

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.005

电化学溶液 pH 值对聚吡咯铝电容器性能的影响^{*}

陈远强

(福建国光电子科技股份有限公司,福州 350015)

摘要:采用化学聚合和电化学聚合两步法制备聚吡咯铝电解电容器,研究了电化学溶液 pH 值对聚吡咯的微观形貌及聚吡咯铝电解电容器的电容量和等效串联电阻的影响。结果表明,随着电化学溶液 pH 值增加,聚吡咯的颗粒增大,分布越来越松散,电容器的电容量减小、等效串联电阻增大。在电化学聚合溶液 pH=2 条件下,制备的聚吡咯致密性高,颗粒小且均匀,且相应的电容器具有最高的电容量和最低的等效串联电阻,其值分别为 18.3 μF 和 20.4 $\text{m}\Omega$ 。

关键词:聚吡咯铝电解电容器;电化学聚合;导电聚合物;电容量;等效串联电阻

中图分类号: TM535+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0024-04

Effects of Electropolymerization pH on Properties of Polypyrrole Aluminum Electrolytic Capacitors

Chen Yuanqiang

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

Abstract: Polypyrrole aluminum electrolytic capacitors were prepared by using two-step method of chemical and electrochemical polymerization. Effects of electrochemical polymerization pH on capacitance and equivalent series resistance of the polypyrrole aluminum electrolytic capacitors were investigated, and the microstructure of polypyrrole polymerized at different electrochemical polymerization pH were observed by SEM. The results show that with the increase of electrochemical polymerization pH, the sizes of polypyrrole particles increase and their distribution becomes loose, the capacitance of the capacitor decreases and equivalent series resistance increases. The polypyrrole polymerized at pH=2 has high compactness and its particles are small and even, and the corresponding capacitor possesses the best performance with the highest capacitance of 18.3 μF and the lowest equivalent series resistance of 20.4 $\text{m}\Omega$.

Keywords: polypyrrole aluminium electrolytic capacitor; electrochemical polymerization; conductive polymer; capacitance; equivalent series resistance

聚吡咯是一种具有高电导率的共轭高分子材料,随着对聚吡咯深入研究,其应用范围也越来越广,如从生物材料、涂料、器件,再到微纳领域微驱动器和组织工程等^[1]。然而,对聚吡咯的研究大部分集中于聚吡咯的本身特性,而在应用研究方面较少,因此直接将聚吡咯特性研究与应用研究相结合,对聚吡咯的应用更加具有实际意义。将聚吡咯作为铝电解电容器的阴极材料制成聚吡咯铝电解电容器是近几年聚吡咯产业化研究的重点,通过改进聚吡咯合成工艺来提高铝电解电容器性能已成为主要手段之一。之前,笔者出于性能改善的目的,研究电化学溶液的添加剂对电容器的性能影响^[2],该研究是建立在实验阶段或小批量阶段,离产业化阶段仍有一段距离。

为适应高频化、高功率密度的 DC/DC 开关电源对滤波电容器的耐高纹波电流能力的需求,并且为提高聚吡咯电容器产业化生产过程的控制和产品

性能的一致性,继研究产业化中重要因素电化学聚合温度影响之后^[3],笔者进一步着重研究另一因素电化学溶液 pH 值对聚吡咯铝电解电容器的影响,以制备出电性能更好的聚吡咯铝电解电容器。笔者采用化学聚合和电化学聚合两步法制备聚吡咯铝电解电容器的阴极材料,在保持其它合成条件不变的情况下,通过改变电化学溶液 pH 值来研究其对聚吡咯铝电解电容器的电容量 (C) 和等效串联电阻 (R_{es}) 的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

阳极铝箔:赋能电压 13 V,比容 119 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,华锋电子有限公司;

^{*} 科技型中小企业技术创新基金项目(05C26113500892)

联系人:陈远强,工程师,研究方向为导电聚合物在电容器中的应用及工艺

收稿日期:2013-06-24

十二烷基苯磺酸钠 (DBSNa): 分析纯, 上海盛众精细化工有限公司;

吡咯: 纯度 99.9%, 使用前经二次蒸馏提纯, 上海嘉辰化工有限公司;

