

EKOLOŠKO VARNEJŠI VISOKOTEMPERATURNI ELEKTROLITSKI KONDENZATOR

Josipina Černetič
Iskra Elektroliti, Mokronog, Slovenija

Ključne besede: kondenzatorji elektrolitski aluminijevi, kondenzatorji visokotemperaturni, kondenzatorji nizkonapetostni, kondenzatorji visokonapetostni, kondenzatorji ekološko varnejši, elektroliti tekoči, varnost ekološka, območje temperaturno: -40°C do $+125^{\circ}\text{C}$, napetosti naznačene: 10 V do 63 V, 200 V do 350 V, preskušanje vzdržljivosti, IEC 384-4 LL standardi = preskušanje vzdržljivosti, ESR upornost serijska ekvivalentna nizka, tok izmenični superponirani visoki

Povzetek: V članku je opisan razvoj ekološko varnejših, zahtevnih, visokotemperaturnih elektrolitskih kondenzatorjev (ELKO), katerih temperaturno območje uporabe je od -40°C do $+125^{\circ}\text{C}$. Njihove glavne karakteristike so naslednje:

- nazivne napetosti od 10 V do 63 V in od 200 V do 350 V
- življenjska doba IEC 384-4, LL: min. 1000 ur / 125°C
- izvedbe: radialna, aksialna
- nizek ESR, visok superponiran izmenični tok

Ecological Safer High-temperature Electrolytic Capacitor

Keywords: aluminium electrolytic capacitors, high temperature capacitors, low voltage capacitors, high voltage capacitors, ecologically safer capacitors, liquid electrolytes, ecological safety, temperature range: -40°C to $+125^{\circ}\text{C}$, rated voltages: 10 V to 63 V, 200 V to 350 V, endurance testing, IEC 384-4 LL standards = endurance testing, low ESR, low equivalent series resistance, high ac ripple current

Abstract: The development of the ecological safer radial and axial electrolytic capacitors (ELKO) for the temperature range from -40°C to $+125^{\circ}\text{C}$ is described. Their main properties are:

- rated voltages from 10 V up to 63 V and from 200 V up to 350 V
- endurance test (IEC 384-4, LL): min. 1000 hours / 125°C
- series: axial and radial
- low ESR, high ripple current

1. UVOD

Prve informacije o visokotemperaturnih elektrolitskih kondenzatorjih so se pojavile že pred več kot 20 leti in kmalu zatem so nekateri proizvajalci že dali na tržišče prve tovrstne elektrolitske kondenzatorje. Tudi naša tovarna se je že takrat intenzivno ukvarjala z razvojem tovrstnih ELKO in tudi uspela dobiti prve pozitivne rezultate z manjšimi, nizkovoltnimi ELKO. Takratna konstrukcija visokotemperaturnega kondenzatorja pa je bila dokaj draga, pogojevala je uporabo teflona kot materiala za zapiranje kondenzatorja. Poleg tega smo takrat uporabili elektrolit, katerega glavno topilo je bilo N,N dimetilformamid. Kot je znano, so formamidi topila, ki so med sedaj uporabljanimi topili v delovnih elektrolitih za ELKO najbolj ekološko nezaželeni zaradi svoje toksičnosti. Visoka cena kondenzatorja in ekološka neprijaznost sta bila vzroka, zaradi katerih se proizvodnja ELKO za temperaturno območje uporabe od -40 do $+125^{\circ}\text{C}$ takrat v naši tovarni ni resno začela.

V zadnjih dveh letih smo dobili od naših kupcev kar precej povpraševanj po kvalitetnih visokotemperaturnih ELKO, zato smo začeli z razvojem teh ELKO na novih osnovah. Predvsem smo uporabili nove, cenejše materiale za zapiranje ELKO, nove anodne folije, ELKO papirje in pa elektrolite na osnovi manj nevarnih topil. Razvili smo radialno (tip RTH) in aksialno (ATH) izvedbo ELKO za napetostno območje od 10 V do 63 V in pa od

200 V do 350 V. Kupci, ki se pri nas zanimajo za te ELKO, jih nameravajo uporabiti pretežno v avtomobilski elektroniki.

V tem članku opisujemo rezultate razvoja elektrolitskih kondenzatorjev, ki lahko delujejo v temperaturnem območju od -40°C do $+125^{\circ}\text{C}$. Njihova življenjska doba, preizkušena po IEC 384-4 je minimalno 1000 ur, njihovi parametri po 1000 urah življenjske dobe na $+125^{\circ}\text{C}$ in nazivni napetosti pa ustrezajo standardu IEC 384-4 LL.

