

Warszawa, 5 lutego 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

4019 9/00

Nr 22548.

Kl. 21 g, 10/02.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy).

Komórka elektrolityczna i sposób jej wytwarzania.

Zgłoszono 16 marca 1934 r.

Udzielono 14 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 7 kwietnia 1933 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy komórki elektrolitycznej, a zwłaszcza kondensatora elektrolitycznego z warstwą tlenkową, otrzymaną zapomocą utlenienia materiału elektrodowego na elektrodzie, izolującą w jednym kierunku i stanowiącą dielektryk, oraz z warstwą o strukturze bezpostaciowej, przylegającą do pierwszej warstwy.

W tego rodzaju kondensatorze dielektryk tworzy warstewka tlenku, osadzona na powierzchni elektrody, np. elektrody glinowej. Drugą elektrodę tworzy elektrolit, w którym jest zanurzona elektroda stała. Przewody, doprowadzające prąd do elektrolitu, tworzy ścianka naczynia lub przewody, zanurzone w elektrolicie.

W przypadku stosowania kondensatora

w obwodzie prądu zmiennego w obwód ten włącza się przeciwsobnie dwa kondensatory lub dwie elektrody, pokryte jedną warstewką tlenku i umieszczone w naczyniu, zawierającym elektrolit.

Tego rodzaju komórki elektrolityczne wykazują różne niedogodności. Okazuje się często, że na ostrych krawędziach i kątach elektrody, na połączeniach nitowych lub podobnych, w miejscu, w którym elektroda jest pogrążona w elektrolicie, a więc na linii zetknięcia się powietrza z cieczą, warstewka tlenku zostaje nadgryziona niekiedy na elektrodzie, co prowadzi do skrócenia się czasu używalności kondensatora. W celu uniknięcia tych szkodliwych zjawisk, stosowano stosunkowo kosztowną

budowę, jednak pomimo to w większości przypadków nie usunięto całkowicie tych wad.

Według wynalazku wady te usuwa się w ten sposób, że nakładaną warstwę stanowi warstwa tlenkowa, otrzymana zapomocą utlenienia materiału elektrodowego, w którą przenika elektrolit i która przepuszcza prąd w obu kierunkach, będąc wielokrotnie, najkorzystniej rzędu wielkości stukrotności, grubsza od warstwy, tworzącej dielektryk. Ta bezpostaciowa warstwa posiada duże zdolności ochronne przed zżeraniem, wykazując również bardzo dużą odporność na działanie mechaniczne.

Oba rodzaje warstewek tlenkowych są same przez się znane, jak również jest znany sposób ich wytwarzania. Jak już wspomniano na wstępie, izolująca warstwa tlenkowa, posiadająca budowę krystaliczną, jest stosowana oddawna w kondensatorach elektrolitycznych. Bezpostaciowa zaś warstwa tlenkowa znalazła już zastosowanie np. w przemyśle ogólnym w celu zabezpieczenia np. przedmiotów glinowych od zżerania.

W myśl wynalazku elektrodę komórki elektrolitycznej zaopatruje się w obie te warstwy jednocześnie, przyczem warstwa zewnętrzna zapewnia taką ochronę, iż nie występują nadal wspomniane wady kondensatorów znanych. Ponieważ elektrolit przenika w głąb warstwy bezpostaciowej, przeto warstwa ta nie zwiększa zasadniczo wewnętrznej oporności kondensatora.

Okazało się, co zostanie omówione niżej bardziej szczegółowo, że izolującą warstwę tlenkową z krystalicznego tlenku glinowego można utworzyć łatwo w sposób zwykły pod warstwą bezpostaciową w znanej, stosowanej do tego celu kąpieli elektrolitycznej, wytwarzając uprzednio warstwę bezpostaciową w innej kąpieli elektrolitycznej.

Okazało się, że osiąga się przytem jeszcze jedną korzyść szczególną. Wykry-

to, że krystaliczną warstwę tlenku, a więc stanowiącą właściwy dielektryk, można wytworzyć ze 100%-ową wydajnością tlenu. Wydajność ta wynosiła dotychczas tylko 70 — 85%, to jest tylko 70 — 85% tlenu, uwolnionego w naczyniu elektrolitycznym, szło na tworzenie się warstwy tlenkowej, podczas gdy pozostała część była tracona w postaci gazu.

Komórkę elektrolityczną, zbudowaną według wynalazku, można stosować jako kondensator zwojowy, w którym elektrolit w postaci pasty jest umieszczony między warstwami, kolejno następującymi po sobie. Między następującymi po sobie warstwami można zastosować przytem w sposób znany pośrednią warstwę absorbującą, utworzoną np. z bawełny.

