

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 9/04 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03133189.0

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100490035C

[22] 申请日 2003.7.25 [21] 申请号 03133189.0

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 26 [33] JP [31] 2002 - 217482

[32] 2003. 3. 24 [33] JP [31] 2003 - 080792

[73] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 矢野睦 高谷和宏 木本卫

[56] 参考文献

US4633373A 1986.12.30

US3597664A 1971.8.3

审查员 张 颖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

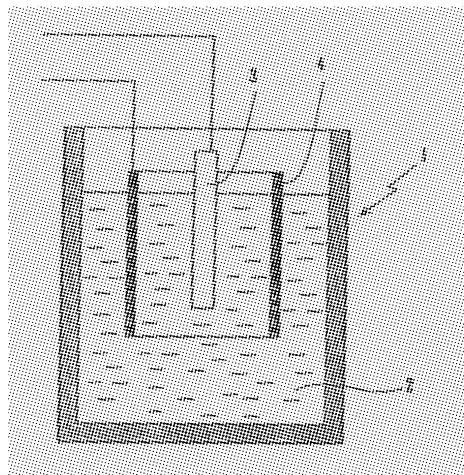
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

电解电容及其制造方法

[57] 摘要

本发明的电解电容包括选自合金电极的一种电极、铌和铝混合烧结物电极、或者铌或铌合金的掺氟电极；且在各电极表面上，通过阳极化所述电极来形成介电层；所述合金选自铌合金、钛合金和钨合金中的至少一种。



1. 一种电解电容，所述电解电容包括铌合金的电极和通过阳极化电极在电极表面上形成的介电层，其中所述用作电极的铌合金是通过制造铌和选自钨、钒、锌、铝、钼、钎和锆中的至少一种额外金属的合金而形成的，并且在所述铌合金中额外金属的含量为 0.01-10 重量%。

2. 权利要求 1 中所述的电解电容，其特征在于，用作电极的铌合金包含铝，在电极表面上形成的介电层包含氧化铌和氧化铝。

3. 权利要求 1 中所述的电解电容，它包括铌和铝的混合烧结体电极，所述烧结体通过烧结铌和铝的混和粉末制得，其中通过阳极化电极在电极表面上形成包含氧化铌和氧化铝的介电层。

电解电容及其制造方法

技术领域

本发明涉及电解电容及其制造方法，所述电解电容通过在电极表面进行阳极化处理的方法形成介电层。更具体的是，本发明涉及其特点是能控制电绝缘降低并且能减少电解电容中电流泄漏的电解电容，所述电绝缘的降低由在阳极化电极时介电层的结晶化导致的。

技术背景

最近，电器的小型化带来了大容量小型电容的巨大需求。

如在 JP-A-5-121275 中所揭示的，提到了大容量的电容，例如使用钛作为电极并通过阳极化电极形成氧化钛介电层的电解电容，或者如在 JP-A-11-312628 中所揭示的，例如通过阳极化电极，在电极表面形成金属氧化物介电层的电容，所述电极使用通过烧结电子管金属如铝、钽、铌或钛的粉末构成的电子管金属。顺便提到，所述电子管金属具有整流和阳极化的能力。

但是如上所述，当通过阳极化电极，在电极表面形成金属氧化物介电层时，所述金属氧化物在阳极化所述电极时容易结晶；所述电极使用通过烧结电子管金属如铝、钽、铌或钛的粉末构成的电子管金属。因此，所述介电层的电绝缘会降低，且所述电解电容中的电流泄漏会增大。

发明内容

本发明的目的是提供包括具有介电层的电极的电解电容，所述介电层通过在电极表面进行阳极化处理形成，通过控制在阳极化电极时介电层的结晶，泄漏电流更少的电容避免了电绝缘性的降低。

本发明中，第一电解电容包括电极，所述电极使用选自铌合金、钛合金和钨合金中的一种合金，其中，在其表面通过阳极化电极形成介电层。

当使用选自铌合金、钛合金或钨合金中的一种合金作为本发明第一电解电容所提到的电极时，相比较使用铌、钛或钨元素的情况，很好地控制了阳极化电极中介电层的结晶化。因此，能消除电绝缘的降低，并且减少电解电容中的电流泄漏。

某种程度上，对铌合金的种类没有限制，但为了控制在阳极化电极中介电层的结晶化，最好使用制造铌与选自钨、钒、锌、铝、钼、钎和锆中的至少一种添加金属的合金所形成的铌合金。更适宜的是，当使用由制造铌和铝的合金而形成的铌合金电极进行阳极化来形成介电层时，在介电层中包含氧化铝和氧化铌。氧化铝优良的电绝缘性有助于控制在阳极化电极中介电层的结晶化以及控制泄漏电流。

