

**VEB Kombinat Elektronische Bauelemente Teltow**  
**Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik**

---

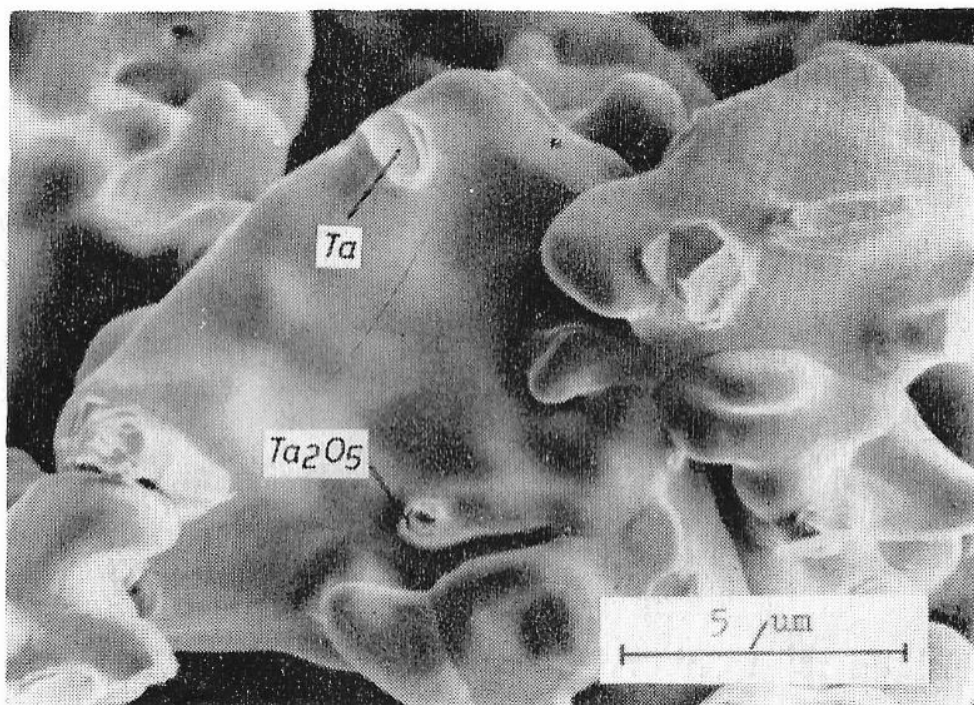
Herausgegeben von  
Doz. Dr. sc. nat. H.-D. Langer  
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt  
Sektion Physik/Elektronische Bauelemente

## **BERICHTSBAND**

zur

# **2. FACHTAGUNG**

**„Roh- und Werkstoffe für Kondensatoren“**



**22. bis 24. März 1983**

**Karl-Marx-Stadt**

## IMPRAGNIERUNG PORÖSER OXIDELEKTRODEN VON FESTELEKTROLYTKONDENSATOREN

Dr. sc. nat. Hans-Dieter Langer  
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt

### 1. Einführung

In der Technik der Elektrolytkondensatoren haben Imprägnierprozesse eine große Tradition. Entsprechend umfangreich sind die vorliegenden, meist empirischen Erfahrungen. Trotzdem bleiben in der Praxis viele Fragen zu den Phänomenen der Benetzung und Flüssigkeitsaufnahme poröser Elektroden unbeantwortet, sofern es nicht gelingt, die Makro- und die lokale Mikrokinetik zumindest näherungsweise quantitativ zu beschreiben.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über technologische Medien die temporär in flüssiger bzw. quasiflüssiger Form mit den porösen Elektroden von Festelektrolytkondensatoren (FEK) in Berührung kommen.

Die nachstehenden Modelluntersuchungen beziehen sich auf zylindrische Tantal-FEK mit Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Oxidelektroden, die mit wässrigen Mangannitratlösungen imprägniert und anschließend durch thermische Umsetzung (Pyrolyse) des Nitrats mit MnO<sub>2</sub> beschichtet wurden.

### 2. Experimentelle Voraussetzungen

Bild 1 charakterisiert die im gegebenen Zusammenhang wichtigen Eigenschaften der Ta-Oxidelektroden mit der Bezeichnung A bis J mit Zuordnung zu der bei der 1. Imprägnierung im Kollektiv gemessenen Kapazität  $C_{f1}$ , auf die später einzugehen ist. Es bedeuten:  $s$  spezifische Oberfläche,  $p$  Porosität,  $U_F$  Formierspannung,  $V_S$  Oxidelektrodenvolumen.  $s$  und  $p$  wurden metallografisch mit Hilfe des automatischen Lichtmikroskopes QTM des ZFW der AW Dresden bestimmt.

