

醣類對鋁質電解電容之電解液性能探討

蔡明瞭 陳昭榮

國立勤益技術學院 化工系

一、摘要

本研究旨在對一低壓鋁質電解電容器電解液之研發，以提昇高性能、高電容、安全、長壽命之鋁質電解電容器。實驗過程中於原電解液(Her-Mei 2000)中添加葡萄糖(Dextrose)、果糖(Fructose)、乳糖(Lactose)和蔗糖(Saccharose)，探討電解液之 pH 值、導電度、火花電壓、低溫穩定性及高溫壽命測試結果，並與廠商提供之電解液做比較。

二、簡介

電容器的種類繁多，較常使用有陶瓷，鈹，鋁質電解，薄膜，雲母等電容器。主要用途，當初以電子產品為主，後來更擴大至汽車、電腦遊戲器等所有產業。電容器是用來儲存電荷的元件，其構造包含兩片金屬板，當作電極，如鋁箔。儲存正電荷之電極稱為陽極，反之稱為陰極。

電容器標稱電容量係指記載於電容器銘板上之電容量而言，在電容器之大量生產線上，在同一批量生產中，無法製造電容量完全相同之電容器。因此，只好把規範代表值標記於銘板上，並容許某種範圍的誤差，容許範圍可能為 0.5%，也可能為-10 ~ +150%等等，悉依規範內容可由相關資料中查得。不過電動機起動用之電容器，通常把銘板上標示之電容器稱為額定電容量[1]。

以直流或交流電容器而言，因鋁箔型電解電容器具備了體積小，且容量大價格低廉的重要優點，故被廣泛的使用於各種電子機器的旁路、耦合迴路、喇叭系統的網路、閃光燈、馬達起動、連續交流等回路，且對其需要日益增加。尤其最近其主要材料的品質提高，製造技術的進步，及完美的品質管理等，不但民生用電器甚至於產業用電器亦可安心使用。

鋁質電解電容器以高純度之鋁金屬為陽極，其表面需經陽極氧化，形成氧化薄膜作為電介質，與其沒有氧化薄膜的陰極鋁質電極間夾入電解紙，將其捲繞，含浸於電解液中，使電解液密接於氧化薄膜以構成有極性之電容器，稱之為鋁電解電容器。

電解電容器有下列各特徵：[1]

1. 金屬氧化膜當絕緣體（介質），具閾作用為有極性。
2. 氧化膜厚度很薄，介電率高，故單位體積電容量大。
3. 導電用電解質具有化成性，具氧化膜修復能力。
4. 氧化膜厚度與化成電壓成比例，但厚度有限度。
5. 化成電壓以上電壓印加，洩漏電流急增。故一般工作電壓微小於可耐電壓。
6. 要使氧化膜完全絕緣困難，洩漏電流較大。
7. 導電用電解質串聯電阻大，損失高。

8. 導電用電解液之黏度與電導度受溫度之影響大，靜電容量損失、洩漏電流較差，因而使用溫度範圍受到限制。

9. 導電用電解液對氧化膜有劣化溶解的傾向，故長期無負荷放置時，其特性會稍有變化。然而鋁質電解電容器在實際運用於具電路功能的線路時，尚存在一些有待解決的問題列舉如下：

下：

1. 洩漏電流較大。
2. 損失較大。
3. 靜電容量容許差大。
4. 溫度特性差。
5. 逆耐電壓低。
6. 額定電壓以上的電壓受到限制。
7. 周圍溫度(即電容器的溫度)每上升 10 ，則其壽命就以近似減半的法則縮短。

要克服上述的問題，必須要進行電容器的選擇與電路設計的改良，及新型電解液之開發，其中最重要的為電解液性能的提升。

電解液部份，一般而言，低壓與中高壓所選用的電解液不大相同，在中高壓部分，通常水分較少黏度大電阻係數也高，常使用 1,4- 丁內酯系列，另一方面，因為低壓電極之單位面積電容量甚高，所以電解液之電阻係數必須很低才不會造成太大的損失，常使用乙二醇當作溶劑 [5,6]。