2. SESTAVNI DELI ELEKTROLITSKEGA KONDENZATORJA

Radialni ali aksialni ELKO je sestavljen iz zvitka, ohišja, čepka, priključnih žic in izolacijske plastične prevleke. Zvitek je navit iz anodne in "katodne" folije (obe sta iz aluminija) in papirja. Anodna folija je že predhodno jedkana in elektrokemično obdelana (formirana) do določene napetosti, s čimer se ustvari na njej ustrezna plast oksida, ki predstavlja dielektrik kondenzatorja. Zvitek impregniramo v delovni elektrolit, ki opravlja funkcijo katode v kondenzatorju. Skici radialnega in aksialnega ELKO v prerezu sta prikazani na slikah 1 in 2.

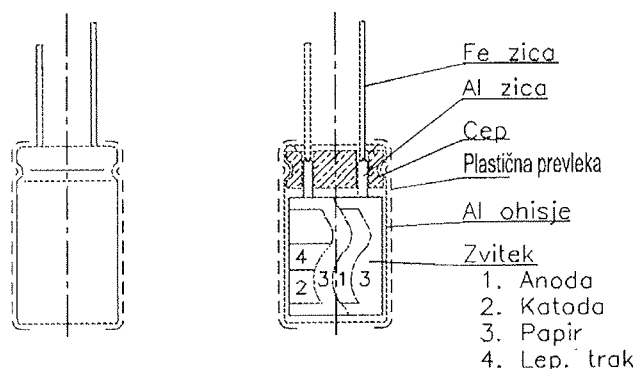
Stopnja jedkanosti anodne folije se stalno povečuje, kajti predvsem od nje je odvisna velikost kondenzatorja. Ker pa tudi z večjo jedkanostjo narašča omska upornost

kondenzatorja, ki jo izrazimo z ekvivalentno serijsko upornostjo (ESR), je potrebno poiskati kompromis med željo po majhnosti in s tem cenenosti ELKO in med zahtevanimi karakteristikami.

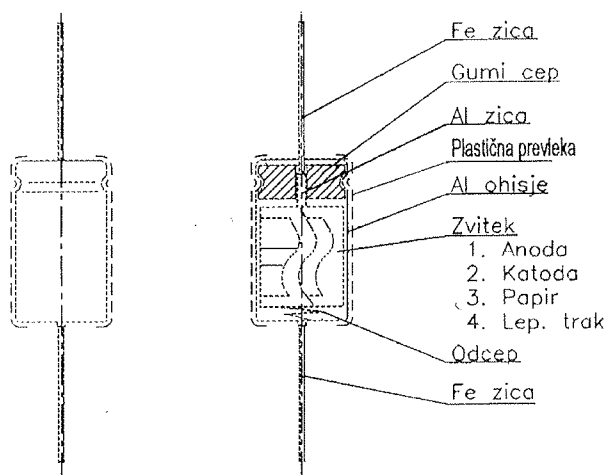
Napetost, do katere formiramo anodno folijo, je odvisna predvsem od nazivne napetosti kondenzatorja, maksimalne temperature obratovanja in zahtevane življenjske dobe ELKO.

Drugi velik vpliv na ESR ima uporabljen ELKO papir, s katerim navijemo zvitek.

Tretji delež vpliva na ESR ima uporabljen delovni elektrolit. Zato je naš cilj, da uporabimo delovni elektrolit s čim manjšo upornostjo ob istočasno zagotovljeni dovolj visoki iskarni napetosti, visokem vrelišču in nizkem ledišču.