对钛合金的种类没有限制，但为了控制在阳极化电极中介电层的结晶化，最好使用制造钛与选自钨、钒、锌、铝、钼、钎和锆中的至少一种添加金属的合金所形成的钛合金。

对钨合金的种类没有限制，但为了控制在阳极化电极中介电层的结晶化，最好使用制造钨与选自钨、钒、锌、铝、钼、钎和锆中的至少一种添加金属的合金所形成的钨合金。

此外，当在铌合金，钛合金或钨合金中添加金属的量太少时，难以控制在阳极化电极中介电层的结晶化，另一方面，当添加金属的量太多时，也难以控制在阳极化电极中介电层的结晶化。因此，优选各合金的添加金属的含量为0.01-10重量%。

本发明中，第二电解电容包括铌和铝的混合烧结体电极，所述烧结体通过烧结铌和铝的混合粉末获得；其中，在其表面通过阳极化电极形成包含氧化铌和氧化铝的介电层。

如本发明第二电解电容所提到的，当阳极化所述铌和铝的混合烧结体电极时，氧离子从电极表面渗入电极中，且铌离子和铝离子迁移到电极表面，所述烧结体通过烧结铌和铝的混合粉末制得。铌离子和铝离子在电极表面和氧离子发生反应。

因为相比于铝离子，铌离子具有高的离子电导率，所用首先在铌颗粒的表面形成氧化铌层，然后在阳极化电极中氧化铝。在铝氧化时，认为铝离子渗入氧化铌层中，在氧化铌层的内部形成氧化铝。也认为在氧化铌层中形成的氧化铝控制介电层的结晶化和泄漏电流。

铌和铝混合烧结体的电极中，如本发明第二电解电容所提到的，不合适量的铝使得难以控制在阳极化所述电极时介电层的结晶化，因此，优选相对于铝和铌的总量，铝的量为0.01-10重量%。

本发明中，第三电解电容包括：铌或铌合金的掺氟电极；其中所述介电层通过在其表面阳极化电极而形成。

如本发明第三电解电容所提到的, 阳极化铌或铌合金的掺杂氟电极时, 掺杂的氟控制阳极化电极时介电层的结晶化, 并减缓电绝缘性的降低, 以使电容的泄漏电流更少。

另外, 在本发明的第三电解电容中, 使用铌合金的电极能在阳极化电极时有效的控制介电层的结晶化。至于铌合金, 优选使用通过制造铌和上述添加金属的合金所形成的铌合金。也优选铌合金的添加金属含量在上述范围内。

第三电解电容的制造方法如下: 首先, 通过在氟气氛中热处理铌或铌合金电极来掺杂氟, 然后通过在其表面阳极化电极来形成介电层。

在热处理铌或铌合金电极来掺杂氟时, 当热处理温度超过 225℃, 即氟化铌的沸点时, 难以恰当地掺杂氟, 所以优选热处理温度不高于 200℃。更适宜的是 40-150℃。

另外, 在本发明第三电解电容的制造方法中, 氟掺杂在铌或铌合金电极中, 并通过在氟离子水溶液里阳极化电极, 在电极表面上形成介电层。

通过以下说明用于说明本发明具体实施方式的附图, 本发明这些和其他目的、优点及特点将变得显而易见。

附图说明

图 1 是实施实施例 A-D 和对比实施例 A-c 中制备的试验电解电容的示意图。

图 2 是实施实施例 E1-E11 和对比实施例 E1 中制备的试验电解电容的示意图

具体实施方式

在下文中, 将具体描述本发明优选实施方式的电解电容, 同时对比例将用于证明本发明电解电容的实施例能够通过控制介电层的结晶化来减少泄漏电流。需要注意的是, 本发明的电解电容不限于以下实施例, 适当的改动和改进也在本发明的范围内。

实施例 A1

在实施例 A1 中, 1 克钨粉末加入 99 克铌粉末中作为添加金属, 然后使用旋转振荡混合器工作 20 分钟来混合粉末。混合粉末在真空环境、1500℃下加压直到制得厚度为 100 μm 的铌合金箔, 所述合金中已渗入钨。

