

327139

P.- 31.696

PHN 879 Comb.



327139

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOBILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

» UN DISPOSITIVO DE CONDENSADOR ELECTROLITICO »

---

La invención se refiere a un capacitor o condensador electrolítico.

Es conocido que un capacitor electrolítico consiste, en principio, de un electrodo metálico provisto con una película de óxido, sumergido en un electrolito líquido junto con un segundo electrodo, que usualmente consiste en un metal no corrosivo, arbitrario, el así llamado contra-electrodo. Dicha película de óxido, que usualmente es obtenida por oxidación anódica del electrodo correspondiente, funciona como un dieléctrico en el capacitor y por lo tanto

327139

25



debe tener propiedades aislantes satisfactorias. El electrolito líquido sirve no solamente para conducir la corriente eléctrica sino que también permite reparar pequeños daños de la película de óxido producidos por la ruptura local durante el funcionamiento del capacitor. (La así llamada "auto-curación").

En comparación con otros tipos de capacitores el capacitor electrolítico tiene la ventaja que está disponible una capacitancia elevada por unidad de volumen.

Una desventaja importante de los capacitores electrolíticos tiene la ventaja que está disponible una capacitancia elevada por unidad de volumen.

Una desventaja importante de los capacitores electrolíticos, que hasta ahora ha sido considerada como inevitable, está constituida por la naturaleza polar del mismo. El capacitor tiene propiedades rectificadoras de modo que puede ser usado como un capacitor solamente en la dirección en que la película dieléctrica es positiva con respecto al metal subyacente (dirección de bloqueo).

Es posible, por ejemplo, fabricar un capacitor electrolítico que tiene una corriente de fuga menor que  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en la dirección de bloqueo a una tensión de formación de, por ejemplo, 40 V; sin embargo en la dirección de paso es decir, cuando dicho electrodo es el cátodo, tal capacitor tiene una corriente de fuga mayor que  $1 \text{mA}/\text{cm}^2$  para la aplicación de una tensión de solamente unos pocos volts. corriente que aumenta en el transcurso del tiempo, dado que la película de óxido es dañada cada vez más.

Además son conocidos los así llamados capacitores electrolíticos bipolares, cuyos dos electrodos metálicos



están provistos ambos con tal película de óxido anódica y dispuestos en un electrolito líquido adecuado. Es cierto que tal capacitor puede ser empleado para las dos polaridades, puesto que invariablemente uno de los dos electrodos es operativo en la dirección de bloqueo, pero en contraste con esto, la capacitancia por unidad de volumen es inferior que la de un capacitor electrolítico unipolar convencional. Se ha encontrado que este tipo de capacitor es usado en la práctica solo raramente.

La invención proporciona un capacitor electrolítico que es no polar y que tiene una corriente de fuga en ambas direcciones menor que  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para una tensión operativa de un valor absoluto de aproximadamente el 75% de la tensión de formación.

El capacitor electrolítico de acuerdo con la invención consiste de un electrodo de un metal provisto de manera conocida, por oxidación anódica, con una película de óxido dieléctrica, una solución de electrolito y un contraelectrodo metálico provisto también con tal película de óxido anódico o cualquier otro metal, preferiblemente un metal sobre el cual no se forma película de óxido dieléctrica por oxidación anódica, o en otras palabras, un metal que es químicamente inerte en este medio, se caracteriza porque el capacitor es no polar y para este fin contiene un electrolito líquido que tiene una resistividad menor que 10.000 Ohm. cm, y que consiste de un solvente o una mezcla de solventes que no contienen o separan iones hidrógeno, y en que está disuelta una sal que comprende un anión oxidante y un catión que consiste de uno de los metales alcalino terrosos o metales terrosos, líquido en que

327139

25 MAY



es permisible como máximo 2 % de agua.

La película de óxido dieléctrica puede ser producida también por medio del electrolito líquido usado dentro del alcance de la invención, como un líquido formador, pero se ha encontrado que esto no es necesario. Con la ayuda de cualquier electrolito formador puede ser provista la película de óxido dieléctrica. En la práctica resulta muy ventajoso que puedan ser usados para este fin en la industria los dispositivos formadores y los líquidos formadores usados hasta ahora.

