

# 基于多材料打印制备梯度结构电解电容器阳极块

张 磊<sup>1</sup>, 田东斌<sup>2</sup>, 伍 权<sup>1</sup>, 曾玉如<sup>1</sup>, 郑 跃<sup>1</sup>, 汤 耿<sup>1</sup>

(1. 贵州师范大学 机械与电气工程学院, 贵州 贵阳 550025)

(2. 中国振华(集团)新云电子元器件有限责任公司, 贵州 贵阳 550018)

**摘 要:** 高功率密度固体钽电容器阳极块的设计、加工和制造是当前研究的热点和难点。借助多材料浆料直写成型 3D 打印技术制备具有梯度结构的固体钽电容器阳极块。研究了阳极块打印制备工艺, 分析了浆料配比、挤出量、层间距、打印速度等对成型效果的影响。结果表明, 用钽粉、粘结剂 PVA (聚乙烯醇) 和溶剂水 (配比为 7.5:1:5) 配制的浆料在打印速度为 3 mm/s, 气压为 765 kPa, 打印孔径内径 0.84 mm, 层间距 0.5 mm 的条件下, 通过模型设计、打印浆料配置、双喷头打印、引线插入(焊接)、矫形、烧结和化成等工艺, 制备出的具有梯度结构的阳极块形状规整、均匀, 其收缩率在 9.7%~14.5%之间, 单位质量的比容(CV)达到 53200  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ , 相比同类产品增加了 15.6%, 基本达到工业化生产需求。该技术是现有加工制备技术的有益补充, 是对高功率密度和能量密度电解电容器阳极块制备技术的有益探索。

**关键词:** 固体钽电容器阳极块; 梯度结构; 多材料 3D 打印; 聚乙烯醇粘结剂; 打印参数

中图分类号: TM53; TG146.4<sup>+</sup>16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3909-05

固体钽电容器作为基础电子元器件, 其以高稳定性、高可靠性、较好的滤频波性能等优势广泛应用在军事通讯、航空航天等领域<sup>[1]</sup>。随着科技水平的提高, 固体钽电容器不断朝着微型化、大容量、高可靠度的方向发展, 这对传统固体钽电容器制造技术提出了严峻的挑战。如何改进、优化生产技术, 制备得到高能量密度与功率密度的固体钽电容器阳极块成为目前研究的重点与难点。

3D 打印技术是第 3 次工业革命的代表性技术之一<sup>[2]</sup>, 近几年其在电子元器件领域的应用发展日新月异, 3D 打印超级电容器<sup>[3]</sup>、嵌入式电子产品<sup>[4]</sup>已成功开发, 但在电解电容器领域罕见报道。传统柱体型阳极块的制备多采用压制成型的方法, 该方法普遍存在压密分布不均匀, 钽粉挤压破损堵塞孔隙等问题。基于浆料直写成型的 3D 打印技术使用分层制造, 逐层叠加的成型方法能够实现压密的均匀分布, 更可实现多材料打印制备具有梯度结构的阳极块, 其显著优势是提高电容器单位体积的功率密度, 减轻电容器质量。3D 打印电解电容器阳极块技术有望突破现有生产技术的极限, 解决固体钽电容目前发展的难点, 加速固体钽电容的更新换代。本研究将 3D 打印技术应用在固体钽电容器阳极块的制备上是一种创新且有益的探索, 通过打印、矫形、烧结和化成等工艺流程, 验证了该制备技术在电解电容器阳极

块制造领域的可行性。

## 1 实 验

**材料:** 2 种以 Ta 为主要元素的金属钽粉, 纯度均 >99.99%, 微米级球形钽粉比容分别为 50 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  和 70 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ , 宁夏东方钽业股份有限公司; 聚乙烯醇 (PVA), 醇解度: 92.0%~94.0%(原子分数), 黏度: 23.0~30.0 mPa·s, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水, 实验室自制。

