

# Алюминиевые электролитические конденсаторы

## с проводящим полимером

**Алюминиевые электролитические конденсаторы — востребованные и привычные элементы электронной и электротехнической аппаратуры самого широкого профиля. Без их помощи невозможно решить многие вопросы, связанные с преобразованием и использованием энергии. Однако современное развитие техники требует изменений и в этих, можно сказать консервативных, элементах. Одним из перспективных направлений здесь является замена традиционного жидкого электролита, склонного к усыханию и становящегося их ахиллесовой пятой, на твердые полимерные структуры, повышающие не только срок эксплуатации, но и базовые характеристики алюминиевых электролитических конденсаторов.**

**Др. Арне Альбертсен  
(Dr. Arne Albertsen)**

a.albertsen@iianghai-europe.com

Достижения полупроводниковой промышленности определяют направление развития не только серийных, но и перспективных электронных устройств в области электротехники. И если говорить в целом, то одним из ее важнейших компонентов были и остаются конденсаторы. Тенденция развития этих незаменимых элементов заключается в том, что они в современной аппаратуре должны работать в весьма непростых, и даже жестких условиях, а именно при высоких частотах, высоких напряжениях и рабочих токах. Проблема усугубляется еще и тем, что сама аппаратура преобразования энергии или приводы стремятся к компактности и ее внутренний свободный объем сокращается [1, 2].

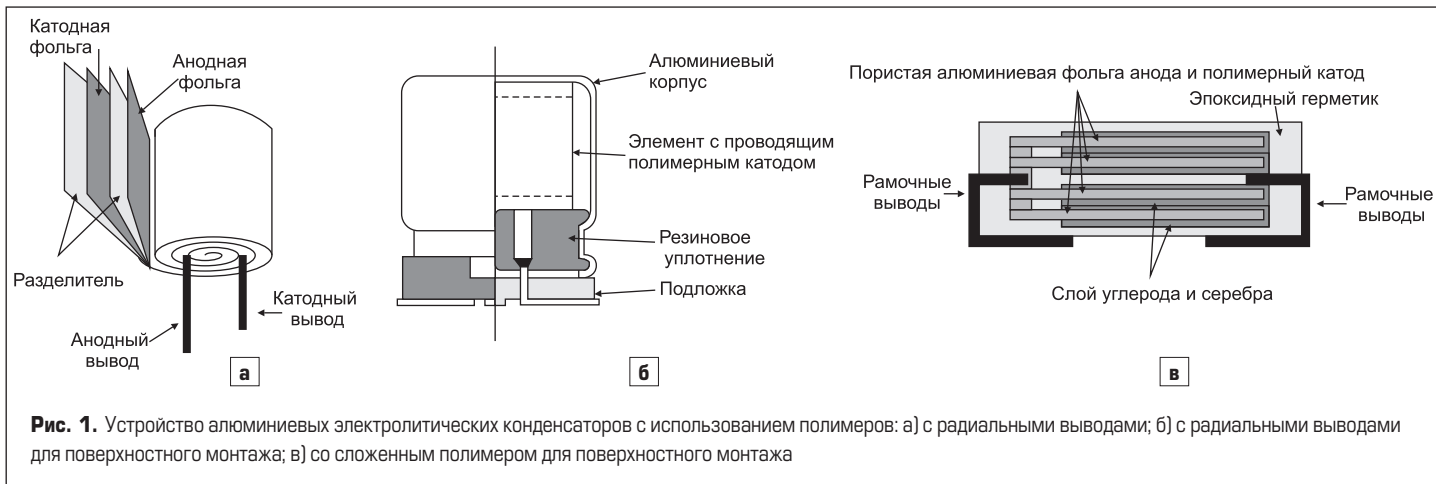
При таких условиях наиболее эффективным решением являются алюминиевые электролитические конденсаторы с проводящим твердым полимером. Особенно это касается систем электропитания и преобразования электроэнергии большой мощности и, соответственно, предполагающих наличие высоких токов. Общим требованием для таких применений является потребность в конденсаторах с низкими значениями собственного эквивалентного последовательного сопротивления (ЭПС).