Slika 1. Radialni ELKO



Slika 2. Aksialni ELKO

3. EKSPERIMENTALNI DEL

Opravljen eksperimentalno del lahko razdelimo v naslednje sklope:

- razvoj in izbor delovnih elektrolitov
- izbor elektrolitu ustrezne anodne folije
- izbor elektrolitu ustreznega ELKO papirja

- izbor elektrolitu ustrezne inkapsulacije
- izbor skrčljive plastične prevleke
- meritve parametrov ELKO in dovoljenega superponiranega izmeničnega toka
- preizkusi življenjske dobe ELKO

3.1. Delovni elektroliti

Iz pregleda literature smo se seznanili s stanjem na področju visokotemperaturnih delovnih elektrolitov /1,2,3/. Na kratko bi ta pregled lahko strnili v naslednje vrste aktualnih elektrolitov:

1. nizkovoltni elektroliti, katerih glavno topilo so formamidi
2. nizkovoltni elektroliti, ki vsebujejo kot ionogen kvarterne amonijeve soli in gama-butirolakton kot topilo
3. nizkovoltni elektroliti, ki vsebujejo kot ionogen sol organske kisline in terciarnega amina, topilo je gama-butirolakton
4. visokovoltni elektroliti, katerih ionogeni so amonijeve soli višjih organskih kislin, topila so glikoli

S prvo vrsto elektrolitov se zaradi ekoloških problemov nismo ukvarjali, mnogo pozornosti smo posvetili ostalim vrstam elektrolitov.

Za impregnacijo nizkovoltnih ELKO smo preizkušali elektrolite na bazi kvarternih amonijevih soli in pa elektrolite na bazi soli terciarnih aminov.

Elektroliti na bazi kvarternih amonijevih soli predstavljajo znaten napredek na področju elektrolitskih raztopin. Njihovo topilo je gama-butirolakton, ki je v primerjavi s formamidi ekološko mnogo sprejemljivejši. Ti elektroliti imajo to veliko prednost pred doslej znanimi, da so časovno in temperaturno zelo stabilni. Njihova pomanjkljivost je agresivnost do butilne gume. Uspelo nam je najti gumo, ki je tovrstni elektroliti ne korodirajo. Njihova druga pomanjkljivost je sorazmerno nizka iskarna napetost, zanesljivo delovanje omogočajo pri +125°C le kondenzatorjem do vključno 40V nazivne napetosti. Zato je bilo potrebno preizkušati tudi elektrolite na bazi soli terciarnih aminov, ki omogočajo zanesljivo delovanje ELKO nazivnih napetosti do vključno 63V pri +125°C. Za impregnacijo visokovoltnih ELKO smo preizkušali elektrolite na bazi glikolov in v njih raztopljenih amonijevih soli višjih organskih kislin.

Oznake preizkušanih elektrolitov, glavni ionogeni in topila:

- A - tetrametilamonijev ftalat, gama-butirolakton
- B - tetraetilamonijev maleinat, gama-butirolakton
- C - tetraetilamonijev maleinat, gama-butirolakton
- D - sol terciarnega amina in ftalne kisline, gama-butirolakton
- E - sol terciarnega amina in ftalne kisline, gama-butirolakton
- F - amonijeva sol višje organske kisline, etilen- in dietilen-glikol

Parametri elektrolitov:

oznaka	specifična upornost (Ωcm , 30°C)	iskrna napetost (V)	pH
A	110-125	80-90	6,8-7,3
B	80-90	80-100	6,0-6,7
C	105-115	110-120	6,2-6,5
D	125-145	100-110	6,8-7,0
E	160-180	120-130	6,5-7,5
F	550-650	460	6,8-7,8

Razlike, ki izhajajo le iz vrste uporabljenega elektrolita (oznaka DEL), so razvidne iz izmerjenih začetnih parametrov ELKO ATH 3300 μF /10V:

ELKO	DEL	C(μF)	tan delta (%)	lpr (μA , 1min)
ATH3300/10	A	3281	11,8	33
	B	3301	11,3	30
	C	3316	13,5	23
	D	3330	15,9	26
	E	3333	20,3	28

Rezultati življenjske dobe (10V, 125°C) istih kondenzatorjev so naslednji:

