

钽电容器用钽壳内壁 RuO_2 薄膜电极的表征及电化学性能

甘卫平, 刘继宇, 刘 泓, 李 祥, 马贺然

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用涂覆热分解氯化钌的方法, 在金属钽壳内壁表面形成二氧化钌薄膜涂层, 作为钽电容器的负极材料, 可以提高全钽电容器的寿命及可靠性. 采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对二氧化钌薄膜的表面形貌和结构进行表征. 采用循环伏安、恒流充放电和电化学阻抗谱等测试手段来表征二氧化钌薄膜电极的电化学性能. 研究结果表明, 热处理温度为 280°C 时制备的二氧化钌薄膜呈无定形的非晶态, 薄膜电极具有 212F/g 的电容量, 电化学性能良好. 组装成 ST3 型 $60\text{V}330\mu\text{F}$ 全钽电容器, 经过赋能、电老化后容量约为 $345\mu\text{F}$, 等效串联电阻小于 1Ω , 漏电流小于 $10\mu\text{A}$.

关 键 词: 钽电容器; 二氧化钌; 薄膜电极

中图分类号: TM53

文献标识码: A

Characterization and Electrochemical Properties of RuO_2 Film Electrode on the Inner-wall of Tantalum Shell for Capacitor

GAN Wei-Ping, LIU Ji-Yu, LIU Hong, LI Xiang, MA He-Ran

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using the methods of coated and thermal decomposed ruthenium chloride, the RuO_2 thin film was synthesized on the inner-wall surface of tantalum shell. Its morphology and structure were characterized by scanning electron microscope and X-ray diffraction. The electrochemical performances of the RuO_2 thin film electrode were tested by cyclic voltammetry, galvanostatic charging/discharging and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the RuO_2 thin film calcinated at 280°C has amorphous structure and the specific capacitance of the electrode is 212F/g (in $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ electrolyte) with good electrochemical performance. When the films are assembled into ST3 type $60\text{ V } 330\mu\text{F}$ tantalum capacitors, the capacitance can still maintain $345\mu\text{F}$ after celaring and electrical aging. The equivalent series resistance (ESR) is less than 1Ω and the leakage current is less than $10\mu\text{A}$.

Key words: tantalum capacitors; ruthenium dioxide (RuO_2); thin film electrode

近年来, 随着电子元器件的发展日趋小型化、高功能化, 小型大容量钽电容器的需求日益扩大, 被广泛用于 IT 行业、移动通信、汽车电子、仪器仪表等领域, 尤其是航空航天、武器装备中必不可少的电容元件^[1-3]. 钽电容器也称为钽电解电容器, 是以钽金属粉末烧结体为阳极, 经电化学氧化在钽金属上生成 Ta_2O_5 介质氧化膜而制成的. 常规的钽电容器存在容量不够、耐反压能力差、可靠性不高、易失效等不足^[4], 目前采用的解决方法主要有增加阴极的

表面积^[5-6]、改善密封条件^[7-8]、采用新老化方法^[9]等.

传统的银外壳钽电解电容器, 通过与电解质接触的银外壳来引出钽电解电容器的阴极, 在工作过程中, 电解质溶液和银阴极表面存在双电层结构, 在引出阴极上存在阴极电容量. 采用化学或者电化学腐蚀, 在银外壳内壁沉积上一层海绵状的铂黑、钯黑之类的贵金属, 通过增大阴极的有效表面积, 增加阴极电容量来提高电容器的总电容量^[6].

由于全钽电容器的阴极由钽金属制成, 钽在空

收稿日期: 2009-12-17, 收到修改稿日期: 2010-03-21

基金项目: 国家 863 高技术项目(2007AA03Z240)

作者简介: 甘卫平(1955-), 男, 教授. E-mail: gwp@mail.csu.edu.cn

气中易被氧化,因此,不能用处理银阴极的方法来处理钽阴极^[10]。目前国外军品钽电容器已采用在钽壳内壁表面制备氧化钽薄膜涂层,作用类似于银外壳内壁的铂黑、钯黑层,通过增大阴极的表面积,从而提高钽电容器的容量和可靠性。由氧化钽薄膜形成负极,器件电容主要是由该保持在低电位上的导电薄膜形成的^[11]。在工作过程中,在氧化钽薄膜和电解质之间形成电化学电容器,具有常规钽电容器所不能比拟的贮能能力^[12]。但是国内外尚无关于钽电容器钽壳内壁氧化钽薄膜的文献报道。

