

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.004

PVAL 对聚吡咯铝电解电容器性能的影响^{*}

林俊鸿

(福建国光电子科技股份有限公司,福州 350015)

摘要:在前期研究聚吡咯(PPy)铝电解电容器初始性能的基础上,针对PPy铝电解电容器在长期使用过程中电性能的改善与稳定的需求,研究聚乙烯醇(PVAL)牌号及其添加量对PPy铝电解电容器性能的影响。结果表明,在制备PPy层的化学聚合溶液中添加占吡咯单体质量分数5%的PVAL05-88,能够使得PPy铝电解电容器的初始电性能和耐压值都得到较大改善。

关键词:聚吡咯铝电解电容器;聚乙烯醇;化学聚合;耐压值

中图分类号: TM535+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0017-04

Effects of PVAL on Properties of Polypyrrole Aluminum Electrolytic Capacitors

Lin Junhong

(Fujian Guoguang Electronic Science & Technology Co. Ltd., Fuzhou 350015, China)

Abstract : On the basis of the study on the initial performance of polypyrrole(PPy) aluminum electrolytic capacitors in the early stage, in order to improve the electrical properties and meet the demand for stability of PPy aluminum electrolytic capacitors in long-term use, effect of PVAL on the properties of PPy aluminum electrolytic capacitors was investigated. The results show that adding PVAL05-88 of 5% of pyrrole in chemical polymerization solutions for preparing PPy improves the initial electrical performance and withstanding voltage of the capacitors.

Keywords : polypyrrole aluminum electrolytic capacitor ; PVAL ; chemical polymerization ; withstanding voltage

将高导电性的聚吡咯(PPy)应用于固体铝电解电容器中,可以制成PPy型导电高分子固体铝电解电容器。这种固体铝电解电容器较普通的液体铝电解电容器和钽电解电容器有小型化、大容量、不燃烧、不爆炸和高频段低阻抗等优点。近年来,随着消费者对电子产品的性能要求越来越高,消费类电子产品更新换代的速度越来越快,这同时也对作为其中重要电子元件的PPy铝电解电容器提出了更高的要求。因此,为了满足这一需求,近年来针对电容器初始性能的改善,在PPy铝电解电容器制备工艺方面进行了一系列的研究^[1-11]。但是,对于铝电解电容器来说,其中作为介质层的氧化膜层不是完全绝缘的,必然存在一定的缺陷,使得PPy铝电解电容器在使用过程中存在一定的漏电流,长期使用必然引起发热,会导致作为电解质层的PPy被部分绝缘化,该绝缘化会引起耐压值降低而存在电容器击穿失效^[12]。在目前消费者对电子产品使用频次和使用时间越来越多的情况下,存在影响电子产品使用的风险。笔者针对该问题,在前期研究PPy铝电解电容器初始性能的基础上^[5,8],进一步研究聚

乙烯醇(PVAL)的加入对PPy铝电解电容器电性能及耐压值的改善效果。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

铝箔:规格为13VF,纯度为99.97%,肇庆华锋电子铝箔股份有限公司;

吡咯(Py):纯度99.9%,使用前减压蒸馏2次,上海嘉辰化工有限公司;

PVAL:05-88,17-88,20-88,分析纯,上海影佳实业发展有限公司;

高锰酸钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

对甲苯磺酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

去离子水:自制。

^{*} 国家火炬计划项目(2008GH11121),科技型中小企业技术创新基金项目(12C26113503652)

联系人:林俊鸿,研发经理,工程师,研究方向为导电聚合物的合成及其在电子元器件上的应用

收稿日期:2015-05-12

1.2 仪器及设备

LCR 测试仪: 4363B 型, 美国 Agilent 科技有限公司;