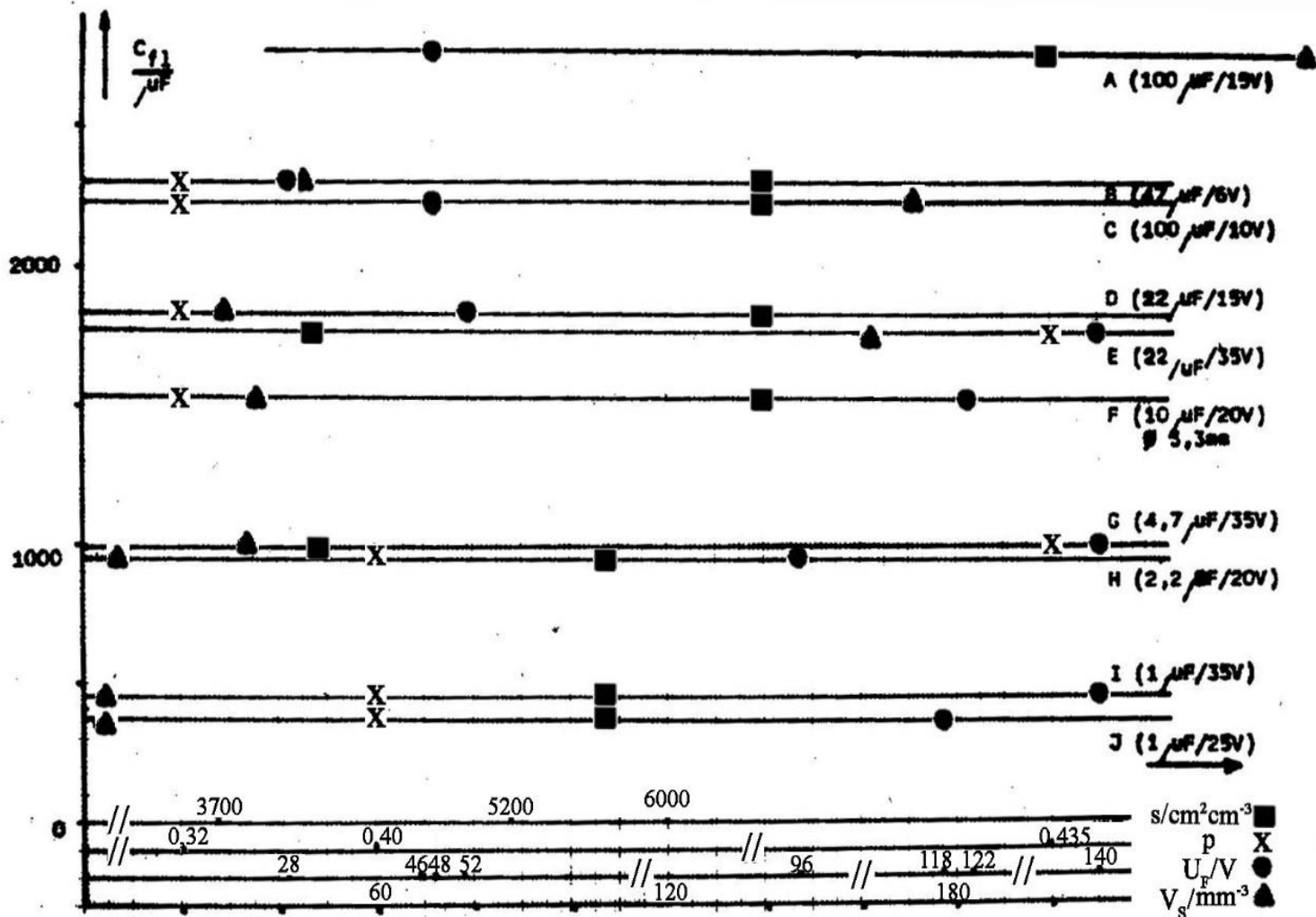


Bild 1: Parameter der untersuchten Oxidelektroden

(Hinweis: Die Abszissen-Achsen sind teilweise nichtlinear!)

