

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104945764 A

(43) 申请公布日 2015.09.30

(21) 申请号 201410125384.X

(22) 申请日 2014.03.28

(71) 申请人 苏州工业园区新国大研究院

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区独
墅湖科技创新区林泉街 377 号公共学
院

申请人 新加坡国立大学

(72) 发明人 谢贤宁 王倩

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 万志香 黎艳

(51) Int. Cl.

C08L 25/18(2006.01)

C08K 3/16(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

H01G 4/18(2006.01)

H01B 3/44(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

介电材料及使用该介电材料的电容器

(57) 摘要

本发明公开了一种介电材料及使用该介电材料的电容器，该介电材料的原料组成及质量百分比含量为：聚苯乙烯磺酸钠 94–98%，小分子无机盐 2–6%。该介电材料具有离子导电性高、离子极化性高和机械稳定性良好等优异性能，可应用于电力电容器中。使用该介电材料的电容器的性能非常稳定，在以 250V 交流电压测试 1000 小时后不存在明显的性能退化，该电容器还可以通过并联或串联来按比例线性扩大，以满足提高电压或无功功率的要求。

1. 一种介电材料,其特征在于,其原料组成及质量百分比含量为:聚苯乙烯磺酸钠94-98%,小分子无机盐2-6%。
2. 根据权利要求1所述的介电材料,其特征在于,其原料组成及质量百分比含量为:聚苯乙烯磺酸钠96%,小分子无机盐4%。
3. 根据权利要求1或2所述的介电材料,其特征在于,所述聚苯乙烯磺酸钠的磺化度为55-60mol%。
4. 根据权利要求1或2所述的介电材料,其特征在于,所述小分子无机盐为任意比例混合的NaCl、KCl和NaHCO₃。
5. 根据权利要求4所述的介电材料,其特征在于,所述NaCl、KCl和NaHCO₃的比例为:0:0:4、4:0:0、0:4:0、2:0:2、2:2:0、0:2:2、1:2:1、1:1:2或2:1:1。
6. 一种电容器,其特征在于,包括正极、负极和权利要求1-5任一项所述介电材料制备得到的可极化颗粒。
7. 根据权利要求6所述的电容器,其特征在于,所述介电材料的粒径为37-75μm。
8. 根据权利要求6所述的电容器,其特征在于,所述可极化颗粒的制备步骤如下:将介电材料研磨至粒径为37-75μm,然后压模成型,再置于70-80℃常压下的烘箱中干燥至少30min,即得。

介电材料及使用该介电材料的电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及电器技术领域，特别是涉及一种介电材料及使用该介电材料的电容器。

背景技术

[0002] 电力电容器是电网系统中的关键元件。一般来说，电网的输出功率主要包括两个部分：有功功率(或实际功率)和无功功率。典型地，在交流(AC)电路中，能量暂时储存在感应元件和电容元件中，这可能导致电流方向的周期性反转。对一个完整AC波形求取平均值，所得的功率流部分是实际功率；即，可用于做功(例如，克服电动机中的摩擦，或加热元件)的能量。另一方面来说，功率流中的一部分在感应电路元件和电容电路元件中暂时以磁场或电场的形式储存，然后返回源头，即所称的无功功率。交流输电系统中，需要无功功率流来支持有功电流在网络中的传递。

[0003] 在实践中，电网负载具有阻抗、电感和电容，因此有功功率和无功功率都流向有功负载。有功功率和无功功率的矢量和的大小，如图1中所示，计量为表观功率。图中，P为有功功率，Q为无功功率(在图中情况下为正)，S是复数功率，而S的长度是表观功率。在电路中，有功功率和表观功率之间的比率称为功率因数，是配电系统效率的实际量度。对于两个传递等量有功功率的系统而言，具有较低功率因数的系统将具有较高的循环电流，所述电流来自从负载的储能器中返回源头的能量。所述较高电流导致等量有功功率下的损耗升高。具有较高功率因数的电路在等量有功功率下具有较低的表观功率和较低的损耗。当电压和电流同相时，所述功率因数为1。当电流领先或滞后电压90度时，所述功率因数为0。功率因数常常描述为“领先”或“滞后”，以说明电流相对于电压的相位角的符号。

[0004] 大多数电气接线终端采用了感应电动机，造成相邻分配线中的功率因数低，导致高无功功率和能量浪费。因此，提高功率因数被认为是能量节约的重要途径之一。为了提高电网效率，目前广泛应用的重要方法是原位无功功率补偿技术。传统上，电容器用来生成无功功率，而电感器用来消耗无功功率。若电容器和电感器并联，则流经电感器和电容器的电流倾向于相互抵消而非叠加，这是控制电力传输的功率因数的基础原理。典型情况下，将并联电力电容器插入电路中，以部分补偿被电感负载“消耗”的无功功率，由此优化其所连接的线路的功率因数。在某些应用中，电力电容器也用于储能，但应用有限。

