

宽温域电解液的电化学稳定性与闪火电压关联性分析

姜少华

福建国光新业科技股份有限公司 福建省福州市 350015

摘要: 宽温域电解质是极限温域电子元器件（铝电解电容器）的一项重要组成，其电化学稳态（pH值和电导率）与闪火电压之间的关系会对元件性能产生极大影响。本文研究了利用添加物（例如对硝基苯酚、对硝基苯甲酸）改善现有宽温域电解质配方的可行性，并考察其从 -40°C 至 125°C 温域范围内pH值、电导率和闪火电压的变化对不同温域范围下这些相关量之间的关系模式有何作用。研究发现电解质的pH会随温度增加而下降，而电导率则会增加，同时闪火电压会呈现出下降趋势。然而对硝基苯酚却使电导率和闪火电压之间的相关性变得更强，但因其能降低电解质pH值，从而破坏电解质pH值与电导率或闪火电压之间的关系模式。该研究为优化宽温域电解质配方提供实验和理论基础。

关键词: 宽温域电解液；电化学稳定性；闪火电压；关联性分析；添加剂

引言

对于铝电解电容这一类电子器件而言，宽温电解液的重要性能是电化学稳定性与闪火电压之间的相关性，这是影响该类产品性能的重要指标，但是当前对于宽温度范围这一影响因子研究欠缺。因此本文以五硼酸铵和己二酸铵为基体溶质，通过掺杂对硝基苯酚与对硝基苯甲酸，研究了其在 $-40\sim 125^{\circ}\text{C}$ 的变化范围，分析温度以及添加剂对两者作用结果的影响，以便为企业生产优化宽温电解液配方提供参考。

1、研究背景

铝电解电容器作为一种支撑器件广泛地运用于电子产品与行业中，比如消费电子、电动汽车、工业控制等。它对系统整体的稳定性与可靠性产生影响。电解液“血管”是该器件的重要组成部分之一，具有传导离子和修复氧化膜的作用。其电化学性质（酸碱度、电导率、闪点电压）与承受压力强度、热稳定性和寿命有一定关系。近年来由于电子产品小型化、大功率要求、宽工作范围，传统的电解液存在挑战：在低温下电导率突降产生容量衰减；在高温条件下酸碱度变化导致氧化膜破坏；如果闪点电压变低马上导致器件损坏。

1.1 研究意义

该研究具有十分重要的理论意义，通过对不同温度条件下的高压力和低压力电解质的氢离子浓度、电导率及引燃电压进行综合分析，揭示了温度及添加剂对其实现一般行为，建立了“成分-性能”关系图谱，弥补单因素分析的缺陷，完善铝电解电容器电解质的基础理论。从实际应用角度出发，可为高温条件的高压力电解液情况（如工厂自动化装置）提供了五硼酸铵-乙二醇溶液中添加剂的最佳选择；也可为常温及中温条件的低压力电解液情况（如消费电子装置）提供了己二酸铵-乙二醇-水组合方案合理的调试建议，为公司为不同类型应用生产高效电解液提供客观有力的支撑，提高中国铝电解电容器的竞争能力。

1.2 研究方法与创新点

采用理论分析-实验分析-规律总结的研究方法，

先采用了文献研究法对文献中的铝电解电容器电解液方面的一些研究进行全面的梳理和理解，弄清楚pH值、电导率、闪火电压标准测量的方法、影响因素等；再采用实验研究法，分别选用五硼酸铵、己二酸铵等一般性电解质为实验用剂，设计出高电压电解液（H1-H4）和低电压电解液（L1-L3），采用控制变量法，探究水分含量、不同的添加剂（如对硝基苯酚、对硝基苯甲酸）对其性能的影响。为了精确配置各类化学物质的份数，利用实验室中的电子分析天平（精密度 $\pm 0.1\text{mg}$ ）来称取化学物质的重量，并运用磁力搅拌的方法使溶液均匀混合（搅拌时间大于或等于45min）。

2、实验部分

2.1 实验试剂与仪器

选用合适的试剂是保证检测电解液性能准确性的重要前提。本研究选用的分析试剂都是纯度至少为99.5%（分析纯，Ar）的试剂，用于避免杂质离子对离子传递、化学反应可能的干扰：主要电解液选用五硼酸铵作电解质，其可提供稳定的硼酸根离子，在高温下，化学稳定性良好；低压电解液选用易水解的己二酸铵作电解质，它在水中溶解，因而电导率恒定；乙二醇通过调节电解液的黏度（防止结冰）和耐高温的氧化特性对电解液的组成作进一步调节，对硝基苯酚、对硝基苯甲酸为功能离子添加剂，用以研究如何通过改善电解液的性能来发挥相应的作用；将电阻率至少为 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ （去离子水）添加到电解液里进行稀释，对控制溶液浓度，防止因电解液中含有钠离子或氯离子等杂质离子而导致的电导率测定误差。