对甲苯磺酸钠 (TOSNa)、对甲苯磺酸 (TOSH): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜 (SEM): XL30 ESEM 型, 荷兰 Philips 公司;

LCR 测试仪器: 4284A 型, 美国 Agilent 科技有限公司;

LCR 测试仪器测试夹具: TH26011 型, 美国 Agilent 科技有限公司;

电热鼓风干燥箱: NC101-1 型, 南京市长江电器仪器厂;

电化学分析仪: CHI1140A 型, 上海辰华仪器公司;

精密增力电动搅拌器: JJ-1 型, 常州国华电器有限公司;

电化学聚合系统 I 型: 自制。

1.3 试样制备

聚吡咯铝电解电容器的基本制备流程按文献 [2] 进行: 首先, 将阳极铝箔按尺寸要求分切, 在其表面涂覆一道绝缘胶从而形成阻隔带, 使得阳极铝箔形成所需要的阳极区和阴极区, 得到 0.16 mm^2 阴极区; 然后, 通过化学聚合制备聚吡咯作为第一阴极层覆盖在氧化铝表面上, 再将外部电极直接接触在第一阴极层上进行电化学聚合, 制备导电聚吡咯第二阴极层; 最后, 涂覆石墨和银浆将阴极引出, 再通过叠片组装设备将半成品箔片经粘接和焊接叠加到引线框上, 通过塑封形成完整电容器; 最后, 进行老练分选测试。

1.4 性能测试与表征

C 和 R_{es} 测试: 用 LCR 测试仪测试电容器的电性能, 先开机预热 30 min 以上, 测试之前根据使用说明书对仪器进行清零校准。对于电容器的 C , 测试其在频率 100 Hz 下的数值; 对于电容器的 R_{es} , 测试其在频率 100 kHz 下的数值。

利用 SEM 对不同 pH 值下合成的聚吡咯形貌进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 电容器结构及相关机理说明

(1) 聚吡咯铝电解电容器的结构。

图 1 为聚吡咯铝电解电容器结构图, 与其它类的电容器相比, 其主要的特征在于:

① 聚吡咯铝电解电容器的电介质层是采用电化学方式在多孔铝表面上生成的一层很薄的氧化铝膜, 一般氧化膜的厚度与形成电压成正比关系。这层介质氧化膜完全与阳极铝合成一个整体, 不能单独存在;

② 聚吡咯铝电解电容器的电解质是聚吡咯, 聚吡咯电解质是使电容器获得极高的工作电场强度以及保持产品可靠性的必要条件, 它是铝电容器的实际阴极;

③ 为了更好地改善聚吡咯铝电解电容器电容量, 采用石墨层与银浆层或铝阴极箔将阴极引出, 以制作为芯片并提高芯片与金属引线框链接的可靠性。

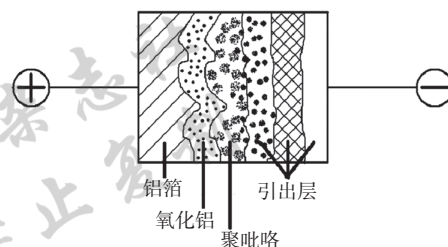


图 1 聚吡咯铝电解电容器结构图

(2) 电解电容器的 C 和 R_{es} 。

根据之前探讨的理论模型^[4-5], 如式 (1) 和式 (2), 电解电容器是由 n 个基本单元组合而成, 即基本单元是由最小重复结构 C_n 和 R_n 串联组成, 使用 C_n+R_n 符号表示。式 (1) 和式 (2) 显示, C 与基本单位个数 n 成正比, 而 R_{es} 与 n 成反比。

$$C=C_1+C_2+\cdots+C_n \quad (1)$$

$$R_{\text{es}}=R_{\text{介}}+(R_{\text{接}}+R_{\text{体}})/n+R_{\text{引线}} \quad (2)$$

式中: $R_{\text{介}}$ ——氧化铝氧化膜介质损耗的等效串联电阻;

$R_{\text{接}}$ ——氧化铝与聚吡咯的接触电阻;