[0005] 图2所示为电网中原位无功补偿的示意图，图3为原位无功补偿的物理原理图：电网的实际负载大多数为感应性的，例如，电动机和变压器。纯粹的电容性电路以领先电压波形90度的电流波形形成无功功率，而纯粹的电感性电路以滞后电压波形90度的电流波形消耗无功功率。若我们把电容性元件适当地安装在电网的终端电路(即负载电路)中，则流经电容器的电流可以补偿电感器电流，电流和电压(Φ)的矢量之间的角度可以缩小，由此提高该元件的功率因数。

[0006] 目前，电力电容器广泛应用于无功补偿中。聚丙烯(PP)薄膜由于介电强度高，消耗因数低且消耗因数稳定，是目前的最常用于金属化薄膜电力电容器的介电材料。但是，

基于 PP 薄膜的电力电容器还有很多缺点 :i) 聚乙烯的耐热性相对较差,且对外界环境因素(例如,化学和机械影响)较为敏感 ;ii) 制备工艺非常复杂 :基于 PP 的薄膜电容器的典型生产工艺过程,包括薄膜拉伸和金属化,薄膜裁切、缠绕和整平,施加金属接触层,加热,浸渗,连接终端,涂装,最终电气测试,等等 ;iii) 生产聚乙烯、硅油和金属化中产生的大量污染物质,会给环境和人类带来严重危害。因此,为了实现环境和社会的可持续发展,必须寻找聚乙烯薄膜的替代物

发明内容

- [0007] 基于此,本发明的目的是提供一种介电材料。
- [0008] 一种介电材料,其原料组成及质量百分比含量为 :聚苯乙烯磺酸钠 94–98%,小分子无机盐 2–6%。
- [0009] 在其中一个实施例中,其原料组成及质量百分比含量为 :聚苯乙烯磺酸钠 96%,小分子无机盐 4%。
- [0010] 在其中一个实施例中,所述聚苯乙烯磺酸钠的磺化度为 55–60mol%。
- [0011] 在其中一个实施例中,所述小分子无机盐为任意比例混合的 NaCl、KCl 和 NaHCO₃。
- [0012] 在其中一个实施例中,所述 NaCl、KCl 和 NaHCO₃ 的比例为 :0:0:4、4:0:0、0:4:0、2:0:2、2:2:0、0:2:2、1:2:1、1:1:2 或 2:1:1。
- [0013] 本发明的另一目的是提供一种电容器。
- [0014] 具体的技术方案如下 :
- [0015] 一种电容器,包括正极、负极和权利要求 1–5 任一项所述介电材料制备得到的可极化颗粒。
- [0016] 在其中一个实施例中,所述介电材料的粒径为 37–75 μ m。
- [0017] 在其中一个实施例中,所述可极化颗粒的制备步骤如下 :将介电材料研磨至粒径为 37–75 μ m,然后压模成型,再置于 70–80°C 常压下的烘箱中干燥至少 30min,即得。
- [0018] 本发明的原理 :
- [0019] 本发明的电容器,其中,离子极化(或解凝聚)被推断为该材料电容性高的原因。该 PSSNa 材料结构可以看作是具有可动 Na⁺ 反荷离子的固定不动的 PSS- 负极栅格(或矩阵)。所述栅格的负电荷密度如此之高 (3.3×10^{21} 电荷 / cm³),以至于通过静电引力对阳离子形成强力的凝聚力。当所述 PSSNa 材料带电荷时,所述可动阳离子朝负电极集体极化(或解凝聚),由此形成装置中的电荷存储。当该材料放电时,解凝聚的阳离子扩散返回其初始位置,并在放电后于所述负极栅格中再次凝聚。由此,阳离子在负极中的解凝聚和凝聚对应于所述电容器的充电和放电循环。该凝聚 – 解凝聚原理与静电电容器的原理的本质不同,在于后者的电荷存储是基于电介质极化。只有电极 / 介质面中的电荷对能量储存做出了贡献。但是,本发明的电容器中,所有阳离子都有助于电荷积累和储存。因此,其表现出高电容性。
- [0020] 本发明的优点如下 :
- [0021] 本发明的介电材料可以应用于电容器中,利用本发明介电材料制备的电容器是电力电容器的替代候选。可以在电网中的应用,用于改善电力系统的功率因数并提高其输电能力。
- [0022] 本发明介电材料压模成型后制备成可极化颗粒,将其夹在两片石墨片之间,以液

压压缩,便可以制得电容器。面积为 2cm² 的可极化颗粒(厚 1.5mm)的额定电压高达 250V,且其电容以 ISO-Tech 电感电容电阻测量计 819 测量达到 1.2 μF。额定频率 50Hz 下的无功功率 Q 为 0.02kVar,额定电流为 94mA。

