

ВОЛКОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАБОЧИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ГАММА-
БУТИРОЛАКТОНА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ**

**Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново-2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» на кафедре «Технология электрохимических производств» и в ОАО «Электонд», г. Сарапул.

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор **Балмасов Анатолий Викторович**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Шалимов Юрий Николаевич**,
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»,
г. Воронеж, профессор кафедры электромеханических систем и
электроснабжения

доктор химических наук, профессор **Парфенюк Владимир Иванович**,
ФГБУ науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН»,
г. Иваново, главный научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Защита состоится 3 декабря 2012 г. в 10⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.063.02 в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, ауд. Г 205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан

_____ 2012 г.

Отзывы просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, Ивановский государственный химико-технологический университет

Диссертационный совет Д 212.063.02

E-mail: dissovet@isuct.ru, EPGrishina@yandex.ru, факс: (4932) 32-54-33

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.П. Гришина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Электрические конденсаторы являются одними из самых массовых компонентов радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), а мировое конденсаторостроение представляет собой мощную индустрию с ежегодным приростом объема продаж около 30%. Одновременно с увеличением объема производства конденсаторов происходят серьезные качественные изменения в их номенклатуре, связанные с внедрением новых материалов и технологий, новых конструктивных решений, отражающих современные требования.

В связи с расширением сфер применения алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК), требования к их надежности постоянно возрастают. Основными причинами отказов АОЭК является увеличение тока утечки, сопровождающееся повышенным газовыделением, и развитие коррозионных процессов на анодной фольге и токоотводах. Работоспособность АОЭК в широком температурном интервале обеспечивается применением рабочих электролитов на основе органических растворителей, имеющих низкую температуру замерзания и высокую температуру кипения. Некоторые компоненты таких электролитов могут вступать во взаимодействие с алюминиевой фольгой. Однако коррозионные процессы, протекающие при взаимодействии условно безводных электролитов с алюминием, изучены недостаточно.

Создание рабочих электролитов для АОЭК, способных обеспечивать их бесперебойную работу в экстремальных условиях, является актуальной проблемой. За последние два десятилетия в отечественной промышленности практически не уделялось внимания созданию новых рабочих электролитов и исследованию их физико-химических свойств. Отсутствует общая концепция создания новых рабочих электролитов, соответствующих современным требованиям радиоэлектроники. До сих пор в качестве рабочих электролитов для АОЭК в отечественной промышленности используются электролиты на основе двух систем растворителей – либо на основе этиленгликоля, либо на основе диметилформамида.

Наиболее перспективным для АОЭК является синтез многокомпонентных систем на основе смеси растворителей. Правильный выбор состава электролита и способа его приготовления позволит разработать конденсаторы на номинальные напряжения от 6,3 до 450 В с низким импедансом, работоспособные в интервале температур от -60 до $+105(+125)^{\circ}\text{C}$ в течение длительного срока службы. Исследование физико-химических свойств многокомпонентных электролитных систем для АОЭК, их коррозионной активности, изучение свойств оксидированного алюминия в этих растворах позволит сформулировать рекомендации по повышению коррозионной стойкости оксидных пленок на алюминии в процессе эксплуатации АОЭК, определить влияние компонентов, входящих в состав смесей, на стабильность электрических параметров конденсатора при длительной работе в экстремальных условиях.

Цель работы – установление закономерностей электрохимического поведения алюминия в органических электропроводящих растворах и разработка электролитов, обеспечивающих длительную бесперебойную работу АОЭК в экстремальных условиях.

Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:

1. Определение причин отказов АОЭК при их эксплуатации в экстремальных условиях.
2. Разработка составов электролитов, обеспечивающих работоспособность АОЭК в интервале температур от -60 до $+105$ ($+125$) $^{\circ}\text{C}$ и изучение их физико-химических свойств.
3. Изучение электрохимического поведения алюминиевой фольги с нанесенным на нее оксидным слоем различной толщины и пористости, обеспечивающим требуемые характеристики емкости и рабочего напряжения конденсатора в разработанных электролитах.
4. Исследование коррозионной активности рабочих электролитов по отношению к компактному алюминию и алюминиевой фольге.
5. Изучение возможности торможения побочных процессов, протекающих в АОЭК, путем циклической вольтамперной тренировки.
6. Разработка технологических рекомендаций по синтезу рабочих электролитов, способных обеспечить работоспособность АОЭК в экстремальных условиях.

