

超级电容器隔膜纸的特性和发展趋势

郝静怡，王习文

(华南理工大学轻工与食品学院，制浆造纸工程国家重点实验室，广东广州，510640)

摘要：主要介绍了超级电容器对隔膜纸的性能要求，隔膜纸的种类和制备方法；分析了隔膜纸产品的特点，并提出了超级电容器隔膜纸的未来发展趋势。

1 超级电容器隔膜纸的特性

1.1 超级电容器及其隔膜纸

超级电容器是一种极具市场竞争力的储能器，由于它可以实现快速充电、大电流放电，且具有10万次以上的充电寿命，在一些需要短时高倍率放电的应用中占有重要地位。混合动力汽车和电动汽车对动力电源的要求也引起了全世界范围内对超级电容器这一新型储能装置的广泛重视。

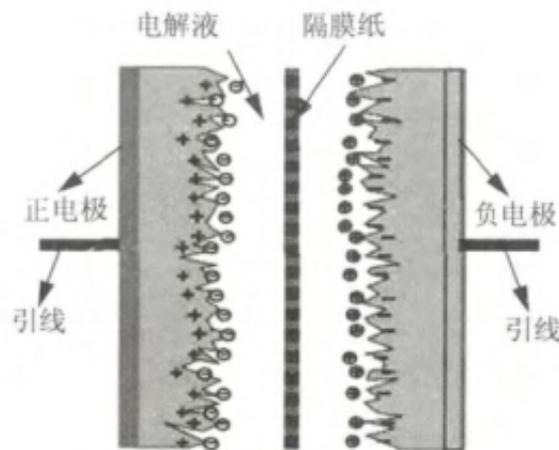


图1 超级电容器的结构示意图

图1为超级电容器的结构示意图。由图1可知，超级电容器主要由电极、电解液、隔膜纸、引线组成。电极现在多采用多孔化的活性炭电极，电解液分为水系氢氧化钾和有机溶液两种。有机体系的超级电容器额定电压更高，储能更好，但是其对材料的要求也更高^[1-3]。

在超级电容器的组成中，电极、电解液和隔膜纸对超级电容器的性能起着决定性的影响。目前超级电容器的电极和电解液是研究的热点，但是人们对于隔膜纸的研究和关注度并不高。本文针对超级电容器隔膜纸的研究现状和未来发展趋势进行了探讨。

1.2 基本要求

超级电容器的隔膜纸位于两个多孔化碳电极之间，与电极一起完全浸润在电解液中，在反复充放电过程中起到隔离的作用，阻止电子传导，防止两极间接触造成的内部短路。这就要求隔膜纸是电子的绝缘体，具有良好的隔离性能，并且其孔隙应尽可能小于电极表面活性物质的最小粒径。

隔离性能较好的隔膜纸必须孔径小，这样可使电解液的流通性下降，电池充放电性能下降；而电解液浸透率较高，离子通过性好的隔膜纸往往孔隙较大较多，容易造成两极之间接触造成的内部短路。因此，解决好隔膜纸孔隙的控制和电池电性能的关系是超级电容器隔膜纸研究的关键^[4-6]。

综合考虑使用、加工等要求，对超级电容器隔膜纸的几点具体要求如下：隔膜纸所用材料是电子导体的绝缘体，隔离性能好，可防止两极之间接触造成的内部短路，但电解液能顺利通过；隔膜纸厚度均一，孔径大小均匀；隔膜纸在电解液中化学性质稳定，尺寸稳定，有一定的机械强度和热稳定性；隔膜纸对电解液的浸透性能好，浸透率

高，浸透速度快，且有储存电解液的功能；隔膜纸的电阻应尽量小，即电解液离子通过隔膜的能力强。

另外，隔膜纸要和电极材料、电解液配套，隔膜纸具体的材料选择、性能数据要求也因所使用体系的不同而异。因为对有机体系超级电容器的水分要求比较严格，在实际生产装配过程中，往往是先组装好再进行烘干，所以对隔膜纸的熔点、高温烘干过程中的稳定性和可烘干程度都有一定的要求。故在选择应用于有机体系的超级电容器隔膜纸的材料时，也应考虑这一特殊要求^[7-9]。

