

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2814

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.01.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **02.02.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/241604**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.01.2002**
(Věstník č. 1/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/US00/00452**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/46818**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

H 01 G 9/035

(71) Přihlašovatel:

KEMET ELECTRONICS CORPORATION,
Greenville, SC, US;

(72) Původce:

Melody Brian J., Greer, SC, US;
Kinard John T., Simpsonville, SC, US;
Wheeler David A., Williamston, SC, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob úpravy impregnovaného tělesa anody
elektrolytického kondenzátoru**

(57) Anotace:

Těleso anody se ponoří do kapalného elektrolytického roztoku a přiloží se napětí na těleso anody, přičemž proud protéká skrze poškozená místa v tělese anody a opravuje je. Kapalným elektrolytickým roztok obsahuje organické rozpouštědlo zahrnující alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující polyetylenglykol, polyetylenglykolmonometyler, a polyetylenglykoldimetyler. Alternativně elektrolytický roztok obsahuje organické rozpouštědlo a fosforečnou sůl alkalického kovu. Výhodně elektrolytický roztok obsahuje jak fosforečnou sůl alkalického kovu tak i organické rozpouštědlo zahrnující alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující polyetylenglykol, polyetylenglykolmonometyler, a polyetylenglykoldimetyler.

15.10.01

Způsob úpravy impregnovaného tělesa anody elektrolytického kondenzátoru

Oblast techniky

5 Předkládaný vynález se týká opravných elektrolytů odolných proti znečištění, přičemž zejména se předkládaný vynález týká způsobu úpravy impregnovaných anod elektrolytického kondenzátoru.

Dosavadní stav techniky

10 Elektrolytické kondenzátory jsou obecně kondenzátory volené pro aplikace vyžadující velké poměry kapacity ku velikosti a velké poměry kapacity k ceně. Tato zařízení využívají relativně velké dielektrické konstanty a velmi vysoká výdržná napětí na jednotkovou tloušťku, což může být
15 dosaženo ve filmech anodických oxidů, vytvořených na elektronových kovech s vhodnými elektrolyty a podmínkami anodické oxidace.

Obvykle je jako elektronový kov v elektrolytických kondenzátorech používán hliník tam, kde je primárním
20 hlediskem nízká cena na jednotku kapacity, zatímco tantal je obvykle používán pro aplikace, ve kterých je primárním hlediskem vysoká spolehlivost a objemová účinnost (to jest vysoká kapacita na jednotku objemu. Jiné elektronové kovy,
25 včetně niobu, titanu a aluminidů titanu, byly rovněž používány pro konstruování kondenzátorů, ale hliník a tantal zůstávají hlavní materiálovou volbou. Elektronový kov může být použit ve formě leptané fólie nebo jako porézni, slinutý práškovou metalurgií vytvořený kompakt se značně nízkou
30 teoretickou hustotou. V jiném provedení je elektronový kov

anodicky oxidován pro vytvoření anodického dielektrického filmu před nanesením materiálu katody.

Elektrolytické kondenzátory mohou být tříděny podle typu katodového materiálu, použitého v jejich konstrukci. Tak zvané "mokrý" kondenzátory obsahují hliníkovou fólii nebo 5 fólii z jiného elektronového kovu, ponořenou v kontejneru s kapalným elektrolytem. Ačkoliv tato zařízení byla již zcela samozřejmá, jejich nízká objemová účinnost, způsobila že jsou zastaralá. Tantalové kondenzátory "s mokrým jádrem", u 10 kterých slinované, práškovou metalurgií vytvořené tantalové anody, anodicky oxidované, jsou ponořeny do minimálního objemu vysoce vodivého kapalného elektrolytu (například 40% kyseliny sírová), nalézají uplatnění tam, kde je požadována vysoká objemová účinnost a kapacita v kombinaci s velkou 15 spolehlivostí. Tato zařízení mají sklon mít relativně vysokou hodnotu ESR v důsledku měrného odporu vlastního iontově vodivým kapalinám. V případě selhání těsnění mají kyselina a koncentrované soli elektrolytů, použitých v jejich konstrukci, sklon být velmi korozivními pro obvodové desky a 20 další součástky.

Tak zvané "suché" elektrolytické kondenzátory byly vyvinuty pro zvýšení objemové účinnosti "mokrých hliníkových kondenzátorů při současném vyloučení vysoce korozivních elektrolytů a přídavných nákladů spojených s tantalovými 25 kondenzátory "s mokrým jádrem". Tento typ kondenzátoru má jednu nebo více anodových a katodových fólií oddělených vysoce absorpčním papírem. Kombinace fólie a papíru je svinuta pro vytvoření válce majícího vyčnívající pásy pro elektrické připojení a tato válcová sestava je potom 30

impregnována kapalným elektrolytem před namontováním do pouzdra, které obklopuje impregnovanou sestavu.

"Mokrý", "s mokrým jádrem" a "suchý" konstrukce kondenzátorů všechny mají společnou přítomnost kapalného elektrolytu v kontaktu s anodou z elektronového kovu. Jakékoliv praskliny nebo defekty v anodickém oxidu (například v důsledku procesu sestavování kondenzátoru, a podobně) mohou být alespoň částečně napraveny během použití prostřednictvím přiložení napětí, což má za následek nárůst čerstvého anodického oxidu nebo izolace vad prostřednictvím přítomnosti plynových bublinek při elektrolýze elektrolytu.

V padesátých letech minulého století byl vyvinut nový typ elektrolytického kondenzátoru, ve kterém materiál katody je skutečně "tuhou látkou". Tato zařízení obvykle obsahují slinutou, práškovou metalurgii vytvořenou tantalovou anodu, anodicky oxidovanou, která byla impregnována oxidem manganičitým prostřednictvím pyrolýzy (tepelného rozkladu) roztoku dusičnanu manganičitého. V nedávnější době byly zavedeny "tuhé" elektrolytické kondenzátory, které jako katodové materiály používají polymery s vlastní vodivostí, jako je polypyrol, polytiofény, a podobně.

Zavedení vodivých polymerních katodových materiálů umožnilo použití hliníku a dalších elektronových kovů vedle tantalu v "tuhých" kondenzátorech v důsledku vyloučení mnoha kroků pyrolýzy při relativně vysokých teplotách (200 až 400°C), což bylo požadováno pro vytvoření katodového materiálu z oxidu manganičitého uvnitř porézních struktur anod po první impregnaci těles anod roztokem dusičnanu manganičitého.

Konstrukce "tuhých" elektrolytických kondenzátorů eliminuje kontakt kapalného elektrolytu s anodickým oxidem. Absence kapalného elektrolytu minimalizuje velikost "napravení" nebo izolace dielektrických vad, které lze
5 provádět v dokončeném zařízení v důsledku extrémního zahřátí oxidu v poškozených místech, způsobeného vysokými proudy vedenými oxidem manganičitým nebo vodivými polymery, ve srovnání s kapalnými elektrolyty s větším měrným odporem. Eliminace kapalného elektrolytu rovněž minimalizuje tepelné
10 odvádění katodového materiálu v poškozených místech (lokalizovaný var kapalného elektrolytu má sklon odvádět teplo pryč od poškozených míst).

Za účelem překonání obtíží s napravováním poškození v anodickém oxidu dielektrika sestavených "tuhých"
15 elektrolytických kondenzátorů se provádí jeden nebo více kroků elektrolytické úpravy (známých jako kroky "napravování", přičemž úvodní anodická oxidace, která vytváří anodický oxid, je známá jako krok "vytváření"), ve kterých jsou tělesa anod, obsahující oxid manganičitý nebo vodivý
20 polymerní materiál, ponořena do kapalného elektrolytu a na tato tělesa anod je přiloženo kladné napětí, zatímco na elektrolyt je přiloženo napětí záporné. Napětí, přiložené na anody, je obecně nižší než napětí, použité pro vytvoření anodického oxidu, takže velká většina jakéhokoliv proudu, protékajícího skrz tělesa anod, protéká skrz poškozená místa.
25 Tento proudový tok napravuje poškození prostřednictvím růstu nového oxidu v poškození nebo zejména lokální tepelnou a elektrochemickou degradací katodového materiálu, čímž se poškozená místa elektriky izolují. napravovací elektrolyty
30 obecně obsahují malé množství kyseliny fosforečné jako

ionizační činidlo. Přestože bylo použito mnoho jiných ionizačních činidel v "napravovacích" elektrolytech, včetně kyseliny sírové, kyseliny dusičné, kyseliny octové a kyseliny sulfosalicylové, byla přítomnost iontů ortofosforečnanu obecně shledána jako poskytující nejlepší výsledky vzhledem k svodovému proudu dokončených zařízení.

Jak bylo uvedeno výše, kapalný elektrolyt, použitý pro napravování, slouží jako tepelný odvaděč pro zabránění přehřátí v poškozených místech, a měrný odpor elektrolytu slouží jako rezistor v sérii s každou anodou kondenzátoru, který omezuje proud a výsledné proudem způsobené ohřátí poškozených míst během opravovacího procesu.

Vzhledem k aspektu omezení proudu v opravovacím elektrolytu je měrný odpor tohoto elektrolytu obvykle pečlivě řízen. Optimální rozsah měrného odporu pro opravovací elektrolyty závisí na přiloženém napětí, teplotě elektrolytu a chemické povaze příslušného katodového materiálu. Obecně je ale žádoucí minimální změna měrného odporu během použití.

Naneštěstí anody, které byly impregnovány tuhými katodovými materiály, často obsahují iontové materiály, které se louhují do opravovacího elektrolytu během kroků napravování. Anody, obsahující oxid manganičitý, mají sklon obsahovat oxidy dusíku, absorbované na velké povrchové ploše oxidu manganičitého, a rovněž malé množství nezreagovaného dusičnanu manganičitého. Anody, obsahující organické polymery, mají sklon obsahovat určité množství nekombinované kyseliny, jako je kyselina toluensulfonová. Bylo ověřeno, že je velmi obtížné omezit úroveň těchto iontových kontaminujících látek na množství, ve kterém nemají vliv na potlačení měrného odporu opravovacího elektrolytu. Dokonce i

když jsou anody vystaveny po delší dobu omývání horkou deionizovanou vodou před kroky napravování, uvolňují se některé iontové látky elektrochemickým působením.

5 Ve výrobním prostředí je vysoce žádoucí omezit potlačování měrného odporu napravovacího elektrolytu tak, aby se vyloučila nutnost častých výměn elektrolytu. Obvykle byl tento problém řešen použitím vodných roztoků kyseliny fosforečné, obsahujících značné procentní množství etylenglykolu. Glykol působí pro zvýšení měrného odporu elektrolytu pro daný obsah iontového činidla a pro danou
10 teplotu. Jak se elektrolyt stává kontaminovaným iontovými činidly z anod impregnovaných tuhými látkami, zvyšuje se postupně obsah etylenglykolu, aby se udržel měrný odpor uvnitř specifikovaných limitů. Napravovací elektrolyt tudíž
15 může být použit pro podstatně větší množství anod před výměnou, což umožňuje větší výrobní výkony na nádrž napravovacího elektrolytu.

Podstata vynálezu

20 Překvapivě bylo nyní zjištěno, že napravovací elektrolytické roztoky, obsahující polyethylenglykol, polyethylenglykolmonometyleter, a/nebo polyethylenglykol-dimetyler namísto etylenglykolu, jsou odolnější proti snižování měrného odporu než napravovací elektrolyty,
25 obsahující stejné procentní množství etylenglykolu. Bylo rovněž zjištěno, že napravovací elektrolytické roztoky, obsahující fosforečnany alkalických kovů, jsou odolnější proti snižování měrného odporu, způsobenému iontovými kontaminujícími činidly, než napravovací elektrolytické
30 roztoky, obsahující kyselinu fosforečnou. Dále bylo zjištěno,

že napravovací elektrolytické roztoky, obsahující jak polyetylenglykol, polyetylenglykolmonometyleter, a/nebo polyetylenglykoldimetyleter tak i fosforečnany alkalických kovů, demonstrují větší odolnost proti snižování měrného odporu, způsobenému iontovými znečišťujícími činidly z anod kondenzátorů, impregnovaných tuhou látkou, než kterýkoliv tento materiál v kombinaci organickými (etylenglykol) nebo iontovými (kyselina fosforečná) složkami podle dosavadního stavu techniky.

Podle předkládaného vynálezu se impregnovaná anoda elektrolytického kondenzátoru upravuje ponořením tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku a přiložením napětí na těleso anody, přičemž proud protéká skrz a napravuje poškozená místa v tělese anody.

V jednom provedení podle předkládaného vynálezu kapalný elektrolytický roztok obsahuje organické rozpouštědlo zahrnující alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující polyetylenglykol, polyetylenglykolmonometyleter, a polyetylenglykoldimetyleter.