漏电流测试仪: TH2685 型, 常州同惠电子股份有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

直流电源: IT6154, 台湾艾德克斯电子有限公司。

1.3 实验流程

先将铝箔切成规定尺寸, 涂隔离胶之后进行铝氧化膜再形成, 之后通过化学聚合和电化学聚合进行导电聚合物的合成、涂覆石墨层和银浆层、叠层组装和环氧模塑料封装, 做成 $6.3 \text{ V} / 100 \mu\text{F}$ 规格的产品, 在 7.2 V 电压下进行电容器老练 3 h , 最后进行性能测试。其中化学聚合过程为: 配制 0.3 mol/L 高锰酸钾溶液作为氧化剂; 将一定量的 PVAL 预先在 80°C 水浴下溶解, 冷却至室温后再与一定量的掺杂剂对甲苯磺酸、Py 单体配制浓度为 0.3 mol/L 的 Py 水溶液; 将铝箔先在氧化剂溶液中浸渍一定时间, 80°C 烘干 5 min , 然后将此铝箔放入单体溶液中浸渍一定时间, 80°C 烘干 5 min , 重复上述过程一定次数。

1.4 性能测试

对各实验组样品随机取样 30 只, 进行测试后取平均值。其中, PPy 铝电解电容器的容量、损耗、等效串联电阻 (ESR) 采用 LCR 测试仪测试, 测试环境温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 容量和损耗的测试频率为 120 Hz , ESR 的测试频率为 100 kHz ; PPy 铝电解电容器的漏电流采用漏电流测试仪测试, 测试电压为 6.3 V , 充电时间为 15 s 。

表面形貌观察: 对化学聚合后的 PPy 表面进行 SEM 扫描。

耐压值测试方法: 采用直流电源对 PPy 铝电解电容器进行加电, 以 0.2 V/s 的速度从 0 V 开始升压至 15 V , 测定漏电流值为 1 mA 时的电压值, 定义该测试值为该样品的耐压值。

2 结果与讨论

2.1 PVAL 添加量范围的确定

作为 PPy 铝电解电容器, 在铝箔氧化膜确定之后, 其容量的大小主要受 PPy 对氧化膜表面覆盖程度的影响, 而氧化膜表面的孔洞都非常小, 一般都是微米级的, PPy 要在其内部聚合具有一定的难度。

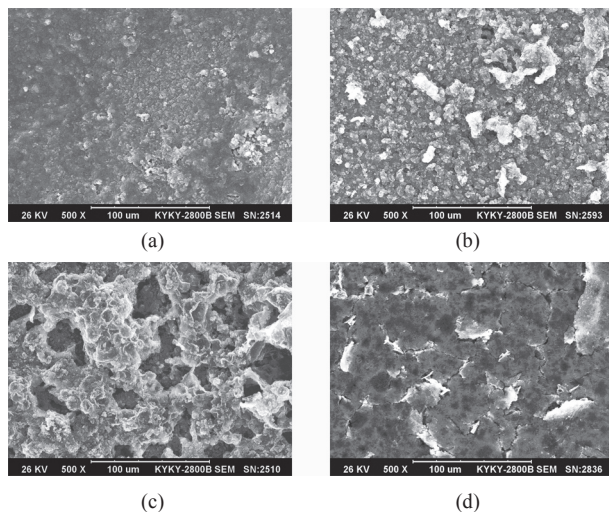
PVAL 本身具有表面活性, 可降低水溶液的表面张力, 但是, 聚合水溶液也会随其添加量的增大而黏度增大^[13-15]。因此, 为确定合理的添加量范围, 笔者先选择 PVAL17-88 研究 PVAL 添加量 (占 Py 单体的质量百分比) 对 PPy 铝电解电容器基本电性能的影响, 其结果见表 1 (化学聚合溶液温度为 25°C , 聚合 5 次)。

表 1 PVAL 添加量对 PPy 铝电解电容器性能的影响

添加量 / %	容量 / μF	损耗 / %	ESR / $\text{m}\Omega$	漏电流合格率 / %
0	97.3	1.39	9.8	82.6
5	104.5	1.32	7.8	92.4
10	102.4	1.34	8.2	90.9
15	82.1	1.44	9.1	87.3