**Tabelle 1: Übersicht und Beispiele zu Medien, die im technologischen Ablauf des Festkörperkondensators mit dem porösen Kondensatorelement im "flüssigen" Zustand in Berührung kommen**

Stoffklasse	technologisches Medium	Beispiel
Elektrolyte	Formierelektrolyt, Zwischenformierelektrolyt	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ Essigsäure
Lösungsmittel	Reinigungs- und Verdünnungsmedien	$\text{H}_2\text{O}$
Salzlösungen	Imprägniermedien für innere und äußere Beschichtung	$\text{Mn}(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Suspensionen	Imprägniermedien für äußere $\text{MnO}_2$ -Beschichtung, Kontaktiermedien	$\text{MnO}_2$ -Partikel in $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ag-Partikel in organischen Harzen, Ölen u. Klebern, Graphit-Partikel in org. u. anorg. Dispersionsmitteln
Metalllegierungen	Lötmedien	Sn-Pb, Sn-Pb-Cd Sn-Pb-Ag
Flußmittel	benetzungsfördernde Zuschläge zu Lötmedien	Kollophonium, Salzsäure
Kunststoffe	Umhüllmaterial, Stabilisatormaterial	PVC, Epoxidharz Silikonharze Fluor-Silikon-Lacke

Aus Tabelle 2 gehen die Imprägnier- und Pyrolysebedingungen hervor.

Tabelle 2: Experimentelle Imprägnier- und Pyrolysebedingungen

Prozeß/Prozeßparameter	Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zeit (min)
Imprägnierung	$55 \pm 5$	20
Pyrolyse	$280 \pm 20$	20

Es wurde mit 33%iger wässriger  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung imprägniert. Das Meßprinzip zur Bestimmung von  $C_{f1}$  für eine einzelne Oxid-elektrode zeigt Bild 2. Die Meßzelle enthält eine zylindersymmetrische Elektrodenanordnung, in der die Imprägnierflüssigkeit als Meßelektrolyt dient. Mit dem  $C, \tan \delta$ -Meßgerät wurden bei einer Frequenz von 50 Hz die Kapazität  $C$  und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  der Anordnung getrennt abgeglichen. Der abgeglichene  $C$ -Wert im statischen Endzustand der Imprägnierung bei  $T = 55^{\circ}\text{C}$  entspricht dem Betrag  $C_{f1}$  der Einzeloxidelektrode. Im Teilbild b) erkennt man die Situation in einer Pore im Inneren dieser Oxidelektrode. Im Gleichgewichtszustand trennt der Meniskus die eindringende Flüssigkeit (Elektrolyt) vom eingeschlossenen Gasraum. Der Gasdruck sorgt in diesem speziellen Fall für das Gleichgewicht mit dem Kapillardruck. Es wird von der in Bild 3 ersichtlichen Modellvorstellung ausgegangen, wonach die Superposition aller Mikromenissen gemäß Bild 2b in der imprägnierten Oxidelektrode einen inneren Makromeniskus ergibt (Bild 3a), der den gasgefüllten Porenraum umschließt. Schon beim Entfernen der imprägnierten Oxidelektrode aus dem Imprägnierbad und Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt eine Umlagerung des Flüssigkeitsvolumens