结合实际应用需要,本工作通过涂敷热分解 RuCl₃ 的有机溶液,在钽壳内表面生成氧化钽薄膜,作为电容器的负极材料。

1 试验

1.1 钽壳预处理

本实验所用钽壳尺寸规格为 $\phi 10\text{mm} \times 28\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 。首先用吊磨机对钽壳内壁进行打磨粗化处理,再用 800# 金相砂纸打磨抛光后,用丙酮和碱液(磷酸钠+氢氧化钠+硅酸钠+碳酸钠; 70~80℃)反复进行化学除油,然后在 20mL 浓度为 40% 的氢氟酸、10mL 浓度为 1.4g/mL 的硝酸和 15mL 浓度为 1.84g/mL 硫酸组成的混合酸中热洗 1min,最后以去离子水清洗、干燥后备用。

1.2 氧化钽薄膜的制备

首先称取 1.6g 的 RuCl₃·xH₂O,将其完全溶于异丙醇溶液中形成 0.1mol/L 的溶液,并搅拌均匀,静置 24h 待用。将上述有机溶液均匀地刷涂在经过预先处理的钽壳内表面,然后在温度为 150℃ 的烘箱中烘干,再置于 400℃ 的电阻炉中烧结 12min,取出冷却至室温,接着重复涂刷、干燥、氧化、冷却,反复 4~6 次,最后在 280℃ 下热处理 3h,自然冷却至室温。

1.3 氧化钽薄膜的形貌和 XRD 分析

用 FEI-Sirion200 扫描电子显微镜观察氧化钽薄膜的表面形貌,采用日本 D-MAX2500 型 X 射线衍射仪对薄膜样品进行物相与结构分析。

1.4 氧化钽薄膜电极的电化学性能测试

将制备的钽内壳氧化钽薄膜电极剖开、展平成面积一定的小块样品进行电化学性能测试。本实验使用的实验设备主要是 CHI660B 电化学工作站,实验温度为室温。

实验采用三电极系统,用铂片电极作为辅助电极,硫酸亚汞电极作为参比电极,钽内壳氧化钽薄膜作为工作电极,电解液为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶

液。在 -0.6~+0.6V 电位范围内对工作电极进行循环伏安测试并根据伏安曲线的积分面积比较电极活性物质的比电容量。在 0~100kHz 频率范围内对工作电极进行交流阻抗特性测试。

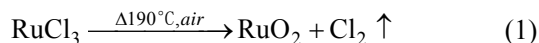
1.5 全钽电容器性能测试

采用钽内壳氧化钽薄膜电极作为全钽电容器的负极材料,多孔烧结钽芯作为阳极,组装成 ST3 型 60V, 330μF 全钽电容器,经过封装、检验、老炼、电老化后进行性能测试。电容器容量、损耗、等效串联电阻(ESR)的测试频率为 100Hz;漏电流是施加额定电压充电 1min 的读数。组装和检测过程由用户单位完成。

2 结果及讨论

2.1 RuO₂ 薄膜的形貌

氯化钽在空气中加热分解会发生如下反应^[13]:



经过热处理后,在钽基体上形成一层均匀、致密、附着力良好的黑灰色氧化钽薄膜。

图 1 是氧化钽薄膜表面形貌的扫描电镜照片。从图中可以看出, RuO₂ 薄膜的显微形貌为龟裂结构,表面出现了热分解氧化物的典型形貌,这使得电极具有较大的活性表面,其真实活性表面积远大于几何表面积,从而提高了电极的电催化活性。张招贤等^[14]对涂覆量与裂缝之间的关系进行过研究,对于相同浓度的涂液,当涂覆次数增加时,涂层裂缝状况明显得到了改善。结合前期研究工作,选定涂覆次数 4~6 次比较合适,此时薄膜电极具有较大的活性表面积,比容量最高,综合性能最优。

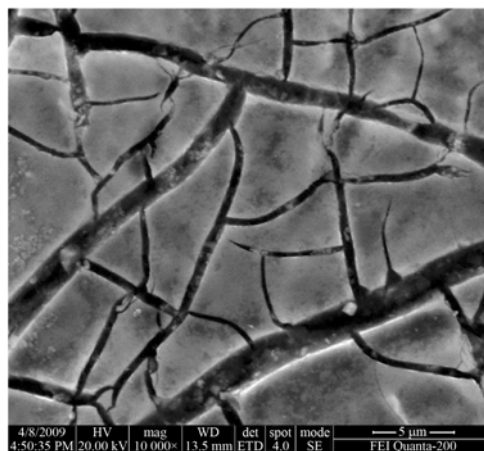


图 1 RuO₂ 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of RuO₂ film

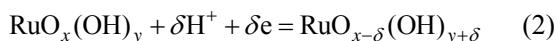
2.2 二氧化钌薄膜的 XRD 分析

图 2 为 280℃ 热处理后的二氧化钌薄膜电极的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 与晶态 RuO_2 对应的衍射峰没有出现, 只出现了基体金属钽的强而窄的衍射峰, 这说明在 280℃ 煅烧温度下获得的 RuO_2 呈无定形结构.