**设备:** DHG-9030A 电热恒温鼓风干燥箱; DZF-6021 型真空干燥箱; 贵州航天计量测试技术研究所与贵州师范大学三维打印技术与应用工程研究中心共同搭建的基于浆料挤出式的双喷头 3D 打印设备; 蔡司 Evo18 型扫描电镜 (SEM) 分析仪。

称取 2 种比容钽粉与 2 份聚乙烯醇备用, 钽粉与聚乙烯醇按质量比为 7.5:1。称量后的 2 份聚乙烯醇分别倒入到 2 个盛有去离子水的烧杯中, 去离子水与聚乙烯醇的质量比为 5:1。2 个烧杯用保鲜膜封口, 放置到恒温干燥箱中, 在 95 °C 的恒温环境下, 加热 120 min, 取出烧杯, 降至室温, 用电动搅拌器搅拌。搅拌过程中, 缓慢加入钽粉, 待钽粉全部加入后, 匀速搅拌 2 h。取出烧杯放入到真空干燥箱中, 进行排气泡处理, 最终得到钽粉分散均匀的打印浆料。

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2019]5649); 贵州省科技计划项目(黔科合 LH 字[2016]7221 号)

作者简介: 张 磊, 男, 1993 年生, 硕士生, 贵州师范大学机械与电气工程学院, 贵州 贵阳 550025, E-mail: 564013384@qq.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 梯度结构固体钽电容阳极块打印

实验使用贵州航天计量测试技术研究所与贵州师范大学三维打印技术与应用工程研究中心共同搭建的基于浆料挤出式的双喷头 3D 打印设备进行固体钽电容器阳极块的打印制备，设备见图 1。将配置好的比容为 70 000 和 50 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  的钽粉打印浆料分别装入 2 个打印料筒中，静置一段时间，进行排气泡处理，确保料筒中的打印浆料没有气泡。使用打印机的操作系统进行建模，建立长方体形状的阳极块模型，梯度结构层采用由外到内包围式走线方式，底层和顶层采用“井”字型走线，每层线与线之间的间距为 1 mm，层与层之间 z 轴每次升高 0.5 mm。梯度结构的阳极块结构模型如图 2 所示，图 2 中深色阴影部分是比容为 70 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  的钽粉浆料打印成的，外围是比容为 50 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  钽粉浆料打印成的，内部阳极块与外围阳极块的体积比为 1:6。建模完成后，调整打印机其他参数，打印速度设置为 3 mm/s，气压为 765 kPa，打印针孔内径 0.84 mm，外径为 1.27 mm。参数设置完毕，开始打印，打印成型图如图 3。打印成型后的阳极块胚体密度较小，表面较粗糙，此时将阳极块胚体放入矫形模具中，将钽丝从模具事先预留的孔隙中装入，然后利用矫形模具对阳极块胚体 X、Y、Z 3 个面进行缓慢压制做微矫形处理，从而达到固体钽电容封装的规格要求，矫形后如图 4。