За последние годы диапазон номинального напряжения серийно производимых алюминиевых электролитических конденсаторов с использованием полимеров был увеличен посредством усовершенствований электропроводящих полимеров и оптимизации технологических этапов производства. Так, китайская компания Jianghai к 2014 году успешно завершила научно-исследовательские

изыскания и опытно-конструкторские работы, что позволило наладить выпуск новой серии алюминиевых электролитических конденсаторов промышленного назначения с применением полимеров с беспрецедентным в данной отрасли (на момент их освоения) диапазоном номинальных рабочих напряжений до 200 В. Такие конденсаторы найдут самое широкое применение в таких отраслях, как автомобильная электроника, промышленная автоматика, преобразователи, инверторы, приводы с частотным регулированием, пускорегулирующая аппаратура для систем светодиодного освещения, блоки питания телекоммуникационных систем, бытовая техника.

### **Устройство алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером**

Устройство алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим твердым полимером аналогично устройству алюминиевых электролитических конденсаторов с жидким электролитом [1, 2], но имеет ряд существенных отличий. Основное из них — электролит. В то время как «классические» алюминиевые электролитические конденсаторы в качестве токопроводящего соединения катода с развитой и формованной поверхностью алюминиевого анода содержат жидкий электролит в виде растворов солей, конденсаторы с полимерным электролитом используют твердый электролит, то есть своеобразную электропроводящую пластмассу.



**Рис. 1.** Устройство алюминиевых электролитических конденсаторов с использованием полимеров: а) с радиальными выводами; б) с радиальными выводами для поверхностного монтажа; в) со сложным полимером для поверхностного монтажа

В настоящее время на рынке наиболее распространены электролитические полимерные конденсаторы цилиндрического типа с радиальными выводами и под технологию монтажа на поверхность, а также многослойные конструкции под эту технологию (рис. 1).

**Электропроводящие пластмассы**

Пластмассы, или полимеры, — это легкие и износоустойчивые, легко поддающиеся обработке материалы. Однако поскольку большинство пластмасс по своей природе является хорошими диэлектриками, они не могут быть использованы для передачи электрического тока, как металлы или полупроводники [4].

Ситуация поменялась в 1977 году, когда команда исследователей, возглавляемая Хидэки Сиракава, в результате случайной передозировки катализатора получила блестящую полимерную пленку. Как ни странно, данная пленка оказалась проводником электрического тока. Алан Г. Мак-Диармидом, Алан Дж. Хигер и Хидэки Сиракава совместно исследовали физические основы данного явления, за что в 2000 году им была присуждена Нобелевская премия по химии [9].

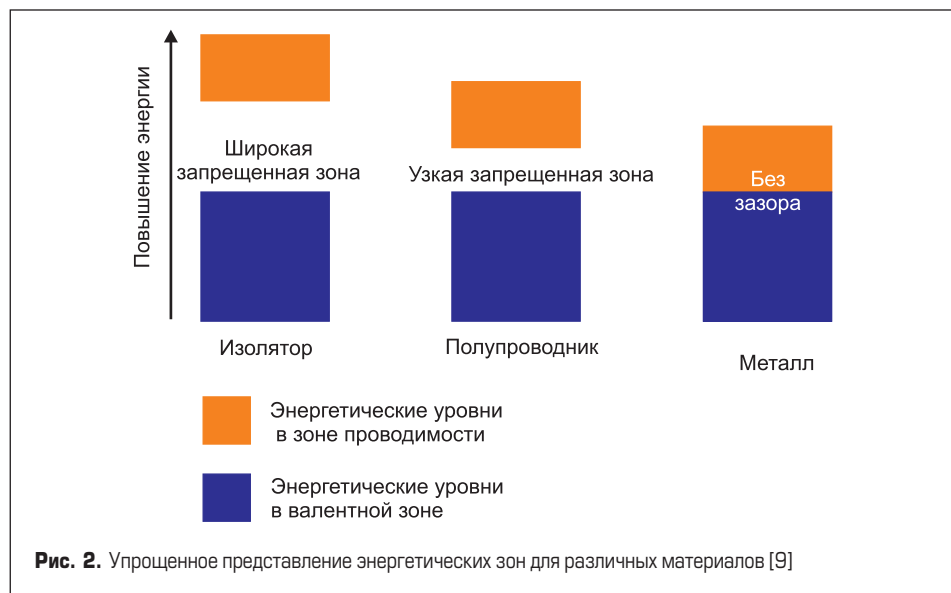
В чем же особенность токопроводящих полимеров? В то время как металлы и полупроводники обладают относительно близко расположенными так называемыми энергетическими зонами, обычные пластмассы имеют энергетические зоны, расположенные далеко друг от друга, что делает невозможным протекание тока при нормальных условиях [4] (рис. 2).