$R_{\text{体}}$ ——聚吡咯自身的体电阻;

$R_{\text{引线}}$ ——包括阳极引出端电阻和阴极引出端电阻。

所以, 在确定阳极铝箔、合成材料和固定工艺条件下, 只要增加电解质与氧化铝接触面积, 即增加 C_n+R_n 重复基本单元个数 n , 就能达到提高电解电容器的 C 和降低 R_{es} 的效果。

(3) 电化学聚合过程 pH 值变化。

在电化学聚合反应合成聚吡咯的过程中, 虽然在电化学聚合系统的电极正极部分产生 H^+ , 但同时, 在聚吡咯反应过程中伴随掺杂反应, 从而引起负

极附近产生析氢反应,致使溶液大量 H^+ 消耗,进而使电化学溶液 pH 值升高^[3]。因此,实验过程为了保证在恒定的 pH 值条件下合成聚吡咯,需要在实验过程不断添加 TOSH 溶液。

2.2 聚吡咯 SEM 表征

利用 SEM 在 5000 倍下观察聚吡咯的外观,如图 2 所示。由图 2 可以看出,聚吡咯颗粒尺寸和状态因 pH 值不同而发生了较大的变化。在 pH=2 时,聚吡咯颗粒小而且紧凑,相对状态致密;而在 pH=4 时,颗粒略有变大,颗粒间紧密度有所降低;当 pH=6 时,即溶液呈现弱酸状态时,聚吡咯的颗粒出现变大趋势,且其松散程度较 pH=4 下的聚吡咯明显增大;而当 pH=9 时,溶液处于碱性状态,聚吡咯的颗粒最大且松散,与 pH=6 下的聚吡咯比较,松散程度更加明显。由此可以看出,随着电化学溶液 pH 值的增大,聚吡咯在氧化铝氧化膜表面形成的颗粒增大,分布越来越松散。在 pH=2 时,可以发现氧化膜表面聚吡咯颗粒最小最致密,此时聚吡咯颗粒间接触较佳且覆盖良好。而当 pH=9 时,聚吡咯的颗粒最大且最松散。

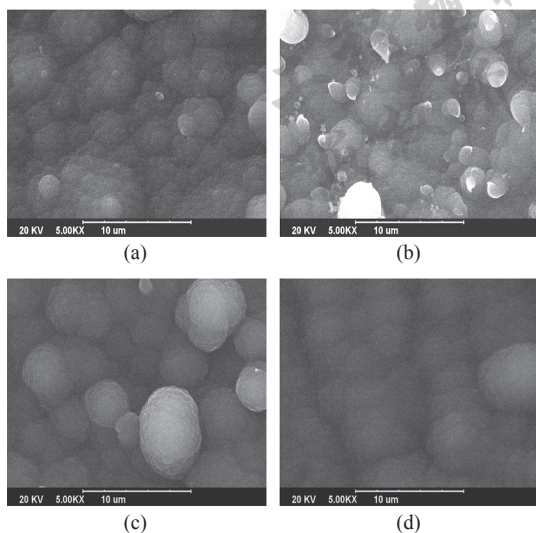


图 2 不同 pH 值下聚吡咯的 SEM 照片

2.3 pH 值对聚吡咯铝电解电容器 C 的影响

图 3 为电化学溶液 pH 值对聚吡咯铝电解电容器 C 的影响。由图 3 可以看出,随着电化学溶液 pH 值增加,电解电容器的 C 随之下降。电化学溶液处于强酸状态,即 pH=2 时,电解电容器的 C 最大,其值为 18.3 μF 。当溶液趋向弱酸或碱性时, C 逐渐减少; pH=6 后,电解电容器的 C 下降幅度变缓,当 pH=9 时,电解电容器的 C 最小,其值为