将打印得到的钽电容器阳极块从中间剖开，对其内部进行 SEM 分析，如图 5 所示。从图 5a 可以看出，打印结束后，钽粉颗粒仅完成简单的堆叠，粘结剂呈

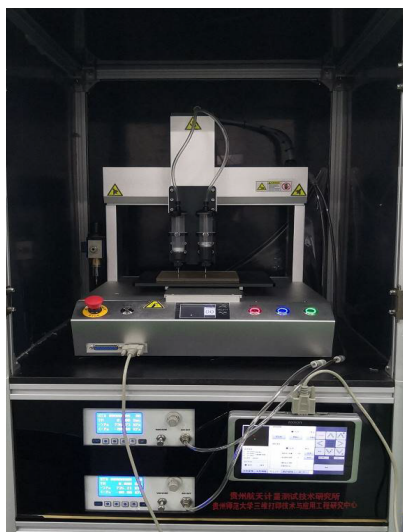


图 1 双喷头 3D 打印设备

Fig.1 Dual-nozzle 3D printing equipment

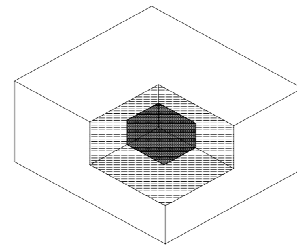


图 2 梯度结构阳极块模型

Fig.2 Gradient structure anode block model



图 3 打印成型的梯度结构阳极块

Fig.3 Gradient anode block formed by printing

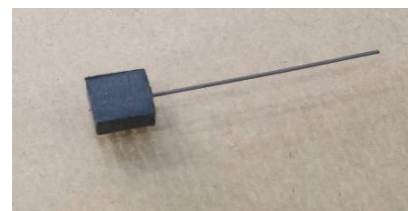


图 4 矫形后梯度结构阳极块

Fig.4 Orthopedic gradient anode block

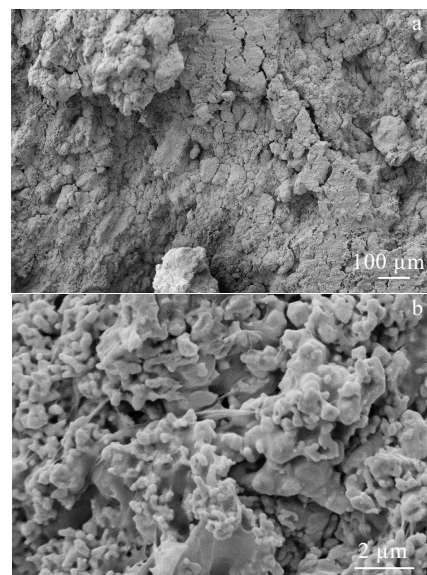


图 5 3D 打印阳极块内部 SEM 照片

Fig.5 3D printing SEM images of anode block: (a) printing finished and (b) after orthopedic

絮状包裹在钽粉颗粒周围。图 5b 为矫形后阳极块, 钽粉颗粒间的接触状态趋于紧密, 阳极块具有了一定的机械强度。但内部仍有些松散, 导致阳极块密度不高。

## 2.2 打印浆料对成型效果的影响

双喷头浆料直写成型打印技术制备固体钽电容器阳极块时, 金属打印浆料的特点与作用见表 1。

打印浆料包含金属粉末、粘结剂、溶剂和其他组分, 其中粘结剂的选择与占比非常重要, 粘结剂的种类和组元成分直接影响金属浆料的物理性质, 如浆料的粉末装载量、浆料的粘度、成型坯的强度、浆料的流动性、脱脂率、脱脂后的缺陷等等<sup>[5]</sup>。浆料中粘结剂的主要作用是将金属粉末颗粒粘结起来, 并要有一定的流动性和塑性。出于以上因素的考虑, 结合相关文献与专利以及工业生产经验, 本次实验使用粘结剂是聚乙烯醇<sup>[6]</sup>, 溶剂为水。聚乙烯醇水溶液在室温下具有粘性和一定的流动性, 可以满足打印的要求, 并且在室温下具有塑性, 可让打印样品维持固定的样貌, 不坍塌<sup>[6,7]</sup>。聚乙烯醇作为粘结剂在后期烧结时, 220 °C 时开始发生裂解反应, 并以气体形式排出, 为阳极块带来均匀的孔隙, 在 700 °C 左右挥发完全, 后期可以通过热重分析检测阳极块中聚乙烯醇是否挥发干净。

粘结剂用量太多或者太少对浆料都存在影响。如表 2 所示, 本次进行了 6 组对比实验, 配置出较好的打印浆料, 并找出钽粉与聚乙烯醇粘结剂之间的比例关系。

通过对比实验得出, 钽粉与聚乙烯醇质量比为 7.5:1 时, 即钽粉 30 g, 聚乙烯醇 4 g 时, 得到的打印浆料效果最理想。大于这个比例时, 即粘结剂用量太少, 无法完全填充到金属粉末中, 造成大量气泡, 并且浆料流动性差。小于这个比例时, 即粘结剂用量太多, 金属粉末填充量降低, 流动性太好, 打印时不易成型, 易坍塌。