Исключением является группа «сопряженных полимеров», такие как пластмассы с расширенными *n*-электронными системами», которые задействуют изменяемые простые и двойные связи. Здесь электроны не привязаны к одной молекуле, наоборот, они характеризуются высокой подвижностью в молекулярной цепи. Посредством сопряжения множества *p*-электронов в молекулярной цепочке пластмассы формируется широкая зона, заполненной молекулярной орбитали (ковалентная зона) и низшей вакантной молекулярной орбитали (зона проводимости).

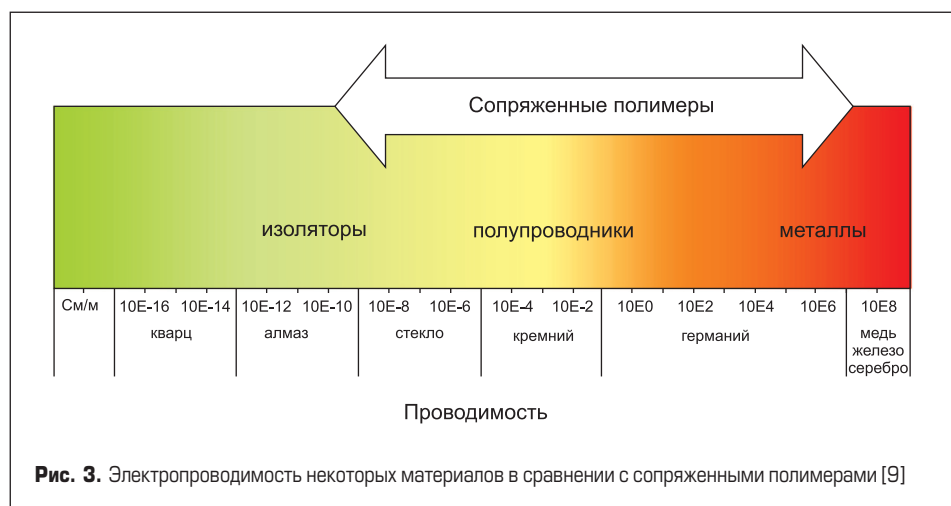
Электрическая проводимость сопряженных полимеров называется собственной электропроводностью и изначально достаточно мала. Посредством генерации положительно заряженных частиц, например электро- или химическим окислением, электрическая проводимость может быть существенно увеличена (рис. 3). Данный процесс также известен как допирование, хотя он не сравним с допированием примесных атомов в полупроводниковой технологии и имеет совершенно иную природу.

Первоначально электрическая проводимость едва присутствует в полимерной цепи. Для того чтобы позволить всему материалу проводить электрический ток, концы полимерных цепей должны быть достаточно близко расположены по отношению друг к другу — так, чтобы разрешить электронам «перепрыгивать» из одной полимерной цепи к следующей [9].

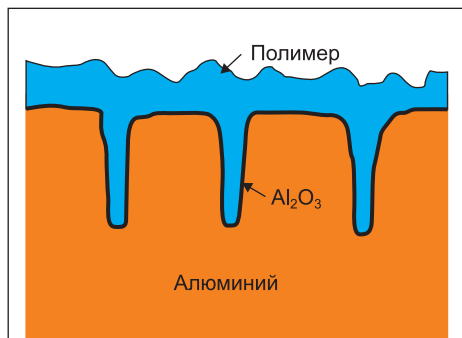
Основной проблемой при разработке полимеров, обладающих собственной проводимостью, с целью их использования в элек-



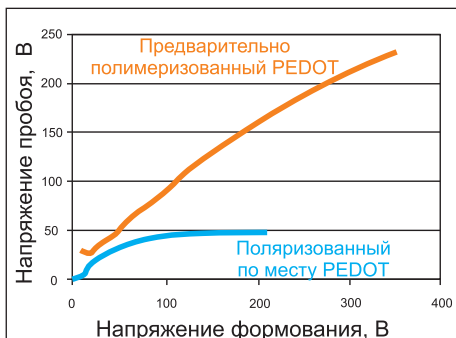
**Рис. 2.** Упрощенное представление энергетических зон для различных материалов [9]



**Рис. 3.** Электропроводимость некоторых материалов в сравнении с сопряженными полимерами [9]



**Рис. 4.** Поперечный разрез анода алюминиевого электролитического конденсатора с проводящим полимером (упрощенный)



**Рис. 5.** Зависимость диэлектрической прочности от технологического процесса [12]

тронных компонентах является их чувствительность к повышенным температурам, атмосферному кислороду и влаге [5]. В таблице 1 указаны типовые электрические проводимости материалов катода, применяемых в алюминиевых электролитических полимерных конденсаторах.