電解液的組成將直接影響鋁質電解電容器的特性，如：壽命、電容量安定性、產品體積大小及速度快慢。本研究針對上述之缺點作進一步的電解液改良，提高電解液性能。

三、實驗

3-1 藥品

本研究系統所使用之藥品出廠公司及其規格如下：

藥品	廠商	純度
葡萄糖	WAKO	試藥級
乙二醇	J.T.Baker	100.0 %
緩衝溶液	JANSSEN	Buffer solution pH4 Buffer solution pH7
蒸餾水		Distillated from Milli Q
HER MEI-2000		合美電機(股)
鋁片(陽極經過化成處理)		合美電機(股)
IKA-2000 電解液		合美電機(股)
Lactose	KANTO CHEMICAL CO., ENC.	試藥級
Fructose	EXTRA PURE REAGENT	試藥級
Saccharose	和光純藥	試藥級

3-2 儀器設備：

本研究系統所使用之儀器出廠公司及其規格如下：

儀器名稱	出廠公司及型號
酸鹼度計	SUNTEX SP-701
直流電源供應器	Chroma 6208K-500
導電度計	METTLER TOLEDO MC126
直流電源供應器	宥翔科技有限公司
精密熱風循環烘箱	YH-605TW
離合器封口機	清億機械有限公司
漏電電流表	ZENTECH CLC-203
小型真空含浸桶	BH0005
磁石加熱攪拌器	HOT STIRRER
數位式電子天秤	Precisa 125A
掌上型寬頻 LCR 測試電錶	MOTECH MT4080A
蒸餾水製造機	皇佳實業有限公司
冷凍循環水槽	WISDOM LC-06
冷凍庫	一般-4 冰箱

3-3 實驗步驟：

一、電解液之製作[3]

1. 於 HER MEI-2000 原電解液中加入待測試的物質。
2. 混合均勻且自室溫加熱至 85 後自然冷卻至室溫。
3. 再測配製電解液之 pH 值、火花電壓及導電度。

二、電容器之製作

1. 將 20 顆素子放入小燒杯中，置於烘箱中(105)烘乾 30 分鐘以上以去除水份。
2. 將配製好之電解液倒入小燒杯中電解液需高於素子。
3. 真空含浸 40 分鐘以上。
4. 組立封裝。
5. 以自來水加以清洗。
6. 置入 105 之烘箱中充電 40 分鐘。
7. 取出於常溫條件下冷卻 1 小時半。
8. 測定樣品之 Cap、DF 及 LC 值。
9. 繼續作壽命測試，取 10 顆樣品於 105 下進行高溫負荷試驗，另外取 10 顆於 105 高溫下進行放置測試。
10. 每 250 小時，將高溫放置之電容器拿出，於常溫下冷卻 1 小時半後，測其 Cap、DF 及 LC 之值。
11. 每 500 小時將高溫負荷之電容器拿出，於常溫下冷卻 1 小時半後，再測其 Cap、DF 及 LC 之值。持續第 10、11 步驟直到壽命測試中的電容器爆開為止。

四、結果與討論

4--I 醣類組成對電解液性能之影響

4 -I-I. 醣含量對導電度之影響

各種糖類之組成對電解液導電度的影響結果如 Fig.1 所示。由實驗結果證實，在原電解液中加入葡萄糖、果糖、乳糖、及蔗糖時，溶液之導電度皆隨糖類濃度之增加呈線性下降。以乳糖為例，當乳糖含量由 1.37 增加到 12.33 % 時，溶液之導電度由 31.00 下降至 13.30mS/cm，而且由實驗證實電解液中添加不同種類的糖，其電解液之導電度差異不大。推測導電度隨糖含量之增加而減少的原因，可能是由於單糖如葡萄糖、果糖及乳糖或雙糖如蔗糖等，在水溶液中無法解離，故電解液中隨糖類含量之增加電解液之電阻亦增大所致。

4 -I-II. 糖含量對火花電壓之影響

各種糖類組成對電解液火花電壓之影響如 Fig. 2 所示，在原電解液中乳糖含量由 1.37 增加至 5.50%時，電解液之火花電壓由 50 增加至 130V，當乳糖含量持續增加時電解液之火花電壓則維持接近於 130V 左右。這代表著鋁金屬表面之氧化膜穩定性隨著乳糖含量增加而增加，當乳糖組成高於 5.50%時，氧化膜原皮與組態則不再變化。相同的葡萄糖、果糖、蔗糖皆得到相同之趨勢，其中與乳糖比較較不同的是，添加其他糖類氧化膜的生成速率快慢，至於添加不同糖類，對電解液之最終火花電壓之影響不大。