ELKO	DEL	-dC(%) 500 ur	tan(%) 500 ur	-dC(%) 1000 ur	tan(%) 1000 ur
ATH3300/10	A	4,2	13,1	5,2	13,4
	B	2,3	12,8	3,3	13,5
	C	2,1	15,1	3,0	16,0
	D	5,4	21,4	6,6	23,6
	E	4,2	22,8	5,3	25,0
kriterij		-	-	15,0	33,8

-dC - sprememba kapacitivnosti po določeni življenjski dobi

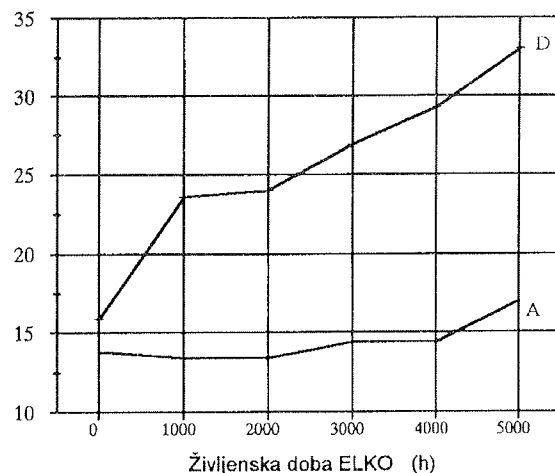
Kot je razvidno iz rezultatov življenjske dobe ELKO ATH 3300 μF /10V so vsi ELKO uspešno prestali 1000 urno življenjsko dobo, so pa precejšnje razlike v naraščanju tangens delta med življenjsko dobo: medtem ko se je tan delta ELKO, impregimiranih v elektrolite A, B, C le malo povečal, se je precej bolj poslabšal pri ELKO, impregimiranih v elektrolita D in E. Njihovo naraščanje

Tan (100Hz)

(%)

Slika 3

ATH 3300 μF 10V



Slika 3. ATH 3300 μF 10V

tangens delta se v nadaljevanju življenjske dobe upočasnji, kar je razvidno iz slike št. 3.

Že začetni tangens delta je bil precej višji pri ELKO z elektrolitoma D in E.

3.2. Anodne folije

Drugi najvažnejši sestavni del elektrolitskega kondenzatorja je anodna folija. Specializirani proizvajalci anodnih folij imajo že zelo širok izbor folij, naša naloga je izbrati za naš delovni elektrolit najustreznejšo.

Poleg izbire primerne tipa folije je zelo pomembno določiti ustrezno formirno napetost anodne folije za posamezen tip ELKO. Formirna napetost folije je tista napetost, do katere je bila le ta elektro-kemično obdelana pri proizvajalcu folij. Znano je, da se za ELKO, ki so primerni za uporabo v temperaturnem območju od -40°C do +85°C uporabljajo anodne folije z 1,3 krat večjo formirno napetostjo kot je nazivna napetost. Višja ko je temperatura uporabe ELKO, višja formirna napetost anodne folije je potrebna za isto nazivno napetost. Naši preizkusi so pokazali, da je za ELKO, ki se lahko uporabljajo pri +125°C, optimalno vzeti manj jedkano folijo in za eno kategorijo višjo formirno napetost kot za ELKO z možnostjo uporabe do +85°C. Druga možnost je uporabiti zelo jedkano folijo in za dve kategoriji višjo formirno napetost. Če ponazorimo s primerom: za ELKO RTH 330 μF /10V lahko uporabimo folijo 2303/22V, katere specifična kapacitivnost je 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ali folijo 983/33V, katere specifična kapacitivnost je ravno tako 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Pri končni izbiri med eno in drugo folijo odloča cena, dimenzija ELKO in pa tudi možnost optimalne organizacije dela v tovarni.

