

Az elektrolitfejlesztés jelenlegi helyzete és irányai

ETO 621.319.45.035.221.6

Az elektrolitkondenzátoroknál, a többi kondenzátor-konstrukciótól eltérően, a dielektrikum az egyik fegyverzetként szolgáló szelepfémen elektrokémiai folyamatban létrehozott félvezető tulajdonságú oxidréteg, a másik fegyverzet vagy hordozó közegben (pl. papírban) felitatott folyékony vagy szilárd (félvezető) elektrolit. Az alapfém szokásosan nagy tisztaságú alumínium, tantál vagy nióbium.

Az elektrolitkondenzátorok előnyösen alkalmazhatók egyenirányítók pufferkondenzátoraként, ahol egyenre szuperonált jelentős váltakozóáramú igénybevétel lép fel. Alacsony szintű váltakozóáramú igénybevételen katód-, illetve emitter-, csatoló kondenzátorként, valamint nagyfrekvenciás fokozatok elválasztó szűrőkondenzátoraként használható. Előnyös egyenáramú áramkörben energiatárolásra történő felhasználása is, ismétlődő kisütéses üzemmódban. Hangsugárzók hangváltoiban alkalmazott kondenzátorként, és az egyfázisú villamos motorok indító-kondenzátoraként nem poláros elektrolitkondenzátorokat alkalmaznak. Itt mindkét elektródán létrehozák a dielektrikumot, amire az igen magas szintű váltakozó áramú igénybevétel miatt van szükség. Gyártásra túlnyomórészt polarizált típusok kerülnek.

Helyes polaritású használatkor az oxidált alumínium fólia potenciálja pozitív az elektrolithoz képest. Ellenkező esetben nagy áram folyik — az oxidréteg nyitó irányú — és tönkreteszi a kondenzátort.

Az elektrolitkondenzátorok áramköri alkalmazásának előnye, hogy a többi kondenzátorkonstrukciónál jóval kisebb az egységnyi kapacitáshoz tartozó térfogat és költség, viszont magasabb a veszteségi tényezőjük, és észlelhető átvezetési áramuk van. A magas térfogatkapacitás oka a nagy dielektrikus állandójú, egy irányban jól szigetelő igen vékony oxidréteg, valamint az, hogy az oxidálandó felületet maratással 10–16-szorosára növelik. Az észlelhető átvezetési áram annak következménye, hogy az oxidálandó fólián mindig található hibahelyek, ahol az oxidréteg nem stabil, vagy ki sem alakul. A magasabb veszteségi tényező leglényegesebb oka, hogy fegyverzetként viszonylag nagy és erősen hőmérsékletfüggő fajlagos ellenállású folyékony elektrolitot alkalmaznak. Az alkalmazott maratás következtében bonyolult struktúrájú, nagy dielektrikumfelület tökéletes követéséhez a folyékony elektrolit mégis szükséges, és gazdaságilag igen előnyös.

Az elektrolit más szempontokból is megszabja az elektrolitkondenzátor alkalmazhatóságának hőmérsékletkorlátait, ezért az üzemi hőmérséklet-tartomány kiterjesztése szempontjából legfontosabb az elektrolit fejlesztése azon irányba, hogy paramétereinek hőmérsékletfüggése minél kisebb legyen. Az elektrolit-

kondenzátorokat a fogyasztói igényekkel összhangban egyre szélesebb hőmérséklettartományra és egyre nagyobb működési biztonságot garantálva gyártják. Ez a két igény abból következik, hogy a berendezések üzemi hőmérséklet-határát is kiterjesztik, és így normál hőmérsékleten üzemeltetve nagyobb élettartamúak. A nagy megbízhatóság igénye azért lép fel, mert a nagy értékű elektronikus berendezések (pl. számítógépek) állásideje nagy anyagi veszteség.