从表 1 可以看出, 在聚合溶液中加入占 Py 质量 10% 以内的 PVAL, 制备的 PPy 铝电解电容器的容量明显增大, 损耗影响不明显, ESR 明显变小, 漏电流合格率明显提高, 在添加量为 15% 时, 容量相对减小。因此, 较好的添加量为 10% 以内。

对化学聚合后铝箔表面 PPy 进行 SEM 分析, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着 PVAL 添加量的增大, 在 10% 之前, 因 PVAL 本身具有表面活性剂的作用, 降低了溶液的表面张力, 使得 PPy 更容易在氧化膜孔洞中形成, 电容量引出率得以提升, 同时 PVAL 的加入也改善了 PPy 的电导率, 使得 ESR 得以降低; PVAL 的加入同时使得 PPy 膜层的韧性增大, 在制作成 PPy 铝电解电容器的塑封料注塑封装过程中, 使得外力对铝氧化膜的物理破坏减少, 漏电流合格率得以提升。在 PVAL 添加量为 15% 时, 聚合物表面出现龟裂现象, 这可能是因为溶液中 PVAL 分子自身聚集成较大颗粒并成膜, 将铝箔表



a—0; b—5%; c—10%; d—15%

图 1 不同 PVAL 添加量时化学聚合后铝箔表面 PPy 的 SEM 照片

面的部分孔洞堵塞,影响 PPy 继续进入其中,导致容量下降^[8]。

2.2 PVAL 牌号对 PPy 铝电解电容器性能的影响

PVAL 作为一种可溶性高分子,其水溶性受醇解度和聚合度影响,醇解度 87%~89% 的产品水溶性较好,聚合度越高在常温下的水溶性越差^[13]。因 PPy 的较优聚合温度为在常温以下,故选择在常温下水溶性相对较好的牌号为 PVAL05-88, PVAL17-88 和 PVAL20-88 的三种 PVAL 作为研究对象,研究其对 PPy 铝电解电容器性能的改善效果及最佳配方。

在实验过程中,选用 PVAL 牌号、PVAL 添加量、聚合次数和溶液温度四个关键因素作为实验因素,以电容器的容量、ESR、漏电流合格率和耐压值作为

性能指标,进行四因素三水平 $L_9(3^4)$ 的正交实验,实验设计见表 2。

表 2 正交实验的因素水平设计

水平	PVAL 牌号	PVAL 添加量 / %	聚合次数 / 次	溶液温度 / °C
1	PVAL05-88	2.5	4	20
2	PVAL17-88	5	5	25
3	PVAL20-88	10	6	30

正交实验结果见表 3,选取容量、ESR、漏电流合格率和耐压值几个重要的性能指标进行分析,采用加权评分法进行数据处理,评分规则为:容量、ESR、漏电流合格率和耐压值四个指标的权重系数均为 1,对四个指标进行加权求和得到综合评分,其中,容量、漏电流合格率和耐压值是越大越好,ESR 为越小越好,所以对各实验组的 ESR 值与正常组相减后,再对差值进行加权求和。

表 3 PVAL 正交实验结果¹⁾

实验组	因素水平				容量 / μF	ESR / $\text{m}\Omega$	漏电流合格率 / %	耐压值 / V	综合评分
	PVAL 牌号	PVAL 添加量	聚合次数	溶液温度					
正常组					97.3	9.8	82.6	9.31	
实验 1	1	1	1	1	102.3	8.8	89.2	9.83	202.33
实验 2	1	2	2	2	108.4	7.3	91.5	12.11	214.51
实验 3	1	3	3	3	104.4	8.4	93.3	11.06	210.16
实验 4	2	1	2	3	101.3	8.6	93.1	10.13	205.73
实验 5	2	2	3	1	104.8	8.1	90.4	11.88	208.78
实验 6	2	3	1	2	100.5	8.8	91.7	10.77	203.97
实验 7	3	1	3	2	101.2	8.5	87.6	9.62	199.72
实验 8	3	2	1	3	102.4	7.9	88.6	9.77	202.67
实验 9	3	3	2	1	99.7	8.2	90.8	9.42	201.52
均值 1	209.000	202.593	202.990	204.210					
均值 2	206.160	208.653	207.253	206.067					
均值 3	201.303	205.217	206.220	206.187					
极差	7.697	6.060	4.263	1.977					