[0023] 本发明电容器的性能非常稳定,在以 250V 交流电压测试 1000 小时后不存在明显的性能退化。此外,该电容器还可以通过并联或串联来按比例线性扩大,以满足提高电压或无功功率的要求。

[0024] 从其极度的简便性、优秀的可扩展性和实践可行性来看,本发明的电容器可能是一种改变电网领域格局的装置,为无功损失补偿提供了一种可持续的解决方案。

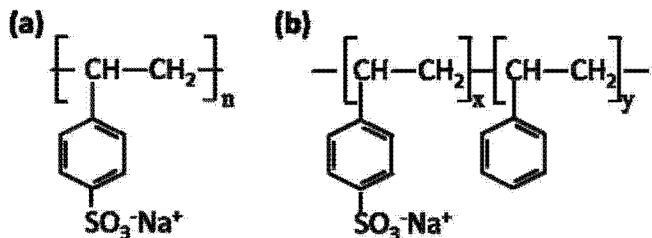
附图说明

- [0025] 图 1 为复数功率与有功和无功功率关系示意图;
- [0026] 图 2 为原位无功功率补偿示意图;
- [0027] 图 3 为原位无功功率补偿的物理原理示意图;
- [0028] 图 4 为本发明电容器的制备工艺流程示意图;
- [0029] 图 5 为本发明电容器的交流电(50Hz, 250V)响应图;
- [0030] 图 6 为不同并联电容器的电容;
- [0031] 图 7 为本发明电容器示意图。

具体实施方式

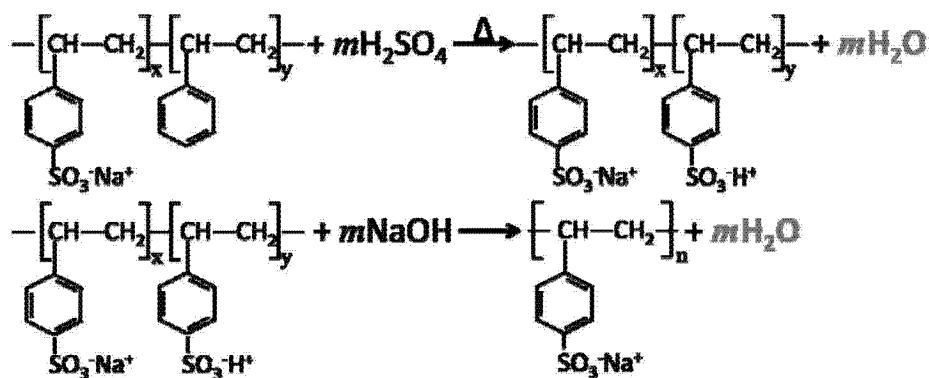
- [0032] 以下结合实施例与附图对本申请做进一步阐述。
- [0033] 本发明实施例一种介电材料,其原料组成及质量百分比含量为:聚苯乙烯磺酸钠 94–98% (优选为 96%),小分子无机盐 2–6% (优选为 4%)。
- [0034] 该介电材料的原材料是市售商品聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)。PSSNa 的化学结构为下式(a)所示,但是市售商品 PSSNa 的化学结构一般是由下式(b)所示的苯乙烯和苯乙烯磺酸钠的共聚物,这是因为合成工艺中聚苯乙烯的部分磺化形成的。为了提高介电材料的效率,我们需要提高磺化程度。

[0035]



[0036] 将商品 PSSNa 粉末溶于蒸馏水中,并在 70℃左右的温度下与硫酸混合,约 2 小时后,以适量 NaOH 中和水相。相关化学反应如下所示。反应完成后,以旋转蒸发器对溶液进行浓缩,然后冷冻干燥,以获得高度磺化的 PSSNa 粉末,该 PSSNa 粉末是我们的可超极化球粒的关键介电材料。

[0037]



[0038] 通过上述反应可将聚苯乙烯磺酸钠的磺化度由 10–30mol% 提高至 55–60mol%。

[0039] 以纯 PSSNa 粉末制成的球粒电力电容器,由于超极化的原因,可能在相对较低的电压下被击穿,因此并不具备令人满意的稳定性。将 PSSNa 与少量某种小分子盐类混合,例如 NaCl , KCl , NaHCO_3 , 以提高其稳定性和实用性。在表 1 中列举了介电材料的一些化学配方。当以 96% : 4% 的比率向 PSSNa 中掺杂小分子盐类的时候,该球粒电容器表现出良好的稳定性和电气性能。

[0040] 表 1. 介电材料化学配方。

[0041]