由文獻中知道葡萄糖具有抑制水的電解反應產生[4]，抑制氫氣之生成並且具有能保護氧化鋁膜層，其他種糖類亦具相同功能。本研究中亦證實了糖類的添加，可促進氧化膜的成長。

4 -I-III. 糖含量對電解液 pH 值之影響

Fig.3 顯示各種糖類對電解液 pH 的關係，結果顯示電解液中添加同一種糖類，但改變其含量時，對 pH 值之影響不大。然而；在原電解液中添加不同種類的糖類時，其 pH 值稍受影響，其中以添加果糖時 pH 值最低約維持在 6.60~6.22 之間。整體而言，以添加蔗糖時，電解液的 pH 值最高，維持在 6.89~6.86 之間，而添加葡萄糖及乳糖時電解液之 pH 值則介於兩者之間。

在原電解液中加入糖類由於糖類與溶劑分子間存在著氫鍵的穩定關係，糖分子無法解離出氫離子故整個電解液之 pH 值變化不大。

4 -II 醣類組成對電容器壽命之影響

4 -II-I 電容器高溫放置之壽命測試

Fig. 4 顯示將電解液組裝後於 105 高溫放置時，電容器之電容量與時間的關係，實驗結果證實於高溫放置時，電解液中添加乳糖及蔗糖壽命少於 250 小時。但其添加葡萄糖於電解液中，發現電容器在高溫放置時最為安定。無論是 Dextrose 58 % 或 Dextrose 55 % 其高溫放置壽命皆大於 500 小時，但同時亦造成電容器之電容量由 1.400 下降至 1.180 μ F，其下降率僅 15.7 %。

同樣的在 DF 值之變化上，以葡萄糖之變化最小，當高溫放置的時間由 0 增加至 500 小時時，葡萄糖電解液之電容器 DF 值由 6.00 增加至 8.50 左右，其變化率約 25 %，如 Fig. 5 所示。

在 LC 之測試上與時間關係得到一極大值，當電解液中含有葡萄糖時，漏電流在 250 小時有

一極大值為 $1555 \mu A$ 此結果證實在高溫放置時間大於 250 小時時為最嚴重,然而隨著高溫放置時間大於 250 小時氧化鋁膜又自然的修復。由於文獻中記載著葡萄糖對於氧化鋁有保護作用[4], 在 105 下可能葡萄糖產生部分氧化成酸,此酸再與 ROH 進行酯化所致,由於可逆的結果又使得葡萄糖濃度變化, LC 值又回覆到原先狀態。

4 -II-III 電容器高溫負荷之壽命測試

電容器高溫負荷壽命測試結果如 Fig.7-9 所示,在高溫 105 及定電壓 11.5V 負荷下電容器中含不同種類糖之壽命測試結果證實蔗糖、乳糖在高溫負荷下,壽命測試時間皆小於 250 小時,但其中添加葡萄糖之負荷壽命測試最為安定,皆高於 750 小時。

在負荷壽命測試中,電解液 Dextrose 58 % 和 Dextrose 55 % 其電容量與時間的關係如 Fig. 7 所示,在負荷 750 小時時電容量由 $1.380 \mu F$ 下降至 $1.20 \mu F$,其變化率維持為 13 %。

Fig. 8 顯示出 DF 與負荷時間的關係,由結果發現添加乳糖之電解液 DF 初始值最大為 9.32,其他糖類較低約 5.70~6.60 之間,隨著負荷時間由一開始持續至 750 小時, Dextrose 58 % 之 DF 值由 6.30 增加至 9.15 左右。

LC 值在壽命測試上仍以 Dextrose 58 % 之電解液最好,負荷時間持續 750 小時時, LC 值由 $36.0 \mu A$ 下降至 $12.0 \mu A$ 左右,如 Fig. 9 所示。