接下来, 铌合金箔切成 1cm×5cm 大小。此铌合金箔作为电极, 并且在 60

℃下，在包含 0.6 体积%磷酸的水溶液中，在 30V 电压下进行阳极化。这样在铌合金箔电极表面就形成了介电层。

随后，使用这表面形成了介电层的铌合金箔电极作为阳极，如图 1 所示，阳极 3 浸入烧杯 1 中容纳的含有 2 重量%硼酸的溶液 2。另外，活性碳型圆柱形阳极 4 也浸入包含硼酸的水溶液 2，围绕但离开电极 3，这样就得到了实施例 A1 的试验电解电容。

实施例 A2

除了添加金属的种类，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 A2 的试验电解电容。将 1 克钒粉末取代实施例 A1 中的钨粉末加入 99 克的铌粉末中。

实施例 A3

除了添加金属的种类，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 A3 的试验电解电容。将 1 克锌粉末取代实施例 A1 中的钨粉末加入 99 克的铌粉末中。

实施例 A4

除了添加金属的种类，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 A4 的试验电解电容。将 1 克铝粉末取代实施例 A1 中的钨粉末加入 99 克的铌粉末中。

实施例 A5

除了添加金属的种类，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 A5 的试验电解电容。将 1 克钼粉末取代实施例 A1 中的钨粉末加入 99 克的铌中。

实施例 A6

除了添加金属的种类，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 A6 的试验电解电容。将 1 克锆粉末取代实施例 A1 中的钨粉末加入 99 克的铌中。

实施例 A7

除了添加金属的种类，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 A7 的试验电解电容。将 1 克钪粉末取代实施例 A1 中的钨粉末加入 99 克的铌中。

实施例 A8

除了添加金属的种类,使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 A8 的试验电解电容。将 0.5 克铝粉末和 0.5 克锌粉末取代实施例 A1 中的 1 克钨粉末加入 99 克的铌粉末中。

对比例 a1

在对比例 a1,除了制造铌合金元件,来代替实施例 A1 中作为添加金属的钨粉末加入铌粉末中之外,使用和实施例 A1 相同的步骤来制备对比例 a1 的试验电解电容。

实施例 B1

在实施例 B1 中,如实施例 A1,将作为添加金属的 1 克钒粉末加入 99 克钛粉末中,然后使用旋转振荡混合器工作 20 分钟来混合所述粉末。所述混合粉末在真空环境、1500℃下加压,直到制得厚度为 100 μm 的钛合金箔,所述合金中已经渗入钒。

接下来,将钛合金箔切成 1cm×5cm 的大小。所述钛合金箔用作电极,并且如实施例 A1 所述,在 60℃下,在包含 0.6 体积%磷酸的水溶液中,在 30V 电压下阳极化。这样,在钛合金箔电极表面就形成了介电层。

除了使用在表面形成了介电层的钛合金箔电极代替使用实施例 A1 中表面形成了介电层的铌合金箔电极来作为阳极之外,使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 B1 的试验电解电容。

对比例 b1

在对比例 b1,除了制造钛箔元件,来代替实施例 B1 中作为添加金属的钒粉末加入钛粉末中之外,使用和实施例 B1 相同的步骤来制备对比例 b1 的试验电解电容。

某种程度上,如通过化学分析用电子能谱法的分析结果所示,确认在使用铌合金和铝合金的实施例 A4 和 A8 的试验电解电容的介电层中包含氧化铝和氧化铌。

实施例 A1-A8,B1 以及对比例 a1 和 b1 所得的试验电解电容保持在 20V 下,2 秒后测定泄漏电流。各试验电解电容的泄漏电流的指数是基于将实施例 A1 试验电解电容的泄漏电流定义为 100 来确定的。结果列于下表 1 中。

表 1:

	电极组成	泄漏电流指数
实施例 A1	Nb:W =99:1	100
实施例 A2	Nb:V =99:1	98
实施例 A3	Nb:Zn =99:1	101
实施例 A4	Nb:Al =99:1	96
实施例 A5	Nb:Mo =99:1	102
实施例 A6	Nb:Zr =99:1	103
实施例 A7	Nb:Hf =99:1	97
实施例 A8	Nb:Zn:Al=99:0.5:0.5	105
对比例 a1	Nb =100	250
实施例 B1	Ti:V =99:1	180
对比例 b1	Ti =100	500

从表明显看出,相比使用通过阳极化在铌电极表面形成介电层的铌电极的对比例 a1,实施例 A1-A8 的试验电解电容的泄漏电流显著降低,实施例 A1-A8 的电容使用通过用阳极化形成介电层的铌合金电极,所述铌合金通过制造铌和至少一种添加金属的合金来制得,所述添加金属选自钨、钒、锌、铝、钼、锆和铅。