Научная новизна

Установлены закономерности влияния компонентов, входящих в состав рабочих электролитов для АОЭК, на их физико-химические свойства и электрические параметры конденсаторов.

Показано, что в качестве добавки, уменьшающей газовыделение в АОЭК при повышенной температуре эксплуатации, наиболее эффективен ортонитроанизол.

Впервые установлено, что в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона необходимо присутствие воды в количестве 1,5-2,5 %. При меньшем содержании воды затрудняется процесс формовки при токовой тренировке. Повышение концентрации воды в рабочем электролите свыше 2,5 % способствует уменьшению перенапряжения реакции выделения водорода, что, в свою очередь, ускоряет сопряженный процесс анодного растворения алюминия.

Предложены новые составы рабочих электролитов для АОЭК, обеспечивающие высокие стабильные характеристики АОЭК для различных номинальных напряжений в интервале температур от -60 до $+105^{\circ}\text{C}$.

Практическая значимость работы

Определены условия приготовления рабочих электролитов на основе гамма-бутиролактона, обеспечивающие стабильные характеристики АОЭК в процессе длительной эксплуатации в экстремальных условиях.

Даны рекомендации по приготовлению рабочих электролитов на основе гамма-бутиролактона, пропитке и изготовлению АОЭК.

Разработанные электролиты испытаны и внедрены в производство АОЭК на номинальные напряжения $16 \div 450$ В, рабочий диапазон температур от минус 60 до +105°C в ОАО «Электонд» (г. Сарапул). Рабочие электролиты для конденсаторов, способы их приготовления и алюминиевые электролитические конденсаторы с такими электролитами защищены патентами РФ № 2307417, № 2358348, № 2362229, № 2393569.

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах точности применяемых методов. Выводы, сделанные по результатам работы, являются достоверными, научные положения аргументированы и прошли апробацию на научных конференциях и в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Автором лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные, приведенные в данной работе. Постановка цели и задач исследования, анализ, обсуждение экспериментальных данных проведены совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций и заявок на изобретение проведена с соавторами публикаций.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на Международной конференции памяти Г. В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», г. Москва, 2011, III Международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес, Ивановская обл., 2011.

Публикации

Всего по теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 1 статья в рецензируемом журнале из Перечня ВАК, 4 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, заключения, библиографического списка, включающего 140 наименований отечественных и зарубежных источников, приложения. Работа изложена на 175 листах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 35 таблиц.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования физико-химических свойств рабочих электролитов (вязкость электролитов, удельная электрическая проводимость и ее зависимость от температуры, напряжение искрения и формовки, фазовые превращения электролитов при повышении температуры).

2. Результаты исследования электрохимических характеристик оксидированной алюминиевой фольги в растворах электролитов на основе гамма-бутиролактона и этиленгликоля.

3. Результаты исследования коррозии алюминия в электролитах на основе гамма-бутиролактона и этиленгликоля.

4. Результаты исследования пассивации алюминия в водно-органических растворах электролитов.

5. Технологические рекомендации по приготовлению рабочих электролитов для АОЭК способных обеспечить работоспособность в экстремальных условиях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проанализированы литературные данные об известных в настоящее время типах рабочих электролитов, применяемых для производства АОЭК. Приведены сведения о трех основных типах рабочих электролитов на основе этиленгликоля, диметилформамида, гамма-бутиролактона. Представлены сведения о процессах, происходящих в АОЭК под воздействием электрического поля, конструкционные особенности и технология производства. Рассмотрены основные причины отказов АОЭК при испытаниях и эксплуатации. Анализ отказов показывает, что необходимо дальнейшее изучение рабочих электролитов, компонентов, применяемых для их приготовления, с использованием последних достижений физической химии и электрохимии, современных методов анализа состава и свойств растворов. Разработка новых электролитов играет ключевую роль в успешной работе алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов; с их помощью возможно устранить большинство причин отказов конденсаторов при испытаниях и эксплуатации.

Во второй главе приведено обоснование объектов и методов исследования. Объектами исследования являлись электроды из компактного алюминия и алюминиевой фольги марки А-99, а также электролиты на основе органических растворителей.