4 -III 研發電解液與廠商提供電解液之比較

Table1~3 表示研發電解液與廠商提供電解液導電度、火花電壓、pH 值、低溫穩定性、高溫放置、高溫負荷、Cp、DF 及 LC 之比較,實驗結果發現在高溫放置時研發之電容於 750 小時時產生爆裂現象,如 Table2. 所示,至於在高溫負荷測試中研發之電解液與廠商提供電解液則不分軒輊,仍然非常安定,如 Table3. 所示,而且隨著負荷時間的增加其 Cp、DF 及 LC 值越趨相近。

五、結論

本研究在原電解液 (Her-Mei 2000) 中添加葡萄糖、果糖、乳糖和蔗糖,順利的完成測試與組裝並持續研發中。在實驗過程中發現電解液之導電度隨著各種不同種類糖含量增加而下降,pH 值則不受糖濃度影響但受到不同糖種類之影響,其中以添加果糖時最低,蔗糖最高,糖類添加有助於電解液火花電壓的提昇,但添加乳糖高於 5.50 % 時火花電壓則趨於平穩,添加葡萄糖時則要高於 8 % 火花電壓才趨於定值約 130V 左右。

在壽命測試上無論放置或負荷時,電解液中添加乳糖、果糖、蔗糖時電容器壽命皆小於 250 小時,選用 Dextrose 58 % 電解液時高溫放置壽命小於 750 小時高溫負荷時壽命大於 750 小時。

致謝

本研究感謝合美電機股份有限公司與國立勤益技術學院暨創新育成中心的大力支持在此一並致謝。

參考文獻

- [1] 經濟部中小企業處委託臺灣電子檢驗中心編寫，電解電容器生產技術、品質特性與故障分析手冊，民國 78 年。
- [2] 永田伊左也原著，陳永濱譯，鋁箔乾式電解電容器，1985。
- [3] 合美電機股份有限公司，教育訓練手冊。
- [4] Nagai Ryutaro, “ Electrolytic Capacitor Solution for Hydrogen Generation ”, **JP 06124852** (1994).
- [5] Dapo; Roland F., **US 4408258, 1983**.
- [6] Komatsu; Akihiko and Ogawara; Tetsushi, **US 6288889, 2001**.