No.	重量分数 PSSNa	NaHC O_3	NaCl	KCl	化学分子式
#1	96%	4%			$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaHCO}_3)_{0.04}$
#2	96%		4%		$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaCl})_{0.04}$
#3	96%			4%	$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{KCl})_{0.04}$
#4	96%	2%	2%		$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaHCO}_3)_{0.02}(\text{NaCl})_{0.02}$
#5	96%		2%	2%	$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaCl})_{0.02}(\text{KCl})_{0.02}$
#6		2%		2%	$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaHCO}_3)_{0.02}(\text{KCl})_{0.02}$
#7	96%	1%	1%	2%	$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaHCO}_3)_{0.01}(\text{NaCl})_{0.01}(\text{KCl})_{0.02}$
#8	96%	2%	1%	1%	$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaHCO}_3)_{0.02}(\text{NaCl})_{0.01}(\text{KCl})_{0.01}$
#9	96%	1%	2%	1%	$(\text{PSSNa})_{0.96}(\text{NaHCO}_3)_{0.01}(\text{NaCl})_{0.02}(\text{KCl})_{0.01}$

[0042] 本实施例一种电容器，包括正极、负极和所述介电材料制备得到的可极化颗粒。

[0043] 所述可极化颗粒的制备步骤如下：将介电材料研磨至粒径为 37–75 μm，然后压模成型，再置于 70–80°C 常压下的烘箱中干燥至少 30min，即得。

[0044] 所述电容器的制备工艺如图 4 中所示。首先，向玛瑙研钵中加入 0.4g 介电材料，并在常温常压下手动研磨 30 分钟。研磨后，90% 以上的材料可以通过泰勒(Tyler) 200 目筛，而被泰勒(Tyler) 400 目筛截留。采用换算表可知，所得介电材料的直径范围在 37 μm 和 75 μm 之间。

[0045] 然后，使用如图 4 中所示的手动液压压模机，将介电材料压模成型：将介电材料填充满 16.2mm 的模具组合，提起前部的安全挡板，将用于压模的模具置于覆盖了柱塞的下垫板按压表面上，确定模具处于中心位置，放下安全挡板，顺时针转动导螺杆手柄，以拧紧连接在导螺杆组件上的上垫板按压表面，直至将要按压的部件相互接触，顺时针转动压力释放手柄，直至将其牢固地拧紧。轻缓且平稳地推拉泵柄，以开始泵动压模机。所施加的压力如负荷计所示。持续泵动直至达到所需压力 (150kg/cm² ~ 200kg/cm²)。要释放工件上的负荷，将压力释放手柄逆时针转动半个完整转圈，待压力从模具上释放后，即可以安全地打开前部安全挡板，拆下模具，获得已经过液压压缩的成型的介电材料。

[0046] 将所得成型的介电材料放入 75°C、常压下的烘箱中干燥(时间大于 30min)，即得可极化颗粒。干燥步骤可去除水汽，提高球粒电力电容器的击穿电压，

[0047] 然后，将所得可极化颗粒夹在两片金属片(在此我们采用的是石墨片)之间，并将其组装在一套如图 4 中所示的纽扣电池壳(model-CR2016)中。此外，可选地，可以在所述液压压模机中，通过将石墨片电极分别置于粉末之上和之下，将其压到球粒上。将该需要封装的组合置入下垫板的柱塞中的按压凹槽，确定所述模具位于中心，然后顺时针转动压力释放手柄，直至将其牢固地拧紧。推拉泵柄以开始泵动压模机。所施加的压力如负荷计所示。持续泵动直至金属壳完全封口。所需压力为 100kg/cm² ~ 150kg/cm²。要释放封口压机时，逆时针转动压力释放手柄。

[0048] 上述制备工艺制得的电容器，其中，离子极化(或解凝聚)被推断为该材料电容性高的原因。该 PSSNa 材料结构可以看作是具有可动 Na⁺ 反荷离子的固定不动的 PSS- 负极栅格(或矩阵)。所述栅格的负电荷密度如此之高 (3.3×10^{21} 电荷 / cm³)，以至于通过静电引力对阳离子形成强力的凝聚力。当所述 PSSNa 材料带电荷时，所述可动阳离子朝负电极集体极化(或解凝聚)，由此形成装置中的电荷存储。当该材料放电时，解凝聚的阳离子扩散返回其初始位置，并在放电后于所述负极栅格中再次凝聚。由此，阳离子在负极中的解凝聚和凝聚对应于所述电容器的充电和放电循环。该凝聚 - 解凝聚原理与静电电容器的原理的本质不同，在于后者的电荷存储是基于电介质极化。只有电极 / 介质面中的电荷对能量储存做出了贡献。但是，本发明的电容器中，所有阳离子都有助于电荷积累和储存。因此，其表现出高电容性。