Podle dalšího provedení předkládaného vynálezu kapalný elektrolytický roztok obsahuje organické rozpouštědlo a fosforečnou sůl alkalického kovu.

Ve výhodném provedení předkládaného vynálezu elektrolytický roztok obsahuje jak fosforečnou sůl alkalického kovu tak i organické rozpouštědlo zahrnující alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující polyetylenglykol, polyetylenglykolmonometyleter, a polyetylenglykoldimetyleter.

Předkládaný vynález bude nyní podrobněji popsán prostřednictvím jeho výhodných provedení, uvedených pouze jako příklad, a ve spojení s odkazy na připojené výkresy.

Přehled obrázků na výkresech

5

Obr.1 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny fosforečné a dvojsytného fosforečnanu draselného, obojí v rozpouštědlu sestávajícím z deionizované vody;

10

Obr.2 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny fosforečné a dvojsytného fosforečnanu draselného, obojí v rozpouštědlu sestávajícím z 55 % objemových etylenglykolu a z deionizované vody;

15

Obr.3 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny fosforečné a dvojsytného fosforečnanu draselného, obojí v rozpouštědlu sestávajícím z 55 % objemových polyetylenglykolu 300 a z deionizované vody;

20

Obr.4 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny fosforečné a dvojsytného fosforečnanu draselného, obojí v rozpouštědlu sestávajícím z 55 % objemových polyetylenglykolmonometyleteru 350 a z deionizované vody;

25

Obr.5 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny fosforečné a dvojsytného fosforečnanu draselného, obojí v rozpouštědlu sestávajícím z 55 % objemových tetraetylenglykoldimetyleteru a z deionizované vody;

30

- 5 Obr.6 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny
fosforečné v rozpouštědlu, sestávajícím z 55
% objemových polyetylglykolu 300 a z
deionizované vody, a kyseliny fosforečné v
rozpouštědlu, sestávajícím z 55 % objemových
etylglykolu a z deionizované vody;
- 10 Obr.7 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny
fosforečné v rozpouštědlu, sestávajícím z 55
% objemových polyetylglykolmonometyleteru
350 a z vody, a kyseliny fosforečné v
rozpouštědlu, sestávajícím z 55 % objemových
etylglykolu a z vody;
- 15 Obr.8 v grafu porovnává měrný odpor kyseliny
fosforečné v rozpouštědlu, sestávajícím z 55
% objemových tetraetylglykoldimetyleteru a
z vody, a kyseliny fosforečné v rozpouštědlu,
sestávajícím z 55 % objemových etylglykolu
a z vody;
- 20 Obr.9 v grafu porovnává měrný odpor dvojsytného
fosforečnanu draselného v rozpouštědlu,
sestávajícím z 55 % objemových
polyetylglykolu 300 a z vody, a dvojsytného
fosforečnanu draselného v rozpouštědlu,
sestávajícím z 55 % objemových etylglykolu
a z vody;
- 25 Obr.10 v grafu porovnává měrný odpor dvojsytného
fosforečnanu draselného v rozpouštědlu,
sestávajícím z 55 % objemových
polyetylglykolmonometyleteru 350 a z vody,
- 30

a dvojsytného fosforečnanu draselného v rozpouštědlu, sestávajícím z 55 % objemových etylenglykolu a z vody;

Obr.11 v grafu porovnává měrný odpor dvojsytného fosforečnanu draselného v rozpouštědlu, sestávajícím z 55 % objemových tetraethylglykoldimetyleteru a z vody, a dvojsytného fosforečnanu draselného v rozpouštědlu, sestávajícím z 55 % objemových etylenglykolu a z vody;

Obr.12 v grafu znázorňuje vynikající odolnost proti snižování měrného odporu v elektrolytu, majícím rozpouštědlo, sestávající z 55 % objemových etylenglykolu a z vody, a obsahujícím dvojsytný fosforečnan draselný, oproti elektrolytu obsahujícímu stejné rozpouštědlo a kyselinu fosforečnou, přičemž oba elektrolyty byly testovány při teplotě 80°C;

Obr.13 v grafu znázorňuje vynikající odolnost proti snižování měrného odporu v elektrolytu, majícím rozpouštědlo, sestávající z 55 % objemových polyethylenglykolu 300 a z vody, a obsahujícím dvojsytný fosforečnan draselný, oproti elektrolytu obsahujícímu stejné rozpouštědlo a kyselinu fosforečnou, přičemž oba elektrolyty byly testovány při teplotě 80°C;

Obr.14 v grafu znázorňuje měrný odpor vzhledem k obsahu kyseliny dusičné elektrolytu, majícím rozpouštědlo, tvořené 55 % objemovými etylenglykolu a vodou, a obsahujícím kyselinu fosforečnou, oproti elektrolytu, majícím rozpouštědlo, tvořené 55 % objemovými polyethylenglykolu a vodou, a obsahujícím kyselinu fosforečnou;

Obr.15 v grafu znázorňuje měrný odpor vzhledem k obsahu kyseliny dusičné elektrolytu, majícím rozpouštědlo, tvořené 55 % objemovými etylenglykolu a vodou, a obsahujícím dvojsytný fosforečnan draselný, oproti elektrolytu, majícím rozpouštědlo, tvořené 55 % objemovými polyethylenglykolu 300a vodou, a obsahujícím dvojsytný fosforečnan draselný;

Obr.16 v grafu znázorňuje potlačení měrného odporu vzhledem k narůstajícím příměsím 1N kyseliny dusičné pro dva napravovací elektrolyty mající rozpouštědlo, sestávající z 55 % objemových polyethylenglykolu 300 a z vody; a

Obr.17 v grafu znázorňuje měrný odpor vzhledem k narůstajícím příměsím 1N kyseliny dusičné do 1 litrových vzorků elektrolytu, majícím rozpouštědlo, sestávající z 55 % objemových etylenglykolu a z vody, a obsahujícím kyselinu fosforečnou, a elektrolytu, majícím rozpouštědlo, sestávající z 55 % objemových polyethylenglykolu 300 a z vody, a obsahujícím trojsytný fosforečnan draselný.

Příklady provedení vynálezu

Podle předkládaného vynálezu se impregnovaná anoda elektrolytického kondenzátoru upravuje ponořením tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku a přiložením napětí na těleso anody, přičemž proud protéká skrz a opravuje poškozená místa v tělese anody. Napětí se obvykle přikládá krokovým způsobem, několik procent původního napětí anodické oxidace v jednom okamžiku, dokud se nedosáhne empiricky stanoveného optimálního opravovacího napětí. Napětí se potom udržuje konstantní po takovou časovou periodu, dokud proud neodezní. Předkládaný vynález zajišťuje větší odolnost proti změně měrného odporu při iontovém (kyselém) znečištění během opravovacího procesu, než je tomu u procesů podle dosavadního stavu techniky.

Napravovací proces podle prvního provedení předkládaného vynálezu využívá elektrolytický roztok mající organické rozpouštědlo, které obsahuje alespoň jedno organické rozpouštědlo zvolené ze skupiny zahrnující polyetylglykoly, polyetylglykolmonometyletery, nebo polyetylendimetyleter.

Napravovací proces podle druhého provedení předkládaného vynálezu využívá elektrolytický roztok mající jednu nebo více fosforečných solí alkalických kovů v kombinaci s vodou a organickým rozpouštědlem pro vytvoření alkalického nebo neutrálního elektrolytického roztoku. Organickým rozpouštědlem může být jakékoliv organické rozpouštědlo, které je obvykle používáno v této oblasti, jako je etylenglykol, glycerol, nebo propylenglykol. Fosforečná sůl alkalického kovu a organické rozpouštědlo by měly být

voleny tak, aby bylo dosaženo minimální změny měrného odporu při přidání kyseliny.

Napravovací proces podle výhodného provedení předkládaného vynálezu využívá elektrolytický roztok mající
5 jednu nebo více fosforečných solí alkalických kovů a organické rozpouštědlo, které obsahuje alespoň jedno organické rozpouštědlo zvolené ze skupiny zahrnující polyetylenglykoly, polyetylenglykolmonometyletery, nebo polyetylendimetyletery.

10 Množství organického rozpouštědla by mělo být menší, než je limit rozpustnosti organického rozpouštědla ve vodě. Obecně je množství organického rozpouštědla nad přibližně 1 % objemovým a méně než přibližně 95 % objemových z elektrolytického roztoku. Výhodně je množství organického
15 rozpouštědla od přibližně 5 % objemových do přibližně 75 % objemových z elektrolytického roztoku. Zvláště výhodně je množství organického rozpouštědla od přibližně 5 % objemových do přibližně 55 % objemových z elektrolytického roztoku.

20 Fosforečná sůl alkalického kovu je výhodně ve vodě rozpustná, dvojsytná nebo trojsytná sůl, jako je dvojsytný fosforečnan draselný a dvojsytný fosforečnan sodný, zvláště výhodně trojsytný fosforečnan draselný. Množství fosforečné soli alkalického kovu je obecně od přibližně 0,01 %
25 hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních z celkové hmotnosti elektrolytického roztoku, výhodně od přibližně 0,5 % hmotnostního do přibližně 5 % hmotnostních z celkové hmotnosti elektrolytického roztoku, zvláště výhodně od přibližně 0,5 % hmotnostního do přibližně 2,5 % hmotnostních
30 z celkové hmotnosti elektrolytického roztoku.

Níže jsou pro lepší pochopení předkládaného vynálezu uvedeny ilustrativní příklady. Tyto příklady mají za cíl ilustrovat výhodné aspekty předkládaného vynálezu a nemají nijak omezit rozsah tohoto vynálezu.

5

Příklad 1

Za účelem ilustrace vynikající odolnosti proti potlačení měrného odporu při znečištění "napravovacích" elektrolytů, obsahujících fosforečnan alkalických kovů namísto kyseliny fosforečné, byla připravena řada "napravovacích" elektrolytů s využitím rozpouštědel podle aspektů předkládaného vynálezu a rovněž s využitím tradičních rozpouštědel, deionizované vody a vodného etylenglykolu. Pro každé rozpouštědlo byly připraveny dva elektrolyty: jeden obsahující kyselinu fosforečnou a druhý obsahující dvojsytný fosforečnan draselný. Všechny tyto elektrolyty byly nastaveny na měrný odpor přibližně 20000 ohm-cm při teplotě $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ změnou obsahu ionizačního činidla. Měrný odpor každého elektrolytu byl měřen vzhledem k narůstajícím příměsím 1N kyseliny dusičné do 1 litru elektrolytu.

20

Obr. 1 až obr. 5 znázorňují, že v každém případě je snížení měrného odporu, způsobené přidáváním kyseliny dusičné, nižší pro elektrolyty, obsahující dvojsytný fosforečnan draselný, než pro odpovídající elektrolyt obsahující ale kyselinu fosforečnou.

25

Ve výrobní praxi se tato zlepšená odolnost proti potlačení měrného odporu "napravovacích" elektrolytů, obsahujících fosforečnan alkalického kovu, převádí do schopnosti absorbovat několikanásobně více znečištění z

30

"napravovaných" anod předtím, než porušen minimální limit měrného odporu (například 15000 ohm-cm).

Příklad 2

5 Vynikající odolnost proti potlačení měrného odporu při znečištění "napravovacích" elektrolytů na bázi rozpouštědel podle aspektů předkládaného vynálezu byla zjišťována porovnáváním měrného odporu vzhledem k obsahu kyseliny dusičné u řady elektrolytů, z nichž každý obsahoval 10 55 % objemových organického materiálu ve vodě. 1 litrové vzorky každého elektrolytu s rozpouštědlem byly nastaveny na měrný odpor přibližně 20000 ohm-cm při teplotě $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ s kyselinou fosforečnou. Narůstající množství 1N kyseliny 15 dusičné byla potom přidávána do každého vzorku "napravovacího" elektrolytu při současném monitorování měrného odporu.

Obr. 6 až obr. 8 ukazují, že v každém případě je při stejné koncentraci kyseliny dusičné potlačení měrného odporu elektrolytu s 55 % objemovými etylenglykolu větší než u 20 elektrolytů obsahujících rozpouštědla podle aspektů předkládaného vynálezu.

Příklad 3

25 Vynikající odolnost proti potlačení měrného odporu při znečištění "napravovacích" elektrolytů na bázi rozpouštědel podle aspektů předkládaného vynálezu byla dále zjišťována testováním měrného odporu jako v příkladu 2 až na to, že ionizačním činidlem, použitým pro přípravu 30

elektrolytů, byl dvojsytný fosforečnan draselný namísto kyseliny fosforečné.

V každém případě bylo potlačení měrného odporu vzhledem k obsahu kyseliny dusičné menší pro elektrolyt podle předkládaného vynálezu, než pro elektrolyt s 55 % objemovými etylenglykolu a vodou (viz obr. 9 až obr. 11), což naznačuje vynikající odolnost proti potlačování měrného odporu u elektrolytů podle předkládaného vynálezu.

