换膜^[21]。

2.2 辐射接枝聚烯烃无纺布

聚烯烃无纺布隔膜被广泛地用于氢镍电池的制备。目前国内外聚烯烃无纺布隔膜的亲水处理主要采用物理共混和接枝改性方法。物理共混的高分子材料其化学稳定性、抗氧化性能较差,所形成的亲水基团随着混入纤维的水解、氧化而失去离子交换功能,影响电池的使用寿命。接枝方法是将含亲水基团的聚合物链固定在聚丙烯无纺布纤维的骨架上,从而使聚丙烯无纺布具有一定的亲水性。而且这种方法由于是化学键的结合,亲水基团不容易脱落,因而延长电池的使用寿命。聚烯烃无纺布的辐射接枝可采用紫外辐射引发接枝、低温冷等离子体引发接枝和 γ 射线辐射引发接枝技术^[22-26]。紫外辐射引发接枝一般需要使用二苯甲酮等光敏剂,接枝发生在无纺布纤维的表面。 γ 射线的穿透力强,接枝反应渗透到纤维内部,接枝膜通常具有更高的吸

液和保液能力，适用于高倍率充放电的动力型电池的隔膜材料。等离子体直接作用于聚烯烃无纺布，可以显著改善无纺布纤维的亲水性、着色性和染整性。但是这种方法的时效性较短，不能满足电池隔膜储存和长期使用的要求。用等离子体引发接枝亲水性单体，可赋予材料表面永久的亲水效果，有望成为聚烯烃无纺布隔膜制备的重要手段之一。尽管聚烯烃无纺布隔膜的辐射接枝制备受到国内外科研人员的广泛关注，但是真正获得实际应用和产业化的较少。在众多的氢镍电池隔膜产品中，只有英国 SciMAT 公司的产品采用了紫外接枝制备技术^[27]。该公司的隔膜产品因具有良好的吸液和保液性能，被广泛用于中、高档的圆柱型金属氢化物镍电池。

中国科学院上海应用物理研究所自 20 世纪 90 年代后期开始 γ 射线辐射接枝聚烯烃无纺布改性研究，制备的辐射接枝聚丙烯无纺布隔膜具有面电阻低、吸液量大、保液性能好等特性，用于动力型氢镍电池取得了良好的效果，已经批量生产。除了用于电池隔膜外，辐射改性的无纺布材料也被应用于生物和医药领域。2003 年起开展了用等离子体进行聚烯烃材料改性的系列研究，用等离子体引发接枝丙烯酸等改变聚烯烃纤维表面的接触角，改善聚烯烃无纺布的亲液性能。目前研究成果已经被用于环境治理方面，在圆柱型氢镍电池隔膜的研制方面也取得了重要的进展。

2.3 辐射改性聚烯烃微孔膜^[28-31]

聚烯烃微孔膜是常见的电池隔膜材料。由于接枝改性对聚烯烃微孔膜的孔结构造成破坏，所以目前还未看到用辐射接枝方法对聚烯烃微孔膜进行改性的研究报告。中国科学院上海应用物理研究所自 2002 年开始聚乙烯微孔膜的辐射接枝改性研究，并将其应用于锌镍电池隔膜的研制中；随后又对影响聚丙烯微孔膜辐射接枝的各种因素进行了系统的研究，并申请了发明专利^[32]。研究表明，采用合适的溶液体系，控制辐射接枝条件，可以在改善聚烯烃微孔膜亲水性的同时，保持微孔膜的孔结构、孔径和孔率等基本不变。

2.4 辐射接枝改性电池隔膜的应用

自 20 世纪 70 年代辐射接枝改性隔膜被用于扣式电池隔膜的制备以来，辐射接枝改性技术在电池隔膜制备方面得到了进一步的发展。目前，辐射接枝改性制备的隔膜材料已经被广泛地用于扣式银锌、锌锰、锌空气电池，二次银锌、镉镍、锌镍以及圆柱型氢镍等电池中。由于辐射接枝改性的聚烯

烃隔膜具有亲液和保液能力强、组装电池的容量高、循环寿命长等优点，因此在大容量和高功率密度电池的隔膜中占有重要的地位。但是，辐射接枝改性隔膜的生产成本较高，阻碍了其在量大面广的电池中的应用。此外，一些新型电池需要隔膜具有特定的性能，如为了保证锂离子电池的安全性，需要隔膜具有高温自闭孔能力。近年来，随着锂离子电池市场需求的迅猛发展，辐射接枝改性隔膜的市场份额逐渐降低，市场的影响度有所下降。

3 总结与展望

辐射接枝法制备电池隔膜始于 20 世纪 70 年代，美国 RAI 公司首先发明了聚乙烯辐射接枝丙烯酸隔膜，并实现了批量生产。中国科学院上海应用物理研究所和日本原子力研究所于 20 世纪 70 年代末相继开发成功辐射接枝聚乙烯隔膜制备技术，并在扣式电池隔膜的研制方面得到了应用。20 世纪 80 年代以后，辐射接枝改性电池隔膜先后被用于镉镍电池、锌镍电池和氢镍电池等。20 世纪 80 年代期间，中国科学院上海应用物理研究所的隔膜产品因具有较高的价格性能比优势，逐渐打入国际市场，取代美国 RAI 公司的位置。辐射接枝法制备的电池隔膜因其良好的亲液性能，一度在电池隔膜应用领域占有比较重要的地位。由于辐射接枝技术具有操作简单、容易控制、接枝单体可以是固态、液态和气态，无需添加剂等特点，未来在一些新型电池隔膜、燃料电池质子交换膜等的研究领域仍将有重要的应用价值和广阔的前景。近年来，中国科学院上海应用物理研究所开展了用辐射接枝技术进行动力型锌镍电池隔膜、燃料电池隔膜等的研究，取得了一系列的研究成果，并申请了多项发明专利。这些研究结果为拓展辐射接枝电池隔膜制备技术的应用打下了良好的基础。