16.3 μF 。

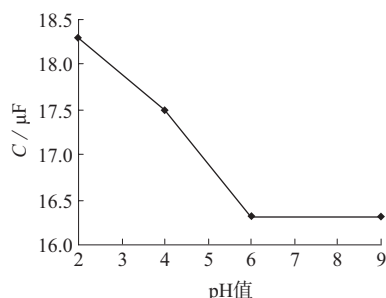


图 3 电化学溶液 pH 值对聚吡咯铝电解电容器 C 的影响

究其原因,电化学溶液处于强酸状态 (pH=2) 时,由于聚吡咯的颗粒最小,聚吡咯更加方便在多孔氧化铝深处合成,也就说明了 C_n+R_n 基本单元数量增加,氧化铝表面被聚吡咯有效覆盖的面积增加,进而使电容器的 C 增加。当溶液趋向弱酸或碱性时,聚吡咯的颗粒逐渐增大,这不仅使聚吡咯颗粒进入多孔氧化铝深处生长难度增加,而且容易造成聚吡咯在氧化铝孔洞口表面聚合,致使 C_n+R_n 基本单元数量明显减少,从而导致 pH 值较大时电容器的电容量最小。

2.4 pH 值对聚吡咯铝电解电容器 R_{es} 的影响

图 4 为电化学溶液 pH 值对聚吡咯铝电解电容器 R_{es} 的影响。由图 4 可以看出,随着电化学溶液的 pH 值增加,电解电容器的 R_{es} 逐渐变大,这种变化趋势与 C 的变化趋势相反。电化学溶液处于强酸状态 (pH=2) 时,此时电容器的 R_{es} 最小,其值为 20.4 m Ω 。随着 pH 值的增加,电容器的 R_{es} 不断增加;当 pH=9 时,此时电容器的 R_{es} 值达到最大,为 47.4 m Ω 。

对于聚吡咯铝电解电容器的 R_{es} ,在 $R_{介}$ 和 $R_{引线}$ 的大小由选定材料决定后,主要取决于 $R_{接}$ 和 $R_{体}$ 。随着电化学溶液 pH 值的增大,聚吡咯在氧化膜表面形成的颗粒增大,分布越来越松散。此时 C_n+R_n 基本单元数 n 随着颗粒变大而减少,即并联基本单元数减少, $R_{接}$ 也就越大。另一方面,电化学溶液的 pH 值越小,其制备的电解质聚吡咯的电导率就越高^[6],说明 C_n+R_n 基本单元中聚吡咯自身体电阻越小,即 $R_{体}$ 也就越小。因此,随电化学溶液 pH 值增大, R_{es} 也随之增大。由此可以说明,在低 pH 值下,可制备得到 R_{es} 值较小的聚吡咯铝电解电容器。

3 结论

(1) 采用化学聚合和电化学聚合两步法制备聚吡咯固体铝电解电容器,在一定工艺条件下,随着电

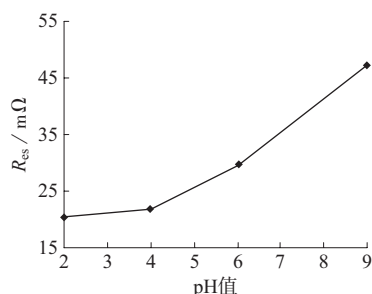


图4 电化学溶液 pH 值对聚吡咯铝电解电容器 R_{es} 的影响

化学溶液 pH 值增加,聚吡咯在氧化膜表面形成的颗粒增大,分布越来越松散。而在低 pH 值条件下,表面聚吡咯颗粒最小最致密,即增加了 $C_n + R_n$ 基本单元数 n ,达到提高电容器的 C 、降低 R_{es} 的目的。

(2) 当电化学溶液的 pH=2 时,聚吡咯外观状态致密性高,颗粒大小均匀程度最高;电容器的 C 最大、 R_{es} 最小,其值分别 18.3 μF 和 20.4 $m\Omega$ 。

参考文献

- [1] 胡小平,刘志虎,游丹,等. 聚吡咯的制备、改性及应用进展 [J]. 化工新型材料,2012(7):110-113.
Hu Xiaoping, Liu Zhihu, You Dan, et al. Progress in preparation, modification and applications of polypyrrole[J]. New Chemical Materials, 2012(7):110-113.
- [2] 陈远强,潘德源,程贤魁. 添加剂对聚吡咯固体铝电解电容器性能的影响 [J]. 电子元件与材料,2007(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(10):44-46.

- [3] 陈远强,张易宁,程贤魁. 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.