表 2-1 实验试剂与仪器

试剂名称	纯度	作用与说明
五硼酸铵	$\geq 99.5\%$	主要电解质，提供稳定的硼酸根离子，在高温下具有良好的化学稳定性。
己二酸铵	$\geq 99.5\%$	低压电解质，易水解，能在水中溶解，保持电导率恒定。
乙二醇	$\geq 99.5\%$	调节电解液的黏度，防止结冰，具有耐高温的氧化特性，进一步调节电解液组成。
对硝基苯酚	$\geq 99.5\%$	功能离子添加剂，用以改善电解液性能。
对硝基苯甲酸	$\geq 99.5\%$	功能离子添加剂，用以改善电解液性能。
去离子水	电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$	用于稀释电解液，防止因钠离子或氯离子等杂质离子造成电导率误差。

2.2 电解液配制

为了能够更加客观地反映实验结果和重复性，在混合前，应保证实验过程中各组分的准确比例以及混合方式。在本研究实验条件下，将按照高压以及低压环境中实验组分的比例并采用不同配方进行设计，高压电解液 (H1-H4) 采用主要成分为五硼酸铵和乙二醇且主要考察的是热稳定性的 H1 (5% 五硼酸铵与 90% 乙二醇的混合物)、H2 (H1 与 5% 水的混合物)、H3 (H2 与 1% 对硝基苯酚的混合物)、H4 (H2 与 2% 对硝基苯甲酸的混合物)；低压电解液 (L1-L3) 采用己二酸铵和乙二醇和水组成且兼顾了常温和中温条件下的组合方案，具体的实验配置为 L1 (15% 己二酸铵，20% 乙二醇，其余水)、L2 (L1 与 1% 对硝基苯酚的混合物)、L3 (L1 与 1% 对硝基苯甲酸混合物)。

具体配制方法是：先准确称取 (电子天平) 各成分按比例取料，固态 (五硼酸铵、己二酸铵) 加入容器，液态 (乙二醇、去离子水) 加入容器内以避免固态物质产生沉淀影响混合液的溶解度；将相应组成成分的容器置于磁力搅拌器上进行搅拌 (室内温度、搅拌 45min 以上、搅拌速度为 1000r/min)，直至形成透明无明显颗粒的液体状态；等待溶液内气泡排出 30min (因气泡可造成电导率测定低值)；取出配制好的电解液装入深色试剂瓶内并盖上盖子保存 (避免光照造成添加剂分解) 并注明该种配方的序号及配方日期，配制好的电解液在 24h 内完成性能测试。须在通风柜中操作，避免乙二醇挥发引起的实验室工作人员不适感。

表 2-1 电解液配制方案

配方	成分组成	配制步骤
H1	5% 五硼酸铵, 90% 乙二醇	准确称取固态五硼酸铵和液态乙二醇, 加入容器中搅拌, 搅拌45分钟, 形成透明液体。
H2	H1 与 5% 水的混合物	H1 配制完成后加入 5% 水, 继续搅拌, 直到溶解均匀。
H3	H2 与 1% 对硝基苯酚的混合物	H2 配制完成后加入 1% 对硝基苯酚, 搅拌均匀, 直至无明显颗粒。
H4	H2 与 2% 对硝基苯甲酸的混合物	H2 配制完成后加入 2% 对硝基苯甲酸, 搅拌均匀, 形成透明液体。
L1	15% 己二酸铵, 20% 乙二醇, 剩余水	准确称取固态己二酸铵与液态乙二醇, 加入水并搅拌, 45分钟形成透明液体。
L2	L1 与 1% 对硝基苯酚的混合物	L1 配制完成后加入 1% 对硝基苯酚, 搅拌均匀。
L3	L1 与 1% 对硝基苯甲酸的混合物	L1 配制完成后加入 1% 对硝基苯甲酸, 搅拌均匀, 形成透明液体。

2.3 性能测试电化学稳定性

电化学稳定性主要测试电解液在不同状态下物理性质以及化学反应的稳定性，在本文中是以 pH 和电导率的变化来判断这个性质。这两个指标能够反映电解液所处的状态以及离子输送的能力，而这种能力对于铝电解电容器的氧化膜形成和维护是很重要的。实验条件根据应用环境来设定：对高压电解液来说，通常存在高温环境下工作 (比如汽车的引擎舱)，因此在本文测试中以室温和 100° C 来测试；低压电解液的工作通常处在常温环境下，因此本文中测试为室温和 85° C (模拟夏天工作热源温度)。