1. Az elektrolit szerepe az elektrolitkondenzátor tulajdonságainak javításában

A hőmérséklet-határ kiterjesztésének legfontosabb eszköze az elektrolit helyes megválasztása. Ahhoz, hogy egy elektrolitkondenzátor elektromos paraméterei széles hőmérséklettartományban keveset változzanak az szükséges, hogy az elektrolit fő paramétereit tekintve lehető legkisebb mértékben változzon az adott hőmérséklettartományban. Az elektrolit lényeges paraméterei az alsó hőmérséklet-határ közelében fontos viszkozitás, fajlagos ellenállás és impedancia, valamint a felső hőmérséklet-határ közelében jelentős gőznyomás, az oxidrétegre, a fém-alumíniumra és az elektrolitkondenzátor egyéb alkatrészeire gyakorolt kémiai hatás.

Azt, hogy az elektrolitkondenzátor az árban nagymértékben különböző 1-es, ill. 2-es típusokhoz tartozik-e a klímaállósági követelményeken kívül az dönti el, hogy 2000, vagy 1000 óráig tudja-e az élettartamvizsgálat követelményeit teljesíteni. Az élettartam nagymértékben függ az elektrolit összetevő anyagaitól és az elektrolit ionos szennyezőinek mennyiségétől.

Az agresszív víztartalom csökkentése az oxidáló-képesség megtartása mellett, az oxidrétegre nézve veszélyes agresszív szennyeződések (halogének, nehézfém ionok) fokozottabb kizárása az elektrolitból, valamint a fém-alumínium és az egyéb elektrolitkondenzátor alkatrészek korróziója tekintetében teljesen indifferens elektrolitok alkalmazása mind fokozza a megbízhatóságot.

Mind a hőmérséklet-határ-kiterjesztést, mind a megbízhatóság növelésének lehetőségét a fólia—papír—elektrolit rendszer határozza meg. Az igényeknek megfelelően legrugalmasabban az elektrolit minősége, összetétele változtatható.

2. Az elektrolit hatása az elektrolitkondenzátor elektromos paramétereire

Az elektrolitkondenzátorok fontos elektromos paraméterei, mint ismeretes, a kapacitás, a veszteségi tényező, a maradékáram és az impedancia.

A kapacitás nagyságát az elektrolit annyiban be-

folyásolja, hogy viszonylag kis viszkozitása és viszonylag nagy vezetőképessége révén milyen mértékben tudja az egész anódfelületet töltésfelhalmozás részére aktívvá tenni. Ez függ még a tekercs beimpregnáltsági fokától is. Kis mértékben az elektrolit összetétele is befolyásolja az összkapacitást, mivel az elektrolitnak is meghatározott kapacitása van.

Az elektrolit fajlagos ellenállása bizonyos határok között egyenesen arányos a veszteségi tényezővel, tehát itt fontos az alacsony fajlagos ellenállás biztosítása. A veszteségi tényező is függ a tekercsek beimpregnáltsági fokától. Az alacsony veszteségi tényező eléréséhez alacsony fajlagos ellenállású és kis viszkozitású elektrolit szükséges, valamint olyan konstrukció kialakítása, ahol a kivezetések a lehető legkisebb érintkezési ellenállásokat tartalmazzák. A veszteségi tényező kialakításában jelentős szerepet játszik a maratási struktúra és az előformálás során létrehozott oxidréteg minősége.

A kis átvezetési áram eléréséhez elektromosan jól záró oxidréteg és az oxidréteget nem oldó, szennyezőanyag tartalmával hibahelyeket nem okozó elektrolit szükséges. Az elektrolit tehát oxidrétegtoldó tulajdonsága és agresszív iontartalma révén hat az átvezetési áram értékének alakulására.

Az impedanciahányados értéke főképp az elektrolit tulajdonságaitól függ. Az elektrolitkondenzátor alsó üzemi hőmérsékletén mért impedancia értéke az alkalmazott magas mérőfrekvencián erősen függ az elektrolit ilyen hőmérsékleten mért ellenállásától. Az elektrolit ellenállásának a növekedése közvetve az elektrolitviszkozitás növekedésének mértékétől függ.