V naslednji tabeli so zbrani rezultati življenjske dobe ELKO RTH 220 μF /25V (25V, +125°C) v odvisnosti od vrste uporabljene anodne folije:

anoda	tan0(%)	-dC1(%)	tan1(%)	-dG1(%)
983/65V	6,5	12	13	16
1393/50V	6,9	11	8	16
983/50V	8,2	14	22	20
kriteriji	14	15	18,2	25

Specifične kapacitivnosti: 983/65V - 15 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
 1393/50V - 14,8 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
 983/50V - 22 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

tan0 - začetni tangens delta

tan1, -dC1 - tangens delta in sprememba kapacitivnosti po 1000 urah življenjske dobe

-dG1 - izguba teže elektrolita po 1000 urah življenjske dobe

Iz tabele je razvidno, da je posledica višje formirne napetosti anodne folije manjša sprememba kapacitivnosti in tangens delta ELKO tekom življenjske dobe. Jasno je razviden tudi enak vpliv manjše jedkanosti (manjše specifične kapacitivnosti) anodne folije.

V naslednji tabeli je prikazan vpliv anodne folije na življenjsko dobo visokovoltnih ELKO:

ELKO	anoda	tan0(%)	-dC1(%)	tan1(%)
RTH 10/350	991/520	4,7	5,9	5,2
RTH 10/250	991/520	4,7	5,0	4,9
RTH 10/250	991/385	5,6	15	10
kriteriji		10	10	13

Iz tabele je razvidno, da je potrebna določena minimalna formirna napetost za določeno nazivno napetost in zahtevano življenjsko dobo ELKO. Če je izbrana formirna napetost prenizka, se to najbolj izrazito odraža na prehitrem padcu kapacitivnosti. Če pa je formirna napetost nad optimalno, to bistveno ne podaljša življenjske dobe ELKO.

3.3. ELKO papir

Vsi visokotemperaturni nizkovoltni elektroliti, ki so se na naših preizkusih pokazali kot zadovoljivi in so ekološko sprejemljivi, vsebujejo kot topilo gama-butirolakton. Primerjalne začetne meritve ESR, tangens delta in impedance ELKO, impregniranih v glikolne elektrolite in tiste, ki vsebujejo kot topilo gama-butirolakton pa kažejo, da dobimo ob enaki upornosti obeh elektrolitov slabše rezultate pri gama-butirolaktonskih elektrolitih. Rešitev teh problemov so našli v japonski firmi NKK, kjer so razvili posebno vrsto papirja za gama-butirolakton-

ske elektrolite. V naslednji tabeli prikazujemo vpliv vrste uporabljenega papirja na začetne parametre ELKO. Ta vpliv je prikazan na primeru dveh elektrolitov, D in B, oba vsebujeta topilo gama-butirolakton.

ELKO	DEL	papir	tan(%) 100Hz	ESR (ohm) 100Hz	Z(ohm) 10KHz
RTH 3300/10V	D	NKK	7,0	0,038	0,033
		cel	11,5	0,063	0,052
RTH 3300/10V	B	NKK	5,2	0,028	0,024
		cel	7,5	0,042	0,035

NKK - poseben papir firme NKK, iz manile in sličnih vlaken

cel - običajno uporabljan celulozni papir

3.4. Inkapsulacija

Za zapiranje ELKO smo uporabili gumijasti čep. Preizkušali smo različne vrste gum od različnih proizvajalcev. Za preizkus smo izbrali naslednje gume: EPDM, butilna, mešanica EPDM in butila. Difuzijo sestavin elektrolita skozi čep smo zasledovali s tehtanjem ELKO in merjenjem njihovih parametrov med življenjsko dobo. S tehtanjem ELKO smo ugotavljali izgubo elektrolita. Tudi mi smo lahko potrdili že znano izkustveno pravilo, da se pri izgubi elektrolita za približno 25% ELKO že toliko izsuši, da njegovi parametri ne zadoščajo več postavljenim zahtevam.

V naslednji tabeli je prikazana razlika v difuziji sestavin elektrolita skozi čepa iz različnih materialov med breznapetostno življenjsko dobo.

ELKO	guma	dimenzija	izguba teže elektrolita (%)		
			500 ur	1000 ur	1500 ur
RTH 220/25V	E	10x21	16	39	50
	M		8	20	27
	B		4	11	14

E - EPDM guma

M - mešanica EPDM in butilne gume

Kot je razvidno iz gornje tabele, je difuzija elektrolita skozi butilno gumo najmanjša. Naši nadaljnji preizkusi so nam potrdili dejstvo, da je izparevanje elektrolita tudi

funkcija dimenzij čepka in kondenzatorja, kvalitete montaže ELKO in sestavin elektrolita.