Debe entenderse que los antes mencionados metales alcalino terreos incluyen aparte de calcio, estroncio y bario, también magnesio. Los metales térreos son elementos del tercer grupo principal del sistema periódico con excepción del elemento boro; consecuentemente ellos son: aluminio, escandio, itrio y los lantanuros.

De acuerdo con la invención se ha encontrado que otros iones metálicos no son adecuados para ser usados en el capacitor electrolítico no-polar de acuerdo con la invención. Por ejemplo, los iones alcalinos emigran, cuando el capacitor es conectado opuestamente a la tensión de formación, a través de la película de óxido dieléctrico y producen así una corriente de fuga elevada del capacitor.

Un tipo particularmente adecuado de electrolito líquido para ser usado en un capacitor electrolítico no-polar dentro del alcance de la invención, consiste de una mezcla de piridina y un solvente diferente que no contiene o separa iones hidrogeno.

En una realización el líquido consiste de al menos 90 % en peso de pirinda.



En una realización preferida el electrolito consiste de una sal o una mezcla de sales, cuyos cationes consisten de calcio, teniendo al menos parte de los aniones, u otra sustancia disuelta, propiedades oxidantes.

5 Debe preferirse el nitrato de calcio que es usado preferentemente en una concentración alta, hasta la saturación.

La invención será explicada en lo demás con la ayuda de los ejemplos siguientes.

10 I.- Los electrolitos líquidos descritos cuyos solventes pueden pertenecer a clases de compuestos muy diferentes, fueron usados en un capacitor electrolítico que fué fabricado de la manera siguiente:

Una lámina de aluminio de una pureza de 99,99 % fué  
15 químicamente mordicada durante tres minutos en una solución que contenía 5 gr de bicromato de potasio por litro de una solución de 50 % de ácido sulfúrico en agua a una temperatura de 110° C. De la hoja así mordicada fueron punzonadas  
20 placas anódicas, teniendo dichas placas una superficie macroscópica, sobre dos lados, de 3 cm<sup>2</sup>. Las placas fueron formadas a 10 V y en algunos casos a 100 V en una solución de electrolito que contenía en 1 litro de agua:

7,5 gr de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) y  
25 30 gr de ácido bórico

Fueron formadas hasta que la corriente de fuga era menor que 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

El electrodo formado fué introducido luego en uno de los siguientes electrolitos líquidos novedosos con un  
30 contra-electrodo de platino y el capacitor así obtenido

327139 25



fué acondicionado para ser conectado durante 10 minutos a la tensión de formación  $V_F$  (10 o a veces 100 V), mientras se media la corriente de fuga ( $i_a$ ). Luego el capacitor fué conectado en la dirección opuesta a 7,5 y 75 V respectivamente y se midió nuevamente la corriente de fuga ( $i_k$ ). La solución de ácido y borax precedentemente mencionada puede ser reemplazada para la formación, con el mismo resultado final, por un electrolito líquido convencional de glicol-ácido bórico-amónico.

10 En la Tabla siguiente se menciona un número de electrolitos líquidos de acuerdo con la invención, indicándose la tensión de formación usada  $V_F$ , la corriente de fuga resultante en ambas direcciones, indicadas por  $i_a$  e  $i_k$  y la resistividad del líquido  $\rho$

15 La sal anhidra fué obtenida calentando la sal correspondiente que contenía agua de cristalización, por ejemplo  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  o  $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  a  $160^\circ C$  durante algunas horas.