[0049] 脱水步骤对提高电容器的击穿电压非常重要。将 5 个计重 0.4g 的相同可极化颗粒标记为 #1–#5，压缩并分别置入烘箱中 0、10、20、30 分钟及 12 小时。所述球粒从烘箱中取出后，立即组装并封口。如表 2 中所示，颗粒重量随着脱水时间增加而降低。这是因为逐渐从颗粒中移除了水分。颗粒 #4 和 #5 几乎没有表现出差别，表明 30 分钟后水分几乎已完全移除。球粒中的水分含量约为 15%，且在移除水分后，安全操作电压从 60V 提高到了 250V。

球粒的电容并未受到水分含量的影响。由于湿度的负面影响,将预热处理制定为生产可极化颗粒电力电容器的标准工艺步骤。

[0050] 表 2. 电容器的操作电压对可极化颗粒脱水过程的依赖性。

[0051]

样品	脱水时间 (75°C 及常 压下)	脱水后的 重量	最大安全操 作电压	电容性	额定电流 (mA)
# 1	0 min	0.402 g	60 V	1.18 μF	22
# 2	10 min	0.373 g	80 V	1.21 μF	30
# 3	20 min	0.356 g	150 V	1.19 μF	56
# 4	30 min	0.344 g	250 V	1.2 μF	94
# 5	12 hrs	0.339 g	250 V	1.21 μF	95

[0052] 图 5 所示为本发明电容器(采用 #5 可极化颗粒)的交流电 (50Hz, 250V) 响应。在 250V 额定电压下, 1.2 μF 的电力电容器的 AC 电流为 94mA。所述电容器的充电和放电形成了 $\pi/2$ 的相位差, 且电流领先于电压。

[0053] 电容器的稳定性是另一个需要考虑的重要因素。可以通过并联或串联对所述电容器按比例进行线性扩展, 以获得更高电压或无功功率要求。在图 6 中, 将 2 ~ 10 个球粒并联, 并用 ISO-Tech 电感电容电阻计 819 型测定总电容。所述电容器的对应电容大致具有 $1.2 \mu F/2cm^2$ 的线性扩展因数。图 6 中的插图(i)所示为 10 个球粒的电容变化。图 6 中的插图(ii)所示为 10 个并联电阻的电容随其在 AC 电路中工作时间而变化。可以看到, 在 1000 小时后, 不存在明显的电容下降。这表明, 所述球粒电容器在电网中具有良好的稳定性。假设将 100 个所述球粒并联, 其总电容可为 120 μF, 且其在 50Hz 额定频率下的无功功率 $Q=2kVar$ 。表 3 所示为本发明电容器和传统薄膜电力电容器之间的对比。

[0054] 表 3. 本发明电容器与传统薄膜电力电容器之间的对比。

[0055]

	薄膜电力电容器	本发明电容器(100 件并联)
额定电压 (50 Hz AC)	250 V	250 V
电容性	85 μ F	120 μ F
无功功率	1.67 kVar	2 kVar
面积	$\sim 80,000 \text{ cm}^2$	$\sim 200 \text{ cm}^2$
体积	$\sim 230 \text{ cm}^3$	$\sim 32 \text{ cm}^3$
介电常数	2.2 – 3.3	$\sim 10^6$
制备工艺	复杂, 10 道工序	简单
环境影响	Al, Zn 气相沉积, 硅油污染	绿色环保, 可循环利用

[0056] 总而言之, 本发明的高度可极化的离子导电颗粒(可极化颗粒)可充当用于无功补偿的现有薄膜电力电容器的替代形式。如图 7 中所总结的那样, 当仅对两片石墨片之间的特殊粉状材料进行液压压缩时, 所得的面积为 2.0 cm^2 、厚度为 1.5mm 的颗粒(可极化颗粒)可以在 250V 交流电压(50Hz)下工作并在 94mA 的额定电流下提供 0.02kVar 的无功补偿。该可极化颗粒制得的电容器的电容性高达 $1.2 \mu\text{F}$, 其原理是基于对负极材料装置中的可移动阳离子的凝聚和解凝聚。与现有的聚乙烯薄膜电力电容器相比, 该可极化颗粒电力电容器表现出有潜力的性能, 且其生产和维持费用极低。极度简化性、良好的可扩展性和低成本, 为本发明电容器在电力电容器市场中的商业活力提供了有力支持。

[0057] 本发明的电容器的优点 :

[0058] 1、制备该电容器非常经济且可大规模扩展 ;

[0059] 2、可极化颗粒具有离子导电性高、离子极化性高和机械稳定性良好的先进性质 ;