3. Az elektrolit működése feszültség alatti elektrolitkondenzátorban

Az elektrolit alapfunkciója (jól illeszkedő fegyverzet) mellett az oxidréteg oxidálás és a gyártás során keletkező hibahelyek hiányosságainak kijavítása egyenfeszültség hatására. Az elektrolit oxidjavító mechanizmusának a lényege az, hogy víztartalma ráadott egyenfeszültség hatására oxigénjét az oxidréteg javításához leadja egyenértékű hidrogénfel szabadulás közben. Ez a hidrogén a kondenzátorban túlnyomást okoz, amely fokozott igénybevételt jelent a lezárás konstrukciójával szemben. Vízmentes elektrolitoknál az egyenáram hatására a kémiaileg kötött víztartalom szabadul fel és végzi el az oxidációt. Az elektrolit által a hibahelyeken létrehozott oxidrétegnek legalább olyan jó elektromos tulajdonságokkal kell rendelkeznie, mint amit az előformálás során vittek fel. Az elektrolit formálóképességének a mértéke az oxidréteg elektrolitban mért átütési feszültsége. Függ az elektrolit fajlagos ellenállásától és anyagi minőségétől.

4. Az elektrolitkondenzátorhoz alkalmazható elektrolit kialakításának lehetőségei

4.1 Oldószer típusú elektrolitok

Az ilyen elektrolit lényegét egy jó oldószer és benne jól oldódó, jól disszociáló anyag adja. A jól disszociáló

anyaggal szemben követelmény, hogy jól formáló oxidálóképességű legyen. Az oldott anyagok általában közepesen erős, illetve gyenge savak, és a disszociációjuk önmagában nem elegendő a megfelelő vezetőképesség biztosításához. Szükséges tehát bázis alkalmazása is, mellyel ezenkívül az oxidréteg szempontjából optimális 5–6-os pH érték is beállítható. A fentiekből következően a bázisnak erősnek, mozgékony kationt biztosítónak kell lenni, mely nem agresszív az oxidrétegre nézve.

Az elektrolit lényegét adó anyagokhoz viszkozitás- és hőmérséklet-határ-módosító anyagokat is elegyíthetnek, a viszkozitás minél kisebb hőfok függése és a felső hőfokhatár közelében a minél kisebb göznyomása érdekében.

Oldószerként általánosan használtak az alkoholok, közülük is az elektrolitkondenzátorok üzemi hőmérsékletének leginkább megfelelő glikolok (pl. etilén-glikol). A kétszeresen helyettesített savamidok, így az NN dimetilformamid és az NN dimetilacetamid, az elektrolitkondenzátorok üzemi hőmérséklettartományában egyesítik az oldószernek és a viszkozitás módosító anyagok jó tulajdonságait. Hasonló tulajdonságú anyagok a butirolakton, glikol-monometiléter stb.

Formáló anyagként általában bórsavat vagy borátokat alkalmaznak, de jó rétegeképzők az adipinsav, maleinsav és a foszforsav is.

Bázisként legelterjedtebb az ammóniumhidroxid. Az alkilezett aminokat is széleskörűen alkalmazzák, például olyan esetekben, amikor az ammóniumhidroxidnak a formáló anyaggal képzett sója vagy komplexe rosszul oldódik az adott oldószerben. Ilyenkor a jobban oldódó só képző szerves bázisokat alkalmaznak, ezek közül is az erős bázisnak mondható alkilezett aminokat.

A viszkozitás módosító anyagok széles hőmérséklettartományban a lehető legkisebb viszkozitású folyadékok. Ideális esetben azonosak az oldószerrel.