Příklad 4

Někdy je žádoucí provádět "napravovací" proces při zvýšené teplotě, například při teplotě 80°C. Za účelem ilustrace vynikající odolnosti proti potlačování měrného odporu při zvýšené teplotě "napravovacích" elektrolytů, obsahujících fosforečnan alkalických kovů namísto kyseliny fosforečné, byl porovnáván měrný odpor vzhledem k narůstajícím příměsím 1N kyseliny dusičné pro 1 litrové vzorky "napravovacích" elektrolytů, obsahujících 55 % objemových organického rozpouštědla a vody a nastavených na měrný odpor přibližně 10000 ohm-cm ionizačním činidlem, sestávajícím z kyseliny fosforečné nebo dvojsytného fosforečnanu draselného.

V obou případech vykazovaly elektrolyty, obsahující fosforečnan alkalického kovu, tedy dvojsytný fosforečnan draselný, větší odolnost proti potlačení měrného odporu, než elektrolyty obsahující kyseliny fosforečnou. To je znázorněno na obr. 12 a obr. 13.

Příklad 5

Vynikající odolnost proti potlačování měrného odporu při zvýšené teplotě a při znečištění "napravovacích" elektrolytů, obsahujících rozpouštědla podle aspektů předkládaného vynálezu, byla zjišťována přípravou 1 litrových vzorků elektrolytů s rozpouštědly obsahujícími 55 % objemových organického obsahu a vodu. Vzorky potom byly nastaveny na měrný odpor přibližně 10000 ohm-cm při teplotě 80°C s kyselinou fosforečnou nebo dvojsytným fosforečnanem draselným. Potom byl měřen měrný odpor každého "napravovacího" elektrolytu vzhledem k narůstajícím příměsím 1N kyseliny dusičné při teplotě 80°C.

Pro obě ionizační činidla, tedy kyselinu fosforečnou a dvojsytný fosforečnan draselný, při teplotě 80°C vykazovaly elektrolyty, obsahující rozpouštědlo podle aspektů předkládaného vynálezu (to jest vodný polyetylglykol), větší odolnost proti potlačování měrného odporu v širokém rozsahu příměsí kyseliny, než elektrolyty obsahující běžné rozpouštědlo (to jest vodný etylenglykol), mající stejné množství % objemových organického obsahu. To je patrné z obr. 14 a obr. 15.

Příklad 6

bylo zjištěno, že fosforečnany alkalických kovů jiné, než dvojsytný fosforečnan draselný, jsou rovněž použitelné ve složení "napravovacích" elektrolytů majících vynikající odolnost proti potlačování měrného odporu při znečištění ve srovnání s "napravovacími" elektrolyty obsahujícími kyselinu fosforečnou jako ionizační činidlo.

Obr. 16 znázorňuje potlačení měrného odporu vzhledem k narůstajícím příměsím 1N kyseliny dusičné pro dva "napravovací" elektrolyty mající rozpouštědlo, sestávající z 55 % objemových polyetylenglykolu 300 a z vody. jeden elektrolyt byl nastaven na měrný odpor přibližně 20000 ohm-cm s kyselinou fosforečnou, zatímco druhý elektrolyt byl nastaven na měrný odpor přibližně 20000 ohm-cm s trojsytným fosforečnanem draselným, obojí při teplotě $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Křivky měrného odporu vzhledem k obsahu kyseliny indikují, že je požadován mnohonásobek kyseliny dusičné pro potlačení měrného odporu u elektrolytu, obsahujícího trojsytný fosforečnan draselný, na libovolně zvolenou minimální hodnotu měrného odporu (například 15000 ohm-cm), než je požadováno pro potlačení měrného odporu elektrolytu, obsahujícího kyselinu fosforečnou, na stejnou minimální hodnotu měrného odporu.

Příklad 7

Za účelem ilustrace velkého zlepšení oproti dosavadnímu stavu techniky u rozpouštědel a ionizačních činidel podle předkládaného vynálezu při přípravě "napravovacích" elektrolytů, které jsou odolné proti potlačení měrného odporu znečištěním, byl porovnán elektrolyt s rozpouštědlem, tvořeným 55 % objemovými etylenglykolu a vodou, a obsahujícím postačující množství kyseliny fosforečné pro dosažení měrného odporu 20000 ohm-cm při teplotě $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, s elektrolytem s rozpouštědlem, tvořeným 55 % objemovými polyetylenglykolu 300 a vodou, a obsahujícím postačující množství trojsytného fosforečnanu draselného pro dosažení

měrného odporu 20000 ohm-cm při teplotě $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Toto porovnání je patrné na obr. 17.

Množství kyseliny dusičné, požadované pro potlačení měrného odporu elektrolytu na libovolnou zvolenou minimální hodnotu (například 15000 ohm-cm), je mnohokrát větší pro "napravovací" elektrolyt, obsahující vodný polyetylenglykol 300 a trojsytný fosforečnan draselný, než pro elektrolyt podle dosavadního stavu techniky, obsahující vodný etylenglykol a kyselinu fosforečnou.

Příklad 8

V důsledky velkého potlačování měrného odporu vzhledem k množství znečištění, ke kterému docházelo u "napravovacích" elektrolytů podle dosavadního stavu techniky, byli výrobci kondenzátorů nuceni často vyměňovat používané "napravovací" elektrolyty nebo využít postupné zvyšování organického obsahu v elektrolytu, aby udrželi měrný odpor nad předem stanovenou minimální hodnotou (obvykle určena empiricky prostřednictvím částečného výkonu).

Použití zvýšeného organického obsahu pro udržení minimálního měrného odporu je ilustrováno v Tabulce 1, která ukazuje měrný odpor vzhledem k obsahu etylenglykolu pro "napravovací" elektrolyt podle dosavadního stavu techniky s měrným odporem 20000 ohm-cm při teplotě 25°C a obsahujícím 55 % objemových vodného etylenglykolu a kyselinu fosforečnou, přičemž do jeho 1 litru bylo přidáno 1,0 ml 1N kyseliny dusičné.

**Tabulka 1: Měrný odpor vzhledem k obsahu
etylenglykolu**

0,1N HNO ₃ přidáno (ml)	Etylenglykol přidáno (ml)	Etylenglykol (% objemová)	Měrný odpor (Ohm-cm) při 1 kHz, 25°C
0	0	55	20 000
1	0	55	7 240
1	100	59	9 670
1	200	62,5	12 000
1	300	65,3	14 600
1	320	65,9	15 200

Tabulka 1 ukazuje, že 320 ml etylenglykolu bylo přidáno před zvýšením měrného odporu na zvolenou minimální hodnotu přibližně 15000 ohm-cm, což představovalo 65,9 % hmotnostních etylenglykolu, obsažených v "napravovacím" elektrolytu. To je nejen plýtvání organickým rozpouštědlem, ale rovněž to znamená obtížnou realizaci "napravovacích" elektrolytů při teplotě místnosti v důsledku nízké rychlosti odpařování vodní složky elektrolytu (bez odpařování představuje změna na 65-9 % objemových etylenglykolu v roztoku zvětšení objemu elektrolytu o 32 %).

Naproti tomu "napravovací" elektrolyt, obsahující 55 % objemových vodného polyetylenglykolu 300 a nastavený na měrný odpor přibližně 20000 ohm-cm při teplotě 25°C s dvojsytným fosforečnanem draselným, vykazuje měrný odpor překračující 15000 ohm-cm při teplotě 25°C po přidání 1 ml 1N kyseliny dusičné do 1 litru tohoto elektrolytu. Tak je možné

prostřednictvím použití rozpouštědel a ionizačních činidel podle předkládaného vynálezu realizovat velké úspory času, požadovaného pro vyprázdnění, naplnění a nastavení nádrží s "napravovacími" elektrolyty, a velké úspory chemických prostředků a rovněž mnohem jednotnější poměr organického prostředku a vody.

Příklad 9

Za účelem prokázání účinnosti elektrolytů a způsobu podle předkládaného vynálezu byla dávka slinutých tantalových anod, anodicky oxidovaných, rozdělena do 3 skupin. Všechny tři skupiny byly impregnovány oxidem manganičitým prostřednictvím máčení anod dusičnanem manganičitým, následovaným pyrolýzou při teplotě přibližně 260°C v peci mající vstřikování čerstvé páry, jak je v průmyslu běžné. Pro vytvoření požadované tloušťky potahu oxidu manganičitého bylo použito více cyklů máčení a pyrolýzy.

Dávka anod byla rozdělena do 3 skupin pro "napravovací" krok po přibližně polovině impregnačního procesu a potom na konci impregnačního procesu (to jest po dokončení procesu potahování oxidem manganičitým). během "napravovacího" procesu byly anody ponořeny v "napravovacím" elektrolytu a bylo krokově přikládáno napětí, dokud nebylo dosaženo přibližně 55 % napětí anodické oxidace.

Anody potom byly opláchnuty v deionizované vodě, ponořeny do grafitové suspenze a potaženy stříbrným nátěrem pro vytvoření dokončených (ale nezapouzdřených) anod kondenzátoru.

Elektrický výkon pro skupinu anod "napravených" v tradičním elektrolytu, obsahujícím vodný etylenglykol a kyselinu fosforečnou, a pro skupiny anod "napravených" při teplotě 30°C a teplotě 80°C v elektrolytech podle
5 předkládaného vynálezu, obsahujících polyethylenglykol 300 a dvojsytný fosforečnan draselný, je prezentován v Tabulce 2.

Tabulka 2: Elektrické vlastnosti anod při použití různých elektrolytů

Typ elektrolytu, teplota	C (μ F)	DF (%)	ESR (ohmy)	Svod (μ A)
Etylenglykol/H ₃ PO ₄ , 80°C	22,13	2,24	0,32	0,14
PEG 300/K ₂ HPO ₄ , 30°C	21,9	2,23	0,3	0,11
15 PEG 300/K ₂ HPO ₄ , 80°C	21,92	2,22	0,29	0,09

Jak při teplotě 30°C tak i při teplotě 80°C elektrolyt/způsob podle předkládaného vynálezu, které byly
20 výše prokázány jako odolnější při znečištění proti potlačování měrného odporu, poskytují výsledky ekvivalentní běžnému "napravovacím" elektrolytu/způsobu.

Osobám v oboru znalým je zcela zřejmé, že různé modifikace a změny mohou být provedeny ve složeních
25 elektrolytů a v postupech podle předkládaného vynálezu, aniž by byla opuštěna podstata tohoto vynálezu. Rozsah vynálezu je tak dán obsahem připojených patentových nároků a ekvivalentními definicemi.

Zastupuje :

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob úpravy impregnovaného tělesa anody elektrolytického kondenzátoru ponořením tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku a přiložením napětí na těleso anody, přičemž proud protéká skrz a opravuje poškozená místa v tělese anody, **vyznačující se tím, že** zahrnuje:

ponoření tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku majícího organické rozpouštědlo, přičemž toto organické rozpouštědlo zahrnuje alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující polyetylenglykol, polyetylenglykolmono-

metyleter, a polyetylenglykoldimetyleter;
přiložení kladného napětí na uvedené těleso anody; a
přiložení záporného napětí na uvedený kapalný elektrolytický roztok.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** celkový objem organického rozpouštědla je větší než přibližně 1 % a menší než přibližně 95 % z celkového objemu elektrolytického roztoku.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** celkový objem organického rozpouštědla je od přibližně 5 % do přibližně 75 % z celkového objemu elektrolytického roztoku.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** celkový objem organického rozpouštědla je od přibližně 5 % do přibližně 55 % z celkového objemu elektrolytického roztoku.

5. Způsob úpravy impregnovaného tělesa anody elektrolytického kondenzátoru ponořením tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku a přiložením napětí na těleso anody, přičemž proud protéká skrz a opravuje poškozená

místa v tělese anody, **vyznačující se tím, že zahrnuje:**

ponoření tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku zahrnujícího částečně organické rozpouštědlo a alespoň jednu fosforečnou sůl alkalického kovu;

5 přiložení kladného napětí na uvedené těleso
anody; a přiložení záporného napětí na uvedený
kapalný elektrolytický roztok.

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** uvedené organické rozpouštědlo zahrnuje alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující propylenglykol, glycerol, a etylenglykol.

7. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** uvedené organické rozpouštědlo zahrnuje alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující polyetylenglykol, polyetylenglykolmono-
15 metyleter, a polyetylenglykoldimetyleter.

8. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** fosforečnou solí alkalického kovu je dvojsytný fosforečnan draselný nebo dvojsytný fosforečnan sodný.

20 9. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že**
fosforečnou solí alkalického kovu je trojsytný fosforečnan
draselný.

10. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** celková hmotnost fosforečné soli alkalického kovu je od přibližně 0,01 % do přibližně 10 % z celkové hmotnosti elektrolytického roztoku.

11. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** celková hmotnost fosforečné soli alkalického kovu je od přibližně 0,5 % do přibližně 5 % z celkové hmotnosti elektrolytického roztoku.



12. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** celková hmotnost fosforečné soli alkalického kovu je od přibližně 0,5 % do přibližně 2,5 % z celkové hmotnosti elektrolytického roztoku.

5 13. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** celkový objem organického rozpouštědla je větší než přibližně 1 % a menší než přibližně 95 % z celkového objemu elektrolytického roztoku.

10 14. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** celkový objem organického rozpouštědla je od přibližně 5 % do přibližně 75 % z celkového objemu elektrolytického roztoku.

15 15. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** celkový objem organického rozpouštědla je od přibližně 5 % do přibližně 55 % z celkového objemu elektrolytického roztoku.

20 16. Způsob úpravy impregnovaného tělesa anody elektrolytického kondenzátoru ponořením tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku a přiložením napětí na těleso anody, přičemž proud protéká skrz a opravuje poškozená místa v tělese anody, **vyznačující se tím, že** zahrnuje:

25 ponoření tělesa anody do kapalného elektrolytického roztoku, zahrnujícího organické rozpouštědlo a trojsytný fosforečnan draselný, přičemž uvedené organické rozpouštědlo zahrnuje alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující polyetylglykol, polyetylglykolmonometyleter, a polyetylglykoldimetyleter;

30 přiložení kladného napětí na uvedené těleso anody; a přiložení záporného napětí na uvedený kapalný elektrolytický roztok;

přičemž celkový objem organického rozpouštědla je od

přibližně 5 % do přibližně 75 % z celkového objemu
elektrolytického roztoku; a

příčemž celková hmotnost trojsytného fosforečnanu
draselného je od přibližně 0,1 % do přibližně 5 % z celkové
5 hmotnosti elektrolytického roztoku.

Zastupuje :