1.3 制备方法

制造隔膜纸的材料有天然的或合成的高分子材料、无机材料等，目前常用的电容器隔膜纸有聚丙烯隔膜纸和纤维素隔膜纸两大类。根据结构不同，隔膜纸可分为单层结构和复合结构，其中复合结构又有两层和三层两种。如果从隔膜纸的制备方法上分类，可分为干法无纺布和湿法无纺布(即造纸工艺)两类。目前专门生产超级电容器隔膜纸的公司比较少，只有日本高度纸业(NKK公司)和美国Celgard公司^[10-13]

。华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室对以上两家公司的产品进行了SEM分析，结果分别如图2和图3所示。

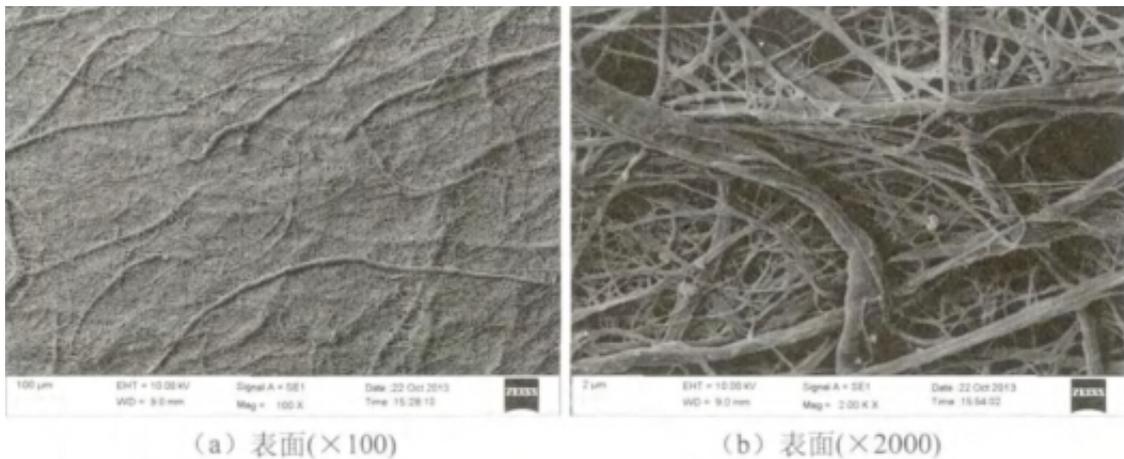


图2 日本NKK公司隔膜纸产品SEM照片

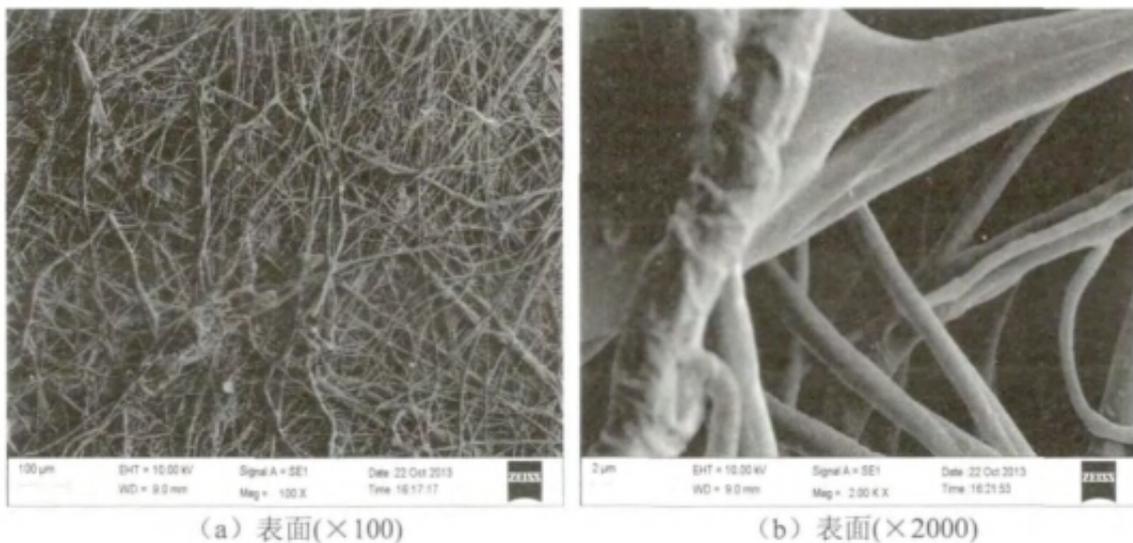


图3 美国Celgard公司隔膜纸产品SEM照片

从图2可以发现，日本NKK公司的隔膜纸产品采用湿法无纺布造纸工艺，以超细纤维为原料，具有多孔结构。而从图3可看出，美Celgard公司的隔膜纸产品则采用干法无纺布的纺粘工艺所制备，纤维较长。两种产品的性能如表1所示，对比可得，日本NKK公司采用湿法造纸工艺的隔膜纸孔隙率更高，且孔径更小，平均孔径达 $0.31\ \mu\text{m}$ ，相对优于美国Celgard公司的样品。

表 1 日本 NKK 公司和美国 Celgard 公司产品性能对比

样品公司	定量/ $g \cdot m^{-2}$	厚度/ μm	孔隙率/%	平均孔径/ μm