- [4] 王杰,徐友龙,孙伟,等. 碱性溶液的 pH 值对钽电极上电聚合聚吡咯膜的影响 [M] // 中国材料研究学会. 2004 年材料科学与工程新进展. 北京:冶金工业出版社,2005:943-949.

Wang Jie, Xu Youlong, Sun Wei, et al. Influence of pH on electrodeposited on tantalum of polypyrrole(PPy) in the alkaline medium[M] // Chinese Materials Research Society. The new progress on material science and engineering ' 2004. Beijing:Metallurgical Industry Press, 2005:943-949.

- [5] 张易宁,林俊鸿,陈远强. 化学聚合条件对聚合物叠层铝电解电容器电性能的影响 [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.

Zhang Yining, Lin Junhong, Chen Yuanqiang. Effect of chemical polymerization conditions on electrical properties of conductive polymer aluminum electrolytic capacitors[C] // Symposium on 15th Annual Academic Conference for Electronic Components of Chinese Institute of Electronics. Beijing:CIE Electronic Components Society, 2008:114-121.

- [6] Quan Renyuan, Qiu Jinjin. Electrochemically prepared polypyrrole from aqueous solutions[J]. Polym J, 1987, 19(1):157-172.

我国氟塑料电缆良莠不齐现状亟待改善

目前,我国电缆企业数量是世界上最多的,产品基本覆盖了电线电缆的所有种类,但是我国大部分企业的产品都集中在中低压电力电缆、布电线、电源线等普通产品领域。

我国目前仅有几家可用物理发泡生产氟塑料绝缘电缆,而且产品质量参差不齐,其中有设备的原因,也有电缆用氟塑料材料研发的原因,但有一个不可忽视的原因是,我国目前大量使用的氟塑料电缆没有统一的国家标准,多数企业各自为政。即使国家电线电缆监督检验中心已颁发了相应的技术规范,多数企业生产的氟塑料电缆结构尺寸、使用材料、电压等级、温度应用范围、使用场所等都不统一,这些问题使得国内氟塑料电缆市场呈现出“百花齐放”的不良状况,给用户的选择、使用、维护都带来了困惑和安全隐患。

如果国家相关职能部门以国内已有的氟塑料电缆标准(TICW2, TICW3 等)为基准,结合 UL, VDE, EN 等国际标准和国内氟塑料电缆实际情况,制定统一的国家标准,相信会有效改善国内氟塑料电缆产品良莠不齐、“张三李四”的现状。近年来,电线电缆行业的企业、科研单位、行政机构等部门都积极倡导发展高端产品,我国的氟塑料绝缘电缆应充分开发性能更加优越的绝缘料,制定国家标准,统一作业规

范,促进行业内产品质量的高效提升。

(阿商网)

Lesso 集团进一步扩大在华塑料管道业务

近年来,随着本土塑料管道生产商的崛起以及海外供应商的大量涌入,我国塑料管道市场竞争日趋白热化。然而,激烈的市场竞争却未能给塑料管道供应商 Lesso 集团带来任何压力。今年上半年, Lesso 集团在华塑料管道销售额为 56.92 亿元(9.92 亿美元),较去年同期上涨 18 个百分点;其净收益为 6.78 亿元(1.11 亿美元),较去年同期上涨 13%。

为抢占更多的市场份额, Lesso 今年拟将在华投资 10 亿元,用以扩大生产规模,其中包括在武汉新建一座塑料管道生产工厂。据悉,该新建工厂将成为 Lesso 在华兴建的第 15 座工厂。此外,公司还计划于明年在云南省再建一座工厂。

Lesso 称,随着中国城市化进程的不断加快,塑料管道市场需求一路走高。然而日益上涨的物价、强制性节约的经济环境以及一些地方性政府的债务等客观因素也会对塑料管道销售产生一定影响。

Lesso 表示,尽管中国市场宏观环境复杂多变、充满挑战,但 Lesso 在华塑料管道依旧能保持良好的销售业绩。因基础设施及居民住房建设投资力度加大, Lesso 今年上半年塑料管道在华销售额反比去年同期上涨。(中塑在线)