[0060] 3、该可极化颗粒应用于电力电容器中, 可起到改变该领域格局的作用, 带来一种具有极大简便性的全新型固态电力电容器。

[0061] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

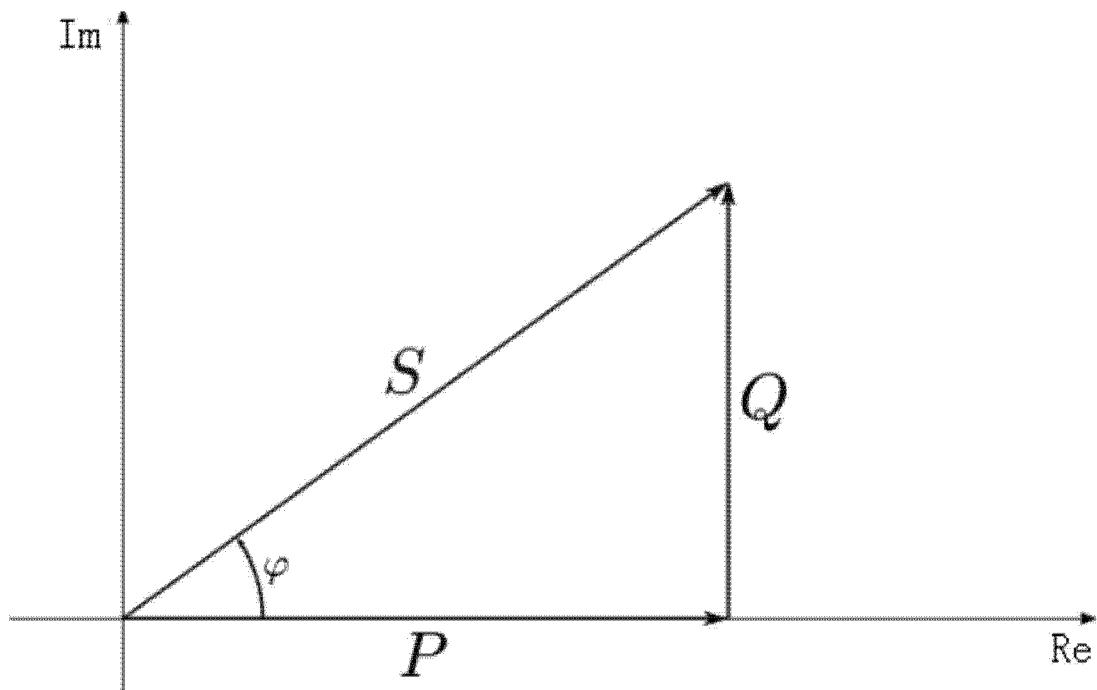