Okazało się jednak, że przy zastosowaniu elektrod, wytworzonych według wynalazku, można nie używać warstwy absorbującej, zwoje zaś lub płyty, nałożone jedna na drugą przy kondensatorach w kształcie stosu, można umieszczać bezpośrednio jedna obok drugiej, gdyż bezpostaciowa warstwa tlenku przylega w stopniu dostatecznym do elektrolitu w postaci pasty.

Na rysunku przedstawiono postać wykonania przedmiotu wynalazku, przyczem fig. 1 przedstawia schematycznie kondensator elektrolityczny, a fig. 2 — przekrój w skali zwiększonej części płyty elektrodowej, zbudowanej według wynalazku.

Na fig. 1 cyfrą 1 oznaczono naczynie kondensatorowe, zawierające elektrolit 2, otrzymany np. przez zmieszanie 3 cm³ 6-cio normalnego amoniaku, 1 litra wody i 40 gr kwasu borowego. W elektrolicie jest umieszczona elektroda glinowa 3 i przewód 4, doprowadzający prąd, utworzony np. z glinu chromowanego.

Z fig. 2 wynika, że na powierzchni elektrody 3 jest utworzona warstewka 4 z tlenku glinu o budowie krystalicznej, stanowiącego dielektryk. Na warstewce tej

znajduje się warstwa ochronna 5, utworzona z bezpostaciowego tlenku glinu. Podczas gdy pierwsza ze wspomnianych warstewek nie jest grubsza od około $5 \cdot 10^{-4}$ mm, to warstwa bezpostaciowa posiada w praktyce grubość 0,1 mm, a nawet więcej.

W celu wytworzenia elektrody według wynalazku, postępuje się (w przypadku, gdy jest ona utworzona z glinu) w sposób następujący. Płytę lub pręt glinowy, tworzący elektrody, zanurza się w 4%-wym roztworze kwasu szczawiowego, przez który przepuszcza się prąd o takim natężeniu, aby na jeden decymetr kwadratowy elektrody, tworzącej anodę, przypadł prąd o natężeniu 4 amp. Czas obróbki wynosi od 1 do 15 minut i zależy od grubości warstwy, jaką chce się osiągnąć. W tym czasie przy stałym napięciu natężenie prądu pozostaje stałe, z czego wynika, że utworzona warstwa w elektrolicie przepuszcza prąd i mianowicie w obu kierunkach, co powstaje przy tworzeniu się prądu zmiennego, z czego należy wnioskować o utworzeniu się warstwy bezpostaciowej. Obróbkę prowadzi się w temperaturze pokojowej, przyczem należy baczyć, aby w żadnym przypadku temperatura nie przekroczyła 40°C . Warstwę bezpostaciową można rozpoznać po jej kolorze złotyżółtym.

Wydajność tlenu przy tej obróbce wynosi 100%.

Po wygotowaniu płyty w wodzie destylowanej rozpoczyna się drugą obróbkę, mającą na celu umieszczenie warstwy dielektrycznej pod warstwą bezpostaciową. Ponieważ sposób wytwarzania obu warstw jest sam przez się znany, więc w przykładzie wykonania będą podane tylko charakterystyczne stadja tego wykonywania. W celu wytworzenia dielektryka stosuje się np. kąpiel, zawierającą w 1 litrze wody 100 gr kwasu borowego i 5 gr boraksu. Pracę rozpoczyna się przy prądzie o gęstości $\frac{1}{2}$ amp/dcm² na powierzchni elek-

trody, który utrzymuje się na stałym poziomie zapomocą zwiększania napięcia aż do wartości np. 450 woltów. Trwa to od dwóch do trzech minut, poczem warstwę tlenkową tworzy się w ciągu około 3 godzin przy niezmiennym napięciu, czyli przy zmniejszającym się natężeniu prądu. Czas obróbki nakładania warstwy krystalicznej zależy od właściwości glinu.

Okazało się, że dzięki obecności warstwy bezpostaciowej wydajność tlenu również i teraz wynosi 100%.

Do obróbek, stanowiących sposób niniejszy, można stosować również i inne kąpiele, np. do utworzenia warstwy bezpostaciowej można stosować mieszaninę kwasu siarkowego i chromowego, do warstwy dielektrycznej — roztwór boranu amonowego i kwasu bornego w wodzie.

Po osadzeniu warstw tlenkowych na elektrodzie tę ostatnią umieszcza się w naczyniu kondensatorowym, napełnionem elektrolitem, wspomnianym przy rozpatrywaniu fig. 1.