相比使用通过阳极化在钛电极表面形成介电层的钛电极的对比例 b1,实施例 B1 试验电解电容的泄漏电流显著降低,实施例 B1 的电容使用通过阳极化形成介电层的钛合金电极,所述钛合金通过制造钛和钒的合金来制得,当钛合金通过制造钛和至少一种代替钒的添加金属的合金来形成时,能得到类似的效果,所述添加金属包括钨、钒、锌、铝、钼、锆和铅。

实施例 A1.1-A1.10

除了改变加入铌粉末中钨粉末的比例来制得与 A1 相比有不同的钨含量的铌合金箔(如表 2 所示),使用和实施例 A1 中相同的步骤来制备实施例 A1.1-A1.10 的试验电解电容。

采用如上所述相同的泄漏电流测定方法,并基于将实施例 A1 试验电解电容的泄漏电流定义为 100,确定实施例 A1.1-A1.10 所得各试验电解电容的泄漏

电流指数。结果列于下表 2 中。

表 2

	铌合金中钨质量含量(%)	泄漏电流指数
实施例 A1.1	0.005	220
实施例 A1.2	0.01	120
实施例 A1.3	0.1	110
实施例 A1.4	0.5	105
实施例 A1	1.0	100
实施例 A1.5	2.5	107
实施例 A1.6	5.0	110
实施例 A1.7	7.5	120
实施例 A1.8	10.0	125
实施例 A1.9	11.0	200
实施例 A1.10	12.5	220

从上表明显看出，在实施例 A1 和 A1.2-A1.8 中，所述铌合金的钨含量为 0.01-10 重量%，其试验电解电容的泄漏电流指数都不高。特别是，实施例 A1 和 A1.3-A1.6 中，所述铌合金的钨含量为 0.1-5 重量%，其试验电解电容的泄漏电流指数更低。而且，当铌合金通过制造铌和至少一种代替钨的添加金属的合金而形成时，或者用钛合金取代铌合金时都能得到类似的效果，所述添加金属包括钒、锌、铝、钼和锆。

实施例 C1

在实施例 C1 中，如实施例 A1 所述，将 1 克铌粉末加入 99 克钨粉末中作为添加金属，然后使用旋转振荡混合器工作 20 分钟来混合粉末。所述混合粉末在真空环境、1500℃下加压，直到制得厚度为 100 μm 的钛合金箔，所述合金中已经渗入铌。

接下来，将钨合金箔切成 1cm×5cm 的大小，钨合金箔用作电极，并且如实施例 A1 所述，在 60℃下，在包含 0.6 体积%磷酸的水溶液中，在 30V 电压下阳极化。这样，在钨合金箔电极表面就形成了介电层。

除了使用在表面形成了介电层的钨合金箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外, 使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 C1 的试验电解电容。

实施例 C2

除了添加金属的种类外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C2 的试验电解电容。将 1 克钛粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C3

除了添加金属的种类外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C3 的试验电解电容。将 1 克钽粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C4

除了添加金属的种类外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C4 的试验电解电容。将 1 克钒粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C5

除了添加金属的种类外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C5 的试验电解电容。将 1 克锌粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C6

除了添加金属的种类外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C6 的试验电解电容。将 1 克铝粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C7

除了添加金属的种类外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C7 的试验电解电容。将 1 克钼粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C8

除了添加金属的种类外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C8 的试验电解电容。将 1 克锆粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C9

除了添加金属的种类外,使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C9 的试验电解电容。将 1 克钪粉末取代实施例 C1 中的铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

实施例 C10

除了添加金属的种类外,使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C10 的试验电解电容。将 0.5 克钽粉末和 0.5 克铌粉末取代实施例 C1 中的 1 克铌粉末加入 99 克的钨粉末中。

对比例 c1

在对比例 c1 中,除了制造钨合金元件,来代替实施例 C1 中将作为添加金属的钒粉末加入钨粉末中之外,使用和实施例 C1 相同的步骤来制备对比例 c1 的试验电解电容。

将实施例 C1-C10、对比例 c1 以及作为参照的对比例 a1 和 b1 所得的试验电解电容保持在 20V 电压下,2 秒后测定泄漏电流。基于将实施例 C1 的泄漏电流定义为 100,确定各试验电解电容的泄漏电流指数。结果列在下表 3 中。