Поляризационные исследования проводились с использованием потенциостата ПИ-50-1 и универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований (АПЭС) «Solartron-1280C» с возможностью поляризации в пределах $\pm 14,5$ В, предел регулирования тока ± 2 А. Характеристики электродного импеданса исследовались при контролируемом потенциале в интервале частот от 0,01 до 15000 Гц, амплитуда переменного сигнала составляла 10-50 мВ. Скорость коррозии алюминия в исследуемых рабочих электролитах для АОЭК определяли методом поляризационного сопротивления. Для проведения длительных коррозионных испытаний использовали автоматизированную систему сбора данных на основе измерительного комплекса для коррозионных испытаний Rorhback Cosasco System (RCS).

Измерение удельного сопротивления электропроводящих органических растворов (рабочих электролитов) проводили на кондуктометре модели «712 Conductometr» фирмы «Metrom». Вязкость исследуемых растворов определяли с использованием вискозиметра типа ВЗ-4. Содержание воды в

рабочих электролитах определяли методом Карла – Фишера с помощью титратора Titro Line KF.

Напряжение искрения в исследуемых рабочих электролитах и их формулирующую способность определяли с использованием источника питания GPR-100H05D.

Обработку результатов эксперимента проводили с применением методов математической статистики по 5-10 параллельным опытам.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния компонентов на электрические параметры рабочих электролитов на разных этапах синтеза, их свойств и применения для обеспечения надежной работы конденсаторов в экстремальных условиях в течение длительного времени.

На начальном этапе синтеза были определены температуры замерзания смесей растворителей, которые должны были быть ниже минус 60°C, и температуры кипения – на уровне не ниже 165-175°C, с учетом того, что последующее введение ионогенов, как правило, заметно снижает температуру кипения раствора. Эксперименты проводились со следующими растворителями:

Гамма-бутиролактон (ГБЛ), N – метилпирролидон (N – МП), пропиленкарбонат (ПК), диметилформамид (ДМФ), N – метилформамид (N – МФ), диметилацетамид (ДМА), этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), 2-метоксиэтанол (2-МЭ). Каждый из указанных растворителей имеет достаточно высокую температуру кипения (кроме ДМФ), однако все они замерзают при температуре более высокой, чем минус 60°C (кроме ДМФ).

На основе полученных данных по температурам кипения и замерзания бинарных систем растворителей установлено, что с целью создания перспективных рабочих электролитов для АОЭК обеспечивающих работу в экстремальных условиях, целесообразно использовать двойные системы, одним из компонентов которых является гамма-бутиролактон или этиленгликоль при следующем соотношении компонентов:

- на основе гамма-бутиролактона и диметилформамида:
90-10 об. % ГБЛ+10-90 об.% ДМФ;
- на основе гамма-бутиролактона и N-метилформамида:
20-70 об. % ГБЛ+80-30 об.% N-МФ;
- на основе гамма-бутиролактона и диметилацетамида:
20-70 об. % ГБЛ+80-30 об.% ДМА;
- на основе гамма-бутиролактона и пропиленкарбоната:
90-10 об. % ГБЛ+10-90 об.% ПК;
- на основе гамма-бутиролактона и N-метилпирролидона:
20-70 об. % ГБЛ+80-30 об.% N-МП;
- на основе гамма-бутиролактона и этиленгликоля:
90-10 об. % ГБЛ+10-90 об.% ЭГ;
- на основе этиленгликоля и 2-метоксиэтанола:
20-70 об. % ЭГ+80-30 об.% 2-МЭ.

Представлены результаты исследования влияния природы и концентрации кислот и аминов на электрические параметры бинарных

систем растворителей (удельное сопротивление при температуре +20°C и –60°C, напряжение искрения, формующую способность, остаточный ток). На основе полученных данных для каждой бинарной смеси растворителей определены дополнительные компоненты – ионогены и амины, обеспечивающие работоспособность АОЭК в широком интервале температур. Разработанные составы (табл. 1), позволили получить требуемые параметры электролитов для АОЭК на номинальные напряжения от 6,3 до 450 В и рабочие температуры от –60 (–40) до +125 (105)°C (табл. 2).

Таблица 1.

Составы рабочих электролитов для АОЭК на
рабочий диапазон температур от –60 (–40) до +125(105)°C

№	Компоненты	Шифр электролита				
		Э1	Э2	Э3	Э4	Э5
1	Гамма-бутиролактон	+	+	+	+	
2	N - метилпирролидон	+				
3	N, N-ДМФ			+		
4	N- метилформамид		+			
5	Этиленгликоль				+	+
6	2-метоксиэтанол					+
7	Триэтиламин	+	+			
8	N-этилдиизопропиламин			+	+	
9	Борная кислота				+	
10	Малеиновая кислота	+	+			
11	Себациновая кислота			+		
12	Диаммонийная соль додекандикарбоновой кислоты					+

Таблица 2.