参考文献

- 1 Buchi F, Gupta B, Haas O, *et al.* J Electrochem Soc, 1995, **142**(9): 3044-3048
- 2 Chapiro A, Gordon E. Eur Polym J, 1973, **9**(4): 975-982
- 3 Chapiro A. Radiat Phys Chem, 1977, **9**(1): 55-67
- 4 Lawler J P, Charlesby A. Radiat Phys Chem, 1980, **15**(3): 595-602
- 5 Lee W, Saito K, Furusaki S, *et al.* J Memb Sci, 1993, **81**(2): 295-301
- 6 Ishigaki I, Sugo T, Senoo K, *et al.* J Appl Polym Sci, 1982, **27**(3): 1033-1041
- 7 Shigaki I, Sugo T, Senoo K, *et al.* J Appl Polym Sci, 1982,

- 27(3): 1043-1051
- 8 Chen W K W, Mesrobian R B, Ballantine D S. *J Polym Sci*, 1957, **23**(4): 903-913
- 9 Shkolnik S, Behar D. *J Appl Poly Sci*, 1982, **27**(6): 2189-2196
- 10 Hegazy E S A, Dessouki A M, El-Dessoukly, *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1985, **26**(2): 143-149
- 11 郭炳琨, 李新海, 杨松青, 编著. 化学电源. 长沙: 中南工业大学出版社, 2001. 4-7, 114-116
GUO Bingkun, LI Xinhai, YANG Songqing. *Electrochemical power source*, Changsha: Printed by Central South University Publishing Co. 2001. 4-7, 114-116
- 12 Pankaj Arora, Zhengming (John) Zhang. *Chem Rev*, 2004, **104**(10): 4419-4462
- 13 US Patent RE31824
- 14 US Patent 4230549
- 15 Ishigaki I, Sugo T, Senoo K. *J Appl Polym Sci*, 1978, **10**(5): 513-521
- 16 Ishigaki I, Sugo T, Senoo K, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1982, **27**(3): 1033-1041
- 17 Shkolnik S, Behar D. *J Appl Poly Sci*, 1982, **27**(6): 2189-2196
- 18 Lee W, Saito K, Furusaki S, *et al.* *J Memb Sci*, 1993, **81**(2): 295-301
- 19 俎建华, 王衡东, 叶寅, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, **18** (3): 166-174
ZHU Jianhua, WANG Hengdong, YE Yin, *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 2000, **18** (3): 166-174
- 20 ZHU Jianhua, WANG Hengdong, YE Yin, *et al.* *Nucl Sci Tech*, 2001, **11** (3): 202-208
- 21 WANG Hengdong, YE Yin, QIU Shilong. *Nucl Sci Tech*, 2005, **16** (1): 25-28
- 22 张伟力, 刘瑞霞. 产业用纺织品, 2000, **18**(3): 26-28
ZHANG Weili, LIU Ruixia. *Ind Text*, 2000, **18**(3): 26-28
- 23 MuKHERJEE A K, GUPTA B D. *J Appl Poly Sci*, 1985, **30**: 2643-2653
- 24 El-Salmawi K M, El-Naggar A M, Said H M, *et al.* *Polym Int*, 1997, **42**(2): 225-234
- 25 柯勤飞, 钱春芳. 中国纺织大学学报, 1998, **24** (1): 9-12
KE Qinfei, Qian Chunfang. *J China Text Univ*, 1998, **24** (1): 9-12
- 26 钱春芳, 柯勤飞. 产业用纺织品, 1996, **14** (4): 17-19
QIAN Chunfang, KE Qinfei. *Ind Text*, 1996, **14**(4): 17-19
- 27 US Patent 6537695
- 28 笪有仙, 邱民栋, 孙慕瑾. 玻璃钢 / 复合材料, 1995, **3**: 13-14
DA Youxian, DI Mindong, SUN Mujin. *Fiber Reinforced Phsdes / Composites*, 1995, **3**: 13-14
- 29 郑继, 储风, 周贵恩. 功能高分子学报, 1991, **4**(3): 207-212
ZHENG Ji, CHU Feng, ZHOU Guen. *J Funct Polym*, 1991, **4** (3): 207-212
- 30 潘道成, 徐亚林, 张和康, 等. 功能高分子学报, 1990, **3** (4): 273-278
PAN Daocheng, XU Yalin, ZHANG Hekang. *Funct Polym*, 1990, **3** (4): 273-278
- 31 赵春田, 祝巍, 张贤, 等. 功能高分子学报, 1996, **3** (4): 537-543
ZHAO Chuntian, ZHU Wei, ZHANG Xian, *et al.* *Funct Polym*, 1996, **3** (4): 537-543
- 32 中国专利申请号 200410025176.9
Chinese Patent Application No. 200410025176.9

Current status of battery separator preparation by radiation-induced graft copolymerization

YE Yin QIU Shilong

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Radiation induced graft copolymerization of functional monomers onto polymeric membrane is an important method for battery separator preparation. In order to satisfy technical requirements of different batteries, the separators should be endowed with unique electrochemical and physiochemical properties, and this can be accomplished by grafting different monomers onto polymer membranes with ionizing radiations. The paper gives a review on recent progresses in this field of research and applications.

KEYWORDS Radiation-induced grafting, Ion exchange membrane, Battery separator

CLC O63, TL99, TK02, TQ31