表 3

	电极组分(质量比)	泄漏电流指数
实施例 C1	W:Nb =99:1	100
实施例 C2	W:Ti =99:1	110
实施例 C3	W:Ta =99:1	96
实施例 C4	W:V =99:1	98
实施例 C5	W:Zn =99:1	106
实施例 C6	W:Al =99:1	97
实施例 C7	W:Mo =99:1	112
实施例 C8	W:Zr =99:1	102
实施例 C9	W:Hf =99:1	97
实施例 C10	W:Ta:Nb =99:0.5:0.5	94
对比例 a1	W =100	600
对比例 b1	Nb =100	240
对比例 c1	Ti =100	450

从上表明显看出, 相比使用通过阳极化在钨电极表面形成介电层的钨电极的对比例 c1、使用铌电极的对比例 a1 以及使用钛电极的对比例 b1, 实施例 C1-C10 的试验电解电容的泄漏电流显著降低, 实施例 C1-C10 的电容使用通过阳极化形成介电层的钨合金电极, 所述钨合金通过制造钨和至少一种添加金属的合金来形成, 所述添加金属包括铌、钛、钽、钒、锌、铝、钼、锆和铅。

实施例 C1.1-C1.10

除了改变加入钨粉末中铌粉末的比例来制备与实施例 C1 相比有不同铌含量的钨合金箔(如表 4 所示)之外, 使用和实施例 C1 相同的步骤来制备实施例 C1.1-C1.10 的试验电解电容。

采用和上述相同的泄漏电流测量方法, 并基于将实施例 C1 的泄漏电流定义为 100, 测定实施例 C1.1-C1.10 所得试验电解电容的泄漏电流指数。结果列在下表 4 中。

表 4

	钨合金中铌质量含量(%)	泄漏电流指数
实施例 C1.1	0.005	220
实施例 C1.2	0.01	115
实施例 C1.3	0.1	108
实施例 C1.4	0.5	105
实施例 C1	1.0	100
实施例 C1.5	2.5	110
实施例 C1.6	5.0	117
实施例 C1.7	7.5	130
实施例 C1.8	10.0	145
实施例 C1.9	11.0	210
实施例 C1.10	12.5	250

从上表明显看出, 在实施例 C1 和实施例 C1.2-C1.8 中, 所述钨合金中铌含量为 0.01-10 重量%, 它们试验电解电容的泄漏电流指数低。特别是, 实施例 C1 和实施例 C1.2-C1.6 中, 所述钨合金中的铌含量为 0.01-5.0 重量%, 它

们的试验电解电容的泄漏电流指数更低。而且，当钨合金通过制造钨和至少一种代替铌的添加金属的合金来制得时，可以获得相同的效果，所述添加金属包括钛、钽、钒、锌、铝、钼、锆和铅。

实施例 D1

在实施例 D1 中，如对比例 a1 所示，制备铌箔元件的电极，所述铌箔厚度为 $100\ \mu\text{m}$ ，大小为 $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ 。然后在 60°C 、氟气氛下，热处理电极 1 小时，将氟掺杂到电极中。

接下来，在 60°C 下，在包含 0.6 体积%磷酸的水溶液中，在 30V 电压下进行阳极化，这样在掺氟铌箔电极表面就形成了介电层。某种程度上，如化学分析用电子能谱法 (ESCA) 的分析结果所示，可以确认在介电层中包含氟化铌。

除了使用在表面形成了介电层的铌箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D1 的试验电解电容。

实施例 D2

在实施例 D2 中，如对比例 a1 所述，制造铌箔元件的电极，所述的铌箔厚度为 $100\ \mu\text{m}$ ，大小为 $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ 。

接下来，在 60°C 下，在包含 0.2 体积%氟化铵的水溶液中，在 30V 电压下进行阳极化，这样在铌箔电极表面就形成了介电层。某种程度上，如化学分析用电子能谱法 (ESCA) 的分析结果所示，可以确认在介电层中包含氟化铌，和实施例 D1 一样。

除了使用在表面形成了介电层的铌箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D2 的试验电解电容。

实施例 D3

除了使用氟化钾水溶液代替实施例 D2 中用于阳极化电极的氟化铵水溶液之外，使用和实施例 D2 相同的步骤，在铌箔电极表面形成介电层。某种程度上，如化学分析用电子能谱法 (ESCA) 的分析结果所示，可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用在表面形成了介电层的铌箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔

电极作为阳极之外，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D3 的试验电解电容。

实施例 D4

除了使用氟化钠水溶液代替实施例 D2 中用于阳极化电极的氟化铵水溶液之外，使用和实施例 D2 相同的步骤，在铌箔电极表面形成介电层。某种程度上，如化学分析用电子能谱法 (ESCA) 的分析结果所示，可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用如上在表面形成了介电层的铌箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D4 的试验电解电容。