Параметры рабочих электролитов для АОЭК
на рабочий диапазон температур от –60(40) до +125°C

№	Параметры электролита	Значения параметров электролита				
		Э1	Э2	Э3	Э4	Э5
1	Удельное сопротивление, Ом·см:					
	- при температуре 20°C	≤300	≤200	≤1300	≤1800	≤1700
	- при температуре –60°C	≤7000	≤7000	≤25000	≤40000	≤250000
2	Вязкость, с	≤10	≤10	≤10	≤10	≤65
3	Напряжение искрения, В	≥160	≥160	≥560	≥580	≥560
	Формующая способность:					
4	Напряжение формовки, В	130	80	490	530	530
5	Время достижения напряжения формовки, мин	≤5	≤7	≤8	≤8,5	≤5
6	Остаточный ток, мА	≤4	≤1	≤6	≤6	≤4

Предложенный способ приготовления данных рабочих электролитов включает ряд технологических переходов с оптимизированными режимами и приёмами приготовления. Представлены результаты исследования фазовых превращений рабочих электролитов. Все электролиты обладают устойчивостью к температурному воздействию. Основной отгон компонентов, входящих в состав электролитов, начинается выше предполагаемого верхнего температурного предела использования АОЭК +125 (150)°С.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния органических ингибиторов на подавление процесса катодного выделения водорода. В качестве органических ингибиторов были использованы два класса соединений: хиноны и нитросоединения. В присутствии ингибирующих соединений был проведен комплекс электрохимических исследований: измерены стационарные потенциалы алюминиевого электрода, формирующая способность электролитов, токи утечки, удельное сопротивление электролита; получены поляризационные кривые на алюминиевом электроде в рабочих электролитах на основе гамма-бутиролактона, содержащих различное количество ингибирующих добавок. Установлено, что все исследованные соединения в пределах изученных концентраций не влияют на физико-химические свойства электролитов. В ходе испытаний опытных партий конденсаторов установлено, что из исследованных соединений в качестве добавки, уменьшающей газовыделение, наиболее эффективен ортонитроанизол. Бензохинон лишь незначительно уменьшает газовыделение, а добавка о-нитрофенола увеличивает его. Ортонитроанизол рекомендован для промышленного использования в качестве добавки в рабочие электролиты для АОЭК, применяемых в экстремальных условиях с целью подавления катодного процесса выделения водорода.

В пятой главе представлены результаты исследования физико-химических и электрохимических характеристик оксидированных алюминиевых фольг в растворах электролитов на основе гамма-бутиролактона и этиленгликоля. В табл. 3 представлены основные параметры изучаемой алюминиевой фольги различных марок.

Таблица 3.

Основные характеристики исследуемой фольги различных марок

Марка фольги	Толщина, мм	$C_{уд}, \text{мкФ/дм}^2$	$U_{ф}, \text{В}$
AB2	0,08	26 ± 1	400
AB5	0,08	37 ± 2	500
AB4	0,08	22 ± 1	600
АМЦК4	0,045	13800 ± 100	-

Установлено, что у электролитов на основе гамма-бутиролактона с ростом температуры коэффициент кинематической вязкости снижается и это приводит к пропорциональному росту электрической проводимости за счет увеличения подвижности ионов. У электролитов на основе этиленгликоля температурная зависимость вязкости меньше, чем у растворов на основе гамма-бутиролактона, а проводимость растет с температурой существенно; этот процесс связан с увеличением концентрации проводящих частиц в результате увеличения степени диссоциации веществ, поставляющих в систему проводящие частицы.

Изучение поведения электродов в области средних потенциалов (в пределах 10 В) проводилось путем снятия циклических вольтамперных характеристик (ЦВА). Основные ЦВА измерения включали в себя характеристики при анодной поляризации (до 10 В) (рис. 1) от равновесного значения потенциала при скорости разверстки потенциала 5 мВ/с. Как видно из рис. 1, при первом цикле измерений в анодной области имеет место гистерезис, что связано с процессами окисления отдельных участков фольги (процесс «лечения дефектов»). Для фольги АВ5, рассчитанной на рабочее напряжение 500 В, наблюдается в 3 раза большее значение максимальной плотности тока, чем для фольги АВ4, рассчитанной на напряжение 600 В.