10

15

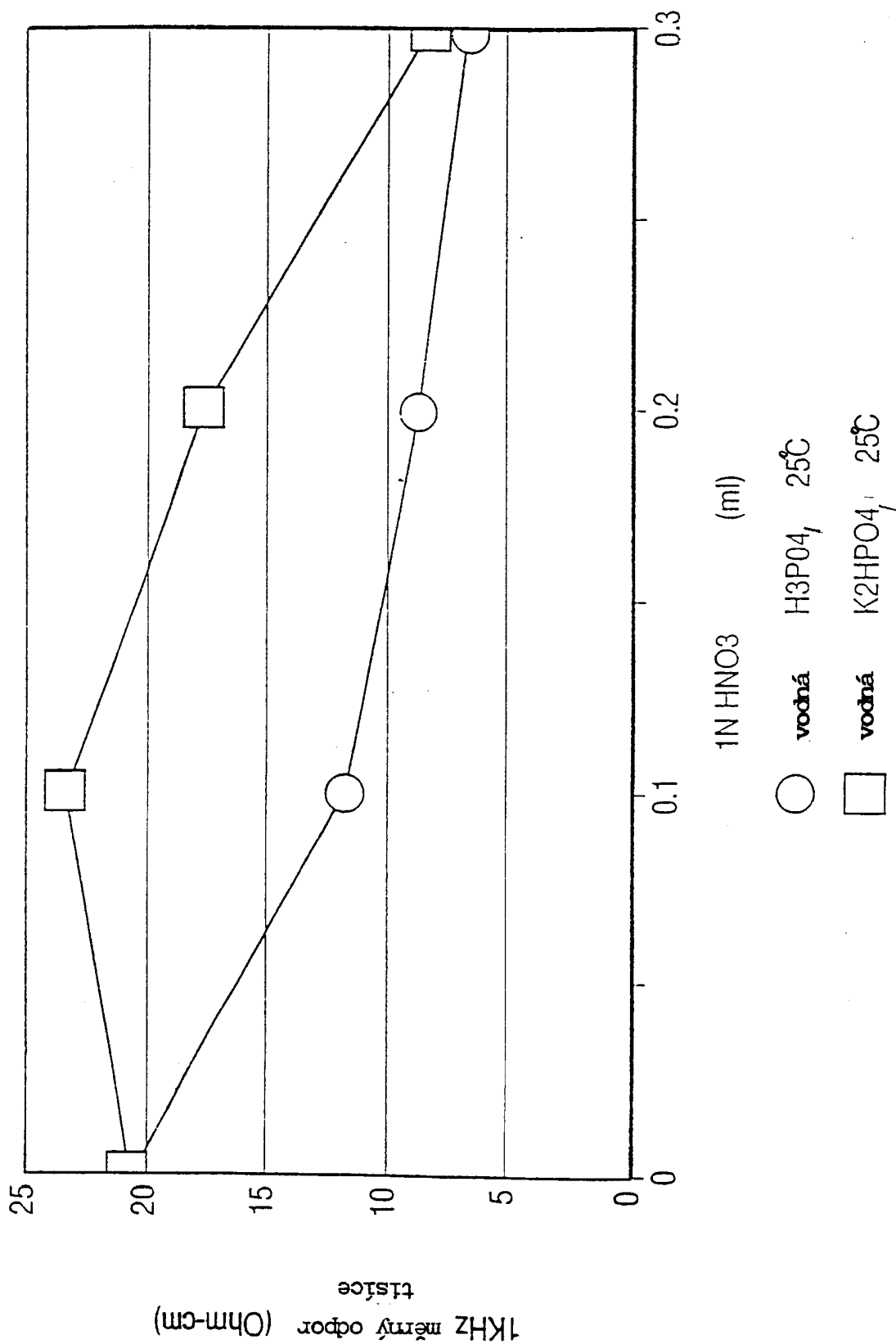
20

25

30

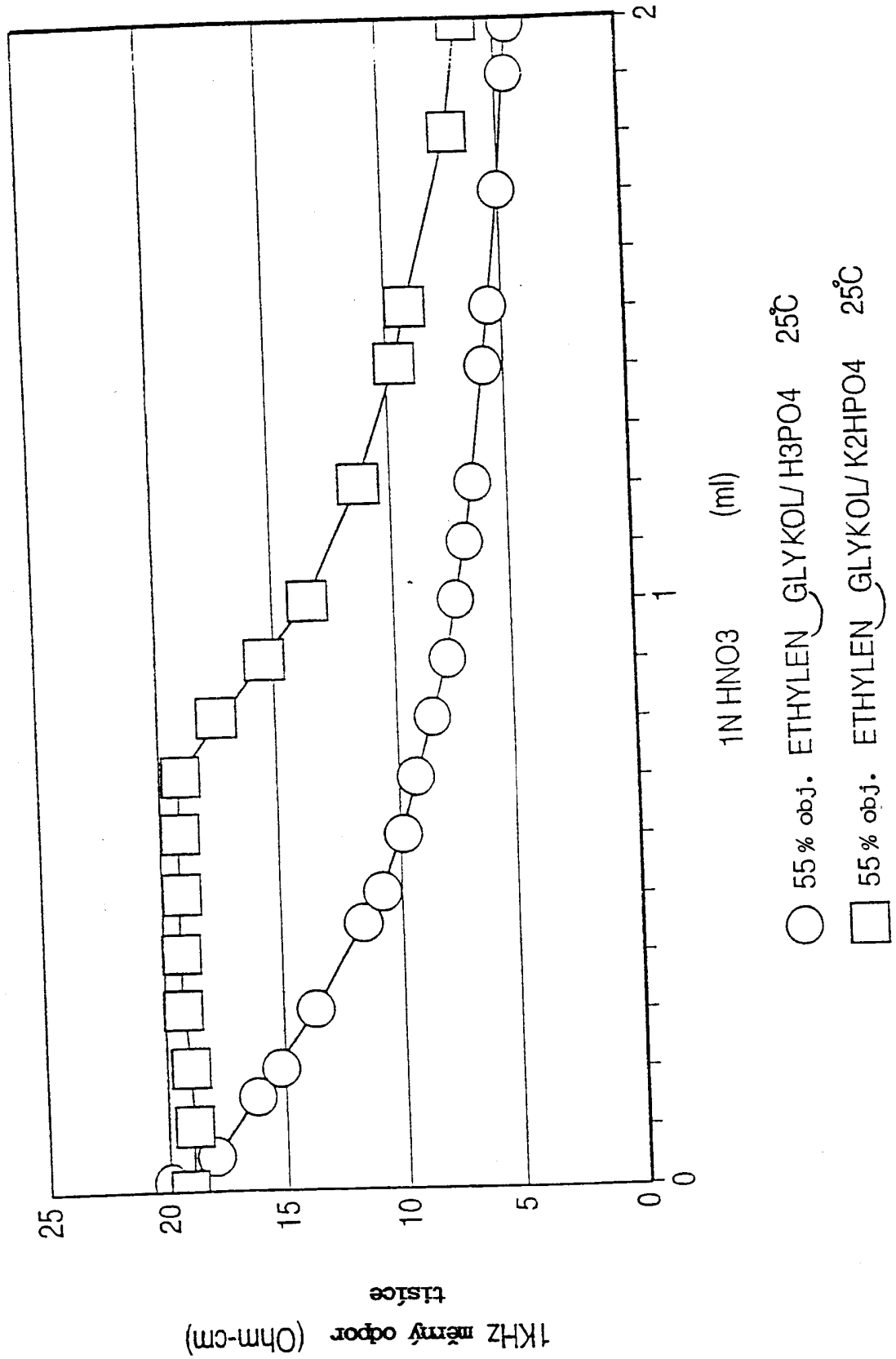
1/17

FIG. 1



2/17

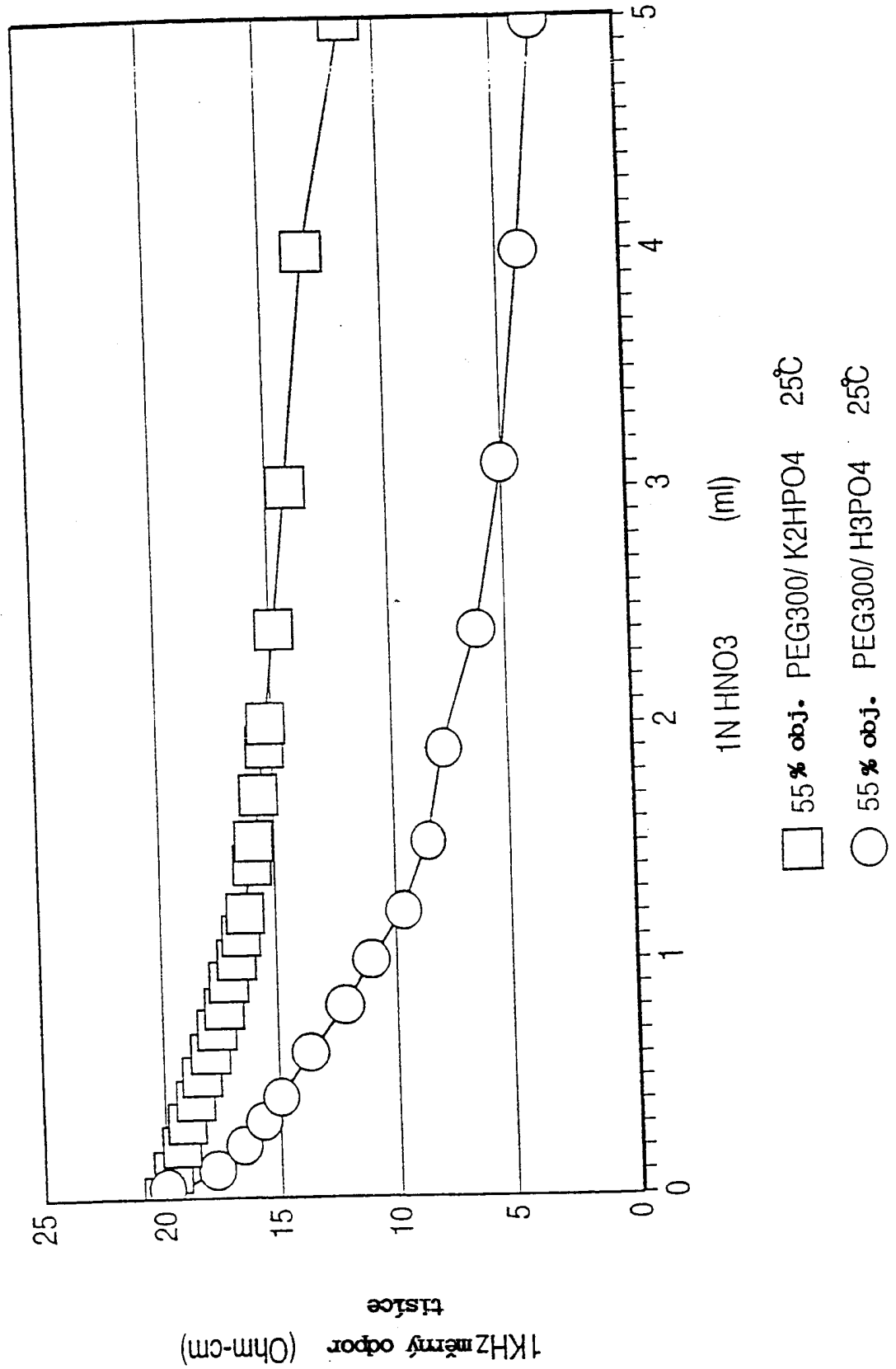
FIG. 2



15.10.11

3/17

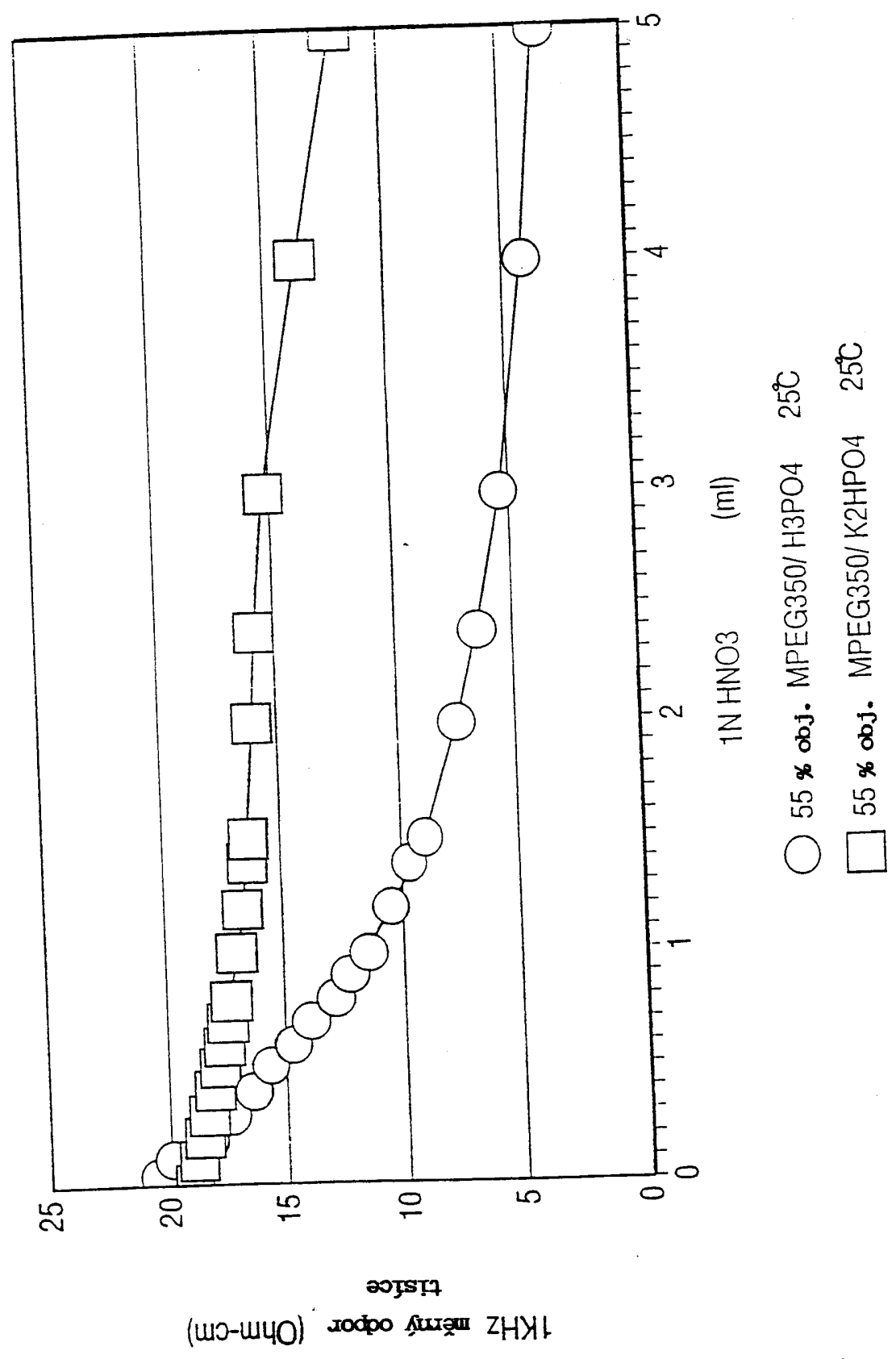
FIG. 3



15.10.01

4/17