Zheng 等^[15]研究表明, RuO_2 的比电容与晶体结构有很大的关系. 无定形结构的 RuO_2 比晶态 RuO_2 具有更高的电容量, 因此更适用于电化学电容器材料. 质子可以很容易地进入无定形 RuO_2 的体相中, 而不能进入其结晶相中. 热化学分解氯化钌形成晶态 RuO_2 的最低转变温度开始于 325℃^[16]. 为了获得无定形、高比容的 RuO_2 电极材料, 结合前期工作^[17], 实验选定热处理温度为 280℃.

2.3 二氧化钌薄膜电极的循环伏安特性

伏安曲线的形状和电量是体现电极电化学性质的有效指标^[18]. 氧化钌的赝电容是由于其在界面各种价态的钌发生氧化还原反应而产生的. 在 H_2SO_4 电解质溶液中, 钌价态变化包括 Ru(III)/Ru(II) , Ru(IV)/Ru(III) 和 Ru(VI)/Ru(IV) , 发生的氧化还原反应可表示为^[19]:



式中: $\text{RuO}_x(\text{OH})_y$ 和 $\text{RuO}_{x-\delta}(\text{OH})_{y+\delta}$ 分别表示界面处的高价态和低价态的氧化钌. 上述法拉第反应还伴随着质子“嵌脱”吸附或欠电势沉积, 使析氢反应得到抑制, 有利于扩宽电极电位窗口.

图 3 为 RuO_2 薄膜电极的循环伏安曲线, 从图中可以看出, 该电极法拉第氧化还原反应高度可逆, 具有明显的电容特性. 在 -200~200mV 电位范围内存在一对氧化还原峰, 这是由 $\text{Ru(IV)/Ru(III)/Ru(II)}$

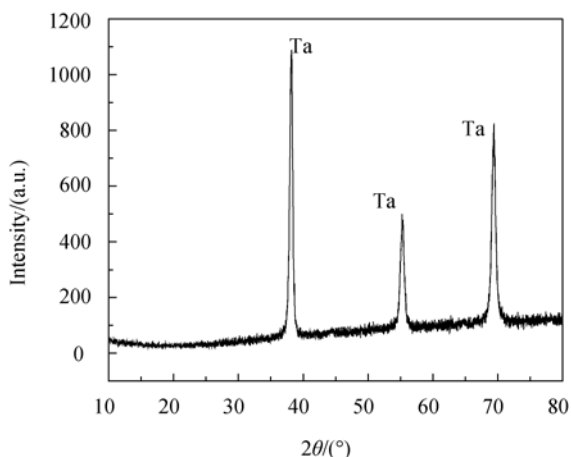


图 2 二氧化钌薄膜电极的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern for RuO_2 film electrode

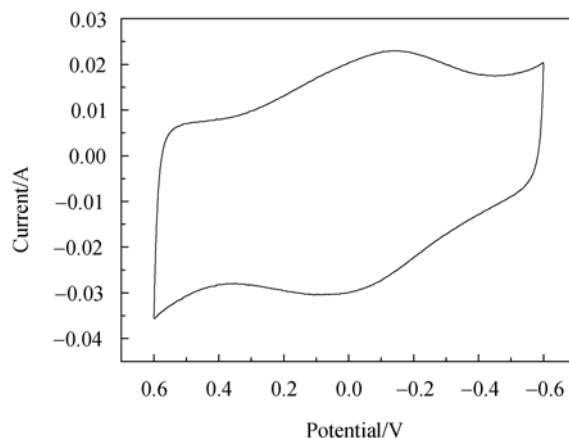


图 3 RuO_2 薄膜电极的循环伏安曲线
Fig. 3 Cycle voltammogram of RuO_2 film electrode
Scan rate: 20mV/s

之间发生的氧化还原反应所形成的, 且氧化还原电流较大. 这说明该电极的电容主要是基于法拉第氧化还原反应的准电容机制, 该机制利用发生在电极表面的二维或准二维法拉第反应存储电荷. 从曲线的两端可以看出, 当电压扫描方向改变时, RuO_2 薄膜电极的响应电流几乎瞬间反向, 曲线两端几乎呈垂直状, 说明电极的内阻较小, 也说明电极充放电过程的动力学具有较好的可逆性. 对伏安曲线进行积分后可以精确计算电极材料的比容量, RuO_2 薄膜电极的比容量为 212F/g.