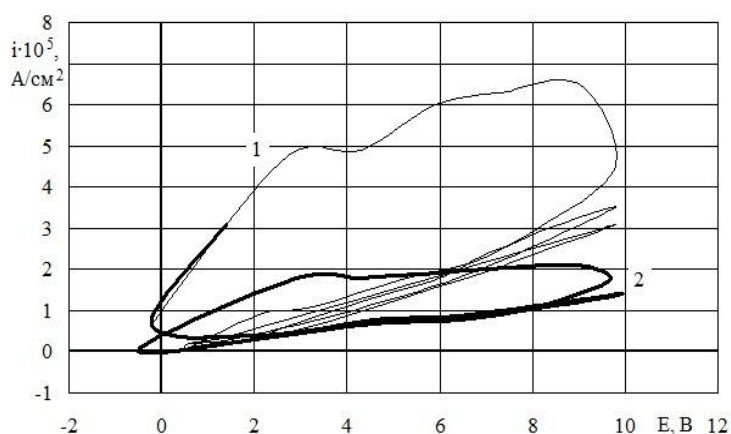
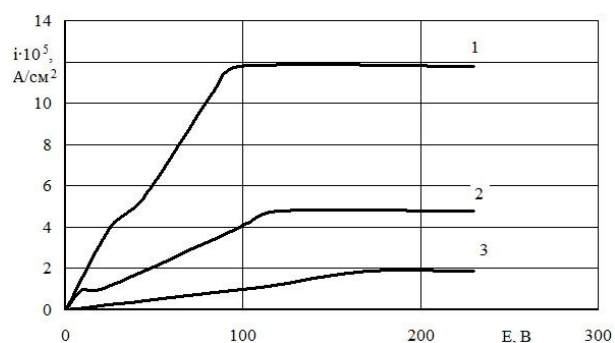


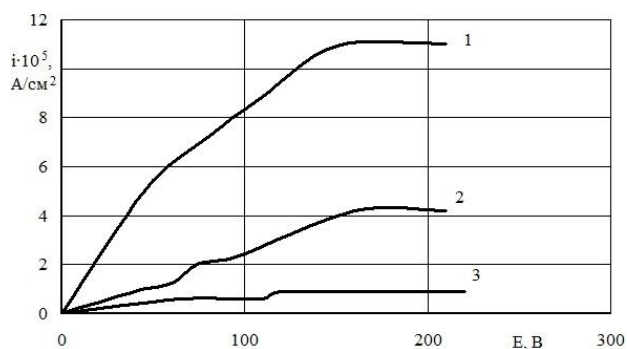
Рис. 1. Общий вид поляризационной кривой для алюминиевой оксидированной фольги АВ5 – 1 и АВ4 – 2 в электролите Э4: анодная область

В катодной области потенциалов, когда основной реакцией, происходящей на фольге, является выделение водорода, зависимость скорости процесса восстановления от степени оксидирования фольги выражена значительно слабее.

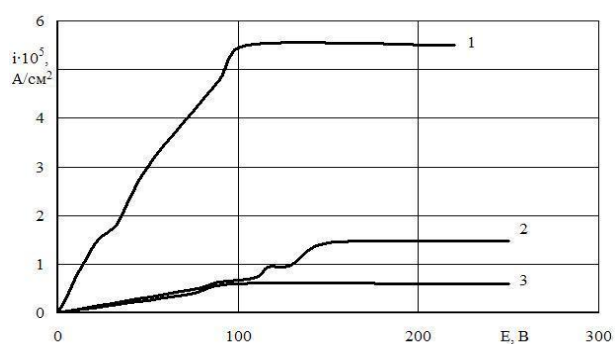
Для получения электрохимических характеристик алюминиевой фольги в условиях, близких к реальным условиям эксплуатации конденсатора, электродные процессы исследовались в более широком интервале потенциалов. Данные этих испытаний для трех марок фольги в различных электролитах представлены на рис. 2 а, б, в.



а)



б)



в)

Рис.2. Анодные поляризационные кривые для фольги разных типов:
1 – АВ5; 2 – АВ2; 3 – АВ4 в электролитах: а – ЭЗ, б – Э4, в – Э5

Из экспериментальных данных высоковольтных характеристик следует, что самые высокие значения предельного анодного тока для всех классов электролитов наблюдаются для фольги марки АВ5.