实施例 D5

除了使用氟酸代替实施例 D2 中用于阳极化电极的氟化铵水溶液之外，使用和实施例 D2 相同的步骤，在铌箔电极表面形成介电层。某种程度上，如化学分析用电子能谱法 (ESCA) 的分析结果所示，可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用如上在表面形成了介电层的铌箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D5 的试验电解电容。

实施例 D6

在实施例 D6 中，如实施例 A1 所述，制造含 1 重量%钨的铌合金箔电极，所述铌箔厚度为 $100\ \mu\text{m}$ ，大小为 $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ 。在 60°C 、氟气氛下热处理电极 1 小时，将氟掺杂到电极中。

接下来，在 60°C 下，在包含 0.6 体积%磷酸的水溶液中，在 30V 电压下进行阳极化，这样在掺氟铌箔电极表面就形成了介电层。某种程度上，如化学分析用电子能谱法 (ESCA) 的分析结果所示，可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用在表面形成了介电层的铌合金箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外，使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D6 的试验电解电容。

实施例 D7

在实施例 D7 中,如实施例 A1 所述,制造包含 1 重量%钨的铌合金箔电极,所述铌箔厚度为 $100\text{ }\mu\text{m}$, 大小为 $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ 。

接下来,在 60°C 下,在包含 0.2 体积%氟化铵的水溶液中,在 30V 电压下进行阳极化,这样在铌箔电极表面就形成了介电层。某种程度上,如化学分析用电子能谱法(ESCA)的分析结果所示,可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用在表面形成了介电层的铌合金箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外,使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D7 的试验电解电容。

实施例 D8

除了使用氟化钾水溶液代替实施例 D7 中用于阳极化电极的氟化铵水溶液之外,使用和实施例 D7 相同的步骤,在铌箔电极表面形成介电层。某种程度上,如化学分析用电子能谱法(ESCA)的分析结果所示,可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用在表面形成了介电层的铌合金箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外,使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D8 的试验电解电容。

实施例 D9

除了使用氟化钠水溶液代替实施例 D7 中用于阳极化电极的氟化铵水溶液之外,使用和实施例 D7 相同的步骤,在铌箔电极表面形成介电层。某种程度上,如化学分析用电子能谱法(ESCA)的分析结果所示,可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用在表面形成了介电层的铌箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外,使用和实施例 A1 相同的步骤来制备实施例 D9 的试验电解电容。

实施例 D10

除了使用氟酸水代替实施例 D7 中用于阳极化电极的氟化铵水溶液之外,

使用和实施例 D7 相同的步骤，在铌箔电极表面形成介电层。某种程度上，如化学分析用电子能谱法(ESCA)的分析结果所示，可以确认在介电层中和实施例 D1 一样包含氟化铌。

除了使用如上在表面形成了介电层的铌合金箔电极代替使用实施例 A1 的铌合金箔电极作为阳极之外，使用和实施例 A1 中相同的步骤来制备实施例 D10 的试验电解电容。

实施例 D1-D10、对比例 a1 和作为参照的实施例 A1 所得的试验电解电容保持在 20V 电压下，2 秒后测定泄漏电流。顺便提及，在实施例 D1-D10 中，氟掺杂在电极表面的介电层中，在对比例 a1 和实施例 A1 中，氟没有掺杂在电极表面的介电层中。基于将实施例 D2 的泄漏电流定义为 100，测定各试验电解电容的泄漏电流指数。结果列在下表 5 中。

表 5

	电极组分(质量比)	氟掺杂/没有氟掺杂	泄漏电流指数
实施例 D1	Nb=100	掺杂	125
实施例 D2	Nb=100	掺杂	120
实施例 D3	Nb=100	掺杂	123
实施例 D4	Nb=100	掺杂	122
实施例 D5	Nb=100	掺杂	123
对比例 a1	Nb=100	没有掺杂	270
实施例 D6	Nb:W=99:1	掺杂	100
实施例 D7	Nb:W=99:1	掺杂	98
实施例 D8	Nb:W=99:1	掺杂	99
实施例 D9	Nb:W=99:1	掺杂	99
实施例 D10	Nb:W=99:1	掺杂	99
实施例 A1	Nb:W=99:1	没有掺杂	108

从上表明显看出：与对比例 a1 和实施例 A1 等价的试验电解电容相比，实施例 D1-D10 的试验电解电容降低了泄漏电流，所述对比例 a1 和实施例 A1 的电解电容使用在介电层中没有掺杂氟的电极，而实施例 D1-D10 的电容使用通过阳极化在其表面得到含氟化铌的介电层的电极。