表 1 打印浆料的特点与作用

Table 1 Characteristic and function of printing paste

Characteristics of slurry	Effect
The printing paste has certain fluidity	It can be extruded from the printing cylinder onto the printing substrate
The printing paste must have a certain degree of plasticity	After printing, a certain shape can be maintained, so that the block structure can be printed
For the gradient structure, no reaction can occur between the two slurries	Avoid reactions to produce new substances
For the anode block of tantalum capacitor, other additives should be easily removed and cleaned	The content of impurities has a great influence on the electrical properties of tantalum capacitors

表 2 浆料各组分占比对比实验

Table 2 Contrast experiment on proportion of each component of slurry

Number of experimental groups	Tantalum powder/g	Polyvinyl alcohol/g	Water/g
1	30	3	20
2	30	3.5	20
3	30	3.8	20
4	30	4	20
5	30	4.2	20
6	30	4.4	20

## 2.3 打印参数及建模对打印成型的影响

利用 3D 打印技术制备钽电容器阳极块, 除了浆料影响因素外, 打印设备的参数设置对打印成型效果也有重要的影响。打印设备参数包括挤出量、层间距、针孔内径大小、回抽值、打印速度, 其中针孔内径与回抽值不变, 改变其余 3 个参数值。通过实验对比, 得到最优打印参数。

### 2.3.1 挤出量对成型质量的影响

浆料直写成型技术的挤出量是由空气压缩机提供的压强控制的。设置空气压缩机压强参数为 600、650、700、765 kPa (设备最高值)。实验发现, 当压强小于 700 kPa 时, 打印浆料无法从料筒中挤出。压强在 700 kPa 时, 浆料从料筒中被缓慢挤出, 在打印过程中易出现断料的现象。当压强为 765 kPa 时, 打印浆料可被较均匀挤出, 在打印基板上打印效果也较好。

### 2.3.2 层间距对成型质量的影响

层与层之间的间距影响阳极块打印的成型效果及最后成型后的密度。实验中发现, 当层间距为 0.35 mm 时, 成型效果不好, 打印第 2 层时, 喷嘴被埋入到第 1 层中, 层与层之间打印的重复率太高, 导致打印的很粗糙, 成型效果差。当层间距为 0.6 mm 时, 打印到 4 层时已经出现脱离的现象, 当层间距达到 0.7 mm 时, 基本上已经不能成型。当层间距为 0.5 mm 时, 打印效果较好, 随着层数的增加, 不会产生喷头被埋进浆料中或者脱离上一层的打印结果, 不过随着层数的不断增加, 由于层与层之间的累积误差再加上浆料的重力作用下沉, 造成喷嘴有逐渐脱离上一层的趋势。因此, 在需要打印层数非常高的情况下, 需要做一些高度的微调或补偿措施。

### 2.3.3 打印速度对成型质量影响

打印速度与挤出量之间有相辅相成的关系, 在固定挤出量后, 调整打印速度参数, 从而找到最优的打印速度。打印速度超过 6 mm/s 时, 速度太快, 下面一层还没有凝固定性, 上面一层已经叠加上来, 由于重力作用会产生塌陷。打印速度设置在 1 mm/s 时, 打印

速度太慢，影响打印效率，并且在挤出量确定后，打印速度太慢，会造成浆料堆积，影响成型效果。经过多次实验，在固定挤出量下，打印速度为 3 mm/s 时，成型效果较理想。