Анодные реакции, связанные с окислением веществ, входящих в состав электролита, характеризуются двумя участками и имеют смешанный механизм протекания. Первоначально скорость реакции определяется кинетикой окисления вещества, при этом наблюдается рост тока с потенциалом, что характерно для электрохимического механизма. При высоких анодных потенциалах ток достигает предельного значения, за счет замедления процесса диффузии ионов алюминия в сторону границы раздела фаз, что указывает на диффузионный контроль реакции. Таким образом, кинетика процессов, протекающих на границе раздела фаз электролит – оксидированная фольга определяется как структурой и классом

оксидированной фольги, так и типом электролита, и изучение этих процессов позволяет выбрать состав электролита, где будут наблюдаться наименьшие токи утечки, а также подобрать область рабочих напряжений, где электролит будет устойчив к воздействию высоких напряжений.

В шестой главе представлены результаты исследования пассивации алюминия в водно-органических растворах рабочих электролитов. Установлено, что для высоковольтных АОЭК с электролитом на основе гамма-бутиролактона формирующим агентом является вода. Малое (менее 1,2 %) количество воды в электролите не позволяет происходить процессу формирования анодного оксида алюминия при заряде конденсатора в нормальном режиме. Повышение концентрации воды в рабочем электролите свыше 2,5 % способствует уменьшению перенапряжения реакции выделения водорода, что, в свою очередь, ускоряет сопряженный процесс анодного растворения алюминия. Протекание коррозионного процесса приводит к уменьшению толщины анодной оксидной пленки и ухудшению электрических параметров конденсаторов. Таким образом, для сохранения алюминия в пассивном состоянии и обеспечения надежной работы высоковольтного алюминиевого электролитического конденсатора, содержание воды в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона должно находиться в пределах от 1,5 до 2,5%.

В седьмой главе представлены результаты исследования коррозии алюминия в электролитах на основе органических растворителей. Установлено, что коррозионная активность применяемых электролитов очень низка по отношению к обычному компактному алюминию, на поверхности которого имеется слой оксида алюминия, сформированный на воздухе. Линейные показатели скорости коррозии в разработанных электролитах составляют от 0,002 до 0,0003 мм/год, что соответствует предельно малым величинам скорости коррозии алюминия. Наиболее низкой коррозионной активностью обладает электролит Э4, а самую высокую коррозионную активность проявил электролит Э2 за счет склонности последнего вызывать локальную коррозию. Испытания, проведенные в таких же условиях на алюминиевой анодной фольге, показали нулевые скорости коррозии и питтингового индекса, что связано с высоким химическим сопротивлением системы вследствие присутствия на поверхности фольги искусственно сформированного оксидного слоя. Установлено, что в исследуемых электролитах скорость коррозии обычного алюминия составляет $(1 - 4) \cdot 10^{-3}$ мм/год, в этих же условиях скорость коррозии анодированной фольги снижается на два порядка. Таким образом, самая низкая коррозионная активность электролитов по отношению к анодированной фольге отмечена в электролитах на основе этиленгликоля. Анализ ПК позволил оценить еще ряд кинетических параметров электрохимических реакций. Характер анодных поляризационных кривых свидетельствует о возможности окисления органических компонентов электролита. Протекание подобного процесса является весьма

нежелательным, поскольку продукты окисления могут вызывать повышение скорости коррозии алюминия и увеличение токов утечки. При использовании в качестве исследуемых электродов образцов предварительно анодированного алюминия величины анодных токов резко снижаются вследствие значительной величины падения электродного потенциала в оксидном слое.

Поляризационные измерения в режиме циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов от - 1 до + 1 В показали, что в процессе циклирования алюминиевого электрода в обоих типах исследованных электролитов имеет место снижение как анодных, так и катодных токов вследствие упорядочения структуры оксидного слоя и повышения его электрического сопротивления. Это свидетельствует о возможности значительного торможения нежелательных процессов разложения компонентов рабочих электролитов путем циклической вольтамперной тренировки.

В восьмой главе представлены технологические рекомендации по синтезу рабочих электролитов для АОЭК. Результаты проведенных исследований с применением разработанных технологических рекомендаций позволили получить серию рабочих электролитов для АОЭК. Данные рабочие электролиты реализованы в ОАО «Электонд», г. Сарапул при производстве АОЭК серии К50-80, К50-81, К50-83, К50-84, К50-85, К50-76, К50-87, К50-88, К50-89, К50-92 на номинальные напряжения от 6,3 до 450 В с низким импедансом, работоспособных при низких, включая минус 60°С, и повышенных, включая +105 (125°С), температурах в течение длительного срока службы.