2.4 二氧化钌薄膜电极的充放电特性

恒电流充放电法是研究电极材料和电容器的电化学性能常用的一种方法. 该方法使处于特定充/放电状态下的被测电极或电容器在恒电流条件下进行充放电, 同时考察其电位随时间的变化, 从而得到特定电流下电极材料及电容器的比电容值以及电容器的多次循环性能等信息.

图 4 为 RuO_2 薄膜电极在电流为 20mA 下的恒流充放电曲线. 从图中可以看出, 曲线呈现良好的线性关系, 具有典型的电容器特性, 并且多次循环表现出很好的重现性. 由放电阶段曲线, 根据公式

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3)$$

可以计算出单电极的比容量约为 215F/g.

式中: C 为单电极比电容, F/g; I 为充放电恒电流, A; ΔV 为电位变化, V; Δt 为恒电流充(放)电时间, s; m 为单电极质量, g.

2.5 二氧化钌薄膜的电化学阻抗特性

交流阻抗是衡量电容器电化学性能的重要指标, 可以根据阻抗谱图分析电容器电极过程从而评价其

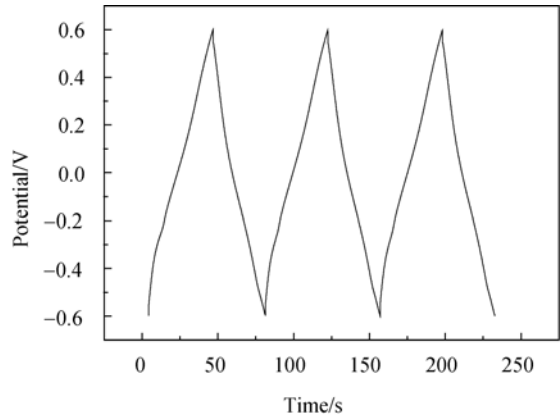


图 4 二氧化钌薄膜电极的恒流充放电曲线
Fig. 4 Charge-discharge curve of RuO₂ film electrode

性能.

图 5 是电极的阻抗特性曲线, 曲线可以分为高频区和低频区两部分. 高频区的半圆代表了与多孔电极活性物质表面性能有关的感应电荷转移阻抗, 低频区与横轴成 45°角的直线部分表明了 Warburg 阻抗的存在^[20], 这是多孔电极阻抗曲线的典型特征. 曲线与横轴的交点数值代表电极材料的内电阻. 从图中可以看出, RuO₂ 电极的内阻仅为 1.33Ω, 说明该电极的导电性良好, 具有优异的电容器性能.

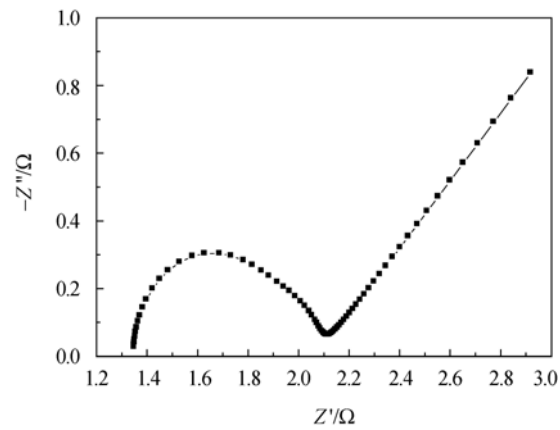


图 5 二氧化钌薄膜电极的阻抗曲线
Fig. 5 Impedance characteristic of RuO₂ film electrode

2.6 全钽电容器性能检测

全钽电容器组装过程中需要经过多次性能测试, 以保证最终生产出来的产品满足使用要求. 全钽电容器性能检测主要包括赋能测试; 封装过程的检测, 封装首检和封装后检验, 检测其容量大小和损耗率; 老炼、电化学老化后检验, 检测其容量衰减情况、损耗、ESR 和漏电流指标. 实验组装了 3 只 ST3 型 60V330μF 全钽电容器, 表 1 列出了其各阶段的性能测试数据.

从表 1 可以看出, 经过赋能后, 电容器容量达到 350μF 左右, 损耗较小, 漏电流小于 10μA. 经过封装、老炼、电老化后进行检验, 电容器容量出现一定程度的下降. 其中 1#衰减最大, 3 只电容器损耗从赋能阶段的 9%左右衰减到 30%, 漏电流相比赋能阶段有了明显的降低. 3 只电容器的等效串联电阻 ESR 均小于 1Ω, 在 0.9Ω 附近, 差别不大, 说明钽电容器的 ESR 在长时间高温的老化过程中, 随温度变化很小, 可以在很宽的温度范围内工作. 电容器指标均满足标准要求的 ESR≤1.1Ω, 漏电流≤13μA.