图 1

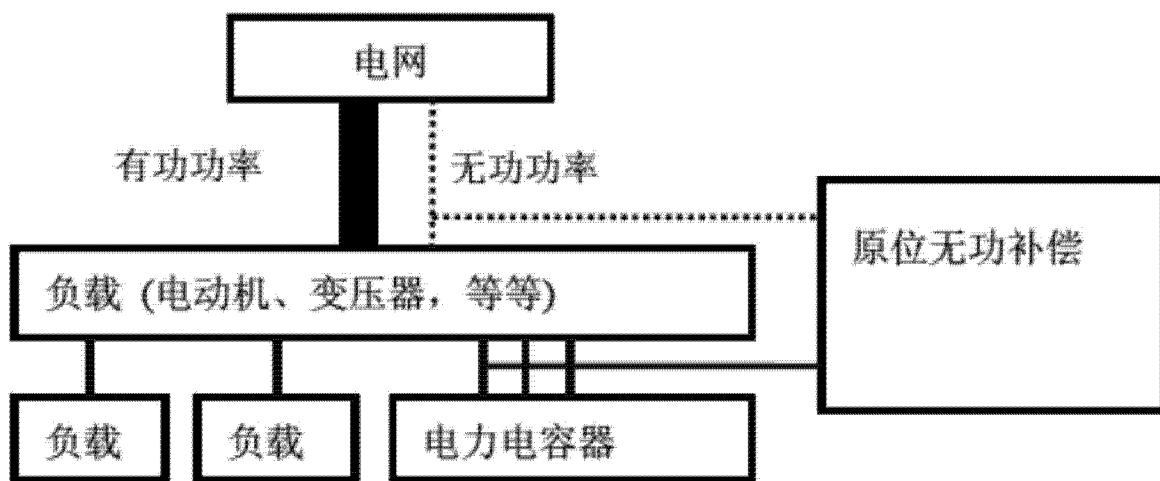


图 2

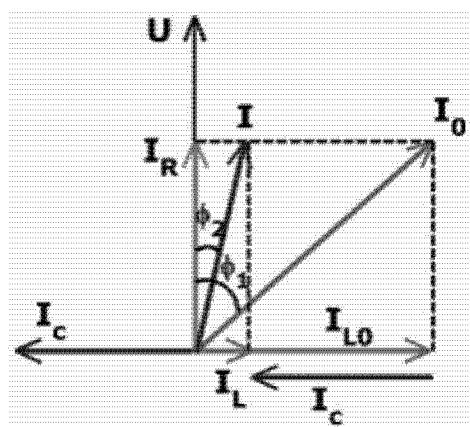


图 3

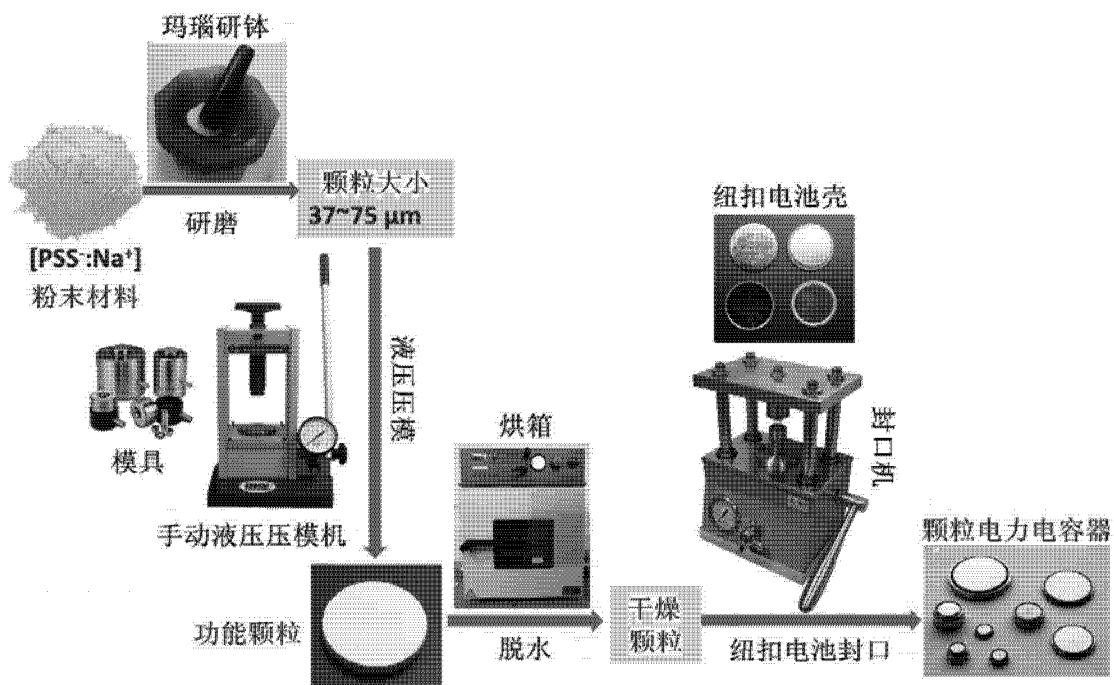