注: 1) 实验结果是两组平行试验的平均值; 正常组为不添加 PVAL, 在 25℃ 下化学聚合 5 次。

对实验结果采用直观分析法进行数据分析,从表 3 可以看出,各个性能指标中极差最大的是 PVAL 牌号,其数值为 7.697,是影响样品性能的最大因素;极差第二大为 PVAL 添加量,其数值为 6.060,是影响样品性能的第二大因素;聚合次数和溶液温度的极差相对较小,是影响样品性能的次要因素。从表 3 可以看出,最优的实验方案为添加占 Py 单体质量分数为 5% 的 PVAL05-88,在溶液温度为 25℃ 下化学聚合 5 次,制备得到的 PPy 铝电解电容器性能得到明显改善,与正常组相比,容量提高 11.4%, ESR 降低 10.2%, 漏电流合格率提高 8.9%, 耐压值增大 30.1%。其原因可能是,作为 PPy 铝电解电容器电介质的氧化铝层表面孔洞非常小, PVAL 分子量较大和添加量较多都有可能造成氧化膜孔洞堵塞,影响 PPy 在氧化膜表面均匀覆

盖^[7-8]。当聚合溶液中添加一定量的分子量相对较小的 PVAL05-88,并在合适的聚合次数下,能够与 PPy 相对均匀混合并均匀分布在氧化膜层表面,而不会造成氧化膜孔洞堵塞,从而使得该条件下制备的 PPy 铝电解电容器性能最佳。

3 结论

在固体电解质层 PPy 的聚合溶液中添加一定量的 PVAL,对电容器的性能有较大改善。其中, PVAL 牌号和添加量对性能改善有较大影响,最优的实验方案为在聚合溶液中添加占 Py 单体质量分数为 5% 的 PVAL05-88,能够使得电容器的容量明显增大, ESR 明显降低,漏电合格率明显提高,同时对电容器的耐压值有较大改善。

参考文献

[1] 陈泳,朱绪飞. 卷绕式聚吡咯铝电解电容器的制备工艺研究 [J].