NKK	16.1	40.3	66	0.31
Celgard	18.2	45.1	45	1.22

2 超级电容器隔膜纸的发展趋势

目前, 超级电容器已经被各个国家(地区)广泛关注, 但研究热点主要集中在电极材料和电解液上, 隔膜纸往往被忽略。我国更是如此, 在历年我国申请的关于超级电容器方面的400篇专利中, 关于隔膜纸的还不足1%, 我国使用的隔膜纸也还是以进口为主。另外, 我国开展相关研究的单位较少, 在该领域的研究几乎是空白。华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室在5年前开始关注超级电容器隔膜纸领域的研究。

超级电容器最大的优势在于充放电速度快、可以大功率放电, 因此, 隔膜纸未来将向着定量低、厚度薄、孔隙率高且孔径适当的方向发展^[14-17]。

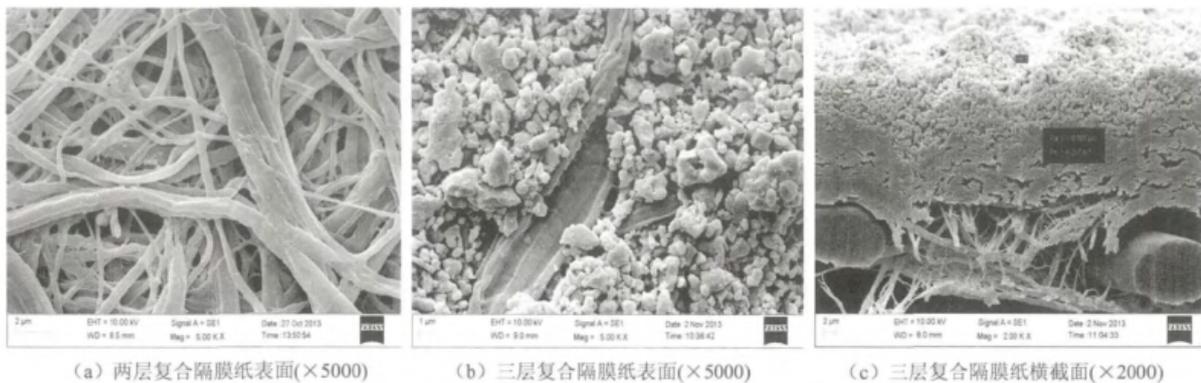


图 4 华南理工大学制湿法无纺布复合隔膜纸的 SEM 照片

表 2 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室制湿法无纺布复合隔膜纸性能

制备工艺	厚度/ μm	最大孔径/ μm	平均孔径/ μm	吸液率/%	孔隙率/%	110℃下热收缩率/%	150℃下热收缩率/%
两层复合工艺	31.9	1.41	0.27	191	63	<1	<1
三层复合工艺	36.3	0.75	0.14	129	51	<1	<1

