

286607



286607

# Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención  
por veinte años en España

a favor de

la r. s. SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT  
(sociedad alemana)

residente en

Berlin y München (Alemania)

Dirección Postal: München-2, Wiltelsbacherplatz 2

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE ELECTRODOS DE TANTALIO  
O NIOBIO PARA CONDENSADORES DE ELECTROLITO"

=====

INVENTOR: Walter Huber (alemán)

=====

PRIORIDAD: Solicitud patente alemana S 79.212 VIb/48a del  
27 de Abril de 1.962

=====



286607

En la técnica encuentran aplicación varios procedimientos para aumentar la superficie de tantalio o niobio para su empleo como electrodos en condensadores de electrolito. Los electrodos de tantalio, a causa de la gran estabilidad química y por razón de la alta constante de dielectricidad de la capa de óxido de tantalio actuante como dieléctrico, que se produce como delgado revestimiento sobre el ánodo de tantalio, obtienen cada vez más importancia. Como la capacidad eléctrica de un condensador de eléctrico depende proporcionalmente de la superficie de su capa de óxido, actuante como dieléctrico, y en la técnica son deseables condensadores que, con pequeño volumen, tengan una capacidad lo mayor posible, en la fabricación de material de electrodos se procura conseguir una gran superficie eficaz por unidad de peso o de volumen.

Para el aumento de la superficie de metales utilizados como electrodos, se conocen diferentes procedimientos. En el caso de tantalio o niobio, sin embargo, resulta la dificultad de que los metales son extremadamente inertes contra ataques químicos, de modo que los métodos químicos usuales en otros metales para la corrosión o para dar aspereza, no son adecuados para tantalio o niobio; en los procedimientos usuales en los otros metales, se alcanza en el tantalio o niobio como máximo una aspereza muy pequeña; por el contrario más bien se ejerce todavía un efecto alisador, lo que naturalmente

286607



1963

te reduce la superficie eficaz. Para el aumento de la superficie de cuerpos de tantalio o niobio resultan inadecuados los procedimientos electroquímicos.

5 Así, por ejemplo, es conocido hacer áspero el tantalio conectado anódicamente, por un electrolito compuesto de formamida, un pequeño tanto por ciento de agua y una sal inorgánica, soluble en formamida, por ejemplo, un halogenuro.

10 Otra propuesta consiste en hacer áspero el tantalio para la fabricación de electrodos de condensadores de electrolito, porque el mismo se conecta como ánodo en un electrolito, que se compone de un compuesto de halógeno orgánico disuelto en un disolvente orgánico, "que se descompone con formación de iones de cloro, cuando en estado disuelto se somete a un potencial eléctrico". Por ejemplo, es una propuesta de la  
15 patente utilizar ácido acético de tricloro y/o sales de este ácido, especialmente la sal sódica en solución metanólica. El electrolito, o bien tiene que estar libre de agua, o puede contener hasta 10% de agua. Según la teoría de la patente, la corrosión del tantalio se efectúa por los "iones de cloro del  
20 ácido acético de tricloro".

25 Mientras que en los procedimientos electroquímicos de dar aspereza para tantalio conocidos hasta ahora, ocasionan la aspereza iones de halógeno, iones de pseudo halógeno ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ) o iones de tricloracetato (en lo que los últimos se utilizan en el sentido de una sustancia que desprende los iones de cloro verdaderamente eficaces) se ha encontrado



286607

que puede conseguirse una aplicación de aspereza al tantalio mediante aniones de muchos ácidos orgánicos, que no contienen ningún halógeno y tampoco pueden suministrar ninguna clase de iones de pseudo halógeno. La selección de medios, con los que puede conseguirse un favorable aumento de la superficie de cuerpos de tantalio o niobio, destinados a electrodos de condensadores de electrolito, se aumenta por ello considerablemente. El objeto del invento es un procedimiento para dar electroquímicamente aspereza a electrodos para condensadores de electrolito, por ejemplo, cintas, alambres y hojas de metales pesados, como niobio o tantalio, en el que el cuerpo de metal pesado, que debe hacerse áspero, se conecta como ánodo en un electrolito, que contiene como ionógeno un disolvente orgánico, especialmente conteniendo una pequeña participación de agua, y un ácido orgánico y/o sus sales, y se caracteriza por la utilización de aquellos ácidos orgánicos y/o sus sales, que no desprenden iones de halógeno. Se efectuaron numerosos ensayos, en que el tantalio conectado como ánodo se sometió a corrosión en un electrolito, que contenía ácidos orgánicos libres de halógeno y/o sus sales, por ejemplo, la sal sódica en solución de metanol, en que siempre se consiguieron sorprendentemente altos grados de aspereza. Como ácidos orgánicos pueden emplearse entre otros, ante todo ácido fumárico, ácido cánfrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gentisínico, ácido tereftálico, preferentemente ácido ftálico.

Se puede uno figurar la reacción del siguiente



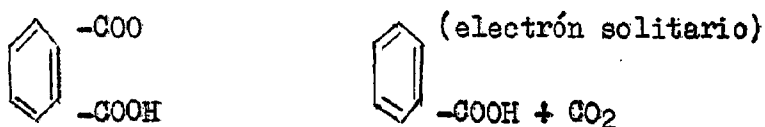
286607

modo:

El anión del ácido orgánico pasa al ánodo y se descarga:



Esta descarga se efectúa solamente en los lugares del ánodo de tantalio, donde la película de óxido (siempre existente) tiene defectos (agujeros) o es especialmente delgada, de modo que el anión de ácido orgánico puede avanzar hasta el metal limpio y puede descargarse allí. El radical producido del anión por descarga es inestable. Se descompone con formación de CO<sub>2</sub>, en otro radical, que es comparable a un átomo de halógeno libre.