Skoro zechce się wytworzyć suchy kondensator elektrolityczny, wówczas między następującymi po sobie warstwami elektrod umieszcza się elektrolit w postaci pasty, który może mieć np. skład następujący:

1000 g gliceryny

1000 g kwasu borowego

400 cm³ 10-n NH_4OH ,

ewentualnie z dodatkiem skrobi.

Obecność warstwy tlenku o budowie bezpostaciowej można stwierdzić np. na drodze rentgenologicznej w sposób następujący (sposób Debije-Scherrer'a).

Tlenek usuwa się z elektrody i wprowadza do rurki, umieszczonej w środku cylindrycznego pudełka, którego wewnętrzna ścianka jest zaopatrzona w film fotograficzny. Przez otwór w ścianie pudełka, zamkniętego całkowicie, tlenek naświetla się jednokolorowymi promieniami rentgenowskimi.

Po wywołaniu okazuje się, że w przypadku, gdy tlenek posiadał budowę kryształiczną, film wykazuje pewną linię na określonej przestrzeni, gdyż wówczas kryształy odbijają promienie rentgenowskie w pewnych kierunkach. Zależnie od tego, czy tlenek posiada budowę bardziej bezpostaciową, linie te stają się bardziej niewyraźne i wreszcie znikają nawet zupełnie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Komórka elektrolityczna, zwłaszcza zaś elektrolityczny kondensator z warstwą tlenkową, utworzoną zapomocą utlenienia materiału elektrodowego na elektrodzie, izolującą w jednym kierunku i stanowiącą dielektryk, oraz z warstwą o budowie bezpostaciowej, przylegającą do pierwszej warstwy, znamienna tem, że przylegającą warstwę stanowi warstwa tlenkowa, otrzymana zapomocą utlenienia materiału elektrodowego, w którą to warstwę przenika elektrolit i która przepuszcza prąd w obu kierunkach i jest wielokrotnie, najkorzystniej rzędu wielkości stukrotności, grubsza od warstwy, stanowiącej dielektryk.

2. Komórka elektrolityczna według zastrz. 1, znamienna tem, że jest zbudowana jako kondensator zwojowy, w któ-

rym elektrolit jest umieszczony w postaci pasty między następującymi po sobie warstwami.

3. Komórka elektrolityczna według zastrz. 2, znamienna tem, że następujące po sobie warstwy kondensatora są ułożone bezpośrednio jedna na drugiej, bez umieszczania szczególnej warstwy porowatej, przyczem bezpostaciowa warstwa tlenku służy do utrzymywania elektrolitu w postaci pasty.

4. Sposób wytwarzania kondensatora według któregokolwiek z zastrzeżeń poprzednich, znamienny tem, że najpierw na materiale elektrody (np. na glinie) wytwarza się bezpostaciową warstwę tlenku zapomocą obróbki elektrolitycznej o dużym natężeniu prądu (np. 4 amp/dm²) w kwasie, jak kwas szczawiowy lub mieszanina kwasu siarkowego i chromowego, poczem pod warstwą bezpostaciową umieszcza się na drodze elektrolitycznej warstwę, tworzącą właściwy dielektryk, np. zapomocą prądu o natężeniu początkowym 1/2 amp/dm² w elektrolicie, składającym się z roztworu kwasu borowego i boraksu w wodzie.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken.
Zastępca: K. Czempiański,
rzecznik patentowy.

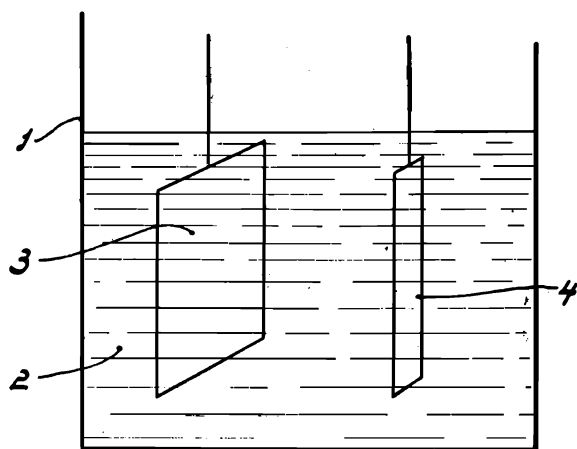


Fig. 1.

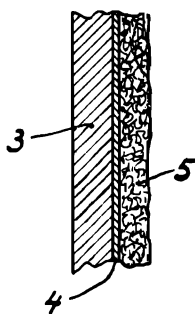


Fig. 2.