327139 25 MA



T A B L A

Electrolito líquido	$V_F$ (volt)	$i_a$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_k$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R$ Ohm cm a 20°C
1 6gCa(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 36 g piridina 24 g N,N-dimetil acetamida	10	0,1	0,25	460
2 2,8g Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 29 g piridina 19 g N,N-dimetil acetamida	10	0,1	0,25	3350
3 1,8 g Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 40 g piridina 25 g N,N-dimetil acetamida	10	0,1	0,30	1080
4 4 g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 29 g piridina 36 g N,N-dimetil acetamida	10	0,06	0,04	200
5 5,3 g Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 62 g N,N-dimetil acetamida	10	0,28	0,23	180
6 6,15 g Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 60 g ciclohexanona	100	0,40	2,5	7750

327139

25



T A B L A (cont)

	Electrolito líquido	$V_F$ (volt)	$i_a$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_k$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\frac{\rho}{cm \cdot a}$ 20° C
7	5,3 g $Ca(NO_3)_2$ 78 g dimetilsulfóxido	10	0,04	0,03	118
8	5,7 g $Ca(NO_3)_2$ 37,1 g ester etílico de ácido ciano acético 9,8 piridina	10	0,50	0,30	4760
9	8,2 g $Ca(NO_3)_2$ 62,5 g dimetil sulfóxido 20,5 g anhídrido de ácido maleico	10	0,52	0,27	174
10	5,1 g $Ca(NO_3)_2$ 11,4 g $\alpha$ -picolina 32,5 g N,N-dimetil acetamida	10	0,01	0,08	400
11	5,53 g $Ca(NO_3)_2$ 37,18 g quinoleina 25,87 g N,N-dimetil acetamida	10	0,03	0,02	745
12	7,4 g $Ca(NO_3)_2$ 40,0 g piridina 30,9 g benzonitrilo	10	0,01	0,04	9000

327139



1966

T A B L A (Cont)

	Electrolito líquido	$V_F$ (volt)	$i_a$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_k$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho$ Ohm cm a 20° C
13	7,7 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 39,5 g piridina 31,3 g nitroetano	10	0,01	0,10	710
14	6,4 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 25,2 g piridina 68,8 g nitrometano	10	0,02	0,2	816
15	8,3 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 37,6 g ciclohexanona 27,9 g N,N-dimetil acetamida	10	0,01	0,1	830
16	5,0 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 38,2 g piridina 36,6 nitrobencono	10 100	0,1 0,03	0,04 0,1	8900
17	7,1 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 31,7 g piridina 37,7 g dimetilsulfóxido	10	0,5	0,2	182
18	3,3 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 55,8 g piridina	10	0,3	0,6	1750
19	6,6 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 35,2 g piridina 30,3 g ciclohexanona	10	0,01	0,3	6250
20	8,9 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 59,4 g N,N-dimetil acetamida	10	0,02	0,1	640

327139



T A B L A (Cont)

	Electrolito líquido	$V_F$ (volt)	$i_a$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_k$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho$ Ohm cm a 20°C
21	7,9 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 56,4 g N,N-dimetil acetamida	10	0,02	0,02	456
22	7,2 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 6,0 g urea 57,1 g piridina	10	0,02	0,02	1230
23	4,0 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 22,7 g piridina 77,7 g N,N-dimetil acetamida	10	0,02	0,3	238
24	5,9 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 67,2 N-metil piro- lidona	10 100	0,01 0,3	0,2 0,3	348
25	6 g $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 45 g metil-etil cetona	10 100	0,01 1,5	0,02 1,5	1650
26	6 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 45 g furfural	10	0,02	0,2	2220
27	16,8 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 55,4 g N,N-dimetil acetamida	100	0,06	0,1	292
28	5,4 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 45,8 g piridina 16,1 g acetamida	10	0,13	0,15	585



II.- Placas anódicas producidas de la misma manera que en el ejemplo precedente fueron formadas hasta 40 V en una solución de electrolito como en el ejemplo precedente, hasta que la corriente de fuga era menor que  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

5 EL electrodo fué introducido luego en una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  anhidro en piridina pura con un contenido de agua menor que 0,1 % en peso, con un contraelectrodo de platino. Este electrolito tenia una resistividad de 8000 Ohms. cm.

10 El nitrato de calcio, anhidro fué obtenido calentando el nitrato de calcio comercialmente disponible  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $160^\circ \text{C}$  durante unas pocas horas. Una pequeña parte del nitrato de calcio es descompuesto por pirólisis en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pero esto no es objetable, dado que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es  
15 insoluble en piridina.

