

К. т. н. Г. Ф. ГОРДИЕНКО, А. И. СТРЕМЕЦКИЙ,
Г. В. ТРИФОНОВА

Украина, г. Хмельницкий, НПО «Катион-К»,
Технологический ун-т Подолья

По материалам доклада на МНПК «Современные информационные и электронные технологии» («СИЭТ-2000»). —
23–26 мая 2000 г., Одесса

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАПЫЛЕННОЙ ФОЛЬГИ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Показаны возможности сохранения высокой удельной емкости катода, напыленного слоем титана, нитрида или карбида титана.

Алюминиевые электролитические конденсаторы являются неотъемлемыми элементами современной электронной аппаратуры.

Традиционный электролитический конденсатор представляет собой систему из двух электродов (анод и катод), которые расположены параллельно и разделены сепаратором, пропитанным электролитом. В качестве электродов используется алюминиевая фольга с высокоразвитой пористой поверхностью. Это достигается травлением гладкой фольги в электролитах травления и обеспечивает высокую удельную емкость фольги $C_{уд}$, а следовательно, и емкость конденсатора $C_{конд}$. То есть увеличивая $C_{уд}$ электродов, увеличиваем $C_{конд}$.

Согласно технологическому процессу изготовления конденсаторов, анод подвергается формовке в формовочном электролите с целью создания на его поверхности диэлектрического слоя заданной толщины. Катод формовке не подвергается и сохраняет свою развитую поверхность.

Более перспективным способом увеличения удельной поверхности, по сравнению с травлением, является нанесение на поверхность катодной фольги методом электронно-лучевого напыления высокопористого слоя титана, нитрида титана, карбида титана, что позволяет существенно увеличить $C_{уд}$ катодной фольги, снизить расход алюминия на 30%, уменьшить габариты конденсатора на 15–20% (см. табл. 1) [1–4].

Основным недостатком конденсаторов с катодом, напыленным слоем титана, нитрида титана, карбида титана, является нестабильность емкости конденсаторов во времени в традиционных рабочих электролитах на основе солей аммония в водно-этиленгликолевых растворах. Особенности напыленного катода, в сравнении с травленным, могут быть объяснены с точки зрения его электрохимического поведения.

Условия работы катода в электролитических конденсаторах отличаются от равновесных — вследствие протекания через него токов утечки. В этих условиях потенциал катода неизбежно смещается в отрицательную сторону от своего стационарного значения, т. е. имеет место явление поляризации, которое остается малоизученным относительно природы электродных реакций, происходящих в электролитических конденсаторах на различных типах катодов. Между тем протекание электрохимических процессов на катоде сказывается на его удельных характеристиках [5].

Изучение природы процессов, приводящих к поляризации катода, проводили методом поляризационных кривых. В качестве катодных материалов использовали травленную алюминиевую фольгу (травленный катод) и катод, полученный напылением титана на алюминиевую фольгу (напыленный катод). Исследования проводили в рабочем электролите для конденсаторов № 24.

Анализ поляризационных кривых показал, что основным процессом, происходящим на катоде, является выделение водорода, а стационарный потенциал образцов из напыленной фольги в рабочем электролите для конденсаторов лежит около 0 относительно водородного электрода сравнения. (Ха-

Таблица 1

Параметры конденсаторов с различным типом катода

Номинал конденсатора (напряжение, В, × емкость, мкФ)	Габариты (диаметр, мм, × высота, мм)		Масса, г, не более		Содержание алюминия, г	
	Травленный катод К-2	Напыленный титаном катод КТ-5	Травленный катод К-2	Напыленный титаном катод КТ-5	Травленный катод К-2	Напыленный титаном катод КТ-5
40×1000	18×30	16×23	15	9,5	7,2	4,9
25×470	14×19	12×19	5,5	4,5	2,5	2,0
16×4700	18×45	16×36	23	14,5	10,6	8,1
16×220	10×14	7,5×14	3,0	1,4	1,3	0,7

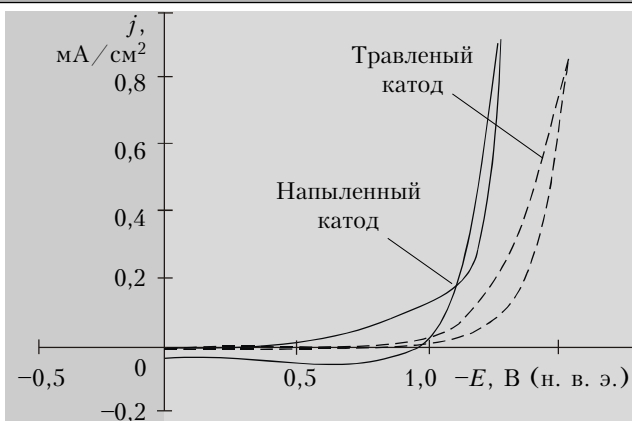


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые (прямой и обратный ход)

рактерно, что в тех же условиях для образцов из травленной фольги он смещен на 300 мВ в сторону отрицательных значений.) Перенапряжение выделения водорода на напыленном катоде по сравнению с травленным катодом на 200 мВ меньше для любой плотности тока.