3 结论

通过热化学分解法, 先将氯化钌的有机溶液涂覆在钽壳内表面, 然后进行热处理, 在钽基体上形成一层均匀、致密、附着力良好的黑灰色二氧化钌薄膜. 对其进行电化学性能表征, 得到以下结论:

- 1)采用涂覆热分解法制备的 RuO₂ 薄膜电极呈无定形的非晶态, 有利于质子在材料体相内的嵌入和脱出, 使材料具有较高的比容量.
- 2)RuO₂ 薄膜电极比容量达到 212F/g, 内电阻为 1.33Ω, 具有优良的电化学性能.
- 3)以钽基 RuO₂ 薄膜电极作为负极, 组装 ST3 型 60V、330μF 全钽电容器, 容量达到 350μF 左右, 经过长时间高温的老化测试后, 容量衰减较小, 漏电流和 ESR 均满足标准要求.

表 1 全钽电容器性能测试数据
Table 1 Performance test datas of tantalum capacitors

Sample	Clearing			Electrical aging			
	Capacitance/μF	Loss/%	Leakage current/μA	Capacitance/μF	Loss/%	Leakage current/μA	ESR/Ω
1#	349	8.6	6.9	334	32	6.1	0.9
2#	356	9.2	9.0	345	25	5.2	0.8
3#	353	8.9	7.5	348	35	6.5	1.0

参考文献:

- [1] 屈乃琴, 陈久录. 国内外片式钽电容器的开发与发展. 稀有金属与硬质合金, 2000, **142(3)**: 50–52.
- [2] 程越伟, 郑爱国, 潘伦桃, 等. 电容器钽粉的高比容化. 宁夏工程技术, 2006, **5(1)**: 99–101.
- [3] 钟景明, 李春光, 高 勇, 等. 片式钽电容器的研究现状与发展趋势. 稀有金属快报, 2003(**11**): 1–3.
- [4] 李双龙, 陈小平. 钽电解电容器的失效及对策. 可靠性物理与失效分析技术, 2003, **4**: 47–49.
- [5] 刘建清, 李 荐, 戴艳阳, 等. 固体钽电解电容器研究发展趋势. 稀有金属与硬质合金, 2002, **30(2)**: 41–44.
- [6] 王秀宇, 刘仲娥, 张之圣, 等. 全钽全密封液体钽电解电容器. 电子元件与材料, 2008, **27(1)**: 13–15.
- [7] 薛仁径, 彭宝霞. 如何提高固钽和液钽电容器的使用可靠性. 电子产品可靠性与环境试验, 1990(**5**): 34–38.
- [8] 朱宝京, 丁凌峰. 钽电容器密封微晶玻璃的试制. 玻璃, 1999, **26(6)**: 1–3.
- [9] 贾廷庆, 傅顺旺. 提高钽电容器可靠性的一种新老化方法. 电子元件与材料, 2007, **26(12)**: 69–71.
- [10] 陈国光. 电解电容器. 西安: 西安交通大学出版社, 1986: 159–160.
- [11] Joseph S. 钽混合电容器有望提升电源性能. 今日电子, 2002(**10**): 7.
- [12] 刘勇刚, 刘新军. 非固体电解质全钽电容器及其制作方法. 中国, H01G9/00, CN101339849A. 2009.01.07.
- [13] Patil P S, Ennaoui E A, Lokhande C D, *et al.* Characterization of ultrasonic spray pyrolysed ruthenium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 1997, **310(1)**: 57–62.
- [14] 张招贤. 钛电极工学. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 223–226.
- [15] Zheng J P, Cygan T W, Jow T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of Electrochemistry Society*, 1995, **142(8)**: 2699–2703.
- [16] Kurzweil P. Precious metal oxides for electrochemical energy converters: pseudocapacitance and pH dependence of redox processes. *Journal of Power Sources*, 2009, **190(1)**: 189–200.
- [17] 甘卫平, 黎晓辉, 欧定斌, 等. 退火温度对钽基 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电沉积薄膜电容性能的影响. 中南大学学报(自然科学版), 2006, **37(4)**: 660–664.
- [18] Nicholson R S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry*, 1965, **37(11)**: 1351–1355.
- [19] Zheng J P, Jow T R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *Journal of Electrochemistry Society*, 1995, **142(1)**: 6–8.
- [20] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2004, **49(7)**: 1057–1061.