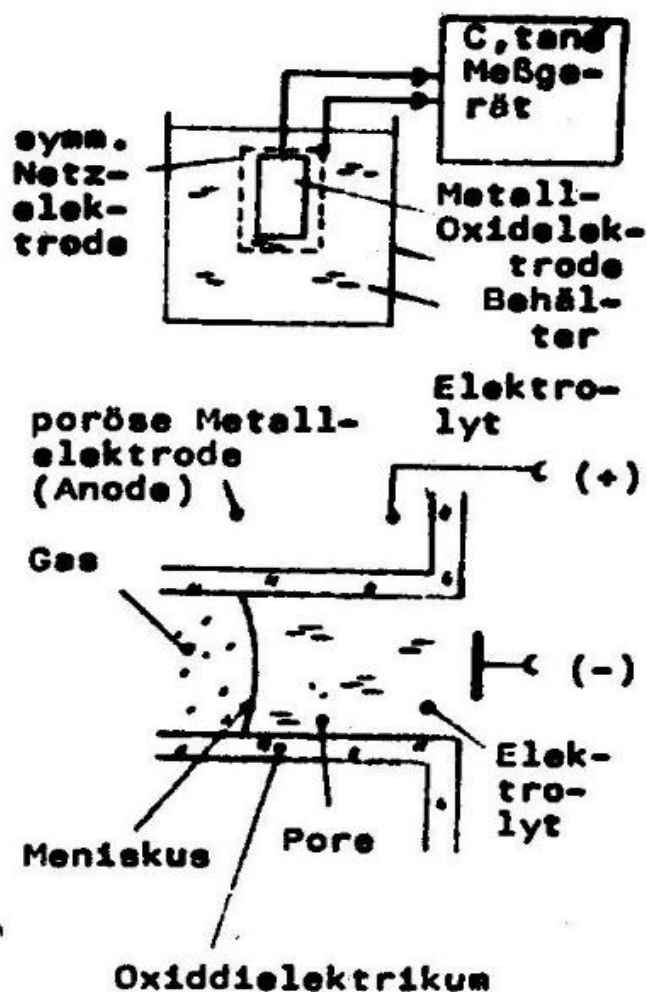


Bild 2: Meßprinzip zur  $C_{fl}$ -Bestimmung (Einzeloxid-elektrode)

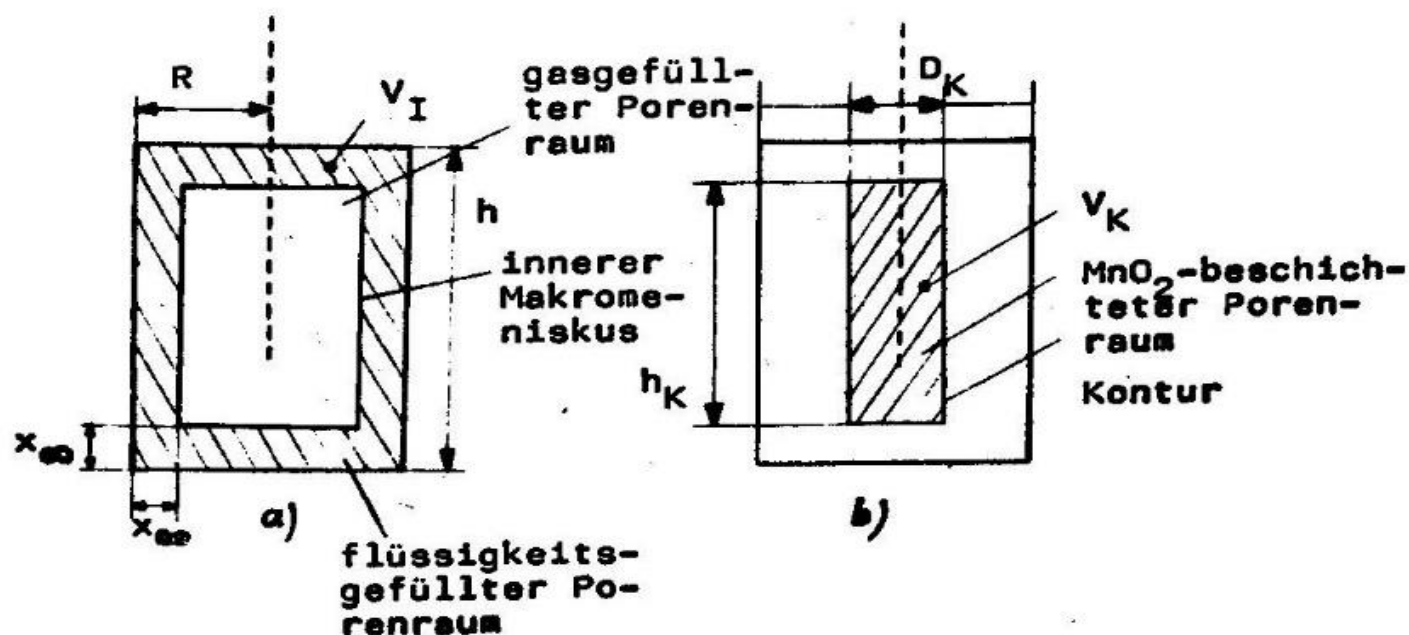


Bild 3: Modellvorstellung zum a) Imprägnierungsvolumen und zum b) Konturvolumen

$V_I$  nach Innen, wobei die Gase bis auf Einschlüsse im Mikrobereich aus der Oxidelektrode verdrängt werden. Durch die pyrolytische Feststoffablagerung ( $MnO_2$ ) wird das betreffende Makrovolumen  $V_K$  markiert. Insbesondere erkennt man ausmeßbar an aufgebrochenen Oxidelektroden die Kontur (s. Bild 3b) dieses Gebietes. Bezüglich der dabei zu beachtenden Besonderheiten ~~sie~~ auf /1/ verwiesen. Es wurde jeweils mit mehreren Oxidelektroden einer Charge (Pulver, Sinterkörper, Formierung) gearbeitet. Dadurch konnte immer eine Gruppe entsprechend einer im VEB Kondensatorenwerk Freiberg gebräuchlichen Standardtechnologie zu FEK-Bauelementen parallel verarbeitet werden. Die daraus bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 50 Hz gemessene, abgeglichene Nennkapazität  $C_N$  dient im folgenden als Bezugswert.