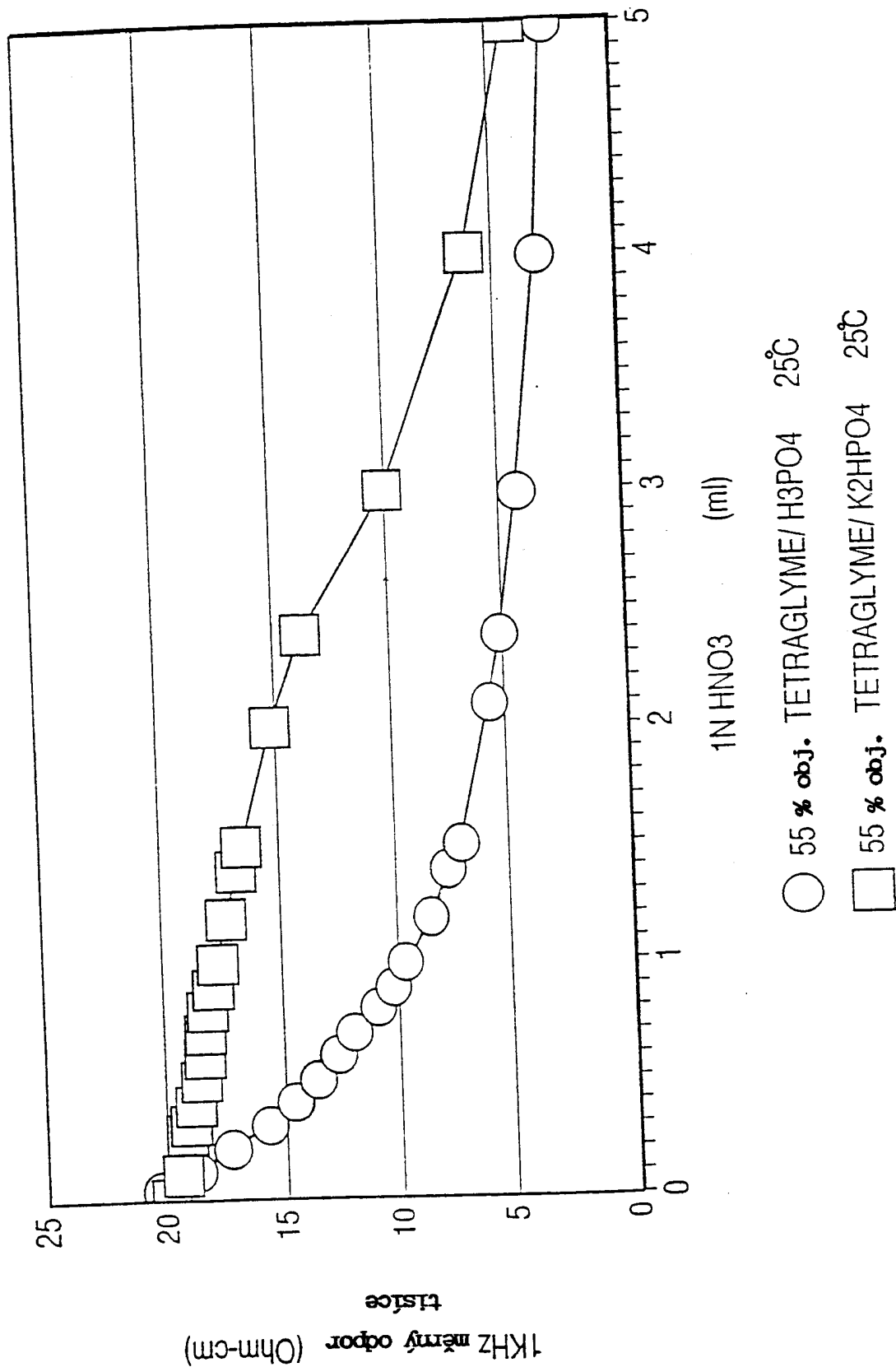
FIG. 4



15.10.01

5/17

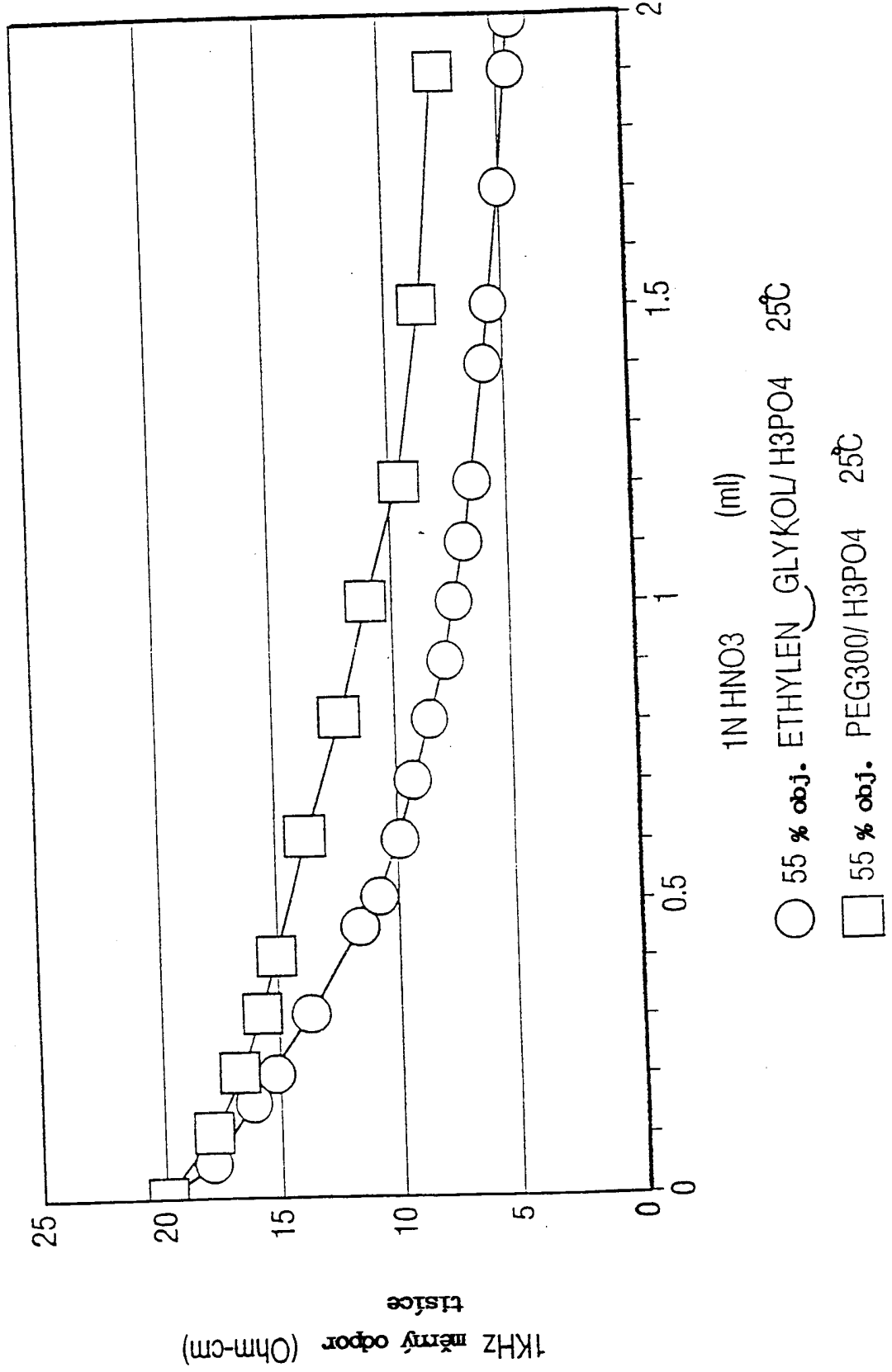
FIG. 5



15.10.01

6/17

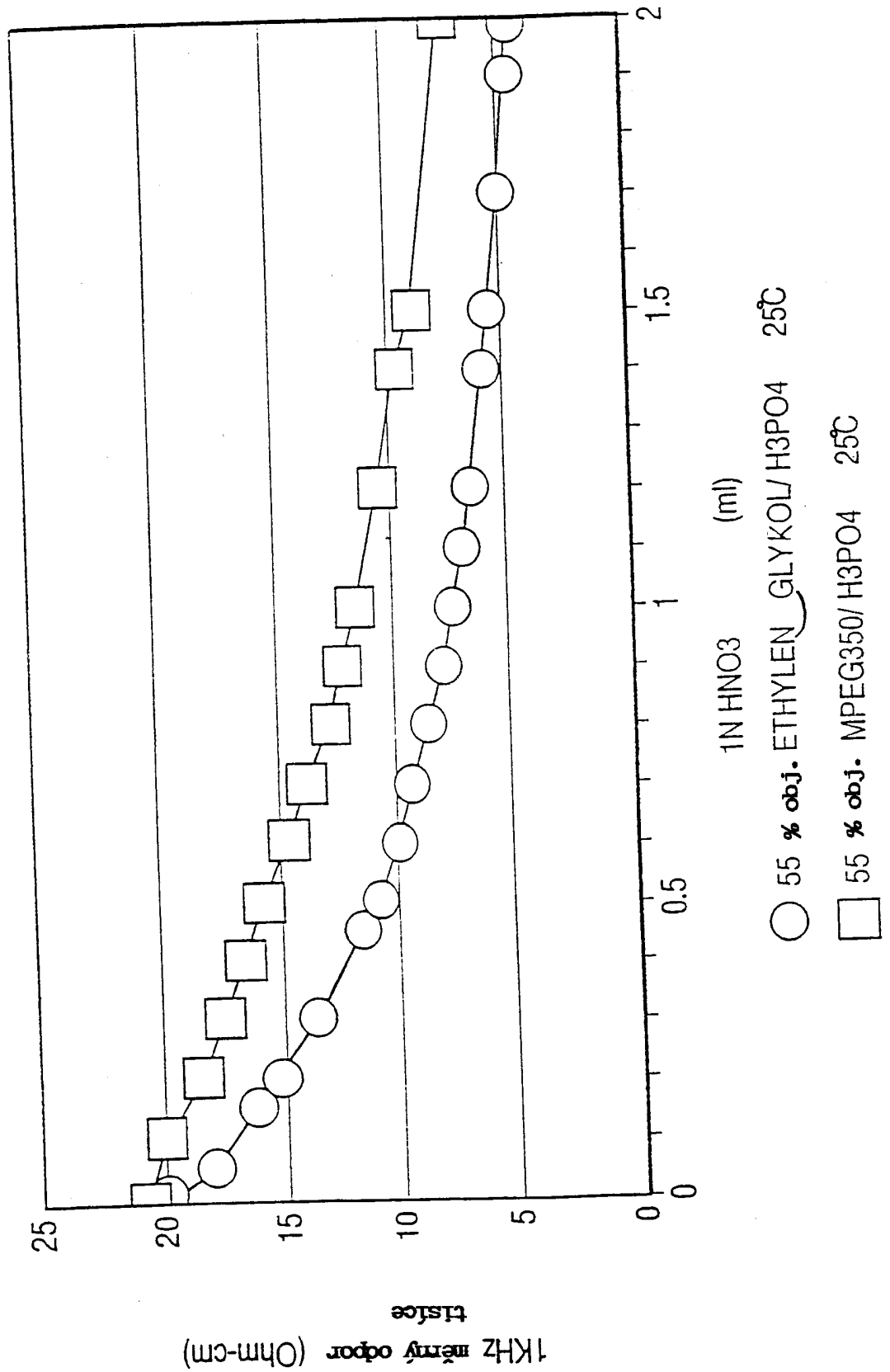
FIG. 6



15.10.01

7/17

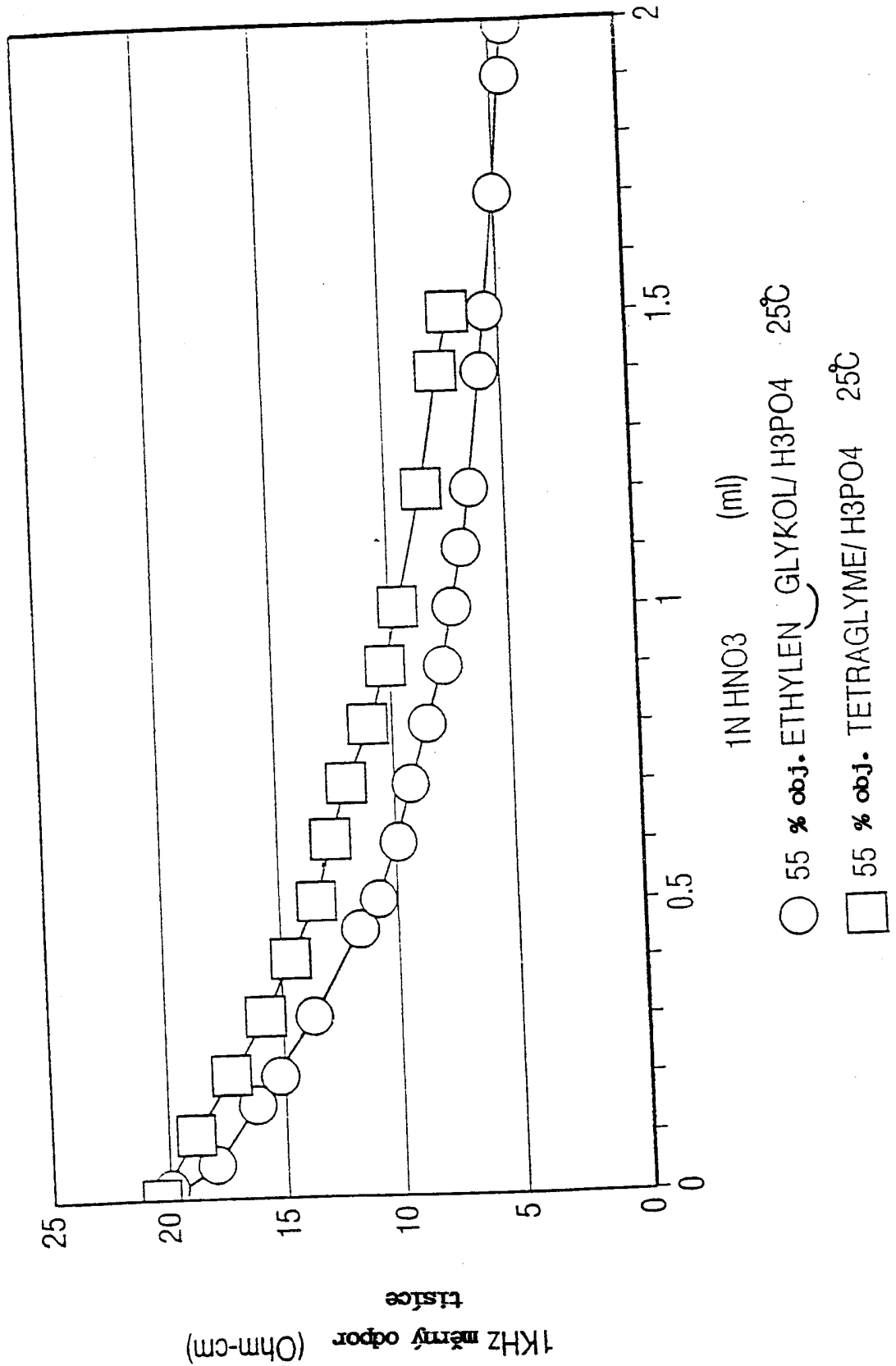
FIG. 7



15.10.01