Более стабильные полимеры на основе триофена, пиррола и анилина имеют различные технические применения, особенно выгодным показало себя объединение поли-3,4-этилендиокситиофена и полистироловой сульфокислоты [4].

Краткое название этого вещества — PEDOT:PSS, данный материал объединяет высокую электропроводимость, очень хорошую прозрачность в видимом диапазоне, термостойкость, механическую стабильность к изгибным деформациям и, помимо вышперечисленного, обладает очень хорошей растворимостью в воде. Его характеристики позволяют использовать данный токопроводящий полимер в качестве прозрачного материала электрода во множестве оптико- и электронных компонентов, таких как солнечные батареи, светоизлучающие диоды, жидкокристаллические или сенсорные дисплеи [6].

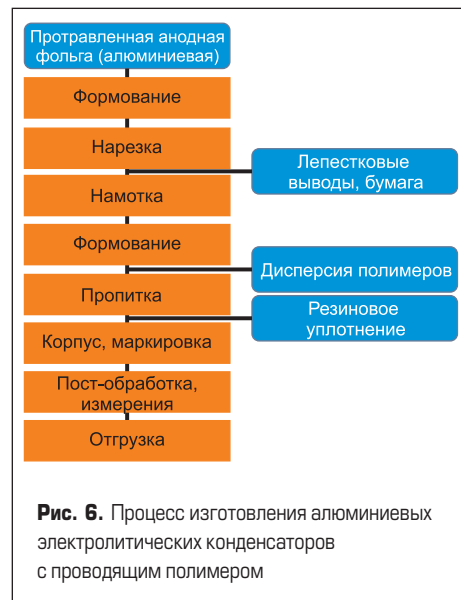
Основной проблемой при использовании PEDOT:PSS в качестве материала катода в электролитическом конденсаторе является обеспечение полного покрытия развитой протравленной поверхности анодной фольги (рис. 4).

Производители используют два альтернативных способа для достижения данного эффекта: первый — полимеризация по месту, второй — пропитка полимерной дисперсией заводского изготовления.

Ранее применяемый способ полимеризации по месту имеет определенные недостатки, такие как высокое потребление мономера EDOT, длительный цикл производства из-за необходимости повторения шагов процесса полимеризации, образование дефектов в диэлектрике и ограничения на значения диэлектрической прочности в 50 В и менее (рис. 5). Для сравнения: алюминиевые электролитические конденсаторы с жидким электролитом могут достигать прочности диэлектрика на пробой в диапазоне до 750 В [3].

Более высокие затраты в связи с ограничением электрической прочности при использовании процесса по месту потребовали провести обширные исследования для разработки токопроводящих дисперсий полимеров. В настоящее время серийно выпускается PEDOT:PSS-дисперсия со средним размером частиц в 30 нм и высокой электрической проводимостью в диапазоне 500 См/см [5]. Последние данные в этом направлении развития токопроводящих полимеров показывают, что при использовании специальных растворителей и контроля оптимальной температуры при обработке уже достижимы значения электрической проводимости в диапазоне 1000–3000 См/см и даже более [6, 7].

Компания Jianghai разработала химическую формулу, находящуюся в процессе регистра-



**Рис. 6.** Процесс изготовления алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

ции патента, для таких нанодисперсных полимерных растворов, которые позволяют номинальные напряжения до 200 В при высокой электропроводности. На рис. 6 показан процесс изготовления алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером. Формование необходимо до пропитки потому, что последующее самовосстановление дефектов диэлектрического слоя является невозможным из-за отсутствия жидкого электролита. Дефекты в диэлектрике вызываются, например, нарезкой головных рулонов материала анода на участки требуемой ширины, клепаными соединениями между анодной фольгой и соединительными выводами, а также при намотке конденсаторной ячейки.

### Свойства алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

Из-за высокой электропроводности системы твердых полимерных электролитов алюминиевых электролитических конденсаторов полимерные электролитические конденсаторы характеризуются небольшими изменениями электрической емкости (рис. 7а) и очень низкими и стабильными значениями ЭПС во всем диапазоне рабочих температур (рис. 7б). Превосходная электронная проводимость в полимере обеспечивает высокую токовую нагрузку рассматриваемых конденсаторов с минимальным собственным выделением тепла, что, как известно, благоприятно сказывается на надежности электролитических конденсаторов.