Der verwendete  $C_{f1}$ -Meßwert setzt sich aus der Summe von gemäß Bild 4<sup>1)</sup> im Kollektiv bestimmten  $C_{f1}$ -Beträgen zusammen. (Der Bezugswert  $C_N$  ist dann durch die gleiche Anzahl von FEK-Meßwerten der gleichen Oxidelektrodencharge festzulegen.)

Dabei diene der metallische Imprägnierbehälter bzw. ein auf dessen Boden befindliches Blech als eine Elektrode und die über die Anodendrähte an Trägerdrähten verschweißten Oxidelektroden als zweite Elektrode.

### 3. Theoretische Überlegungen

Es wird durch

$$\eta = \frac{C_{f1}}{C_N} \quad (1)$$

eine Imprägniereffektivität  $\eta$  definiert. Sie ist ein Maß für die von der Imprägnierflüssigkeit bei der 1. Imprägnierung benetzte Oxidelektrodenfläche, bezogen auf die verfügbare, im FEK ausgenutzte Gesamtoberfläche.

In /1/ wurde anhand der Kräftebilanz

$$K_M = K_K + K_R + K_G + K_p \quad (2)$$

<sup>1)</sup> s. im Bild 6

- $K_M$  Trägheitskraft  
 $K_K$  Kapillarkraft  
 $K_R$  Reibungskraft  
 $K_G$  Schwerkraft  
 $K_p$  Gasdruckkraft

eine eindimensionale Differentialgleichung abgeleitet.

Aus der Endlage des Meniskus in der geraden eindimensionalen Pore bei Anwesenheit von eingeschlossenen Gasen ( $K_K + K_p = 0$ ,  $K_G \approx 0$ ) wurde ein Ausdruck für eine eindimensionale Imprägniereffektivität  $\eta_x$  abgeleitet:

$$\eta_x = \frac{x_\infty}{R} = 1 - \sqrt{\frac{p_0 p}{p_0 p + s \sigma_{fl,g} \cos \lambda}} \quad (3)$$

- $x_\infty$  Gleichgewichtslage des Meniskus  
 (gerechnet von der Porenöffnung aus)  
 $R$  Gesamtlänge der Pore  
 $p_0$  Atmosphärendruck  
 $p$  Porosität  
 $s$  spezifische Oberfläche  
 $\sigma_{fl,g}$  Grenzflächenenergie flüssig/gas  
 $\lambda$  Randwinkel

Es wird entsprechend Bild 3a angenommen, daß sich die Lage des Makromeniskus in den untersuchten Oxidelektroden ebenfalls durch die Gleichgewichtseindringtiefe  $x_\infty$  und die maximale Eindringtiefe  $R$  (Radius der Oxidelektrode) beschreiben läßt. Ein direkter Vergleich der experimentellen Werte gemäß (1) und  $\eta_x$  entsprechend Bild 3a wäre denkbar, wenn man  $x_\infty$  meßtechnisch erfassen könnte, was jedoch auf große Schwierigkeiten stößt. Eine indirekte  $x_\infty$ -Bestimmung ist aber durch den Ansatz  $V_I \approx V_K$  möglich (vgl. Bild 3a und b), da die  $D_K$  und  $h_K$ , wie beschrieben, zugänglich sind. Unter Vernachlässigung des Anodendrahtvolumens führt die  $x_\infty$ -Bestimmung dann auf das Problem der Lösung der folgenden kubischen Gleichung (s. Bild 3):



$$\pi h_K \frac{D_K}{2}^2 = \pi h \left[ R^2 - (R - x_\infty)^2 \right] + 2\pi (R - x_\infty)^2 x_\infty. \quad (4)$$

Dabei ist zu beachten, daß das wahre Flüssigkeitsvolumen  $V_{f1}$  gegeben ist durch

$$V_{f1} = p V_I. \quad (5)$$

Die Porosität eliminiert sich jedoch in (4).