Этим не ограничиваются существенные различия в электрохимическом поведении напыленного и травленного катода. Проявление хорошо заметных отличий между прямым и обратным ходом катодных поляризационных кривых для напыленного катода (рис. 1; здесь j — плотность тока, E — потенциал электрода относительно нормального водородного электрода (н. в. э.)) дает возможность утверждать, что при обратном ходе развертки потенциала происходит окисление водорода, адсорбированного на активной поверхности катода, причем при уменьшении рН электролита ток окисления значительно возрастает. Следовательно, восстановление водорода и его адсорбция приводят к насыщению атомарным водородом поверхностного слоя — наводороживанию. Подобное явление наблюдается и в экспериментах с травленным катодом, но в значительно меньшей степени. На возможность наводороживания напыленного слоя титана указывают и кривые спада потенциала (рис. 2) после поляризации катода, а также зависимость потенциала катода от времени при поляризации постоянным током (рис. 3).

Таким образом, наводороживание обусловлено способностью напыленного слоя титана адсорбировать в значительных количествах атомарный водород, что, в свою очередь, влечет за собой снижение удельной емкости напыленного катода, причем значительное. Это было обнаружено путем измерения удельной емкости катодных секций (C) до и после их поляризации в течение одного часа током, не превышающим плотность тока утечки конденсатора (табл. 2). Емкость напыленного катода снижается на 65% от исходной емкости против 50% у травленного катода, при этом значительно растет тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), что говорит об изменении диэлектрических характеристик поверхностного напыленного слоя.

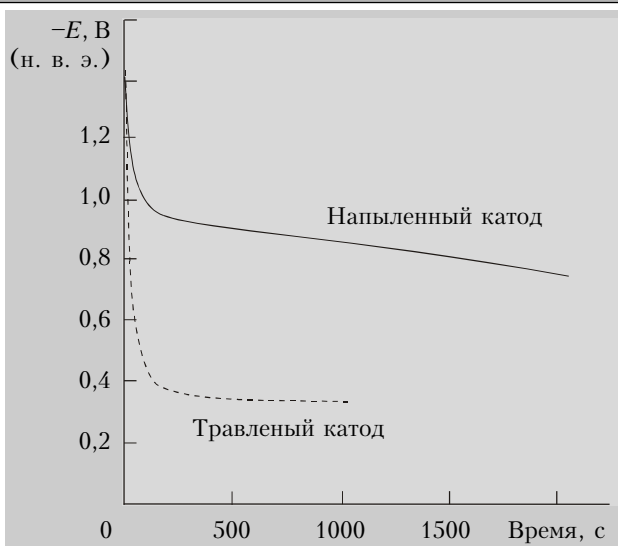


Рис. 2. Кривые спада потенциала катода (ток поляризации 2 мА/см², время поляризации 20 мин)

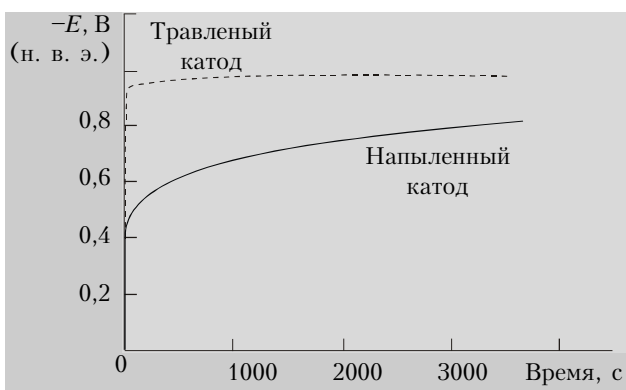


Рис. 3. Изменение потенциала катода при поляризации постоянным током 2 мкА/см²

Нужно отметить, что через 15 ч после поляризации наблюдается рост емкости напыленного катода и снижение $\text{tg}\delta$, в то время как емкость травленного катода продолжает снижаться. Очевидно, что снижение емкости, в зависимости от типа катода, является следствием действия различных механизмов. Наводороживание влияет на емкость напыленной фольги, снижение же емкости травленной фольги происходит в результате подщелачивания приэлектродного слоя при восстановлении водорода в порах и последующего подтравливания поверхности катода.

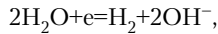
Выводы, полученные при исследовании катодных материалов, распространяются и на весь конденсатор в целом.