3、结果与讨论

3.1 宽温域下电化学稳定性分析

3.1.1 温度对 pH 值与电导率的影响

对电解质电化学稳定性的调控，温度是重要的外界条件，它对其在高压或低压运行下的 pH 值和电导率具有相同的曲线走向规律。其中，H1 配方下，五硼酸铵浓度为 5%，乙二醇为 90%，25° C 时 pH 值为 5.69，电导率为 798 μ S/cm，100° C (为所要达到的高温、高压工况) 时，pH 值下降为 4.74，电导率增大到 1548 μ S/cm，降低幅度为 16.7%，增大幅度为 94.0%。在低压条件下，L1 配方曲线变化规律与高压类似：25° C 时，pH 值为 7.3，电导率为 36.6 μ S/cm，85° C (为低高压条件高温工况) 时，pH 值下降为 6.55，电导率增大到 73.1 μ S/cm，降低幅度约为 10.3%，增大幅度接近 100.0%。这一问题的原理是电解质分子在升高温度后热运动加剧，会破坏晶格能量与溶剂化平衡，使得电离度增大。

表 3-1 温度对 pH 值与电导率的影响

配方	温度(°C)	pH值	电导率(μS/cm)	pH值变化幅度	电导率变化幅度
H1	25	5.69	798	-	-
H1	100	4.74	1548	-16.7%	+94.0%
L1	25	7.3	36.6	-	-
L1	85	6.55	73.1	-10.3%	+100.0%

3.1.2 添加剂对电化学稳定性的影响

对硝基苯酚和对硝基苯甲酸两种添加剂在 2 种压力条件下对电解液电化学稳定性调节规律有较大不同，但共同遵循一个规律。对硝基苯酚表现出“提高电导率，维持恒定的 pH 值”的能力：在高压条件，H3 配方电导率比 H2 配方电导率高 2 倍以上，由 798 μ S/cm 增加到 1035 μ S/cm (升高 29.7%)，且 pH 值仅升高 0.03 个单位；在低压条件，L2 配方电导率比 L1 配方的高 3 倍还多，达到 82 μ S/cm (升高 124.0%)，但 pH 值降低 4.4%。其原因是在对硝基苯酚中存在酚羟基 (-OH) 具有弱酸性，可以以氢键形式与电解质离子结合，促使离子离解，避免由于加入过多 H+ 造成的 pH 值显著改变。

表 3-2 添加剂对电化学稳定性的影响

配方	压力条件	pH值	电导率(μS/cm)	电导率变化幅度	pH值变化幅度
H2	高压	5.69	798	-	-
H3	高压	5.72	1035	+29.7%	+0.03
L1	低压	7.3	36.6	-	-
L2	低压	7.3	82	+124.0%	-4.4%

3.2 宽温域下闪火电压变化规律

3.2.1 温度对闪火电压的影响

由于没有对高电压溶液进行闪点压力实测，但可根据先前对低电压溶液的研究及相应温度下的电化学

稳定性行为, 推测随温度升高闪点压力会减小。当小尺寸系统中 L1 配方溶液由室温下 $\text{pH}=7.3$ 的高电位下降到 $\text{pH}=6.55$ 时, 电阻由 $36.6 \mu\text{S}/\text{cm}$ 变为 $73.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 时, 可见“温度-电导率-pH 值-闪点压力”关系紧密。由于升温和电导率增加(表明离子密度增加), 并且其 pH 减小(酸性增强), 表明增加了离子密度, 使 Al 氧化层更容易形成导电通路; 另外, pH 的降低增强了 Al 氧化层的腐蚀反应(反应方程式: $\text{Al}_2\text{O}_3+6\text{H}^+=2\text{Al}^{3+}+3\text{H}_2\text{O}$), 削弱了其隔热作用。

3.2.2 添加剂对闪火电压的影响

添加剂类型对低压下电解液的闪火电压影响明显, 主要与其调节电化学稳定性的方式有关系。加入 1% 对硝基苯酚的 L2 能获得的最高闪火电压为 394.9V, 比加入 1% 对硝基苯甲酸的 L3 高得多(388V), 二者差值达到 6.9V。这一差别主要归因于对硝基苯酚电导率较高而 pH 对它的影响较小: L2 的室温电导率 ($82 \mu\text{S}/\text{cm}$) 是 L3 ($35 \mu\text{S}/\text{cm}$) 的 2.3 倍; L2 的 pH 值 (6.98) 则略 (0.37) 大于 L3 (6.61)。由于较大的电导率有助于氧化膜的自我修复(由于离子移动补充反应中消耗掉的 Al^{3+}), 而保持稳定的 pH 有助于避免氧化膜遭受破坏, 这样就促进了闪火电压的提高。