Bei vollständiger Durchimprägnierung ( $\eta, \eta_x \approx 1$ ) müßte  $C_{f1}$  wegen

$$C_{f1} = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d_{Ox}} \quad (6)$$

$\epsilon$  relative Dielektrizitätskonstante

$\epsilon_0$  Influenzkonstante

$S$  Gesamtoberfläche der Oxidelektrode

$d_{Ox}$  Dicke der  $Ta_2O_5$ -Schicht

und

$$S = s V_{f1} \quad (7)$$

dem Gesamtoxidelektrodenvolumen  $V_S$  proportional sein, weil  $V_{f1} = p V_S$ . Nimmt man dagegen entsprechend der Gesamtanlage dieses Beitrages an, daß

$$V_I = \alpha V_S \text{ mit } \alpha < 1, \quad (8)$$

$V_I$  also nur einen Teil von  $V_S$  darstellt, so müßte entgegen  $\alpha = 1$  im Fall von (6), (7)  $\alpha < 1$  (bzw.  $\eta, \eta_x < 1$ ) zu ermitteln sein, wobei

$$C_{f1} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d_{Ox}} s p \alpha V_S. \quad (9)$$

$\alpha$  ist durch Gleichsetzen der rechten Seiten von (4) und (8) bestimmbar. Für den Fall kleiner Eindringtiefen ( $x_\infty \ll R$ ) erhält man

$$\alpha = 2\pi x_\infty + 2 \frac{x_\infty^2}{R} (1 - 2\pi x_\infty), \quad (10)$$

d.h.  $\alpha$  nimmt ab mit zunehmendem  $R$ .

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Am Beispiel der Oxidelektroden der Typen K (47  $\mu$ F/20V) und E (vgl. Bild 1) wurden folgende Maße bestimmt:

Parameter/Typ	K	E
$D_K$	2,8 mm	3,0 mm
$h_K$	7,0 mm	6,5 mm
$V_K$	43,15mm <sup>3</sup>	45,95mm <sup>3</sup>

Daraus ergaben sich anhand von (4) die Eindringtiefen, die in Tabelle 3 den entsprechenden nach (1) ermittelten  $x_{\infty}$  ( $\eta = x_{\infty}/R$ ) gegenübergestellt sind. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle 3: Vergleich unabhängig voneinander bestimmter Eindringtiefen ( $MnO_2$ -Konturmessung, Messung der Imprägniereffektivität)

Typ/Bestimmungsverfahren	$x_{\infty}$ nach (4)	$x_{\infty}$ nach (1)
K	0,94 mm	1,2 mm
E	1,0 mm	1,02 mm

Weitere  $x_{\infty}$ -Angaben gemäß (1) sind über  $C_{f1}$ -Werten (umgerechnet auf die Einzelelektroden) in Bild 5 aufgetragen. Zur Überprüfung von (9) wurde  $d_{Ox} = \beta U_F$  ( $\beta$  Wachstumskonstante) eingesetzt und  $C_{f1}$  über dem Faktor  $k = spV_S/U_F$  in