A vezetést módosító adalékanyagok általában agresszívok és csak 1–2%-ban alkalmazhatók. Ilyenek például a borkósav és a citromsav. A bórsavat aktiváló cukoralkoholok is alkalmasak a vezetőképesség javítására. Az elektrolit oxidálóképességét 1–2%-nyi jó rétegeképző, pl. foszfát adalék jelentősen javítja. Magasabb feszültségeken az oxidréteg stabilitását (a nagy térerősség miatti átütések szempontjából) a krómtartalmú adalékok nyomokban is jelentősen növelik.

4.2 Észter típusú elektrolitok

Készítésük lényege az, hogy az elektrolit hőközléssel elősegített vízgőz eltávozással járó reakciósor eredményeképp jön létre. A vízgőz eltávozása és a hőközlés miatt az elektrolitnak ezt a készítési módját főzésnek nevezik. Általánosan használtak és beváltak a glikol, bórsav és ammóniumhidroxid főzés közbeni reagáltatásával készült elektrolitok. Főzés közben a három komponens között több párhuzamos egyensúlyi reakció játszódik le, és minden hőmérsékleten, melyen megállítjuk a reakciót, egy bonyolult egyensúlyi helyzet jön létre. A keletkező reakcióelegy összetétele az elért hőmérséklettől függ ugyan, de jól vezetve a reakciót az átalakulás irreverzibilis, és a rendszer, a fo-

lyadék fázis összetétele lehűtve sem változik (pl. nincs bórsavkiválás). A glikol és bórsav reakciója glikol-bórsav-észtereket eredményez. A reakció egyensúlyi helyzete azért tolódik el a hőmérséklet emelésével az észterképződés irányába, mert a másik reakciótermék, a víz, folyamatosan távozik. Irreverzibilissé is azért tehető, mert a lehűlés utáni hidrolízishez nem marad elegendő víz a rendszerben. A bázis a glikol-boráttal és az észterképződés intermedereivel viszonylag jól disszociáló sőt képez, és ez az elektrolit jó vezetőképességét biztosítja. A keletkező glikol-bórsav-észterek nagy viszkozitású folyadékok, melyeknek az elektrolitkondenzátorok alkalmazásai hőmérséklet-tartományában (különösen a magasabb hőmérsékleteken) kevésbé változik a viszkozitása (1). A főzési véghőmérséklet és az alapanyagok aránya befolyásolja a főzött elektrolit elektromos tulajdonságait, mivel intenzíven befolyásolja az elektrolit viszkozitását és víztartalmát. A főzött elektrolitok viszkozitása, ebből következően a fajlagos ellenállása is viszonylag magas, és szűk hőmérséklet-határok között alkalmazhatók.

5. Az elektrolitfejlesztés irányai

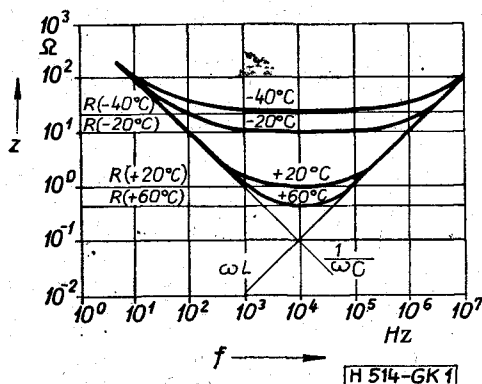
5.1 Az alsó hőmérséklet-határ kiterjesztése

Az alacsony hőmérsékleteken való alkalmazhatóság jelzője a hidegimpedancia-hányados alakulása, melynek maximális megengedett értékeit szabvány rögzíti. Fontos tehát az impedancia-hányados hőmérsékletfüggését befolyásoló tényezőket megvizsgálni. Az impedancia hőmérsékletfüggését az elektrolitkondenzátor csatlakozási pontjai közötti ellenállások (R-el jelölt) összegének hőmérsékletfüggése határozza meg, amint ezt a következő egyszerűsített ábra is mutatja (1. ábra).