3.5. Superponiran izmenični tok

Dovoljeno obremenljivost ELKO s superponiranim izmeničnim tokom smo deloma izmerili, deloma pa izračunali. V Iskrinem katalogu so podani za RTH in ATH ELKO tisti superponirani izmenični tokovi, ki segrejejo površino ELKO za 1°C pri temperaturi okolice +125°C.

Pri izračunu dovoljenega superponiranega izmeničnega toka (I_{rc}) in njegove frekvenčne odvisnosti smo uporabili naslednjo formulo:

$$I_{rc} = \frac{dT \cdot 2\pi v \cdot C \cdot K \cdot F}{\tan \delta}$$

dT - temperaturna razlika med jedrom ELKO in okolice (°C)

v - frekvenca (Hz)

C - kapacitivnost ELKO (F)

F - površina ELKO (cm²)

K - faktor

$\tan \delta$ - izgubni kot (-)

3.6. Preizkusi življenjske dobe

Preizkus življenjske dobe ELKO je končni preizkus vseh sestavnih delov. Življenjsko dobo ELKO preizkušamo na maksimalni temperaturi, za katero je določen kondenzator narejen. Ločimo dva preizkusa in sicer preizkus pod obremenitvijo z nazivno enosmerno napetostjo in brez napetosti. Prvi preizkus je pomemben za delovanje ELKO, drugi pa za skladiščenje in mirovanje ELKO.

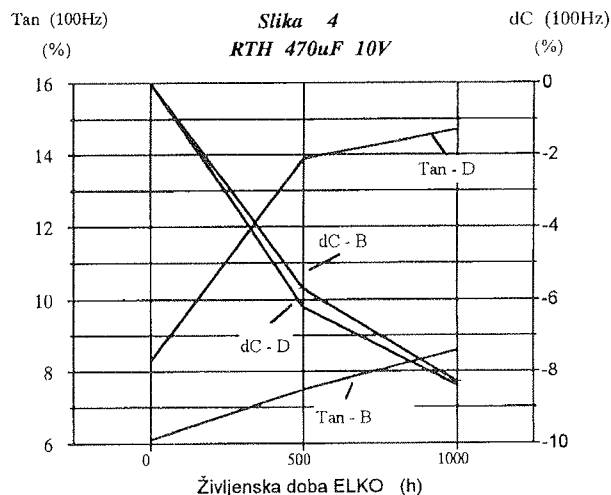
4. REZULTATI

1. Določili smo 6 elektrolitov (5 za nizkovoltno in 1 za visokovoltno območje), ki so primerni za impregnacijo 125°C-ELKO. Glavna razlika med ELKO, ki so impregnirani v navedene nizkovoltne elektrolite, je vidna v začetnem $\tan \delta$, impedanci in ESR ter spremembi teh parametrov med življenjsko dobo. Slika 4 prikazuje razliko v tangens delta in poteku življenjske dobe med ELKO z elektrolitoma B in D.

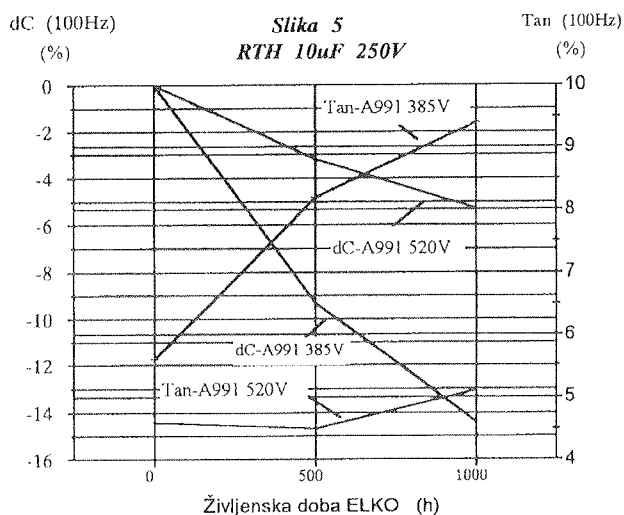
2. Določili smo optimalno vrsto anodne iz folije in njeno optimalno formirno napetost za vsako posamezno nazivno napetost ELKO. Razlika v tangens delta in poteku življenjske dobe je prikazana v sliki 5.