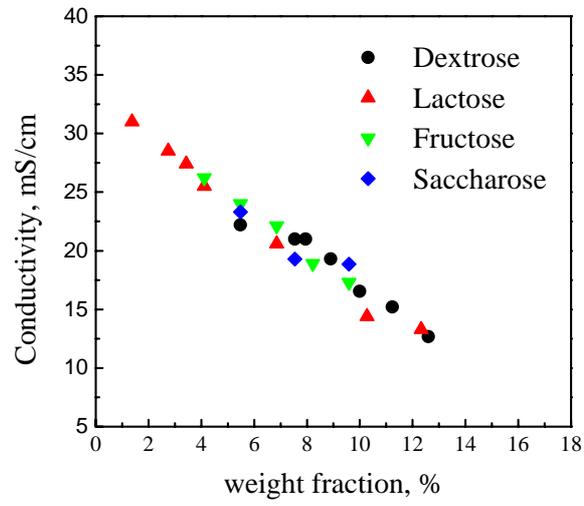


Fig. 1 導電度與醣含量關係

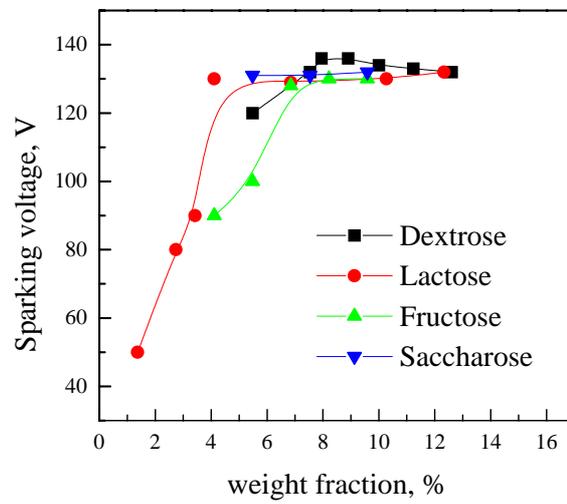


Fig. 2 火花電壓與醣含量關係

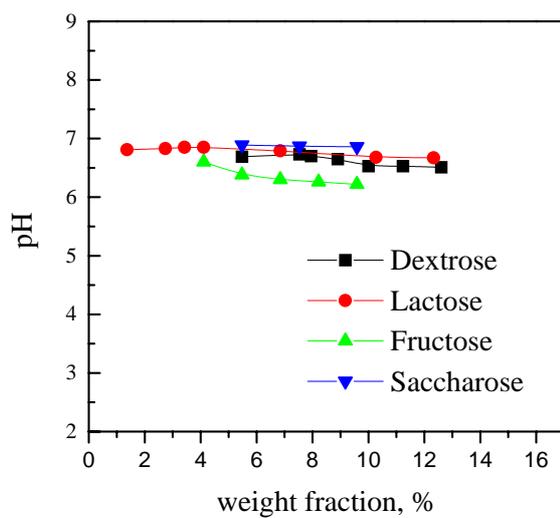


Fig. 3 pH 值與醣含量關係

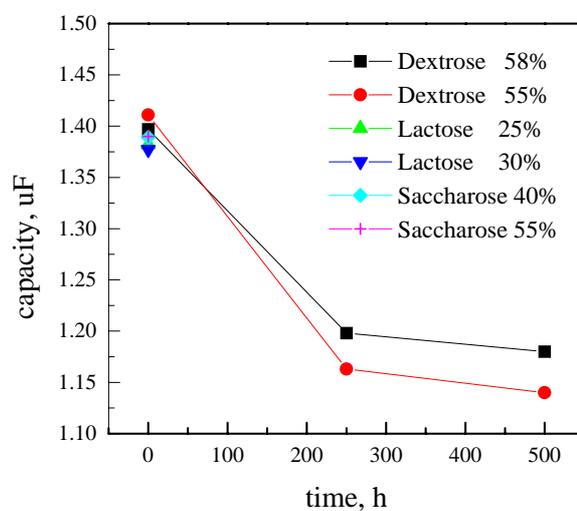


Fig. 4 電容量與放置時間關係

溫度 105 Dextrose 58% 為商業代號(以下類推)