Ennek fő részét az elektrolit-papír rendszer ellenállása adja, mivel a többi csatlakozási ponton fém érintkezik fémmel, ami jóval kisebb ellenállást jelent. Tehát az impedancia hőmérsékletfüggése elsősorban az elektrolit ellenállás hőmérsékletfüggésének függvénye. Az

$$R = \rho \cdot \frac{x \text{ (papírvastagság)}}{F \text{ (látszólagos fóliafelület)}}$$

és a $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{(n^+)^2}{W^+} \text{ } Ci^+ + \frac{(n^-)^2}{W^-} \cdot Ci^-$ összefüggésekből



1. ábra. Az elektrolitkondenzátor csatlakozópontjai közötti ellenállások hőmérsékletfüggése

látszik, hogy az „R” hőmérsékletfüggése a fajlagos ellenálláson keresztül a fajlagos vezetőképesség hőmérsékletfüggésének a függvénye. Az oldószerek az ionokkal szembeni sűrűdési ellenállása (jele W), a fentiekből következően egyes arányban van a fajlagos ellenállással, és hőmérsékletfüggését is meghatározza, mivel az n^+ , n^- iontöltések és a Cl^+ , Cl^- ionkoncentrációk nem, vagy kevésbé hőmérsékletfüggők. A sűrűdési ellenállás mértéke viszont a Stokes képletnek ($W = 6\pi r\eta$) megfelelően a viszkozitás. Tehát ha az impedancia mérőfrekvenciája a fenti diagram lapos részébe esik, akkor hőmérsékletfüggése az elektrolit viszkozitás hőmérsékletfüggésével arányos. Az alsó hőmérséklet-határon mért és a szobahőmérsékletű impedancia hányadosa tehát közel egyenlő az alsó határon mért és a szobahőmérsékletű viszkozitás hányadosával (2). Az alsó hőmérséklet-határ-érték javításához az elektrolit összetételébe való beavatkozás módja tehát az, hogy minél szélesebb hőmérséklet-tartományban folyadék halmazállapotú, kis hőmérsékletfüggésű viszkozitással rendelkező oldószereket alkalmaznak.

5.2 A felső hőmérséklet-határ kiterjesztése

A felső hőmérséklet-határ közelében a katódos gázfejlődés, az elektrolit gőznyomása és megnövekedett korróziós hatása okoz problémát.

Az oxidrétegbe beépülő oxigénnel egyenértékű hidrogén a katódon felszabadul. Üzem közben az oxidréteg leoldódás és visszaépülés egyensúlyban van, de közben a hidrogén az oldódás mértékétől függően mennyiségben folyamatosan fejlődik. Magas hőmérsékleten az oxidréteg leoldódás nagyobb mértékűvé válik, így a nagyobb mérvű visszaoxidálás következtében nagyobb mennyiségű hidrogén fejlődik, és megnő a belső nyomás az elektrolitkondenzátorban, ami fokozott igénybevételt jelent a lezárással szemben. A katódos gázfejlődés elvileg csökkenthető a hidrogén leválásának megakadályozásával, és a leválás utáni elnyeletésével, kémiai megkötésével.

Az oldószereleg alkotórészeinek és az oldott anyagoknak a parciális gőznyomásaiból tevődik össze az elektrolit gőznyomása. Az oldat százalékos összetételétől függően vagy az oldószerek, vagy az oldott anyagok parciális gőznyomása dominál. Az összetételtől függetlenül az üzemi hőmérséklet felső határának kiterjesztésénél fontos, hogy mind az oldószerek, mind az oldott anyagok saját gőznyomása az adott hőmérsékleten a lehető legalacsonyabb legyen. Többek között ebből a szempontból is fontos az elektrolit víztartalmának korlátozása. Az elektrolit viszont éppen víztartalma révén képes oxidálni, tehát a víztartalomnak — 10% alatt — optima van [3].