Таблица 2

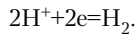
Изменение характеристик катодов после поляризации

Время измерения емкости	Травленный катод		Напыленный катод	
	C , %	$\text{tg}\delta$	C , %	$\text{tg}\delta$
До поляризации	100	0,65	100	1,4
После поляризации	54	0,85	36	5,5
Через 15 ч после поляризации	45	1,02	64	2,1

В рабочем электролите конденсатора имеются разнозаряженные ионы, в том числе и протоны. При подаче напряжения на обкладки конденсатора в нем идут фарадеевские процессы и процессы массопереноса, а на катоде, как уже было показано, выделяется водород. Поскольку значение pH большинства электролитов находится в пределах 5, то восстановление водорода происходит из молекул воды —



при этом не исключена возможность участия в этом процессе и протонов —



При длительной работе конденсатора водород насыщает катод, придает ему хрупкость, модифицирует материал катода, что снижает его удельную емкость и емкость конденсатора в целом.

Таким образом, использование рабочих электролитов на основе солей аммония в водно-этиленгликолевых растворах в конденсаторах с напыленным катодом не позволяет реализовать высокие потенциальные возможности такого катода.

С целью снижения вредного воздействия атомарного водорода нами разработана методика обработки рабочего электролита предэлектролизом на инертных электродах, вследствие чего слабосвязанные ионы водорода, разряжаясь на катоде, удаляются из раствора, о чем свидетельствует рост значений pH электролита на 0,3–0,5 единиц [6]. Кроме того, предварительный электролиз увеличивает перенапряжение выделения водорода на 50–100 мВ, поэтому он вполне может рассматриваться как метод снижения степени наводороживания поверхности.

Как показали испытания, электрические параметры конденсаторов стабилизируются во времени, увеличивается срок их службы и долговечность. И все же предлагаемая обработка электролитов предэлектролизом не позволяет полностью реализовать высокую удельную емкость напыленного катода.

Очевидно, что для полного устранения отрицательного влияния адсорбированного водорода необходимо применение рабочих электролитов для конденсаторов с напыленным катодом на основе апротонных растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 30$) и низкой вязкостью. В качестве ионогенов для создания электропроводности могут быть добавлены тетразамещенные соли аммония, которые, в отличие от моно-, ди- и тризамещенных катионов, не содержат активных ионов водорода [7]. В этом случае проблема наводороживания при поляризации катода и связанного с ней снижения емкости конденсатора может быть решена полностью, т. к. исключена возможность образования ионов водорода в растворе электролита.

Подбор различных сочетаний «растворитель — ионоген» достаточно широк и позволяет использовать такие электролиты для всего диапазона номиналов электролитических конденсаторов. Стабиль-

ные характеристики конденсаторов сохраняются в широком диапазоне температур (–55°С...+105°С) вследствие высоких температур кипения растворителей и их низкой вязкости.

Проведенные исследования позволяют сделать ряд выводов, связанных с особенностями применения напыленного катода в электролитических конденсаторах.

Напыленный катод подвержен наводороживанию, которое обусловлено способностью напыленного слоя титана, нитрида или карбида титана адсорбировать атомарный водород. Внедрение атомарного водорода в пористый поверхностный слой и блокирование его активной поверхности является причиной снижения высокой удельной емкости напыленного катода.

Как метод снижения вредного влияния наводороживания можно рекомендовать предварительный электролиз с инертными электродами для удаления слабосвязанных ионов водорода.

Наиболее приемлемым способом применения напыленного титаном катода в алюминиевом электролитическом конденсаторе является его сочетание с неводным рабочим электролитом на основе тетразамещенных солей аммония в апротонном растворителе. Применение неводных рабочих электролитов не требует использования нового оборудования и изменения конструкции и технологии изготовления конденсаторов.

Очевидно, что конденсаторы с уменьшенными габаритами и со стабильными электрическими параметрами займут свое место в современных радиоэлектронных устройствах.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Мирзоев Р. А. Требования к катодам электролитических конденсаторов // Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. — 1980. — Вып. 2. — С. 14–17.
2. Трифонова Г. В., Гордієнко Г. Ф. Фізико-хімічні дослідження поведінки конденсаторів у часі // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. — 1997. — № 2. — С. 53–57.
3. Гордієнко Г. Ф. Структура та деякі властивості вакуумних конденсатів титану на алюмінієвій фользі // Там же. — 1998. — № 1. — С. 162–165.
4. Гордієнко Г. Ф. Дослідження в області катодних фольг для електролітичних конденсаторів // Там же. — 1997. — № 2. — С. 35–38.
5. Гордієнко Г. Ф., Стремєцький О. І., Трифонова Г. В. Дослідження процесів поляризації стосовно до алюмінієвих електролітичних конденсаторів // Там же. — 1999. — № 3. — С. 28–30.
6. Заявка 97031394 от 25.07.97. Способ приготовления электролита для электролитических конденсаторов / Г. Ф. Гордиенко, Г. В. Трифонова.
7. Заявка 97073628 от 08.07.97. Электролитический конденсатор / Ю. А. Малетин, В. Ю. Изотов, А. А. Колосийцев и др.