实施例 D1. 1-D1. 6

除了改变铌箔电极在氟气氛下热处理的温度(如表 6 所示)之外,使用和实施例 D1 相同的步骤来制备实施例 D1. 1-D1. 6 的试验电解电容。

采用和上述相同的泄漏电流测定方法,并且基于将实施例 D1 的泄漏电流定义为 100,测定实施例 D1. 1-D1. 6 各试验电解电容的泄漏电流指数。结果列在下表 6 中。

表 6

	热处理温度(℃)	泄漏电流指数
实施例 D1. 1	30	115
实施例 D1. 2	40	102
实施例 D1	60	100
实施例 D1. 3	100	102
实施例 D1. 4	150	105
实施例 D1. 5	200	110
实施例 D1. 6	225	215

从上表明显看出,与热处理温度为 225℃,即氟化铌沸点的实施例 D1. 6 相比,在氟气氛下热处理电极来掺杂氟中,热处理温度在低于氟化铌沸点的 30-200℃的实施例 D1 和实施例 D1. 1-D1. 10 的试验电解电容降低了泄漏电流。尤其是,热处理温度处于 40-150℃的实施例 D1 及实施例 D1. 2-D1. 4 的电解电容更大程度地降低了泄漏电流。

实施例 E1

在实施例 E1 中,平均粒径为 1 μm 的铌粉末和平均粒径为 1 μm 的铝粉末按铌-铝重量比 99:1 的比例混合。往 99 重量份的混合粉末中加入 1 重量份作为粘结剂的樟脑,并混合。然后在混合粉末中放置铌金属电接头,随后压缩混合粉末,并挤压成形。形成的物件在 10^{-5} 托的真空环境下燃烧 5 小时,得到铌和铝的混合烧结体。

如在实施例 A1 中,通过在 60℃下,在包含 0.6 体积%磷酸的水溶液中,在 30V 电压下进行阳极化,在铌和铝的混合烧结体的表面形成介电层。

接下来,通过化学聚合和电解聚合,在介电层上形成聚吡咯电解层,然后在电解层上形成碳层和银浆层(silver paste),来制备如图2所示的电解电容。

在图2所示的电解电容中,在由铌和铝混合烧结体制得的电极(阳极)11的表面上形成了介电层12,并在介电层12上先后形成聚吡咯电解槽13、碳层14,银浆层15,导电粘合剂层16,和树脂层17。另外安装到电极11的阳极接头19和通过导电粘合剂层16安装到银浆层15的阴极接头18延伸出树脂层17。

实施例 E2-E11

除改变混合平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的铌粉末和平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的铝粉末的重量比外,使用和实施例E1相同的步骤制备实施例E2-E11的试验电解电容。

混合铌粉末和铝粉末的重量比按如下变化:实施例E2中为99.995:0.005,实施例E3中为99.99:0.01,实施例E4中为99.9:0.1,实施例E5中为99.5:0.5,实施例E6中为97.5:2.5,实施例E7中为95:5,实施例E8中为92.5:7.5,实施例E9中为90:10,实施例E10中为89:11,实施例E11中为87.5:12.5。

对比例 e1

在对比例e1中,除了使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的铌粉末代替实施例E1中添加到铌粉末中使用的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的铝粉末之外,使用和实施例E1相同的步骤来制备对比例e1的试验电解电容。

某种程度上,如化学分析用电子能谱法(ESCA)的分析结果所示,可以确认在所述介电层中包含氧化铌和氧化铝。

在实施例E1-E11以及对比例e1所得的试验电解电容中,将阳极接头19和阴极接头18的电压差保持在20V的均一电压下,并2秒后测定泄漏电流。基于将实施例E1的电解电容的泄漏电流定义为100,测定各试验电解电容的泄漏电流指数。结果列在下表7中。

表 7

	烧结体中的质量比		泄漏电流指数
	Nb	Al	
实施例 E2	99.995	0.005	240
实施例 E3	99.99	0.01	120
实施例 E4	99.9	0.1	110
实施例 E5	99.5	0.5	105
实施例 E1	99	1	100
实施例 E6	97.5	2.5	99
实施例 E7	95	5	99
实施例 E8	92.5	7.5	101
实施例 E9	90	10	102
实施例 E10	89	11	200
实施例 E11	87.5	12.5	230
对比例 e1	100	0	260

从上表明显看出：相比于使用铌自身烧结体电极的对比例 e1 的电解电容，实施例 E1-E11 的电解电容降低了泄漏电流，所述实施例 E1-E11 使用铌和铝混合烧结体电极。尤其是，实施例 E1 和 E3-E9 的电解电容显著地降低了泄漏电流，在实施例 E1 和 E3-E9 中，铝含量占铝和铌总量为 0.01-10 重量%。