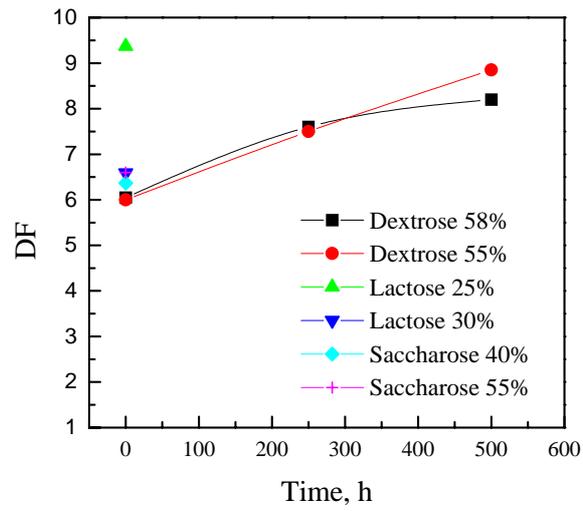


Fig. 5 DF 與放置時間關係

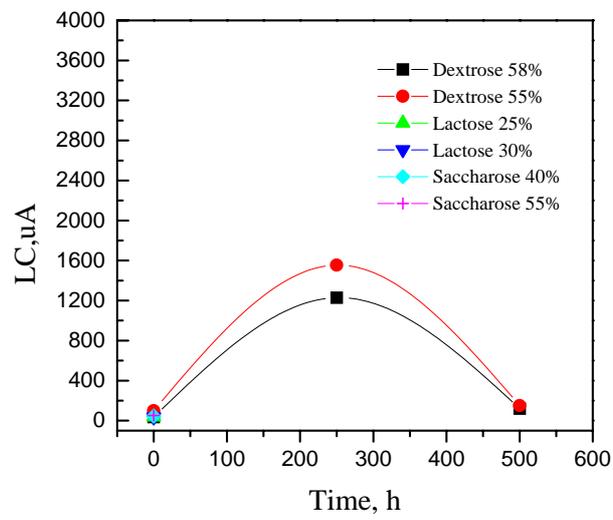


Fig. 6 LC 與放置時間關係

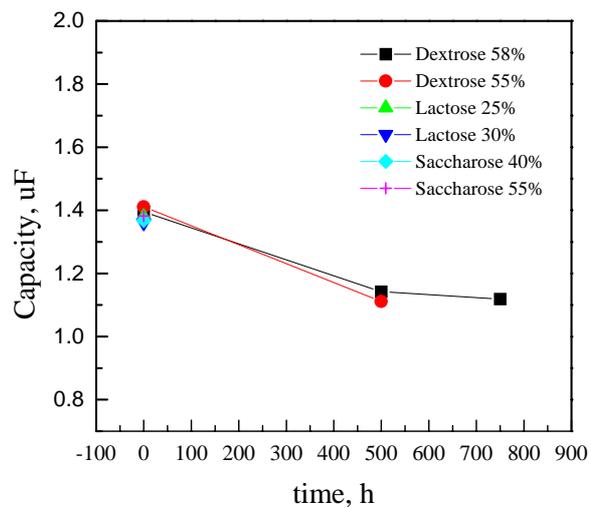


Fig.7 電容量與負荷時間關係

電壓：11.5V 溫度 105

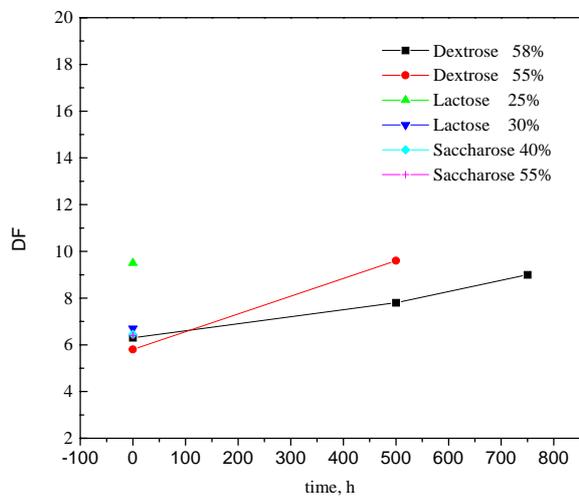


Fig. 8 DF 與負荷時間關係

電壓：11.5V 溫度 105

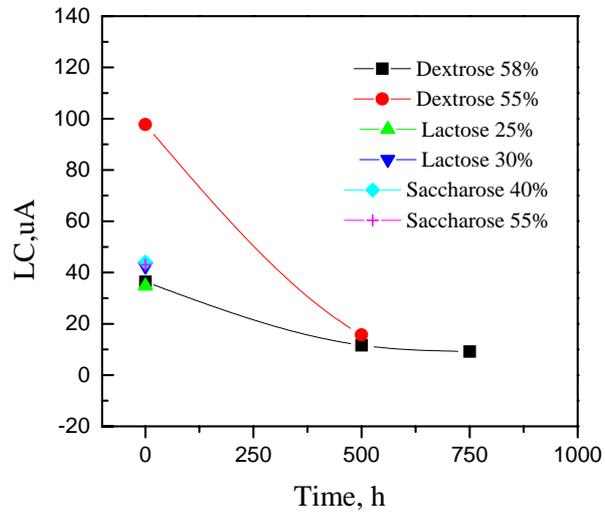


Fig. 9 LC 與負荷時間關係

電壓 : 11.5V 溫度 105

Table 1. 廠商提供與研發之電解液比較表

	導電度 (mS/cm)	火花電壓 (V)	pH	低溫穩定 269 K
廠商提供	23.2	136 V	6.57	良好
研 發	21.0	136 V	6.70	良好

Table 2. 廠商提供與研發電解液之高溫放置比較表

Time (hr)	Cp (μ F)		DF		LC (μ A)	
	A	B	A	B	A	B
0	1.428	1.395	5.37	6.05	8.98	35.5
250	1.271	1.198	6.25	7.6	114	1229
500	1.256	1.162	6.31	8.2	30	131
750	1.250	====	6.18	====	31.9	====

A : 廠商提供電解液 B : 研發電解液

Table 3. 廠商提供與研發電解液之高溫負荷比較表

Time (hr)	Cp (μ F)		DF		LC (μ A)	
	A	B	A	B	A	B
0	1.426	1.395	5.42	6.34	8.92	36.4
500	1.322	1.142	6.00	7.9	8.40	11.6
750	1.264	1.119	6.58	9.2	8.25	9.2

A : 廠商提供電解液 B : 研發電解液