В приложении представлены акты внедрения разработанных рабочих электролитов в производство АОЭК на предприятии ОАО «Электонд».

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при работе алюминиевых оксидно – электролитических конденсаторов в экстремальных условиях основными причинами отказов АОЭК является увеличение тока утечки, сопровождающееся повышенным газовыделением, и развитие коррозионных процессов на анодной фольге и токоотводах. Взаимодействие органических электропроводящих растворов с оксидом алюминия, сформированным на поверхности фольги по специальной технологии, обеспечивает бесперебойную работу АОЭК в течение длительной наработки. Работоспособность АОЭК в широком температурном интервале обеспечивается применением рабочих электролитов на основе органических растворителей, имеющих низкую температуру замерзания и высокую температуру кипения.

2. Установлено, что использование многокомпонентных электролитов на основе этиленгликоля и гамма-бутиролактона позволяет создать

конденсаторы на номинальные напряжения от 6,3 до 450 В с низким импедансом, работоспособные при низких, включая минус 60°C, и повышенных, включая 125°C, температурах в течение длительного срока службы. Показано, что помимо основного растворителя в состав электролитов должны входить соразтворители, амины, ионогены и различные добавки которые обеспечивают необходимые электрические параметры (удельное сопротивление при температуре +20 °C и минус 60 °C, напряжение искрения, формующую способность, остаточный ток, вязкость, pH), при сбалансированном соотношении которых обеспечивается бесперебойная работа АОЭК в экстремальных условиях.

3. Проведены электрохимические исследования влияния различных органических соединений на подавление процесса газовыделения, возникающего в процессе работы АОЭК при повышенной температуре среды. Установлено, что в качестве добавки, уменьшающей газовыделение, наиболее эффективен ортонитроанизол. Ортонитроанизол рекомендован для промышленного использования в качестве добавки в рабочие электролиты для АОЭК, применяемых в экстремальных условиях.

4. Установлено, что в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона оптимальным является содержание воды 1,5-2,5 %. Малое количество воды (менее 1,2 %) в электролите не позволяет происходить процессу формовки при токовой тренировке в нормальном режиме, что свидетельствует о необходимости присутствия воды в рабочем электролите. Повышение концентрации воды в рабочем электролите более 2,5 % повышает эффективность катодного деполяризующего процесса восстановления воды до газообразного водорода, что, в свою очередь, ускоряет сопряженный анодный процесс. Его протекание сопровождается уменьшением толщины анодной оксидной пленки и ухудшением электрических параметров конденсаторов. Показано, что скорость коррозии анодированной фольги в разработанных электролитах не превышает $1-10 \cdot 10^{-5}$ мм/год.

5. Установлено, что в процессе циклирования алюминиевого электрода в электролитах на основе этиленгликоля и гамма-бутиролактона имеет место снижение как анодных, так и катодных токов вследствие упорядочения структуры оксидного слоя и повышения его электрического сопротивления. Это свидетельствует о возможности значительного торможения нежелательных процессов разложения компонентов рабочих электролитов путем циклической вольтамперной тренировки.

6. Разработаны технологические рекомендации по приготовлению рабочих электролитов для АОЭК, при соблюдении которых обеспечиваются электрические параметры, необходимые для бесперебойной работы конденсаторов в экстремальных условиях.

Результаты проведенных исследований позволили получить серию рабочих электролитов для АОЭК. Данные рабочие электролиты реализованы в производстве АОЭК серии К50-80, К50-81, К50-83, К50-84, К50-85, К50-76,