Поскольку твердый электролит не может испаряться, срок службы полимерных электролитических конденсаторов ограничивается только временными изменениями в материале, тем самым ухудшая его электропроводимость, которая усиливается при воздействии высоких температур. Однако положительным фактором является то, что рабочее напряжение может быть приложено без отклонения от установленных номинальных значений

**Таблица 1.** Электропроводимость некоторых материалов катода (типичные значения)

Электрическая проводимость электролита, См/см	Материал катода	Механизм проводимости	Теплостойкость	
↑↑	100	PEDOT	Электропроводность	Пиролиз при температуре около +350 °С и выше
	10	Полипиррол	Электропроводность	Пиролиз при температуре приблизительно +300 °С и более
	1	7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (NC) <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CN) <sub>2</sub>	Электропроводность	Пиролиз при температуре около +200...+240 °С и выше
	0,1	MnO <sub>2</sub>	Электропроводность	Фазовый переход при температуре приблизительно +500 °С
низкая	0,01	Раствор электролита	Ионная проводимость	Температура начала кипения около +160...+190 °С

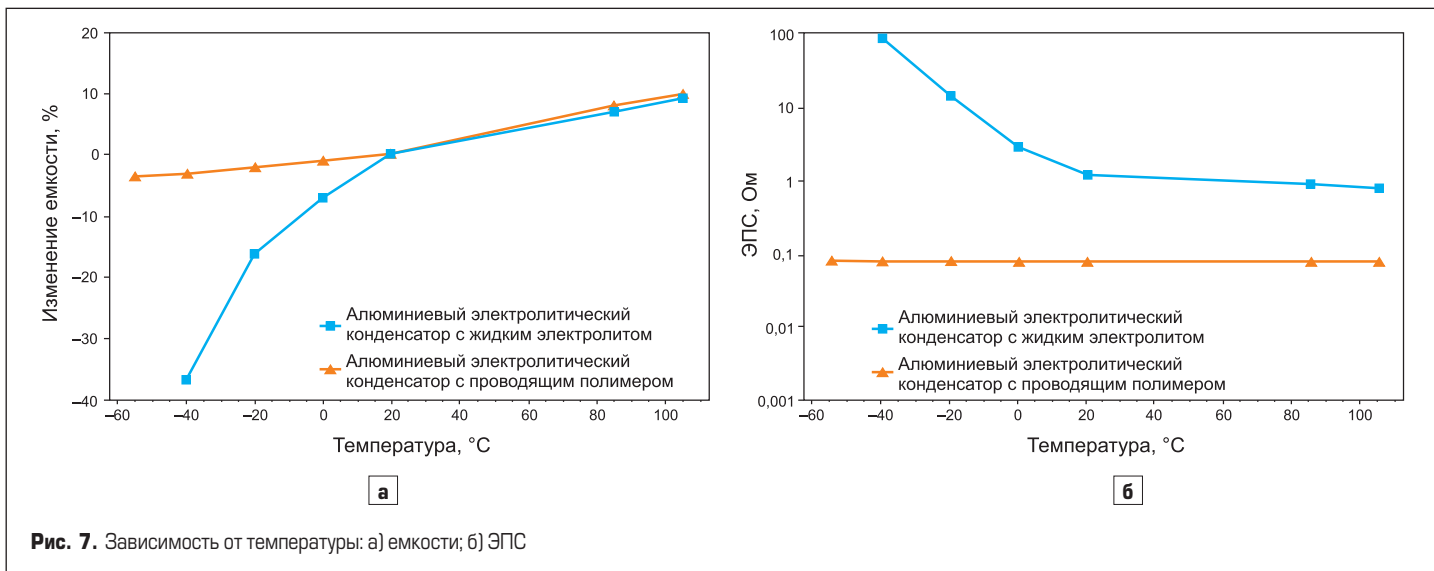


Рис. 7. Зависимость от температуры: а) емкости; б) ЭПС

во всем допустимом температурном диапазоне.

Еще одно положительное свойство рассматриваемых конденсаторов заключается в том, что в случае местного перегрева, связанного с диэлектрическим пробоем оксида алюминия, полимерная пленка снижает свою проводимость в результате высокой температуры и тем самым электрически изолирует дефектный участок. Этот эффект называется «самовосстановление».