图 4

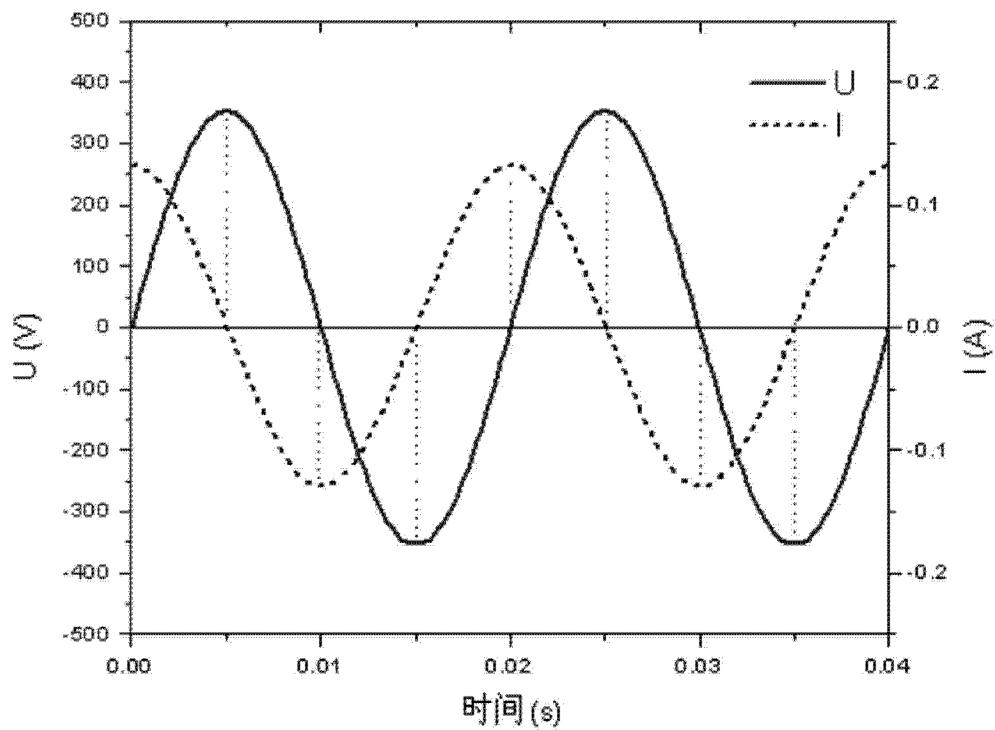


图 5

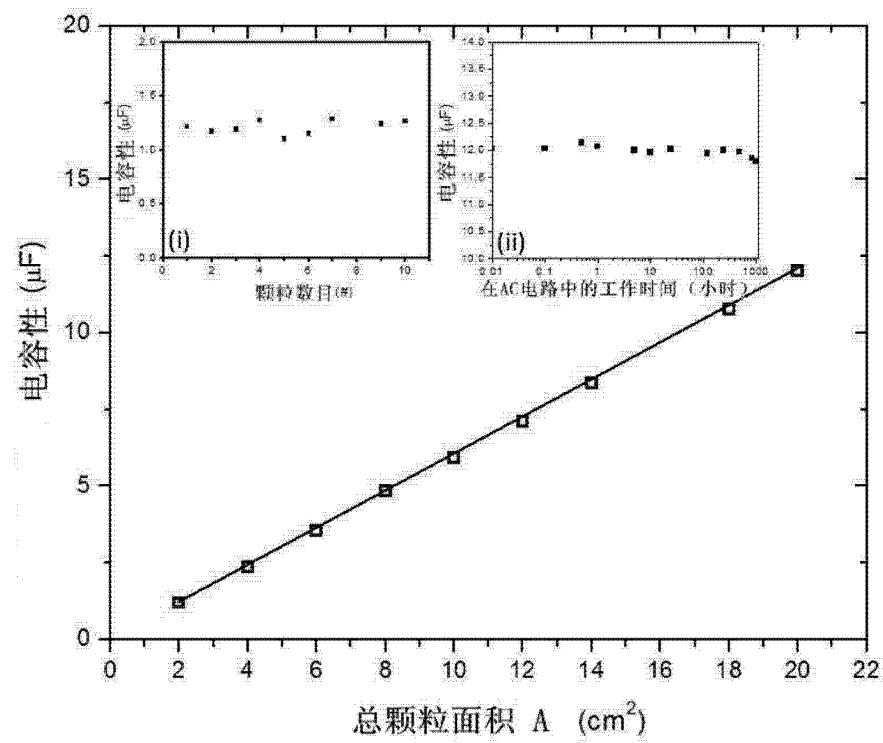


图 6

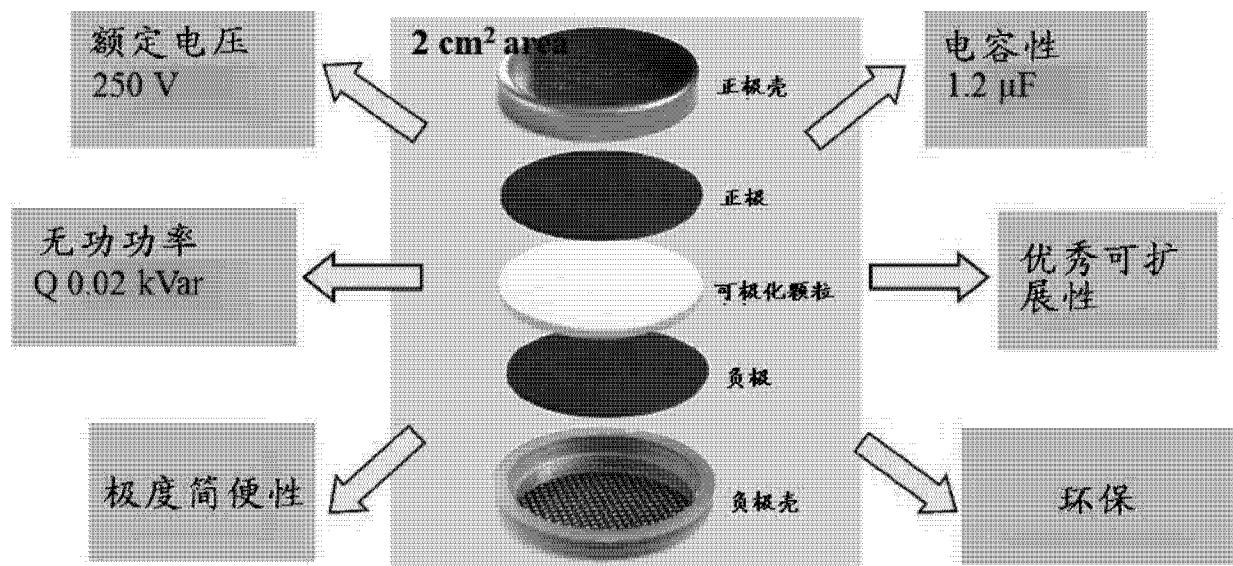


图 7