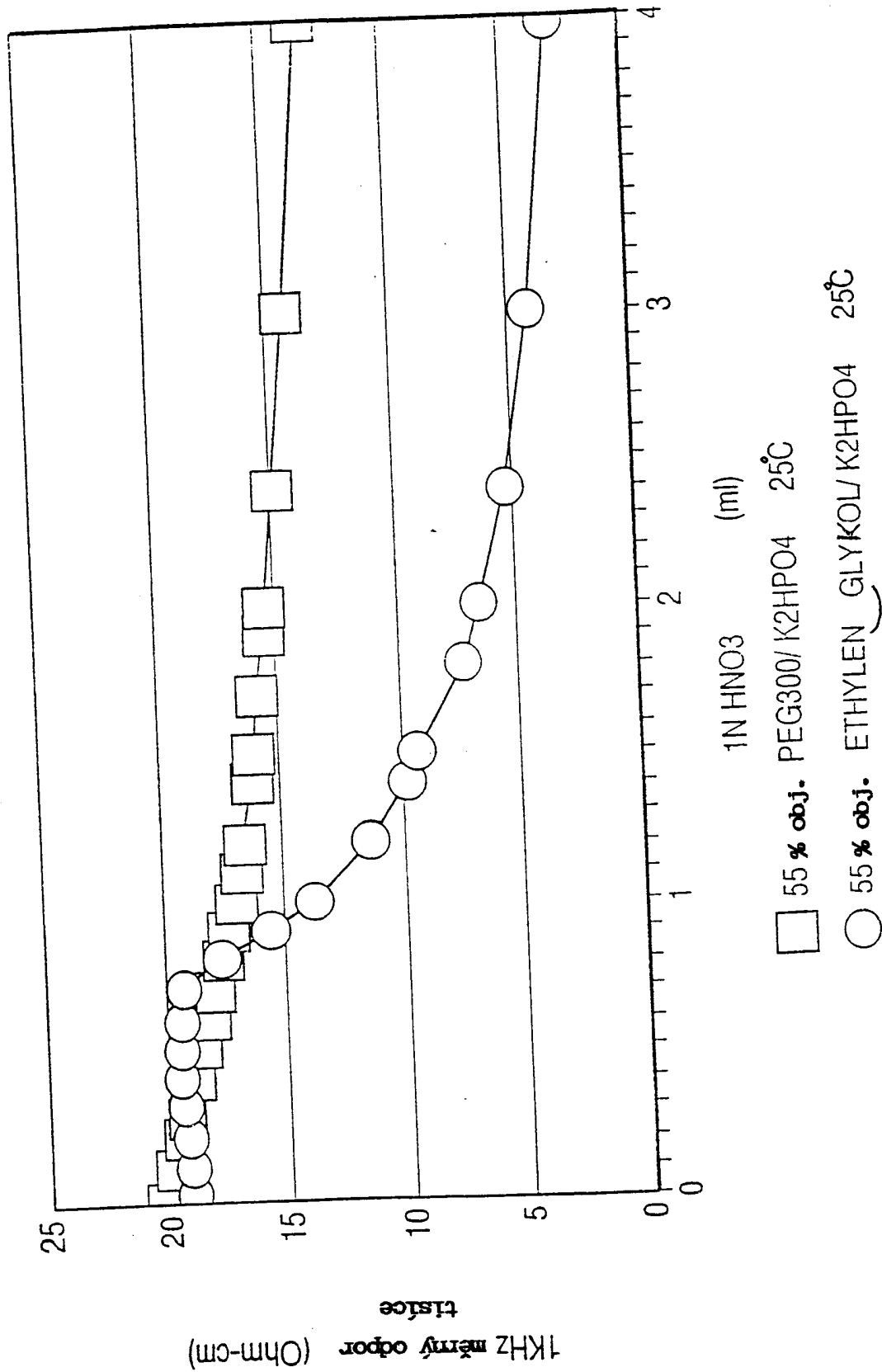
8/17

FIG. 8



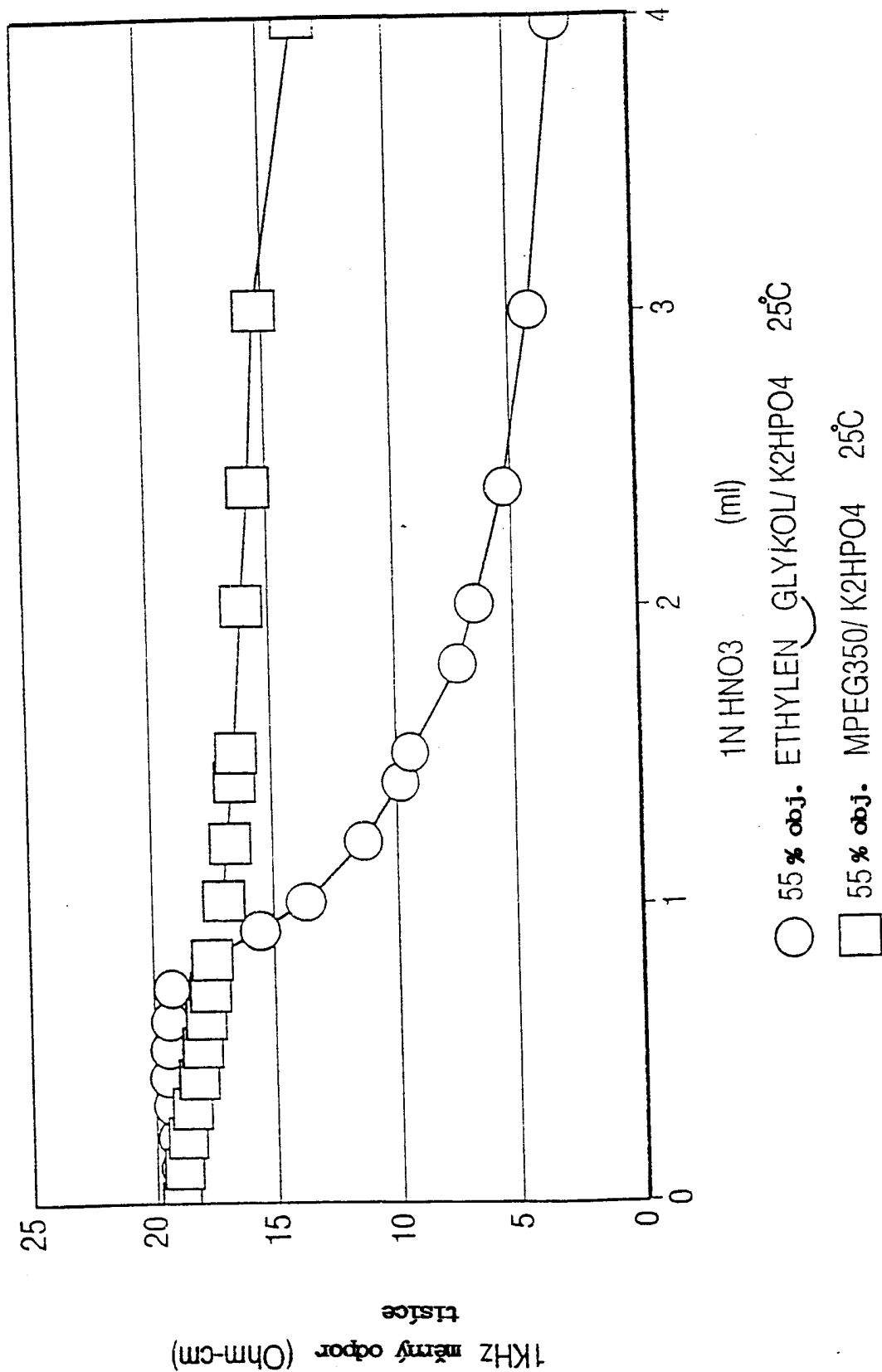
9/17

FIG. 9



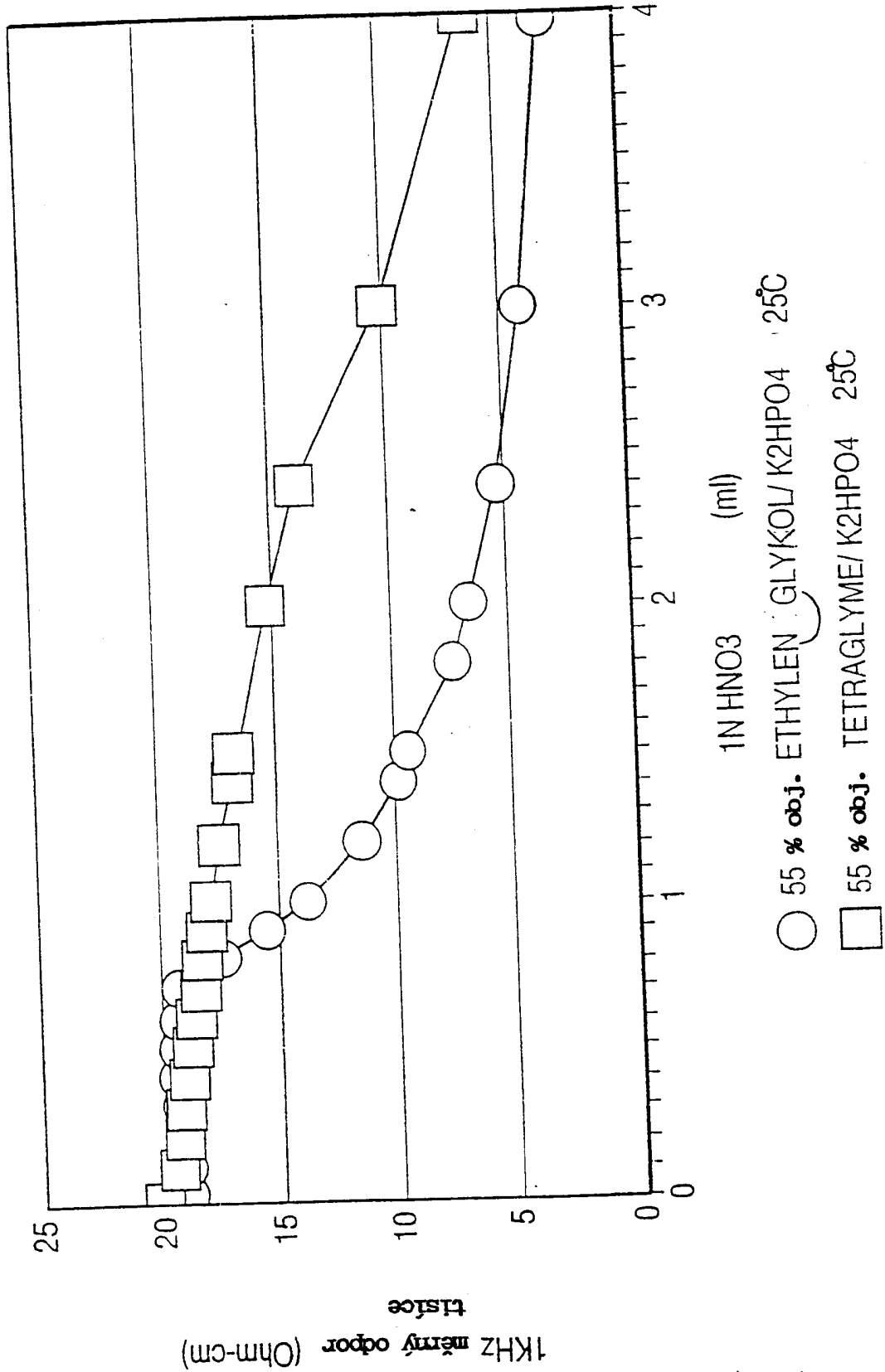
10/17

FIG. 10



11/17

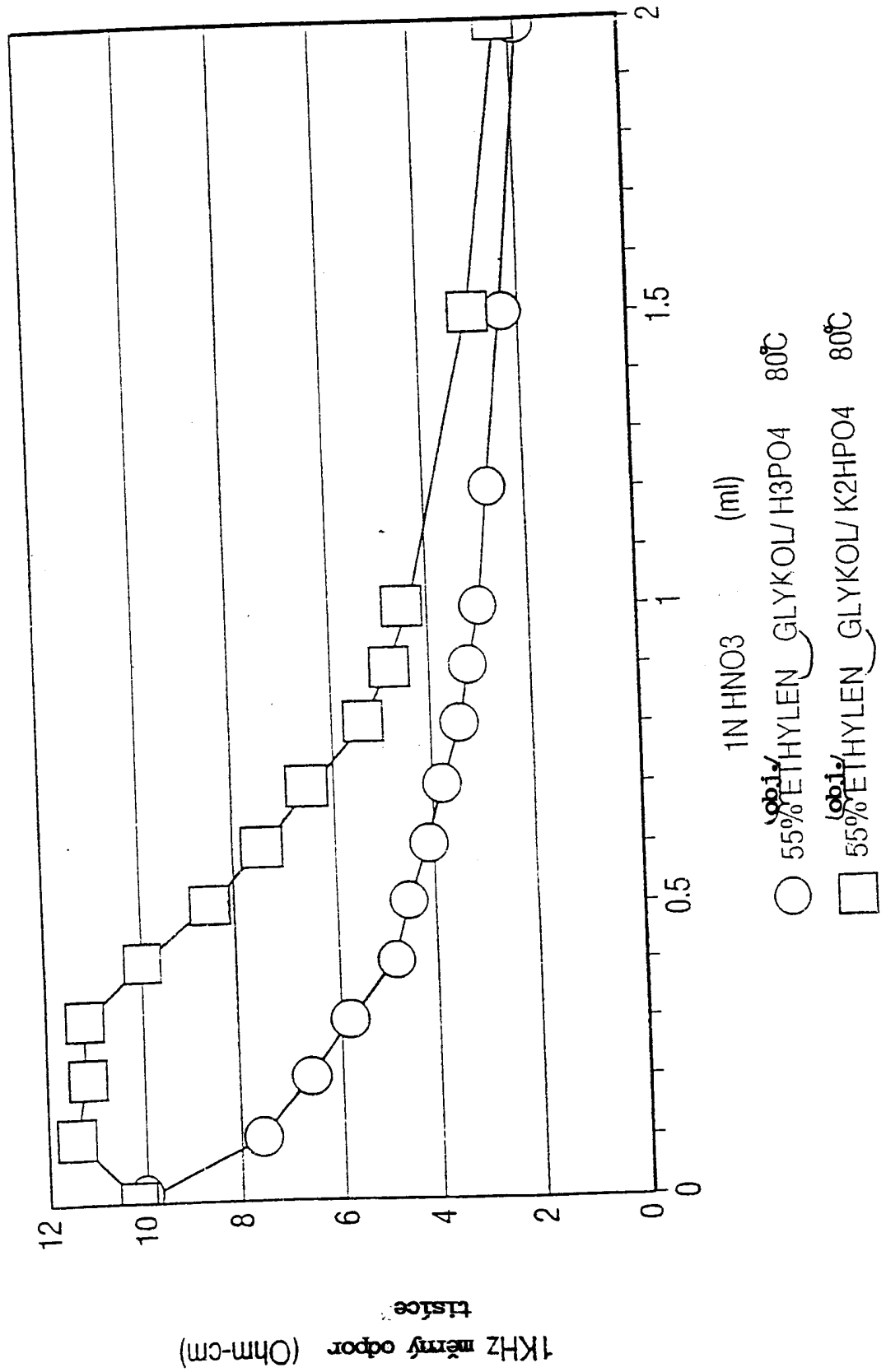
FIG. 11



13.10.01