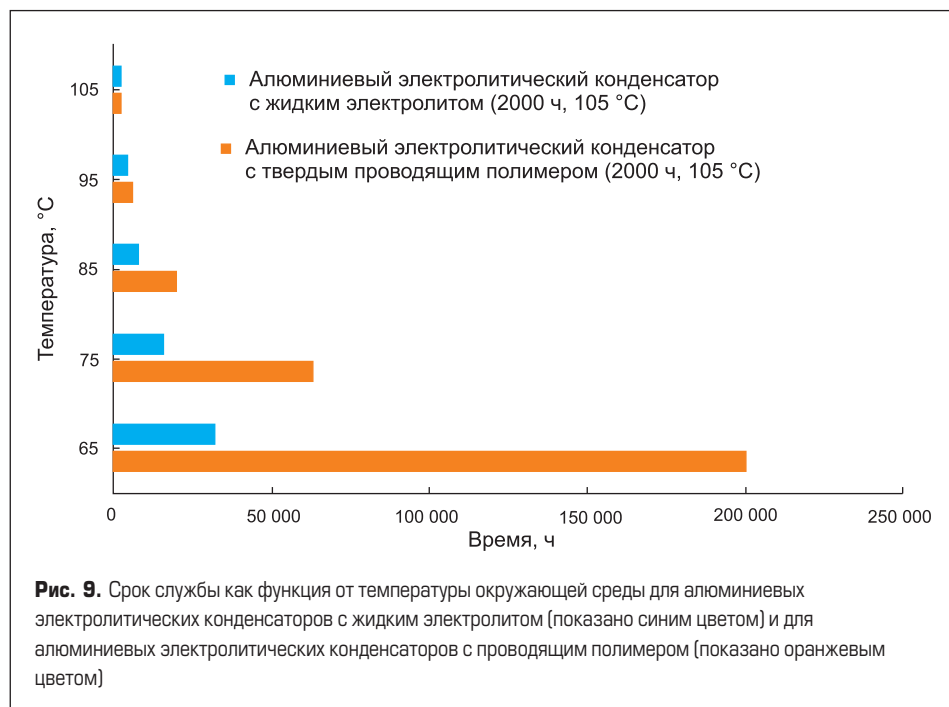
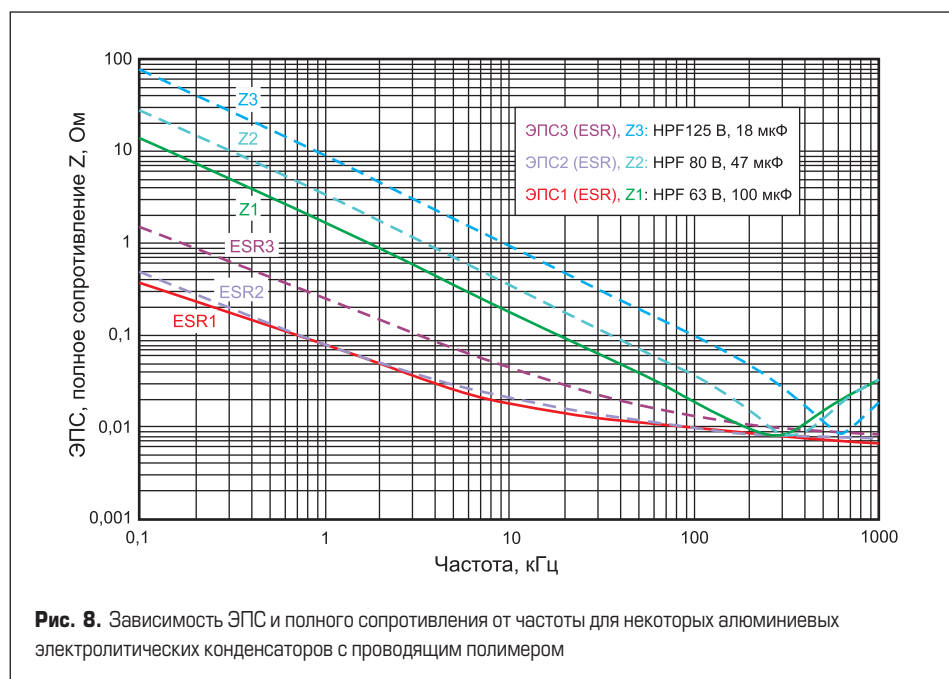
Отсутствие образования газа и «хорошее» поведение при перегрузке без существенного воспламенения или тенденции возникновения пожара дополняют список преимуществ данной технологии конденсаторов, а его частотные характеристики просто уникальны и аналогичны пленочному конденсатору (рис. 8).