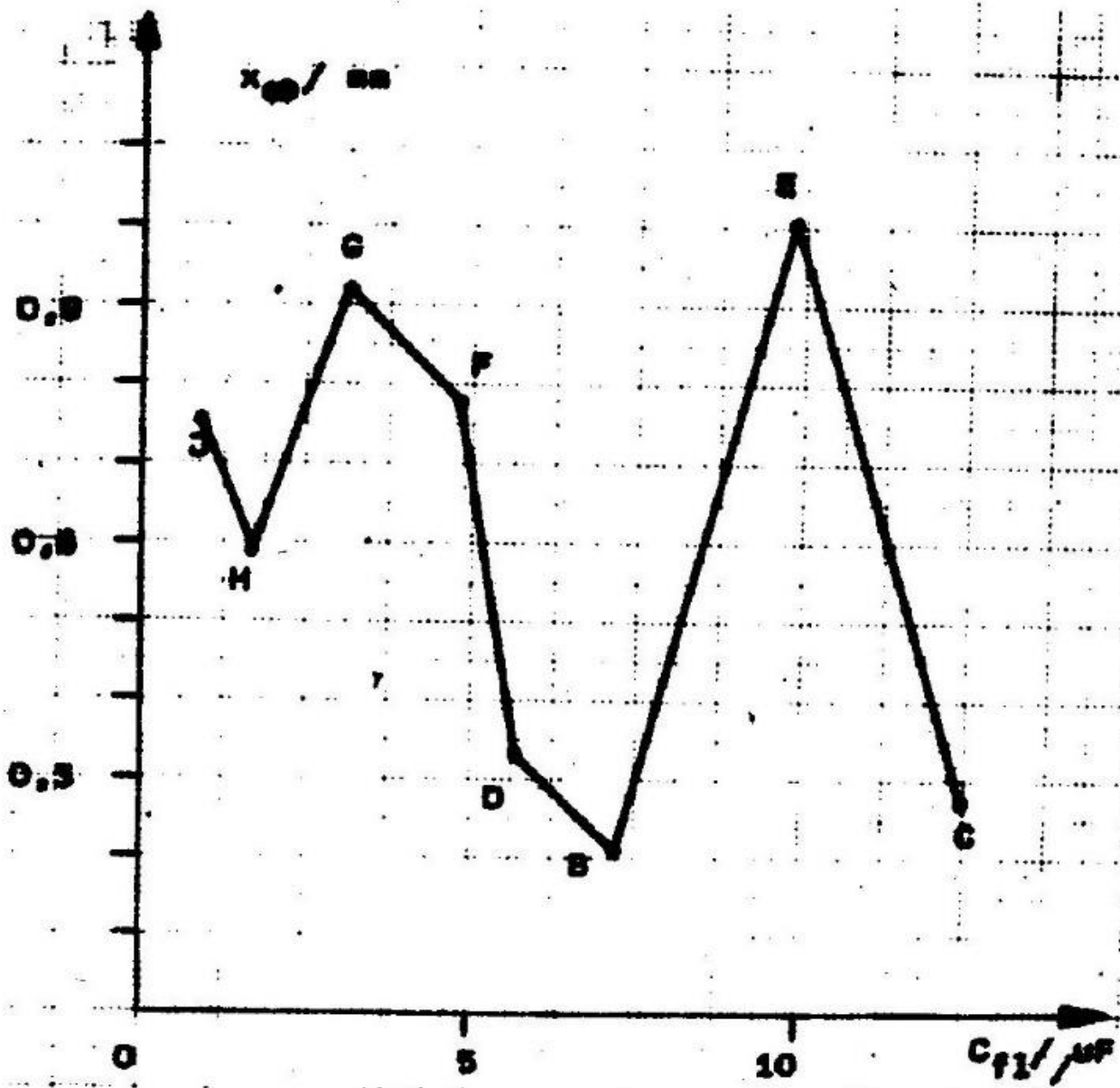


Bild 5: Eindringtiefen verschiedener Kondensator-typen (s. Bild 1) bei der 1. Imprägnierung

Bild 6 grafisch aufgetragen. Man stellt in guter qualitativer Obereinstimmung mit (10) die stetige Abnahme des Anstieges mit wachsendem  $k$  fest. Diese Eigenschaft ist auf  $\alpha$  zurückzuführen, da  $\epsilon\epsilon_0/\beta = \text{konst.}$

## 5. Diskussion und Schlußfolgerungen

Die aus Tabelle 3 und Bild 4 ersichtlichen Ergebnisse bestätigen die Modellvorstellung zum Imprägnier-Pyrolyse-Prozeß gemäß Bild 3.

Zur Bewertung des statischen Imprägnierzustandes (1. Imprägnierung) von Oxidelektroden sind die verwendeten Prüfverfahren gut geeignet.

Zwischen  $C_{f1}$  und  $k$  besteht gemäß Bild 6 kein linearer Zusammenhang. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Oxidelektroden unter bestimmten Bedingungen im Imprägnierbad nicht vollständig durchimprägniert sind.