El capacitor fué luego acondicionado para conectarlo a la tensión de formación (40 V) durante 10 minutos. Se encontró que la corriente de fuga era entonces menor que  $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Luego el capacitor resultante fué conectado a  
20 30 V en la dirección opuesta. Después de doce horas la corriente de fuga en dicha dirección habia disminuido a menos de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Se encontró que después que el capacitor habia estado conectado en dicha dirección durante 400 horas la corriente de fuga todavia disminuia lentamente.  
25

Si la formación descrita precedentemente se realizaba en un electrolito líquido convencional de glicol-acido bórico-amonio, en lugar de en la solución de tetraborato-ácido bórico, los resultados eran los mismos.

30 III.- De la manera descrita en el Ejemplo I se fabricaron y

327139



probaron capacitores de tantalio. Las placas de Ta punzonadas fueron mordicadas químicamente en una solución fresca que consistía de 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado:

5                   10 ml de HF al 40 %, y  
                  25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84$ )

Las placas fueron formadas en un electrolito convencional a base de tetraborato-ácido bórico, glicol-ácido bórico en ácido fosfórico 0,1 N o en ácido nítrico diluido. Ellas fueron formadas también hasta 40 V hasta que la corriente de fuga era menor que  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Luego fueron armadas de la manera descrita en el ejemplo I para formar un capacitor; cuando era conectado a la tensión de formación, la corriente de fuga era también menor que  $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

15                   Cuando era conectado a 30 V en la dirección inversa la corriente de fuga disminuía a menos de  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en dicha dirección y luego permanecía estable.

IV.- Placa de Al formadas como se describió en el Ejemplo I fueron armadas para formar un capacitor, siendo el electrolito de montaje una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  anhidro en una mezcla que consistía de

                  90 % de piridina anhidra, y  
                  10 % de dimetilformamida anhidra

25                   con una resistividad de 4000 Ohms. cm. El capacitor resultante tenía una corriente de fuga menor que  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en la dirección de la tensión de formación de 30 V y una corriente de fuga que disminuía a menos de  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  después de doce horas a la misma tensión, en la dirección inversa.

30



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 27 de Mayo de 1.965 con el número 65-06756 y el 25 de Enero de 1.966 con el número 66-00908 se acoge a los beneficios del artículo 61 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

## N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presenta para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

1ª.- Un dispositivo de condensador electrolítico que comprende un electrodo metálico provisto con una película de óxido dieléctrico por oxidación anódica, una solución de electrolito y un contra-electrodo que consiste preferiblemente de un metal provisto también con tal película de óxido anódico o un metal que es químicamente inerte en este medio, caracterizado porque el condensador es no polar y para este fin contiene un electrolito líquido con una resistividad menor que 10.000 Ohm. cm. y que consiste de un solvente o una mezcla de solventes que no contiene o separa iones hidrógeno y en que está disuelta una sal que comprende un anión oxidante y un catión que consiste de uno de los metales alcalino-terreos o metales térreos, líquido en que es permisible, como máximo, 2 % de agua.

2ª.- Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente para el electrolito anhidro consiste de una mezcla de piridina y un solvente diferente que no contiene o separa iones hidrógeno.

327139



3º.- Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el solvente consiste en al menos 90 % de piridina.

5 4º.- Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el electrolito consiste en una sal o una mezcla de sales, cuyos cationes consisten en calcio y al menos parte de los aniones tienen propiedades oxidantes o en que una sustancia oxidante diferente es agregada al electrolito.

10 5º.- Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque en el electrolito líquido ha sido disuelto nitrato de calcio.

15 6º.- Un dispositivo de acuerdo, con la reivindicación 5, caracterizado porque el nitrato de calcio está contenido en la solución de electrolito en la concentración de saturación.

7º.- Un dispositivo de condensador electrolítico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 Este Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAY. 1966

P. H.  
Alberto de Eizaburu  
Por Poder