- 电子元件与材料,2005,24(5):37-42.
- Chen Yong, Zhu Xufei. Study of technological process of aluminum electrolytic capacitors with PPy electrolyte of winding type [J]. Electronic Components And Tertals, 2005, 24(5):37-42.
- [2] 马海峰,程贤甦,林俊鸿. 片式聚吡咯铝电解电容器的制备及其性能研究 [J]. 功能材料, 2006, 37(s):299-302.
- Ma Haifeng, Cheng Xiansu, Lin Junhong. Preparation of aluminum electrolytic capacitors with PPy electrolyte of chip type and its characteristic[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(s):299-302.
- [3] 贺雄飞,熊兆贤. 提高 PPy 固体铝电解电容器的电容量引出率研究 [C]//第六届中国功能材料及其应用技术学术会议论文集 (2). 重庆:中国功能材料学会, 2007:666-669.
- He Xiongfei, Xiong Zhaoxian. Enhancement of capacitance for PPy solid electrolytic aluminum capacitor[C]//The 6th China functional materials and applications conference proceedings(2). Chongqing:China Functional Materials Society, 2007:666-669.
- [4] 马海峰,程贤甦,林俊鸿. 低漏电流聚吡咯铝电解电容器的研制 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(7):38-41.
- Ma Haifeng, Cheng Xiansu, Lin Junhong. Preparation of aluminum electrolytic capacitors with low leakage current from polypyrrole electrolyte[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(7):38-41.
- [5] 陈远强,潘德源,程贤甦. 添加剂对聚合物固体铝电解电容器性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(10):44-46.
- Chen Yuanqiang, Pan Deyuan, Cheng Xianshu. Effects of additives on properties of polypyrrole solid-chip aluminum electrolytic capacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(10):44-46.
- [6] Kevin Zhang Yining, Pan Deyuan, Chen Sujing, et al. Multilayer polymer aluminum electrolytic capacitors with polypyrrole as cathode material[A]. CARTS USA 2008 Proceedings, 2008:433-437.
- [7] 张易宁,林俊鸿. 化学聚合条件对聚合物叠层铝电解电容器电性能的影响 I. 单体浓度和氧化剂的影响 [C]//中国电子学会第十五届电子元件学术年会论文集. 北京:中国电子学会元件分会, 2008:114-121.
- Kevin Zhang Yining, Lin Junhong. Effect of chemical polymerization conditions on electrical properties of conductive polymer aluminum electrolytic capacitors[C]//The 15th annual symposium on electronic components. Beijing:Chinese Institute of Electronics, 2008:114-121.
- [8] 林俊鸿,程贤甦,吴耿云. 聚吡咯热稳定性的改善及其在电容器中的应用 [J]. 电子元件与材料, 2008, 27(12):33-35.
- Lin Junhong, Cheng Xiansu, Wu Gengyun. Research on improvement of the thermal stability for polypyrrole and its application in solid aluminum electrolytic capacitor[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(12):33-35.
- [9] 陈远强,张易宁,程贤甦. 电化学聚合温度对聚吡咯铝电解电容器性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2010(2):41-44.
- Chen Yuanqiang, Zhang Yining, Cheng Xianshu. Effects of electrochemical polymerization temperature on properties of PPy aluminum electrolytic capacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2010(2):41-44.
- [10] 陈远强. 电化学聚合电量对聚吡咯铝电容器性能影响 [J]. 福建工程学院学报, 2013, 11(3):265-268.
- Chen Yuanqiang. Effects of electropolymerization charge on properties of polypyrrole aluminum electrolytic capacitors[J]. Journal of Fujian University of Technology, 2013, 11(3):265-268.
- [11] 陈远强. 电化学溶液 pH 值对聚吡咯铝电容器性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(9):24-27.
- Chen Yuanqiang. Effects of electropolymerization pH on properties of polypyrrole aluminum electrolytic capacitors[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(9):24-27.
- [12] 高木诚司,河内步,赤见研二,等. 固体电解电容器及其制造方法:中国, CN101091229A[P]. 2007-12-19.
- Seiji Takagi, Ayumi Hanoi, Akami Kenji, et al. Manufacture method of solid electrolytic capacitor:China, CN101091229A [P]. 2007-12-19.
- [13] 阳开新. 聚乙烯醇(PVA)的特性及其在铁氧体生产中的应用 [J]. 磁性材料及器件, 2002, 33(4):40-43.
- Yang Kaixin. Characteristics of polyvinyl alcohol and their application in manufacturing ferrites[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2002, 33(4):40-43.
- [14] 王舒,朱立群,陈贻焱. 一种改性聚乙烯醇水基憎水剂的研究 [J]. 表面技术, 2004, 33(3):14-16, 28.
- Wang Shu, Zhu Liqun, Chen Yichi. Study on a new modified polyvinyl alcohol water-based water-repellent[J]. Surface Technology, 2004, 33(3):14-16, 28.
- [15] 张静,涂伟萍,夏正斌. 聚乙烯醇改性研究进展 [J]. 合成纤维工业, 2005, 28(1):57-60.
- Zhang Jing, Tu Weiping, Xia Zhengbin. Research progress in polyvinyl alcohol modification[J]. China Aynthetic Fiber Industry, 2005, 28(1):57-60.

帝斯曼与申远联手实现己内酰胺扩产

作为全球领先的己内酰胺制造商和供应商,帝斯曼纤维中间体公司与福建申远新材料有限公司在福州签署了己内酰胺二期项目技术许可协议。按照协议,申远将在其己内酰

胺二期项目中继续采用帝斯曼专用的 HPO plus 技术,二期工厂将有己内酰胺生产线 3 条,产量 20 万 t。项目全面投产后,申远己内酰胺总产能将达到 100 万 t/a,对增强我国纺织品在国际市场的竞争力将产生深远影响。(中塑在线)