Estos radicales reaccionan con los átomos de tantalio del ánodo Ta formando un compuesto de tantalio metal orgánico soluble en metanol. De esta manera se disuelve el tantalio, donde los aniones de ácido ftálico se descargan en mayor cantidad y por ello se produce una concentración de radical suficientemente alta.

(Del compuesto de tantalio metalorgánico se produce después en la solución, hidrato de óxido de tantalio por reacción con el agua, que se precipita como precipitado).



280007

Al mismo tiempo transcurre la reacción de la formación del óxido de tantalio (proceso de formación) en la descarga de los iones  $\text{OH}^-$  procedentes del agua. En contraposición a la disolución del tantalio en la descarga de los aniones del ácido ftálico, el proceso de formación se efectúa en todas partes, en tanto sólo el espesor de la película de óxido ya existente sea todavía menor de lo que corresponde a la tensión existente ánodo solución y a la composición de la solución (contenido de agua). Si no existe agua, tampoco puede formarse ninguna película protectora de óxido. Se efectúa entonces un desprendimiento regular del tantalio sin aumento de la superficie.

En la utilización según el invento, por ejemplo, de ácido ftálico como agente mordiente, en que en lugar del ácido pueden emplearse también <sup>las</sup> sales, preferentemente las sales de álcali y la sal amónica, pueden conseguirse grados de aspereza especialmente bien reproducibles. Aquí la consecución de un buen grado de aspereza no depende de la estricta observancia de una determinada concentración o de condiciones de corrosión determinadas.

Pueden utilizarse como disolventes orgánicos, por ejemplo, alcoholes monovalentes, glicol, amidas, aminas, nitrobenzol, etc., especialmente alcohol metílico. En estos disolventes, que tienen una alta constante de dielectricidad, pueden disociarse suficientemente los ácidos orgánicos disueltos, respectivamente sus sales, de modo que se garantiza una corres

30



286607

pondiente conductibilidad del electrolito. Además se requiere determinado tanto por ciento de agua en el electrolito, tal como se comprende según la teoría expuesta. Sin embargo, el contenido de agua tiene que regularse de tal modo que se consigan los grados óptimos de aspereza; un tanto por ciento de agua demasiado grande en el electrolito, en efecto, favorecería la formación de óxido, es decir la formación que representa la reacción primaria del tratamiento de aspereza. Sin embargo, si se favorece demasiado la formación, a consecuencia de exceso de agua, la descarga de los aniones de ácido ftálico, y por ello el desprendimiento del tantalio, puede ocurrir menos o puede que no ocurra en absoluto, ya que el recubrimiento de la superficie de metal con una densa (y gruesa) capa de óxido se hace tanto más completo, por lo que se hace menor el grado de aspereza. Ha demostrado ser favorable para la obtención de un alto grado de aspereza el que el disolvente en el electrolito muestre cierto contenido de metanol. Los mejores resultados se consiguen cuando el disolvente se compone totalmente de metanol. Igualmente se consigue un grado óptimo de aspereza, cuando, como por ejemplo al utilizar ácido ftálico se añade tanto hidróxido sódico como corresponde a la formación del ftalato monosódico. El agua, producida después de esta reacción de neutralización, es suficiente para alcanzar un buen grado de aspereza. La concentración del ácido orgánico y/o de sus sales se regula adecuadamente de tal modo que todavía no se formen precipitados de concentración. La misma puede



286607

5 ser naturalmente menor, pero por ello se consigue un menor grado de aspereza y también se reduce la conductibilidad del electrolito mordiente por lo que se requiere una tensión de bornas más elevada. Dió buenos resultados una solución de 10-20 g. de ácido ftálico y 3-4 g. de hidróxido sódico en un litro de metanol.

Se alcanzaron grados óptimos de aspereza con la siguiente composición de la solución de electrolito:

10 100 cm<sup>3</sup> de metanol con aproximadamente 0,05% de contenido de H<sub>2</sub>O.

1,5 g de ácido ftálico

0,36 g de hidróxido sódico.

15 Según la tensión de formación aplicada después de dar aspereza al electrodo, en que la formación se realizó durante 35-40 minutos, aproximadamente a 70°C y en una densidad de aproximadamente  $\frac{2 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  en H<sub>3</sub>P4 al 10% se obtuvieron con la composición óptima los siguientes grados de aspereza en un tiempo de corrosión de 15 minutos y con una tensión de bornas de 15 V.:

20	Tensión de formación (Voltios)	80	10	5
	Grado de aspereza	4,6	6,8	12,1
	Capacidad de la hoja hecha áspera (μF)	0,904	10,49	18,96
25	Capacidad de la hoja no hecha áspera (μF)	0,196	1,540	1,567

286507

30



La medición de capacidad se efectuó a 50 Hz en ácido sulfúrico 2n con dos espiras tratadas previamente de modo igual como electrodos.

=====





286007

márico, ácido céntrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gentisínico, ácido tereftálico, preferentemente ácido ftálico.

5 5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración de la solución de electrolito se ajusta de tal modo que no se fomen precipitados de concentración.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado porque como electrolito se emplea una solución de 10-20 g. de ácido ftálico y 3-4 g. de hidróxido sódico en 1 litro de metanol.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como electrolito se emplea una solución de 15 g. de ácido ftálico y 3,6 g. de hidróxido sódico en 1 litro de metanol.

8.- Procedimiento para la fabricación de electrodos de tantalio o niobio para condensadores de electrolito.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

20 Consta la presente memoria de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 MAR 1963

CARLOS ROEB  
P.