### 2.4 打印结果表征与分析

实验将 2 种比容的金属钽粉与聚乙烯醇，水按比例配置成打印浆料，调整好打印设备参数，开始梯度结构的固体钽电容器阳极块的打印。由于固体钽电容对阳极块尺寸的要求极高，而浆料直写成型技术所打印得到的阳极块在尺寸上有一定的缺陷，需要微矫正处理进行尺寸补偿。如表 3 所示，实验制备出一批阳极块的尺寸规格表征。

由表 3 可以看出，打印后经过矫正得到的钽电容器阳极块的密度在 5.25~6.82 mg/mm<sup>3</sup> 之间，基本达到阳极块进行后续烧结等工序的要求。矫正的阳极块经过真空烧结，烧结后的收缩率如表 4 所示，前后尺寸对比得到阳极块的收缩率在 9.7%~14.5% 之间，接近或满足工业生产的需求；化成过程中阳极块的外观形貌见图 6。由图 6a 可以看出阳极块表面颜色已有变化，化成反应已发生；图 6b~6c 阳极块表面颜色逐渐加深，

打印制备的阳极块已能在化成阶段充分反应。通过实验发现，制备得到的阳极块机械强度较弱，单位质量的 CV 达到 53 200 μF·V/g，相比同类产品增加了 15.6%，基本达到了试验目的。

表 3 3D 打印制备的阳极块尺寸规格

Table 3 Size specification of anode block prepared by 3D printing

Anode block	Length/mm	Width/mm	Height/mm	Quality/mg	Density/mg·mm <sup>-3</sup>
1	6.7	6.1	3.3	750	5.56
2	6.7	6.1	3.2	744	5.68
3	6.7	6.1	3.3	783	5.80
4	6.7	6.1	3.5	752	5.25
5	6.7	6.1	3.6	800	5.43
6	6.7	6.1	3.8	1040	6.69
7	6.7	6.1	4.1	1085	6.47
8	6.7	6.1	4.3	1172	6.66
9	6.7	6.1	4.1	1143	6.82

表 4 烧结后阳极块收缩率

Table 4 Shrinkage of anode block after sintering

Parameter	First group		Second group		Third group		Fourth group	
	Before sintering	After sintering	Before sintering	After sintering	Before sintering	After sintering	Before sintering	After sintering
Length/mm	6.8	6.6	6.8	6.6	6.8	6.5	6.8	6.6
Width/mm	6.2	5.9	6.2	5.9	6.2	5.9	6.2	6.0
Height/mm	4.7	4.5	4.0	3.7	4.5	4.4	4.3	4.1
Shrinkage/%	11.6		14.5		9.7		10.4	

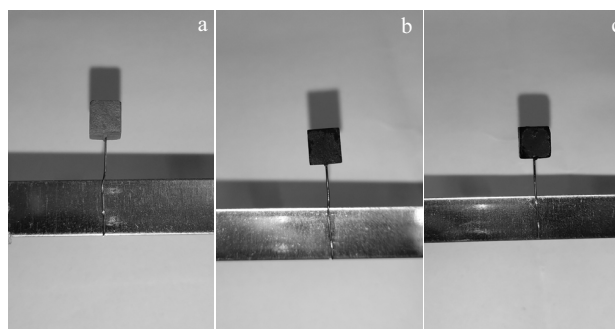


图 6 烧结、化成工艺后阳极块照片

Fig.6 Photos of anode block after sintering and chemical process: (a) initial stage of formation, (b) reaching the preset voltage, and (c) end of formation

## 3 结论

1) 3D 打印电解电容器阳极体是一种全新的尝试。试验中将钽粉、聚乙烯醇和水按比例混合配置成的打

印浆料，在打印速度为 3 mm/s，气压为 765 kPa，打印针孔内径 0.84 mm，外径为 1.27 mm，每层线与线之间的间距为 1 mm，层与层之间每次升高 0.5 mm 条件下，通过双喷头打印机可以制备出具有梯度结构固