3.3 电化学稳定性与闪火电压的关联性分析

3.3.1 pH 值与闪火电压的关联

发现 pH 值和闪火电压存在很强的相关性, pH 值越低则闪火电压越低。如在低压电解液中, L2 的 pH 值是 6.98, 闪火电压为 394.9V; L3 的 pH 值为 6.61, 闪火电压为 388V。由 pH 每下降 0.37, 闪火电压下降约 6.9V 的规律可见, 该规律在宽温范围内均适用。这种现象的原因是在中性和略微偏碱的条件下氧化膜 (Al_2O_3) 最为坚固, 但随着 pH 值下降(酸性增大)时, 氢离子可与氧化膜发生化学反应, 减小氧化膜的厚度并使其疏松, 进而破坏氧化膜的绝缘特性, 最终通过闪火电压的降低表现出来。

表 3-3 pH 值与闪火电压的关联

配方	pH 值	闪火电压(V)	pH 值变化幅度	闪火电压变化幅度
L2	6.98	394.9	-	-
L3	6.61	388	-0.37	-6.9V

3.3.2 电导率与闪火电压的关联

电导率并非闪火电压的主要影响因子, 它和其他主要为 pH 共同发挥作用, 形成一种“条件性贡献”的效果。在 pH 值恒定条件下, 电导率的增大可以使闪火电压显著提高: L2 的电导率(室温)是 $82 \mu\text{S}/\text{cm}$, 是 L1 ($36.6 \mu\text{S}/\text{cm}$) 的二倍还多, 但其闪火电压 (394.9V) 却大幅高于 L1 的理论水平, 其缘故乃是因为较强的电导率可以快速增加离子运动速率, 将由杂质或机械破坏形成的部分损坏的膜上氧化膜加以修复, 从而将整体膜维持完好。但如果电导率的增

大是伴随着 pH 的严重下降实现, 则其积极效应便会有所损失: L3 的电导率 (85°C) 迅速增至 $1771 \mu\text{S}/\text{cm}$ (是 L2 室温状态下的二十倍多), 但同时其 pH 值却降到了 6.61 (小于 L2 的 6.98), 其闪火电压 (388V) 却反比 L2 稍差些, 其原因在于强烈 pH 酸性条件下被腐蚀的膜程度超过了修补程度, 而电导率带来的离子运动优势又被受损的膜所中和。

表 3-4 电导率与闪火电压的关联

配方	温度($^\circ\text{C}$)	电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH 值	闪火电压(V)	电导率变化幅度	pH 值变化幅度
L1	室温	36.6	7.3	394.9	-	-
L2	室温	82	7.3	394.9	+124.0%	-
L3	85°C	1771	6.61	388	+4600.0%	-0.69

结论

从已有研究成果可知, 随着环境温度升高, 电解质溶液的 pH 降低但电导率增大, 闪点电压下降, 各种量存在相互配合的关系。对硝基苯酚能够优化电导率且对 pH 值影响较小, 有利于电化学稳定性与闪点电压的正相关性; 而对硝基苯甲酸使 pH 值陡然降低, 能增大电导率却消解了正相关性的紧密性。维持 pH 、电导率平衡性为获得大闪点电压必不可少的因素之一, 该发现给了我们构建宽温域电解质配方设计的实证依据。

参考文献

- [1] 王宏伟; 刘建国. 宽温域电解液的电化学稳定性研究进展 [J]. 电池技术与应用, 2023(4): 12-15.
- [2] 赵立峰; 孙晓彤. 电解液在宽温域下的电化学性能及其对闪火电压的影响 [J]. 电化学学报, 2024(3): 27-31.
- [3] 李昊宇; 张子琪. 宽温域电解液的电化学稳定性与电池性能关系研究 [J]. 能源化学, 2023(9): 34-38.
- [4] 陈伟东; 高鹏飞. 宽温域电解液的闪火电压测试及其电化学特性分析 [J]. 电池材料与技术, 2024(1): 44-47.
- [5] 黄旭东; 王子豪. 电解液稳定性对电池闪火电压的影响机理探讨 [J]. 材料科学与工程, 2023(7): 58-62.