К50-87, К50-88, К50-89, К50-92 на номинальные напряжения от 6,3 до 450 В с низким импедансом, работоспособные при низких, включая минус 60°C, и повышенных, включая +105 (125°C), температурах в течение длительного срока службы.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Волков, С. В. Влияние воды на процесс пассивации алюминия в электролитах на основе органических растворителей / С. В. Волков, С. В. Рыбин, Е. И. Виноградов, А. В. Балмасов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55. – № 8. – С. 115–117.
2. Пат. 2307417 Российская Федерация, МПК Н 01 G 9/035, Н 01 G 9/145. Рабочий электролит для конденсатора, способ его приготовления и алюминиевый электролитический конденсатор с таким электролитом / Волков С. В., Мехряков А. Я., Сполохова Г. М., Суханова Л. А., Степанов А. В.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Элеконд». – № 2006105070/09; заявл. 17.02.2006; опубл. 27.09.2007, Бюл. № 27. – 9 с.: ил.
3. Пат. 2358348 Российская Федерация, МПК Н 01 G 9/035, Н 01 G 9/145. Рабочий электролит для конденсатора, способ его приготовления и алюминиевый электролитический конденсатор с таким электролитом / Степанов А. В., Суханова Л. А., Мехряков А. Я., Волков С. В.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Элеконд». – № 2008118960/09; заявл. 13.05.2008; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16. – 14 с.: ил.
4. Пат. 2362229 Российская Федерация, МПК Н 01 G 9/035, Н 01 G 9/145. Рабочий электролит для конденсатора, способ его приготовления и алюминиевый электролитический конденсатор с таким электролитом / Степанов А. В., Суханова Л. А., Мехряков А. Я., Волков С. В.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Элеконд». – № 2008127688/09; заявл. 07.07.2008; опубл. 20.07.2009, Бюл. № 20. – 13 с.: ил.
5. Пат. 2393569 Российская Федерация, МПК Н 01 G 9/035, Н 01 G 9/145. Рабочий электролит для конденсатора, способ его приготовления и алюминиевый электролитический конденсатор с таким электролитом / Степанов А. В., Суханова Л. А., Мехряков А. Я., Волков С. В., Рыбин С. В.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Элеконд». – № 2009117063/09; заявл. 04.05.2009; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18. – 14 с.: ил.
6. Волков, С. В. Коррозионная активность рабочих растворов алюминиевых электролитических конденсаторов / С. В. Волков, С. В. Рыбин, Е. И. Виноградов, А. В. Балмасов // Тез. докл. Международной конференции памяти Г. В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», г. Москва. – 2011. – С. 174.
7. Волков, С. В. Коррозия алюминия в электролитах на основе органических растворителей / С. В. Волков, С. В. Рыбин, Е. И. Виноградов, А. В. Балмасов

- // Тез. докл. III Международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес. – 2011. – С. 21.
8. Шавкунов, С. П. Изучение свойств растворов электролитов, применяемых в электролитических конденсаторах / С. П. Шавкунов, С. В. Волков, Н. С. Андрюхова // Вестник Пермского университета. Сер. «Химия». – 2011. – Вып. 3(3). – С. 110–117.
9. Шавкунов, С. П. Исследование электрохимических характеристик оксидированной алюминиевой фольги / С. П. Шавкунов, С. В. Рыбин, С. В. Волков // Вестник Пермского университета. Сер. «Химия». – 2011. – Вып. 3(3). – С. 88–99.
10. Рыбин, С. В. Роль воды в процессе пассивации алюминия в электролитах на основе органических растворителей / С. В. Рыбин, С. В. Волков, Е. И. Виноградов, А. В. Балмасов // Тез. докл. Международной конференции памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», г. Москва. – 2011. – С. 175.
11. Рыбин, С. В. Пассивация алюминия в водно-органических растворах электролитов / С. В. Рыбин, С. В. Волков, Е. И. Виноградов, А. В. Балмасов // Тез. докл. III Международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес. – 2011. – С. 37.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам кафедры «Технологии электрохимических производств» ИГХТУ, коллективу Испытательного центра «КАЧЕСТВО» ИГХТУ и лично директору ИЦ «Качество» ЧЕСНОКОВУ Виктору Васильевичу, к.т.н. ВИНОГРАДОВУ Евгению Ивановичу, научным сотрудникам ПГНИУ и лично руководителю физико-химической лаборатории ПГНИУ, доценту кафедры физической химии, к.х.н. ШАВКУНОВУ Сергею Павловичу, Главному инженеру ОАО «ЭЛЕКОНД» к.т.н. СТЕПАНОВУ Александру Викторовичу, Заместителю главного инженера ОАО «ЭЛЕКОНД» к.т.н. ЛЕБЕДЕВУ Виктору Петровичу, Начальнику отдела алюминиевых конденсаторов ОАО «ЭЛЕКОНД» СУХАНОВОЙ Людмиле Алексеевне, коллективу Лаборатории Алюминиевых Конденсаторов ОАО «ЭЛЕКОНД», родителям и близким – за понимание и поддержку.