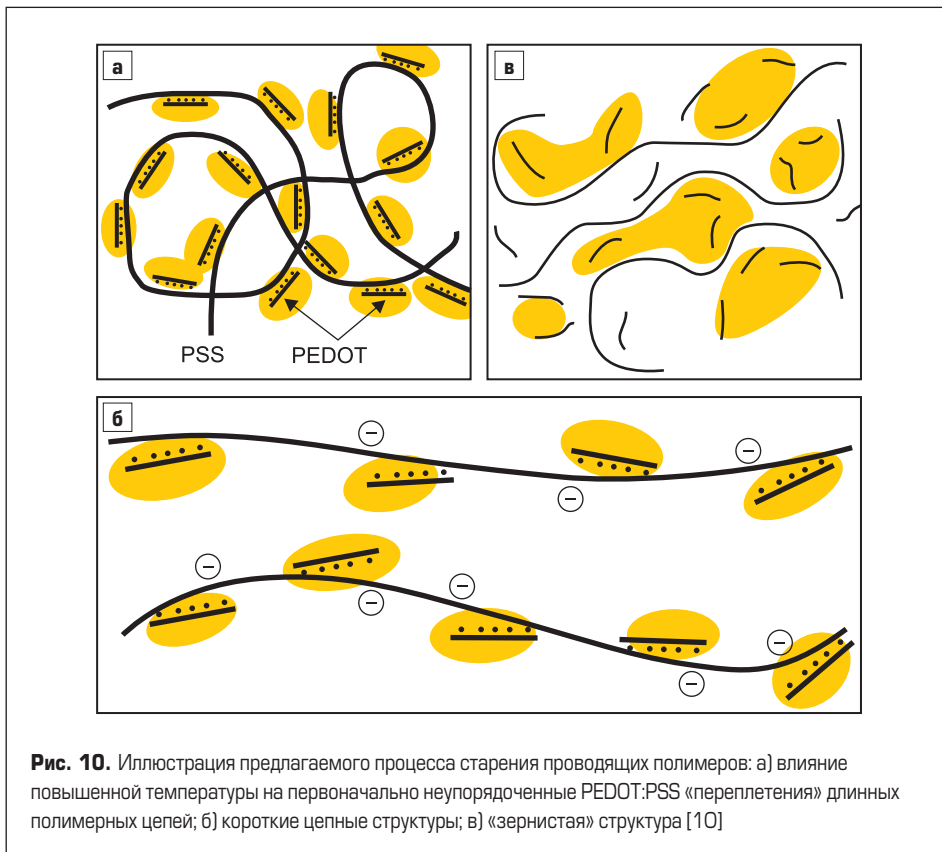
### Срок службы алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

Как показано в таблице 1, твердый полимерный электролит обладает намного большей электропроводностью, чем любой жидкий электролит. Поэтому срок службы полимерных конденсаторов не следует традиционному уравнению Аррениуса: вместо удваивания срока службы при падении температуры на 10 K [1] мы видим десятикратное увеличение срока службы при снижении температуры на 20 K:

$$L = L_0 \times 10^{\frac{T_{cat} - T_a}{20 K}}$$

Основными факторами, влияющими на срок службы  $L$  алюминиевого электролитического конденсатора с проводящим полимером, являются температура окружающей среды  $T_a$  совместно с предельной температурой  $T_{cat}$  и сроком службы  $L_0$  при  $T_{cat}$ . На рис. 9 показан большой срок службы алюминиевого электролитического конденсатора с проводящим полимером при различных значениях температуры окружающей среды в сравнении





**Рис. 10.** Иллюстрация предлагаемого процесса старения проводящих полимеров: а) влияние повышенной температуры на первоначально неупорядоченные PEDOT:PSS «переплетения» длинных полимерных цепей; б) короткие цепные структуры; в) «зернистая» структура [10]

с алюминиевым электролитическим конденсатором с жидким электролитом.

Характер старения электропроводящих полимеров становится и предметом пристального изучения и исследования. С этой целью некоторые группы ученых [8, 10] специально изучали старение на тонких полимерных пленках, поскольку они имеют большое промышленное значение, так как широко используются в дисплеях и панелях солнечных батарей. Считается, что при воздействии высоких температур ионные связи между PEDOT и PSS разрушаются и образуют отдельные проводящие «гранулы» олигомеров PEDOT:PSS — вследствие чего, собственно, и наблюдается уменьшение электрической проводимости.