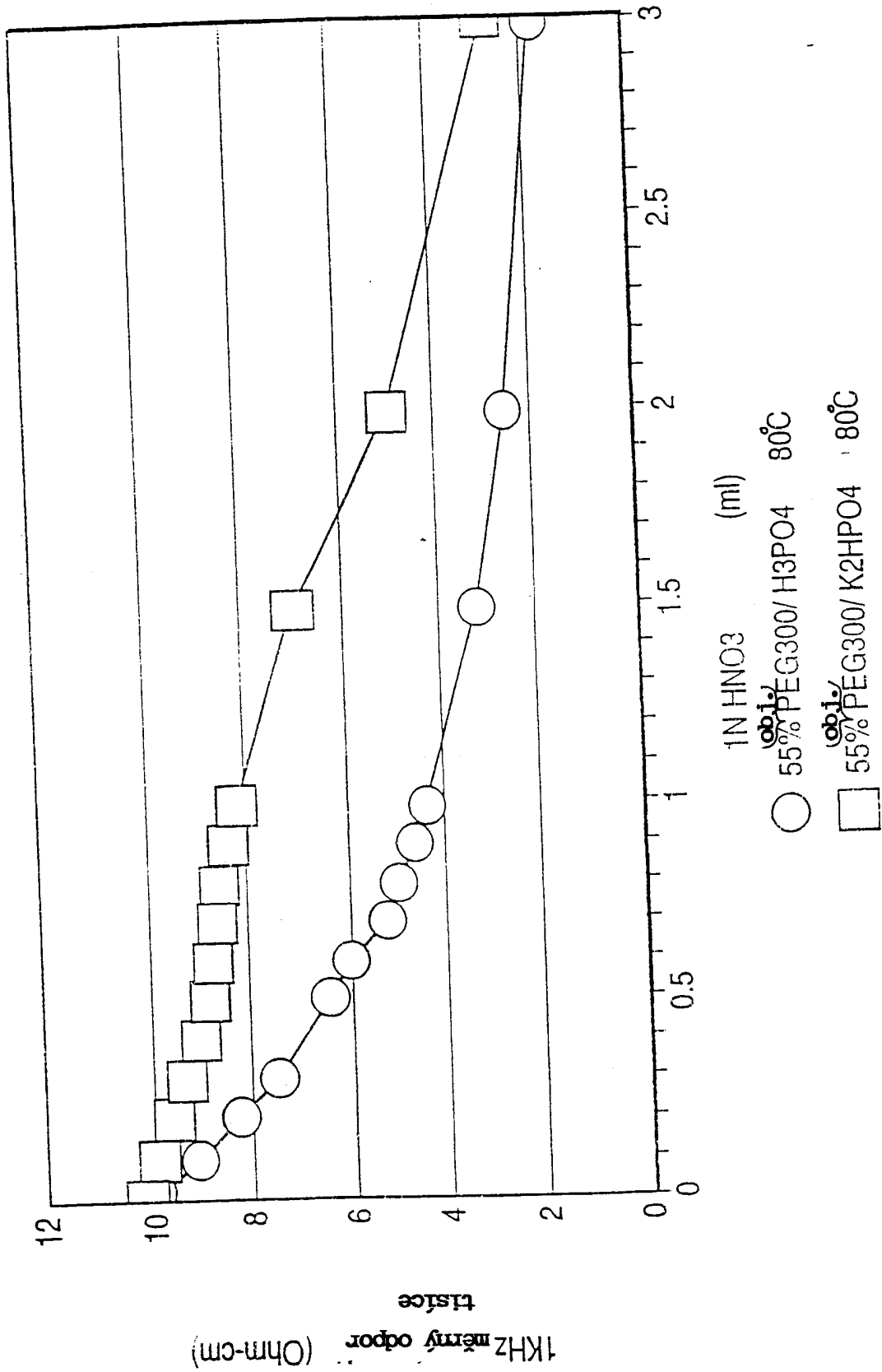
12/17

FIG. 12



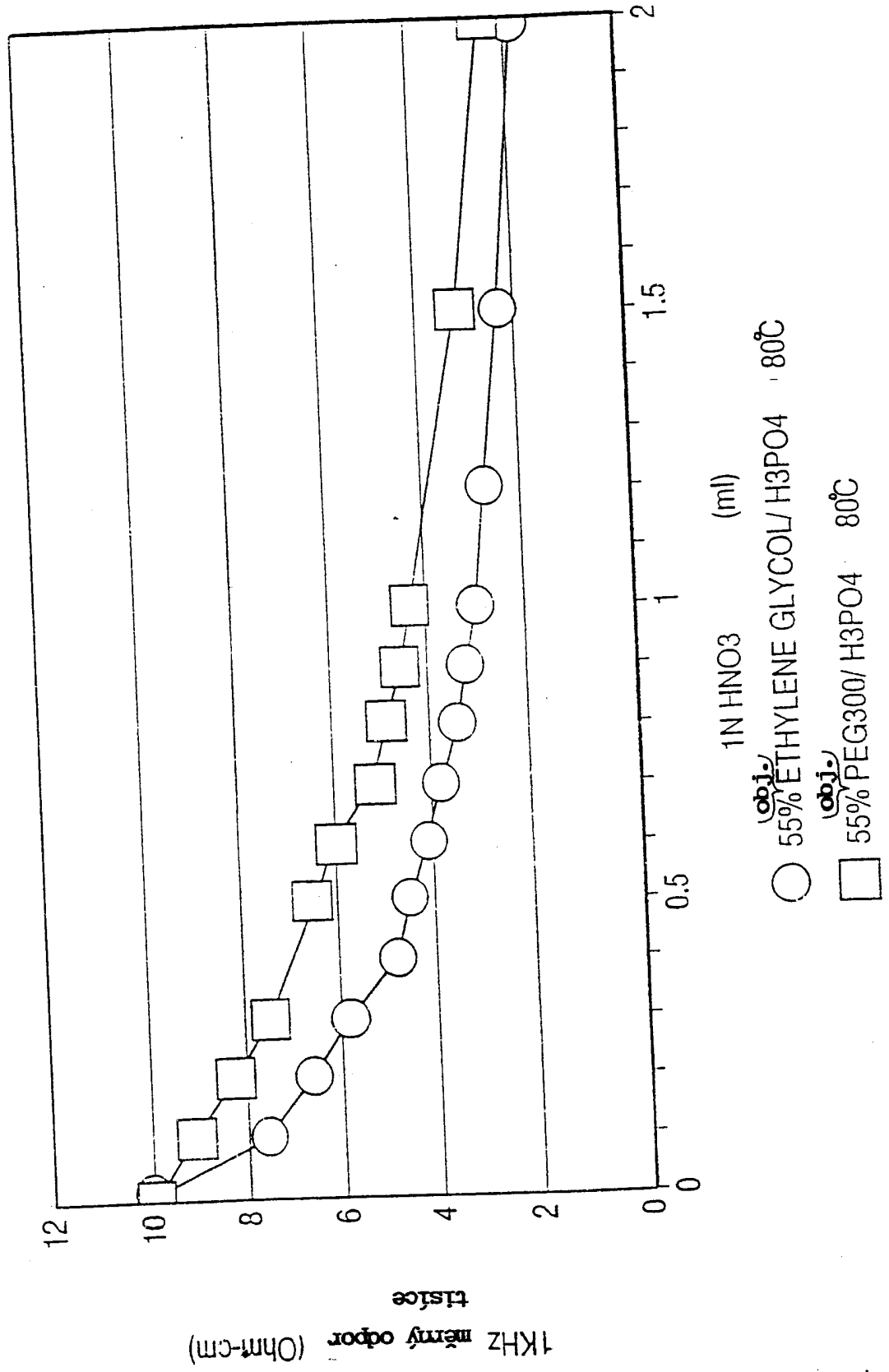
13/17

FIG. 13



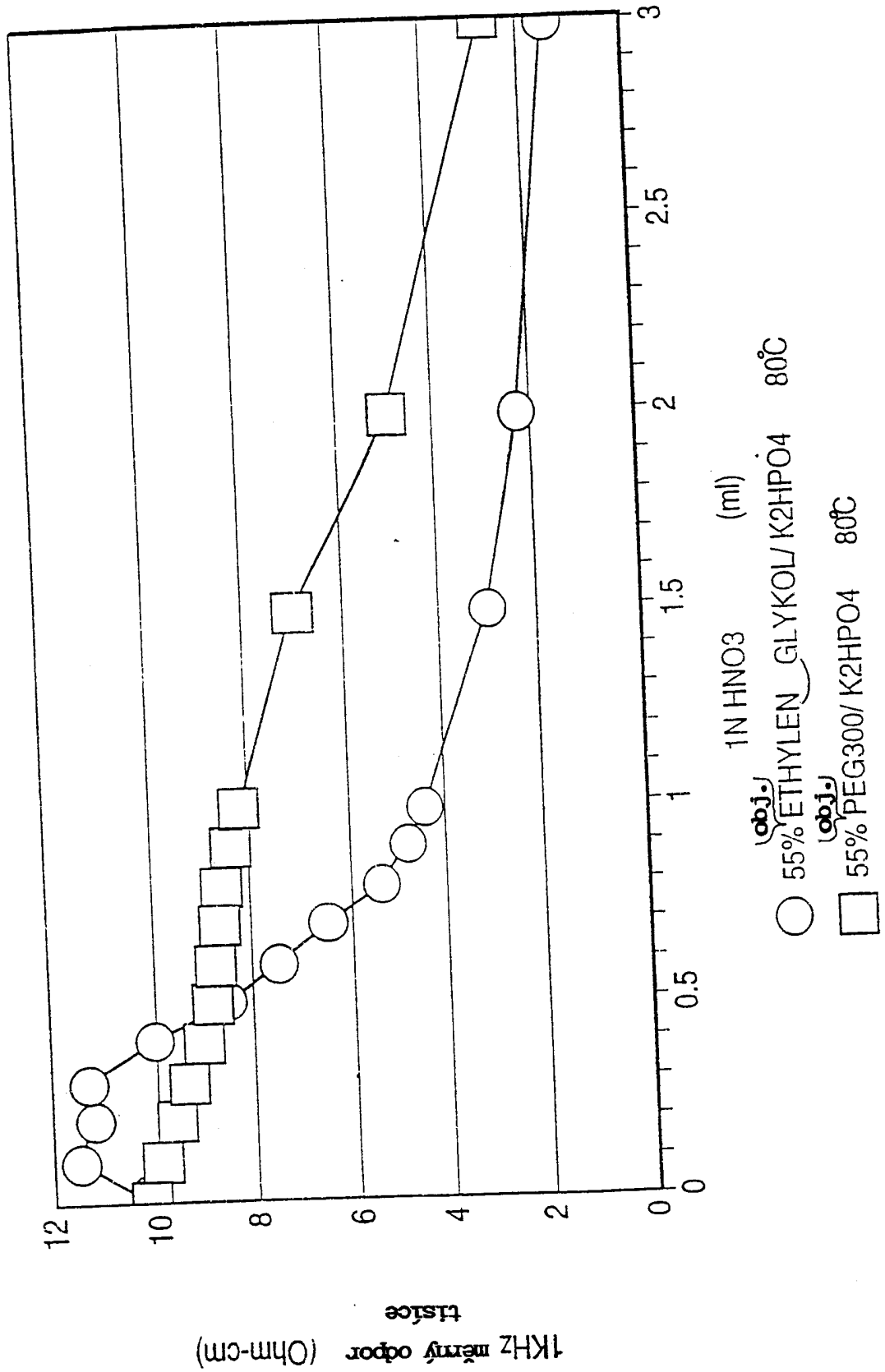
14/17

FIG. 14



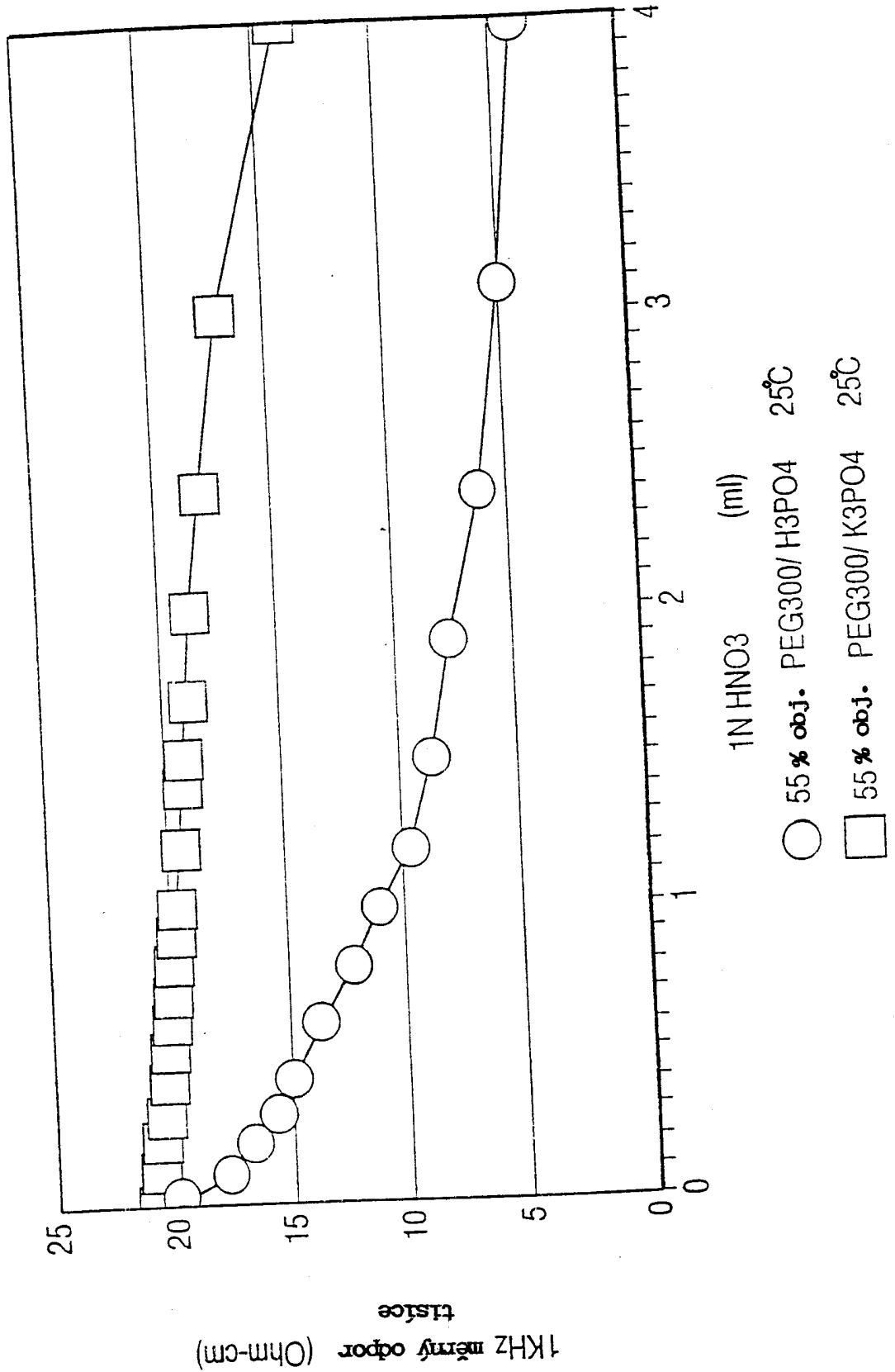
15/17

FIG. 15



16/17

FIG. 16



17/17

FIG. 17