Az elektrolit a felső hőmérséklet-határ közelében sem lehet korrozív a kondenzátor szerkezeti anyagai-ra nézve. A korrozív hatás mind az oxidrétegre, mind a fém-alumíniumra nézve magasabb hőmérsékleten törvényszerűen megnő, mivel minden kémiai reakció a hőmérséklet növekedésével gyorsul. Ezek szerint gyorsul az oxidréteg oldódása, így az oxidréteg egyensúlyát fenntartó egyenáram egyre nagyobb része hatol át, megnő az átvezetési áram. Ez a viszonylag nagy ellenállások miatt további melegedést eredmé-

nyez, s ha a hődisszipáció mértékénél gyorsabban termelődik a hőenergia, az elektrolitkondenzátor hőmérséklete tovább emelkedik, ami tovább gyorsítja az oldódást és tovább növeli az átvezetési áramot egészen addig, míg a hőmérsékletkülönbség miatt a hődisszipáció mértéke elégségesé válik, vagy az elektrolitkondenzátor át nem üt, illetve a szelep ki nem nyit. A beavatkozásnak tehát ezt az oldódási reakciót kell csökkentenie. Ennek érdekében az elektrolitkondenzátor szerkezeti anyagaira nézve indifferens oldószereket kell alkalmazni, illetve a víztartalmat lehetőleg optimumig kell csökkenteni. Az oldódási reakciót csökkenteni lehet inhibitorok segítségével. (Különösen a víztartalom miatti oldódás csökkentése fontos.) Ilyenek pl. a kromátok, az alkilizett piridin, a fenilglikol stb [4].

6. A nagy megbízhatóság

A felhasználó szempontjából igen fontos jellemző. Az elektrolitkondenzátor hőmérséklet-határainak minél szélesebbnek kell lennie, hogy az üzemeltetés hőmérséklet-határai között elektromos paraméterei nagy biztonsággal, mélyen a megengedett határértékek alatt legyenek. Ahhoz, hogy az elektrolitkondenzátor a tartósságvizsgálat követelményeinek megfeleljen az eddigieken kívül az szükséges, hogy az elektrolit különlegesen tiszta anyagokból álljon, és a gyártás során minél kevesebb szennyeződés kerüljön bele. A hőmérséklet-határ kiterjesztésénél már említett adalékanyagok a megbízhatóság növelését is szolgálják az átvezetési áram csökkentése, ezáltal az élettartam

tam növelése miatt. Általában is igaz, hogy mindazok a változtatások az elektroliton, melyek a hőmérséklet-határ kiterjesztését szolgálják, egyben az elektrolitkondenzátor megbízhatóságát is növelik.

7. Összefoglalás

Az elektrolitkondenzátorok üzemi hőmérséklet-tartományának kiterjesztése olyan sok komoly problémát vetett fel, hogy a megoldás nem korlátozódik az elektrolit megváltoztatására, az egész hagyományos konstrukció felülvizsgálatát igényli. Jelenleg az üzemi hőmérséklettartomány kiterjesztésének utolsó fázisában, az ellenőrző vizsgálatoknál tartunk. Kisfeszültségen, 100 V névleges feszültség alatt, $-55...+125$ °C, nagyfeszültségen, 100 V névleges feszültség fölött $-40...+85$ °C-os hőmérséklet-határok elérése jelenlegi kísérleteink célja. A cikk az elektrolitfejlesztés lehetőségeit tárgyalja. Az első részben az elektrolit szerepét tisztázza az elektrolitkondenzátorban, majd néhány lehetőséget vesz számba a hőmérséklet-határ alsó, illetve felső kiterjesztésére. Ismertet néhány főbb elektrolittípust, és a legjellemzőbb, legáltalánosabban használt alkotórészeket. Végül a megbízhatóság növelésének lehetőségeit és feltételeit ismerteti.

I R O D A L O M

- [1] E. M. Svarc: A bór komplex vegyületei polioxivvegyületekkel
- [2] Elektrotechnische Zeitschrift 1969 febr.
- [3] 1.204.212 Angol szabadalom
- [4] 2.016.185 Francia szabadalom