На рис. 10 проиллюстрирован потенциальный эффект повышенной температуры на первоначально неупорядоченные PEDOT:PSS «переплетения» длинных полимерных цепей (а), которые сначала раскрываются и разбиваются на короткие цепные структуры (б), и до тех пор, пока они окончательно не принимают «зернистую» структуру (в) [10].

### Проблемы стандартизации

Условия для проведения испытаний и измерений электрических параметров электролитических конденсаторов с твердым проводящим полимером указаны в общих технических условиях МЭК 60384-1 (в РФ действует стандарт ГОСТ Р МЭК 60384-1-2003 «Конденсаторы постоянной емкости для электронной аппаратуры. Часть 1. Общие технические условия», ко-

торый представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта МЭК 60384-1 в редакции 1999 года, а также стандарт в виде групповых технических условий IEC 60384-25 (2015) «Конденсаторы постоянной емкости для электронной аппаратуры. Часть 25. Групповые технические условия. Конденсаторы постоянной емкости электролитические алюминиевые» и IEC 60384-26 (2010) «Конденсаторы постоянной емкости для электронной аппаратуры. Часть 26. Групповые технические условия» (оба стандарта прямых аналогов в РФ не имеют, но разрешены к применению).

### Выводы

Конструкция современных электронных устройств требует компактных конденсаторов с очень низкими значениями ЭПС, возможности работы при высоких токах пульсаций и длительного срока службы. Отвечая на требования рынка, компания Jianghai предлагает свои алюминиевые электролитические конденсаторы на основе полимеров с беспрецедентно высокими номинальными напряжениями в диапазоне до 200 В. Использование таких конденсаторов способствует решению насущных задач в самых различных сферах, например, в автомобильной электронике, промышленной автоматике, преобразователях, инверторах, приводах с частотным регулированием, пускорегулирующей аппаратуре для систем светодиодного освещения, блоках питания телекоммуникационных систем и бытовой технике.

Применимость алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим

полимером, как и всех иных компонентов, предназначенных для критически важных приложений, к которым несомненно относятся блоки питания, зависит от конкретного случая и соответствующих требований области применения конечного продукта. Поэтому настоятельно рекомендуется использовать предлагаемую компанией Jianghai Europe Electronic поддержку проектов, что значительно облегчит задачу оптимального выбора электролитических конденсаторов.

### Литература

1. Albertsen A. Lebe lang und in Frieden! Hilfsmittel für eine praxisnahe Elko-Lebensdauerabschätzung // Elektronik Components. 2009.
2. Albertsen A. Auf eine sichere Bank setzen — Zuverlässigkeit von Elektrolytkondensatoren // Elektronik Components. 2010.
3. Albertsen A. Gebührenden Abstand einhalten! Spannungsfestigkeitsbetrachtungen bei Elektrolytkondensatoren // Elektronik Power. 2011.
4. Bayer AG: Baytron P — Tor zu einer neuen Polymer-Generation. Pressemitteilung 16.01.2001.
5. Elschner A., Kirchmeyer St., Lövenich W., Merker U., Reuter K. PEDOT — Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. CRC Press, 2011.
6. Park H., Ko S., Park J., Kim J. Y., Song H. Redox-active charge carriers of conducting polymers as a tuner of conductivity and its potential window // Scientific Reports. 2013. No. 3.
7. Pecher J., Mecking S. Nanoparticles of Conjugated Polymers // Chemical Reviews 2010. No. 10.
8. Stocker T., Kohler A., Moos R. Why Does the Electrical Conductivity in PEDOT:PSS Decrease with PSS Content? A Study Combining Thermoelectric Measurements with Impedance Spectroscopy // Journal of polymer science. Part B. Polymer physics. 2012. No. 50.
9. The Royal Swedish Academy of Sciences: The Nobel Prize in Chemistry, 2000. Conductive Polymers, Advanced Information. Stockholm, 2000.
10. Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E., Paliatas N., Karageorgopoulos D., Petraki F., Kennou S., Choulis S. A. Thermal degradation mechanisms of PEDOT: PSS // Organic Electronics. 2009. No. 10.
11. Yamauchi D. Latest Technological Trends for Conductive Polymer Aluminum Solid Electrolytic Capacitors, Engineering Dept., Nichicon (Fukui) Corp. 07.11.2012.
12. Young J. High Voltage Polymer and Tantalum Capacitors, Industrial Session 1.3 «Advances in Capacitors and Ultracapacitors for Power Electronics. Proceedings of the 2013 Twenty-Eighth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC 2013). Long Beach, California, March 17–21, 2013.