为了满足超级电容器隔膜纸的要求, 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室对新型隔膜纸进行了探讨, 提出采用湿法无纺布多层复合的工艺制备超级电容器隔膜纸, 初步的结果见图4和表2。通过表1和表2的对比可以发现, 采用该工艺所制备的隔膜纸比日本NKK公司和美国Celgard公司产品的孔径更小, 厚度更薄, 孔隙率相当。同时该方法制备的隔膜纸有较好的耐高温性能, 在150 的温度下有较好的稳定性(收缩率 < 1%)。该隔膜纸的充放电性能正在测试中, 初步结果显示性能优良。

通过与日本NKK公司的技术交流得知, 该公司也在研发更薄的超级电容器隔膜纸, 以满足超级电容器隔膜纸向更薄、孔径更小、放电电流更均匀的方向发展。多种材料、多层复合的工艺在对隔膜纸厚度和隔膜纸对电解液的浸透性等要求上没有较大影响的前提下, 很好地控制孔径大小和孔隙率, 故将会成为一种实用有效的方法。

3 结论

由于超级电容器具有优良的性能和广泛而重要的实用性, 其发展趋势已经势不可挡, 我国科研工作者也投入了极大的研发热情。然而, 作为超级电容器的一个重要组成部分, 隔膜纸的受关注程度却非常低。

目前, 国内的超级电容器隔膜纸主要从美国、日本等国进口, 较低端的超级电容器则是采用国内制造的一般电池隔膜纸。

隔膜纸主要有湿法无纺布和干法无纺布两种制备工艺。随着超级电容器向着电压更高、容量更大、体积更小的趋

势发展，超级电容器的隔膜纸也将向厚度更薄、孔隙率更高、孔径更小且分布更均匀的趋势发展。相信多种材料的多层复合工艺将是未来超级电容器隔膜纸的主流制备方法。

参考文献

- [1]陈永真, 李锦.电容器手册[M].北京:科学出版社, 2008.
- [2]CONWAY B E.Electrochemical Supercapacitors[M].New York: Klnwer Academic/Plenum Publishes, 1999.
- [3]张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等.电化学电容器的设计[J].电源技术, 2004, 28(5): 318.
- [4]朱磊, 吴伯荣, 陈晖, 等.超级电容器研究及其应用[J].稀有金属, 2003, 27(3): 385.
- [5]CONWAY B E.Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage[J].J Electrochem Soc., 1991, 138(6): 1539.
- [6]Winter M, Brodd R T.What are Batteries, Fuel cells, and Superca-paciyors?[J].Chemical R eviews, 2004, 104(4): 245.
- [7]Bockris J O M, Reddy A K N.Modern Electrochemistry[M].New York: A Plenum/ R osetta Edition, 1977.
- [8]许跃, 刘文, 刘群华.质子交换膜燃料电池用碳纤维纸的研究进展[J].中国造纸, 2009, 28(9): 68.
- [9]曹胜先.锂离子电池隔膜研究与发展现状[J].塑料科技, 2013, 41(8): 94.
- [10]董凤霞, 刘文, 刘红峰.纳米纤维素的制备及应用[J].中国造纸, 2012, 31(6): 68.
- [11]唐悦, 张红平.锌银电池辅助隔膜的制备和性能研究[J].中国造纸, 2011, 30(6): 22.
- [12]Mastsagostino M, Arbizzani C, Soavi F.Polymer based Supercapaci-tors[J].J.Power Sources, 2001, 97-98: 812.
- [13]白莹, 吴锋.多孔复合聚合物隔膜的制备及其电化学性质[J].功能材料, 2004, 35(3): 324.
- [14]樊孝红, 蔡朝辉, 吴耀根, 等.锂离子电池隔膜的研究及发展现状[J].中国塑料, 2008, 22(12): 11.
- [15]Trasatti S, Bugganca G. R uthenium dioxide: a new interesting elec-trode material, solid state structure and electrochemical behavior[J].J.Electroanal Chem., 1971, 29(4): 1.
- [16]钟海云, 李荐, 戴艳阳, 等.新型能源器件——超级电容器研究发展最新动态[J].电源技术, 2001, 25(5): 367.
- [17]张文保, 王国庆.发展中的电化学电容器[J].电池工业, 2006, 11(1): 42.CPP

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95622.html>