尽管通过实施例已经详细叙述了本发明，但对于本领域的技术人员来说，各种改动和改进是显而易见。

所以，除非这种改动和改进背离本发明范围，否则都应认为是包括在本发明中的。

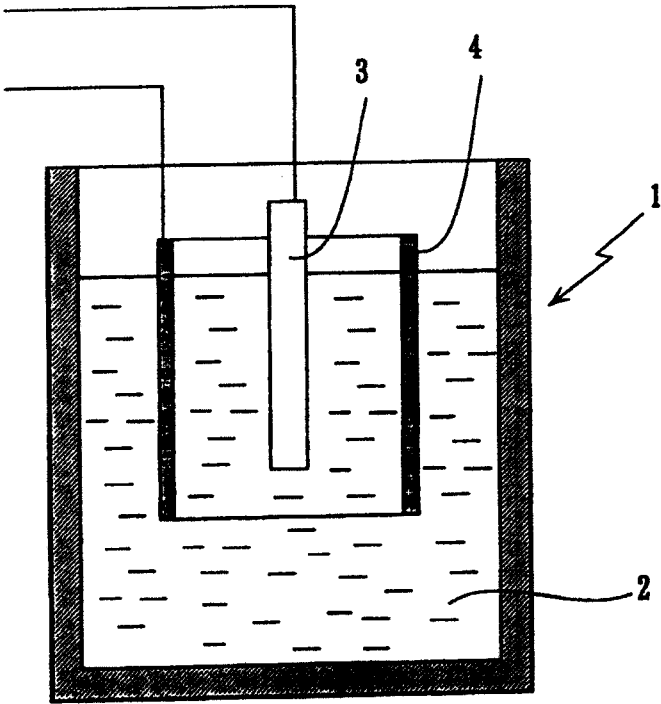


图 1

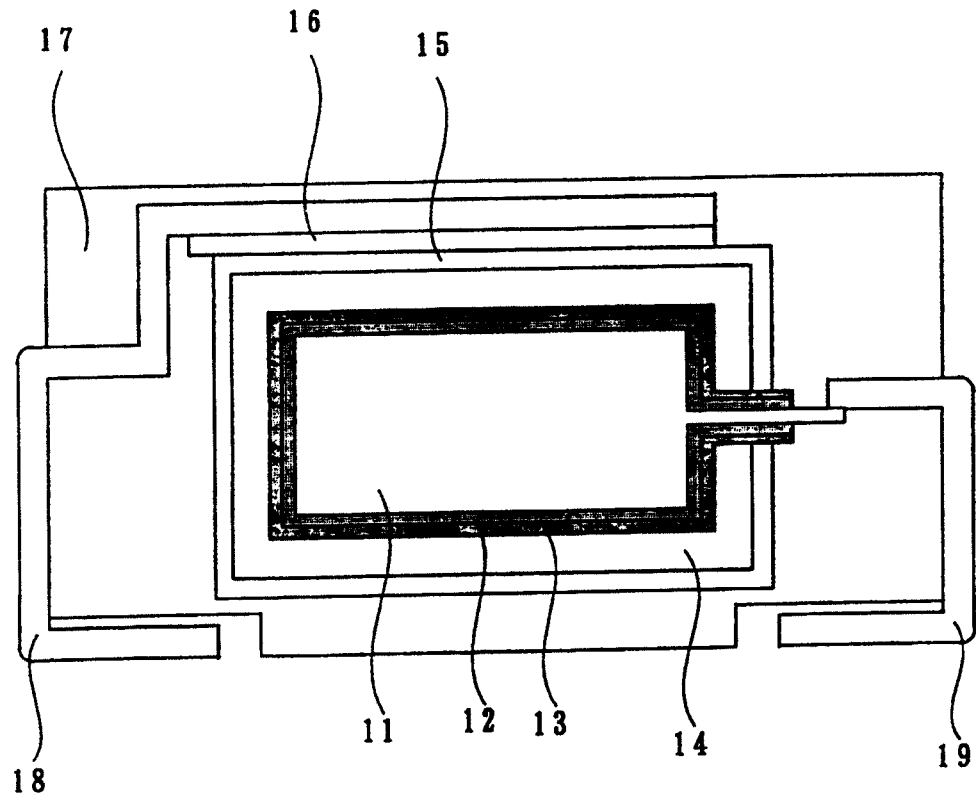


图 2