体钽电容器阳极块。

2) 再使用模具对打印成型后阳极块进行多向矫形, 矫形后阳极块的密度在  $5.25\sim 6.82\text{ mg/mm}^3$  之间浮动, 烧结后收缩率在  $9.7\%\sim 14.5\%$  之间, 单位质量的 CV 达到  $53200\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ , 基本达到后续加工和测试其电学性能的要求。

3) 通过本研究的 3D 打印工艺可以制备出符合要求的并且具有梯度结构的固体钽电容器阳极块, 为后续实验打下坚实的基础, 也为阳极块的生产制备提供了一种新的思路。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang Lei(张 磊), Tian Dongbin(田东斌), Wu Quan(伍 权). *Electronic Components Materials*(电子元件与材料)[J], 2019, 38(6): 20
- [2] Li Xiaoli(李小丽), Ma Jianxiong(马剑雄), Li Ping(李 萍) *et al. Process Automation Instrumentation*(自动化仪表)[J], 2014, 35(1): 1
- [3] He Bo(何 博), Pan Yufei(潘宇飞), Lu Min(陆 敏). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2017, 31(7): 126
- [4] Sun Ke, Wei Teng-Sing, Ahn Bok Yeop *et al. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*[J], 2013, 33(25): 4539
- [5] Zhang Xianglan(张香兰), Wang Xianglong(王向龙), Li Ke(李科) *et al. Clean Coal Technology*(洁净煤技术)[J], 2008, 14(3): 23
- [6] Hua Shijun(黄诗君), Zhang Hongchao(张宏超), Zhang Zhengrong(章争荣) *et al. Modern Plastics Processing and Applications*(现代塑料加工应用)[J], 2005, 17(6): 58
- [7] Hou Tongwei(侯同伟), Liu Bin(刘 斌), Hao Liang(郝 亮) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2016, 37(4): 714

## Fabrication of Gradient Electrolytic Capacitors Anode Block Based on Multi-material Printing

Zhang Lei<sup>1</sup>, Tian Dongbin<sup>2</sup>, Wu Quan<sup>1</sup>, Zeng Yuru<sup>1</sup>, Zheng Yue<sup>1</sup>, Tang Geng<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

(2. China Zhenhua (Group) Xinyun Electronic Components and Devices Co., Ltd, Guiyang 550018, China)

**Abstract:** The design, processing and fabrication of high energy density and power density solid tantalum capacitor anode blocks are the hotspots and difficulties in current research. In the experiment, the anode block of tantalum capacitor with gradient structure was fabricated by the direct writing 3D printing technology of multi-material slurry. The preparation technology of anode block printing was studied, and the influences of size ratio, extrusion amount, layer spacing and printing speed on the forming effect were analyzed. The results show that the slurry is prepared with tantalum powder, binder PVA (polyvinyl alcohol) and solvent water (ratio: 7.5:1:5). Then under the condition of printing speed of 3 mm/s, gas pressure of 765 kPa, and print pinhole inner diameter of 0.84 mm, and layer spacing of 0.5 mm, the anode block with gradient structure is prepared from the above slurry, whose shape is regular and uniform, through the model design, print slurry configuration, dual nozzle printing, wire insertion (welding), orthopedic, sintering and chemical conversion processes. The shrinkage rate is between 9.7% and 14.5%, and the CV per unit mass is  $53200\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ , which is 15.6% higher than that of similar products, which basically meets the industrial production demand. This technology is a beneficial supplement to the existing processing and preparation technology, and is a useful exploration of the high power density and energy density electrolytic capacitor anode block preparation technology.

**Key words:** solid tantalum capacitor anode block; gradient structure; multi-material 3D printing; orthopedic; polyvinyl alcohol binder; print parameters

Corresponding author: Tian Dongbin, Ph. D., Senior Engineer, China Zhenhua (Group) Xinyun Electronic Components and Devices Co., Ltd, Guiyang 550018, P. R. China, E-mail: highlight98@163.com