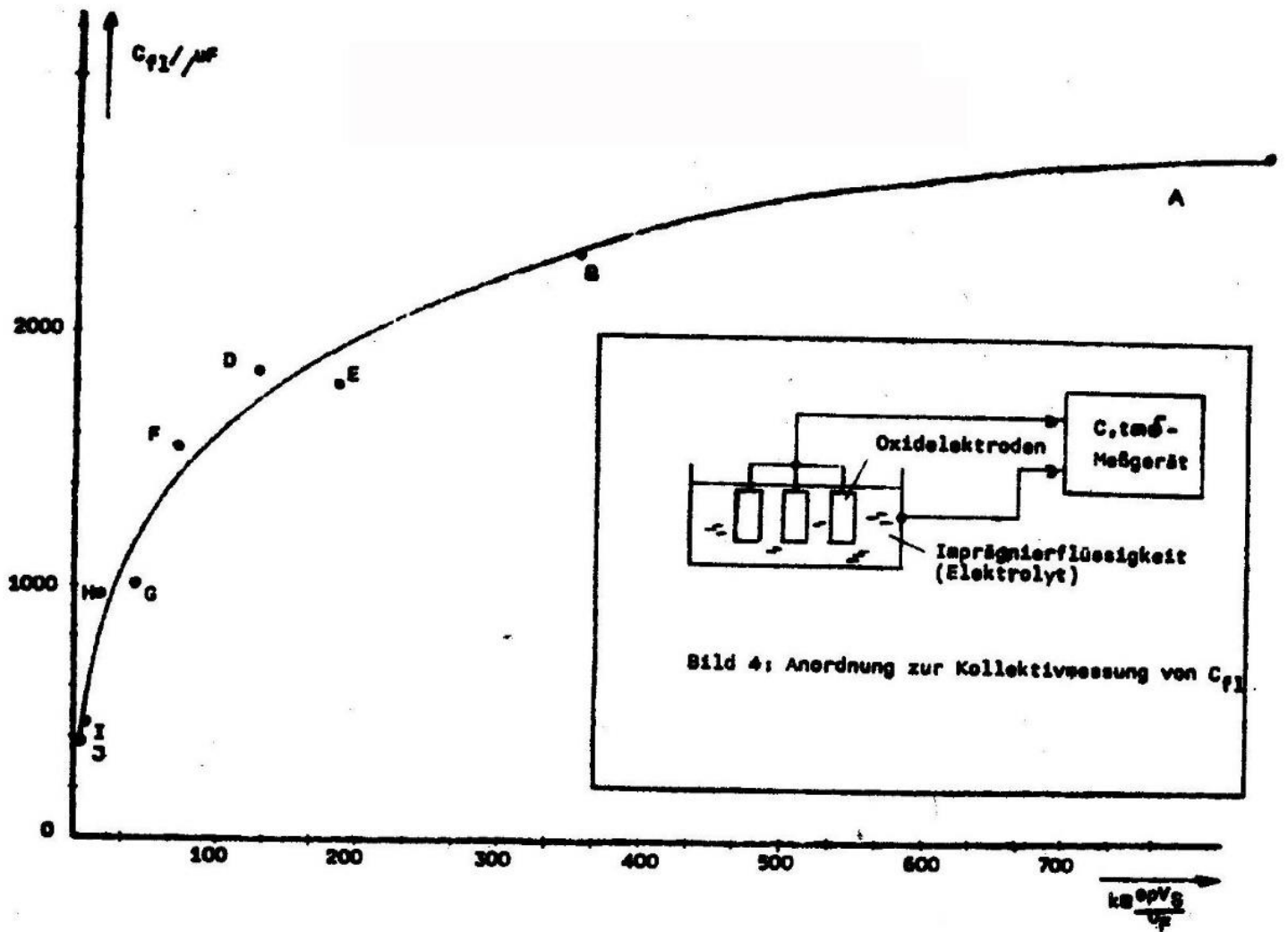
Bei genauer Analyse der Meßwerte sind folgende Überlegungen zu beachten:

- Korrektur der  $C_{f1}$ -Werte auf Raumtemperatur notwendig,
- Volumenverlust durch Gasabgabe bei der Pyrolyse beachten,
- außen an der Oxidelektrode anhaftende Flüssigkeitsschicht berücksichtigen,
- Flüssigkeitsheterostruktur (s. /1/) einbeziehen,
- Abweichung von den Voraussetzungen, die zu (3) führten (z.B.  $x_{\infty} \ll R$ ), ist möglich,
- Fehler bei der Parameterbestimmung gemäß Bild 1 sowie (1) und (4) gehen ein.

Die vereinfachten Annahmen, daß der innere makroskopische Meniskus sowie die  $\text{MnO}_2$ -Kontur Zylinder darstellen, und das Drahtvolumen vernachlässigbar klein ist, sind weitere Fehlerquellen.

## 6. Literatur

- /1/ Langer, H.-D.: Festkörperelektrolytkondensatoren, Akademie-Verlag, Berlin (1982)



**Bild 6: Korrelation zwischen  $C_{p1}$  und dem Faktor  $k$  für verschiedene Oxidelektroden gemäß Bild 1 ( $k$  dimensionales)**