3. Določili smo optimalno vrsto in množino papirja za vsako nazivno napetost posebej. Največji vpliv papirja je viden pri najnižji nazivni napetosti. V sliki 6 je prikazana odvisnost vpliva vrste papirja na začetni $\tan \delta$ in na potek življenjske dobe.

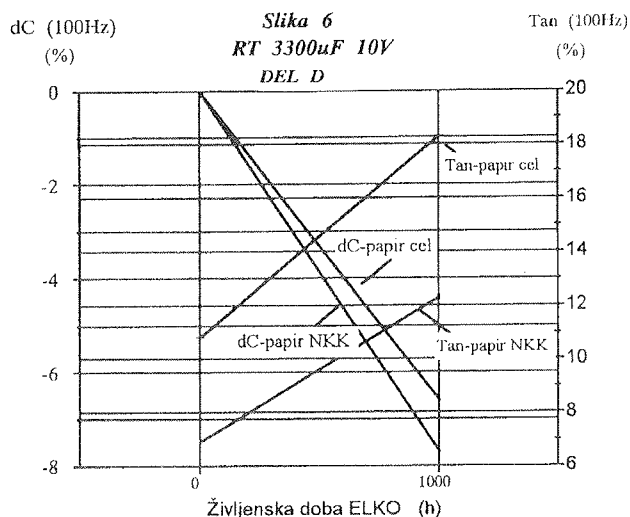
4. Primerjali smo dolžino življenjske dobe v odvisnosti od izvedbe ELKO. Ugotovili smo, da je ob veliki tehnološki



Slika 4. RTH 470 μ F 10V



Slika 5. RTH 10 μ F 250 V



Slika 6. RT 3300 μ F 10 V DEL D

loški in proizvodni disciplini možno napraviti radialni kondenzator z enako dolgo življenjsko dobo kot aksialnega. Problem izgube elektrolita med življenjsko dobo je lažje obvladljiv pri aksialni izvedbi kondenzatorja.

Dolžina življenjske dobe je zelo odvisna od konstrukcije ELKO, od uporabljene gume za čepek kondenzatorja in od kvalitete montaže.

5. Razvili smo kvalitetne visokotemperaturne ELKO: RTH in ATH, katerih temperaturno območje uporabe je od -40°C do $+125^{\circ}\text{C}$, napetostno območje je od 10V do 350V, minimalna življenjska doba je 1000 ur, parametri po tej življenjski dobi ustrezajo standardu IEC 384-4 LL. Kvaliteta razvitih kondenzatorjev ustreza zahtevam v avtomobilski in vojaški elektroniki ter povsod tam, kjer so pri sicer nižji temperaturi okolice prisotni veliki superponirani izmenični tokovi (SMPS naprave).

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije za sofinanciranje razvojne naloge, katere rezultati se odražajo v razširitvi ponudbe kvalitetnih kondenzatorjev tovarne Iskra Elektroliti in so že prenešeni v proizvodnjo.

LITERATURA:

- /1/ Ad Otten, Just Slakhorst, Electronic Components and Applications, vol.8 No.1
- /2/ Makoto Ue, Masayuki Takeda, Yoko Suzuki, Shoichiro Mori, J. of Power Sources, 60 (1996), 185-190
- /3/ Masayuki Morita, Yoshiharu Matsuda, J. of Power Sources, 60 (1996), 179-183

mag. Josipina Černetič
RRI IEZE
RE ISKRA ELEKTROLITI
Proizvodnja elektrolitskih kondenzatorjev d.o.o.
Stari trg 36
8230 Mokronog
tel.: +386 68 49 230

Prispelo (Arrived): 09.09.1997

Sprejeto (Accepted): 16.09.1997